	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0099862 (43) 공개일자 2013년09월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G03G 9/08 (2006.01) G03G 9/09 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0020958 (22) 출원일자 2013년02월27일 심사청구일자 없음 (30) 우선권주장 JP-P-2012-043071 2012년02월29일 일본(JP)	(71) 출원인 캐논 가부시끼가이샤 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 (72) 발명자 하세가와 유키 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내 무라이 야스아키 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내 (뒷면에 계속) (74) 대리인 박충범, 장수길	

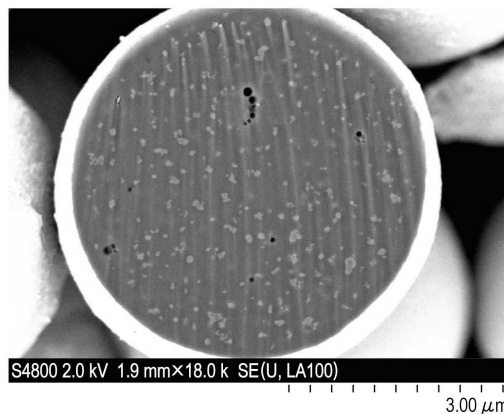
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 아조 골격을 갖는 화합물을 함유하는 블랙 토너

(57) 요약

본 발명은, 결합 수지, 중합체부가 아조 골격 구조에 결합된 화합물, 및 카본 블랙을 각각 함유하는 토너 입자를 포함하는 토너에 관한 것이다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

하세가와 와카

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

도요다 다카유키

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

가와무라 마사시

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

다나카 마사타케

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

히로세 마사시

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

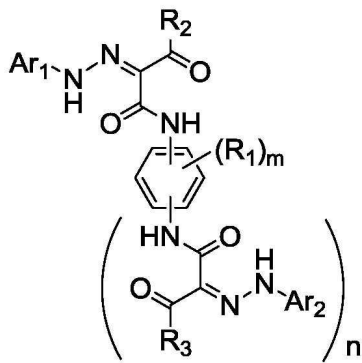
결합 수지,

하기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 갖는 중합체부가 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조에 결합된 구조를 갖는 화합물, 및

카본 블랙

을 각각 함유하는 토너 입자를 포함하는 블랙 토너.

<화학식 (1)>



[화학식 (1) 중,

R_2 , R_3 , Ar_1 및 Ar_2 중 하나 이상은 직접 또는 연결기를 통해 중합체부에 결합되고,

R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

중합체부에 결합되지 않은 R_2 및 R_3 은 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR_4 기 및 NR_5R_6 기로 이루어진 군으로부터 선택된 1가의 기를 나타내고, R_4 내지 R_6 은 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아릴기를 나타내고,

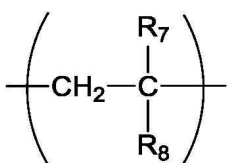
중합체부에 결합되지 않은 Ar_1 및 Ar_2 는 독립적으로 아릴기를 나타내고,

중합체부에 결합된 R_2 및 R_3 중 어느 하나는 독립적으로 R_2 및 R_3 중 어느 하나의 대응하는 1가의 기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타내고,

중합체부에 결합된 Ar_1 및 Ar_2 중 어느 하나는 독립적으로 Ar_1 및 Ar_2 중 어느 하나의 대응하는 아릴기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타내고,

m 은 3 또는 4의 정수를 나타내고, n 은 1 또는 2의 정수를 나타내고, $n+m$ 은 5이다]

<화학식 (2)>



[화학식 (2) 중,

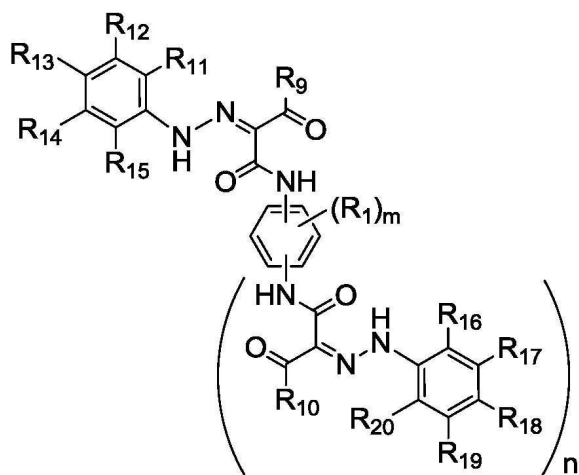
R₇은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고,

R₈은 페닐기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기 또는 카르복실산 아미드기를 나타낸다]

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 구조가 하기 화학식 (3)으로 표시되는 블랙 토너.

<화학식 (3)>



[화학식 (3) 중,

R₁은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

R₉ 및 R₁₀은 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR₄기 또는 NR₅R₆기 (R₄ 내지 R₆은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아랄킬기를 나타낸다)를 나타내고,

R₁₁ 내지 R₂₀은 독립적으로 수소 원자, COOR₂₁기 및 CONR₂₂R₂₃기로 이루어진 군으로부터 선택된 1가의 기 또는 연결기를 나타내고, R₂₁ 내지 R₂₃은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고,

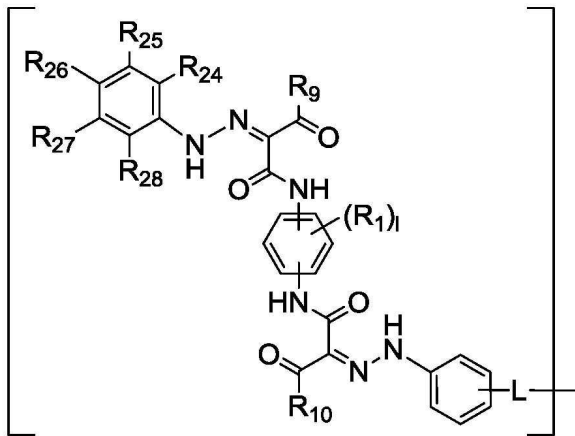
R₁₁ 내지 R₂₀ 중 하나 이상은 중합체부에 결합되는 연결기이고,

m은 3 또는 4의 정수를 나타내고, n은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n+m은 5이다]

청구항 3

제1항에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 구조가 하기 화학식 (4) 또는 하기 화학식 (5)로 표시되는 블랙 토너.

<화학식 (4)>



[화학식 (4) 중,

R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

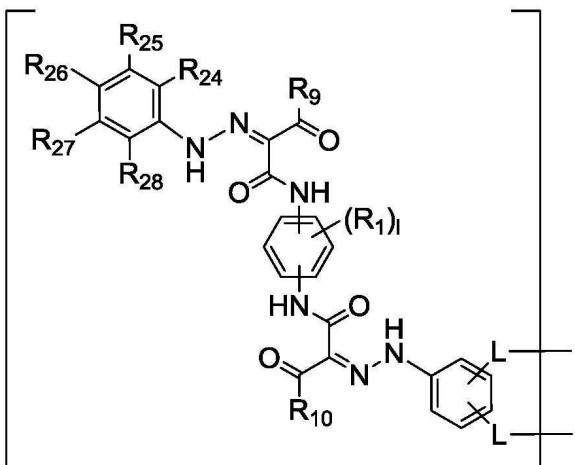
R_9 및 R_{10} 은 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR_4 기 또는 NR_5R_6 기 (R_4 내지 R_6 은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아랄킬기를 나타낸다)를 나타내고,

R_{24} 내지 R_{28} 은 독립적으로 수소 원자, $COOR_{21}$ 기 또는 $CONR_{22}R_{23}$ 기 (R_{21} 내지 R_{23} 은 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)를 나타내고,

l 은 4이며,

L 은 중합체부에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다]

<화학식 (5)>



[화학식 (5) 중,

R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

R_9 및 R_{10} 은 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR_4 기 또는 NR_5R_6 기 (R_4 내지 R_6 은 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아랄킬기를 나타낸다)를 나타내고,

R_{24} 내지 R_{28} 은 독립적으로 수소 원자, COOR_{21} 기 또는 $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 기 (R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)를 나타내고,

l 은 4이며,

L 은 중합체부에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다]

청구항 4

제3항에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 구조가 화학식 (4)이며, 화학식 (4)에서 R_{24} 내지 R_{28} 중 하나 이상이 COOR_{21} 기 또는 $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 기 (R_{21} 내지 R_{23} 은 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)이며, R_1 이 수소 원자인 블랙 토너.

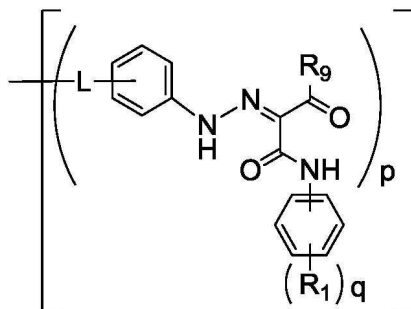
청구항 5

제3항에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 구조가 화학식 (5)로 표시되는 구조이며, 화학식 (5)에서 R_{24} 내지 R_{28} 중 하나 이상이 COOR_{21} 기 또는 $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 기 (R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다)이며, R_1 이 수소 원자인 블랙 토너.

청구항 6

제1항에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 구조가 하기 화학식 (6) 또는 하기 화학식 (7)로 표시되는 구조인 블랙 토너.

<화학식 (6)>



[화학식 (6) 중,

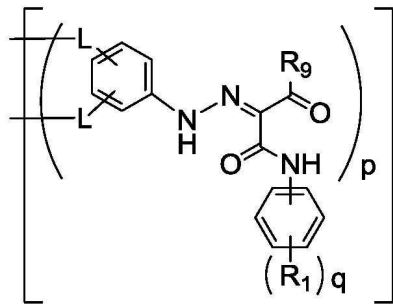
R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

R_9 는 각각 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR_4 기 또는 NR_5R_6 기 (R_4 내지 R_6 은 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아랄킬기를 나타낸다)를 나타내고,

p 는 2 또는 3의 정수를 나타내고, q 는 3 또는 4의 정수를 나타내고, $p+q$ 는 6이며,

L 은 중합체부에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다]

<화학식 (7)>



[화학식 (7) 중,

R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

R_9 는 각각 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR_4 기 또는 NR_5R_6 기 (R_4 내지 R_6 은 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아랄킬기를 나타낸다)를 나타내고,

p 는 2 또는 3의 정수를 나타내고, q 는 3 또는 4의 정수를 나타내고, $p+q$ 는 6이며,

L 은 중합체부에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다]

청구항 7

제6항에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 구조가 화학식 (6)이며, 화학식 (6)에서 R_1 이 수소 원자이고, q 가 3 또는 4인 블랙 토너.

청구항 8

제6항에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 구조가 화학식 (7)이며, 화학식 (7)에서 R_1 이 수소 원자이고, q 가 3 또는 4인 블랙 토너.

청구항 9

제1항에 있어서, 화학식 (1)에서 R_2 , R_3 , Ar_1 및 Ar_2 중 하나 이상이 카르복실산 에스테르 결합 또는 카르복실산 아마이드 결합을 통해 중합체부에 결합되는 블랙 토너.

청구항 10

제1항에 있어서, 토너 입자가 현탁 중합법 또는 현탁 조립법을 이용하여 제조되는 블랙 토너.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전자 사진, 정전 기록, 정전 인쇄 또는 토너젯 기록에 이용되는, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 분산제로서 함유하는 블랙 토너에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 블랙 토너의 토너 착색제로서 일반적으로 카본 블랙이 이용된다. 하지만, 카본 블랙은 다른 안료에 비해 일차 입경이 작고, 스트럭처를 형성한다. 스트럭처가 작을수록, 카본 블랙의 분산이 곤란하다. 토너 입자 중에서의 카본 블랙의 분산성이 불충분할 경우, 토너 입자의 착색력의 저하가 야기된다. 또한, 카본 블랙은 도전성이기 때문에, 카본 블랙의 분산성은 토너 대전성에도 영향을 준다. 보다 구체적으로, 토너 입자 중에서의 카본 블랙의 분산성이 불충분할 경우, 카본 블랙의 토너 중에서의 응집 및 편재, 토너 표면으로의 노출 등으로 인해 토너

의 대전성이 악화되고, 화상의 여백부에 토너가 현상되는 "흐려짐 (fogging)", 또는 토너의 전사 효율의 저하로 인한 화상 결함이 야기된다.

토너 중의 카본 블랙의 분산성을 향상시키기 위해, 다양한 분산제가 제안되어 있다. 일본 특허 제3285623호에는, 스티렌 단량체 및 아크릴레이트 단량체 (또는 메타크릴레이트 단량체)를 중합하여 얻어지는 블록 공중합체 또는 그래프트 공중합체, 카본 블랙 및 결착 수지를 함유하는 토너가 개시되어 있다. 한편, PCT 일본 특허 공표 제2010-529502호에는, 아틸기를 갖는 유기기가 결합된 개질 카본 블랙, 또는 적어도 1종의 페닐 함유 중합체가 흡착된 카본 블랙을 함유하는 토너 조성물이 개시되어 있다. 일본 특허 제4510687호에는, 아미드기를 갖는 화합물 및 아연 프탈로시아닌 화합물을 함유하는 토너 입자의 제조 방법이 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

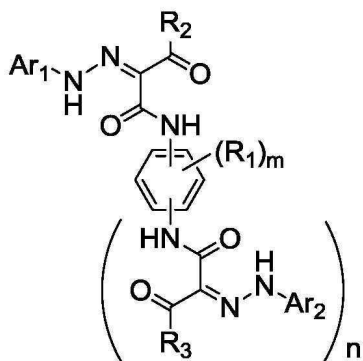
일본 특허 제3285623호 및 PCT 일본 특허 공표 제2010-529502호에 기재된 중합체를 카본 블랙에 흡착시키는 방법에서는, 상기 중합체의 카본 블랙과의 친화성이 불충분하기 때문에 충분한 분산성이 얻어지지 않아, 고선명도 화상에 요구되는 토너의 착색력, 흐려짐의 억제 및 전사 효율의 향상 등이 충족되지 않는다. 한편, PCT 일본 특허 공표 제2010-529502호에 기재된 카본 블랙에 중합체를 화학적으로 결합시키는 방법에 따르면, 카본 블랙을 미리 화학적으로 개질함으로써 카본 블랙의 양호한 분산성은 얻어지지만, 제조 공정이 복잡해져 토너 제조 비용의 관점에서 불리하다. 일본 특허 제4510687호에 기재된 화합물을 이용한 제조 방법에 따르면, 카본 블랙의 양호한 분산성은 얻어지지만, 출력 화상의 화질 향상에 대한 최근의 추가의 요구를 충족시키기 위해서는, 카본 블랙의 분산성이 보다 개선된 블랙 토너를 제공할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

본 발명은 카본 블랙의 결착 수지에의 분산성이 개선되고 착색력이 높은 블랙 토너를 제공한다. 본 발명은 또한 한 흐려짐이 억제되고 전사 효율이 높은 블랙 토너를 제공한다.

상기한 목적은 이하에 기재된 본 발명에 의해 달성된다. 보다 구체적으로, 본 발명은, 결합 수지, 하기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 갖는 중합체부가 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조에 결합된 구조를 갖는 화합물, 및 착색제로서 카본 블랙을 각각 함유하는 토너 입자를 갖는 블랙 토너에 관한 것이다.

<화학식 (1)>



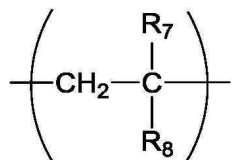
[화학식 (1) 중,

R_2 , R_3 , Ar_1 및 Ar_2 중 적어도 하나는 직접 또는 연결기를 통해 중합체부에 결합되고,

R₁은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

중합체부에 결합되지 않은 R₂ 및 R₃은 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR₄기 및 NR₅R₆기로 이루어진 군으로부터 선택된 1가의 기를 나타내고, R₄ 내지 R₆은 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아랄킬기를 나타내고,

- [0013] Ar₁ 및 Ar₂는 독립적으로 아릴기를 나타내고,
- [0014] 중합체부에 결합된 R₂ 및 R₃ 중 어느 하나는 독립적으로 R₂ 및 R₃ 중 어느 하나의 대응하는 1가의 기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타내고,
- [0015] 중합체부에 결합된 Ar₁ 및 Ar₂ 중 어느 하나는 독립적으로 Ar₁ 및 Ar₂ 중 어느 하나의 대응하는 아릴기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타내고,
- [0016] m은 3 또는 4의 정수를 나타내고, n은 1 또는 2의 정수를 나타내고, n+m은 5이다]
- [0017] <화학식 (2)>



- [0018]
- [0019] [화학식 (2) 중,
- [0020] R₇은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고,
- [0021] R₈은 페닐기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기 또는 카르복실산 아미드기를 나타낸다]
- [0022] 본 발명의 추가의 특징은 첨부된 도면을 참고로 하기 예시적인 실시양태의 설명으로부터 명백해질 것이다.

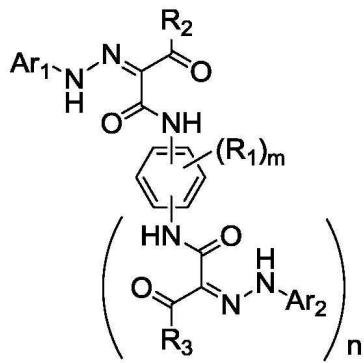
도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (41)의 CDCl₃ 중 실온 및 400MHz에서의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (54)의 CDCl₃ 중 실온 및 400MHz에서의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (91)의 CDCl₃ 중 실온 및 400MHz에서의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (93)의 CDCl₃ 중 실온 및 400MHz에서의 ¹H NMR 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 토너 (TNR16)의 단면의 주사형 전자 현미경 사진이다.
- 도 6은 비교용 토너 (TNR74)의 단면의 주사형 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 적합한 실시양태를 참고로 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명의 토너는, 결합 수지, 하기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 갖는 중합체부가 하기 화학식 (1)로 표시되는 구조에 결합된 구조를 갖는 화합물, 및 착색제로서 카본 블랙을 각각 함유하는 토너 입자를 갖는다.

[0026] <화학식 (1)>



[0027]

[0028] [화학식 (1) 중,

[0029] R_2 , R_3 , Ar_1 및 Ar_2 중 적어도 하나는 직접 또는 연결기를 통해 중합체부에 결합되고,

[0030] R_1 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기, 트리플루오로메틸기, 시아노기 또는 히드록실기를 나타내고,

[0031] 중합체부에 결합되지 않은 R_2 및 R_3 은 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR_4 기 및 NR_5R_6 기로 이루어진 군으로부터 선택된 1가의 기를 나타내고, R_4 내지 R_6 은 독립적으로 수소 원자, 알킬기, 페닐기 또는 아릴킬기를 나타내고,

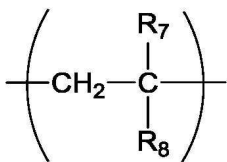
[0032] Ar_1 및 Ar_2 는 독립적으로 아릴기를 나타내고,

[0033] 중합체부에 결합된 R_2 및 R_3 중 어느 하나는 독립적으로 R_2 및 R_3 중 어느 하나의 대응하는 1가의 기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타내고,

[0034] 중합체부에 결합된 Ar_1 및 Ar_2 중 어느 하나는 독립적으로 Ar_1 및 Ar_2 중 어느 하나의 대응하는 아릴기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타내고,

[0035] m 은 3 또는 4의 정수를 나타내고, n 은 1 또는 2의 정수를 나타내고, $n+m$ 은 5이다]

[0036] <화학식 (2)>



[0037]

[0038] [화학식 (2) 중,

[0039] R_7 은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고,

[0040] R_8 은 페닐기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기 또는 카르복실산 아미드기를 나타낸다]

[0041] 본 발명은, 상기 화학식 (1)로 표시되는 구조와, 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 갖는 중합체부가 연결된 화합물을 안료 분산제로서 함유하는 블랙 토너를 제공한다. 이 화합물은 비수용성 용매, 중합성 단량체 및 토너용 결합 수지와와의 친화성, 및 카본 블랙과의 친화성이 높다. 따라서, 이 화합물을 분산제로서 이용함으로써, 카본 블랙이 결합 수지 중에 양호하게 분산되고 착색력이 높은 블랙 토너가 제공된다. 이 화합물을 블랙 토너 중에 첨가함으로써, 흐려짐이 억제되고 전사 효율이 높은 블랙 토너가 제공된다.

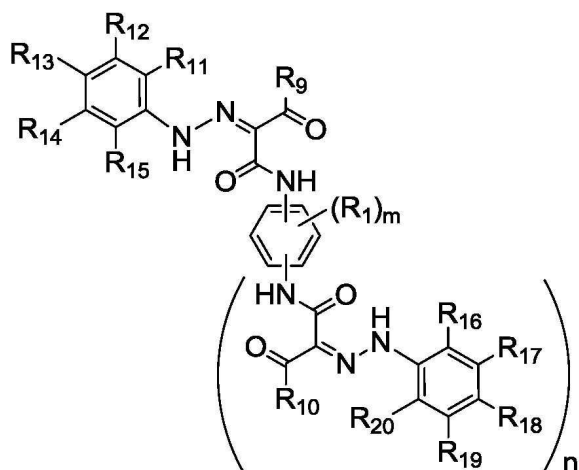
[0042] 이하, 화학식 (1)로 표시되는 단위를 "아조 골격 구조"라고도 칭한다. 아조 골격 구조가 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 갖는 중합체부에 결합된 화합물을 "아조 골격 구조를 갖는 화합물"이라고도 칭한다. 아조 골

격 구조가 결합되지 않은 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 갖는 중합체부만을 지시하는 경우, 이 부분을 간단히 "중합체부"라고도 칭한다.

- [0043] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0044] 우선, 아조 골격 구조를 갖는 화합물의 구성에 대해 설명한다. 아조 골격 단위를 갖는 화합물은, 카본 블랙과의 친화성이 높은 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조, 및 비수용성 용매와의 친화성이 높은 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 갖는 중합체부를 함유한다.
- [0045] 우선, 아조 골격 단위에 대해 상세하게 설명한다.
- [0046] 상기 화학식 (1) 중 R_1 에서의 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 및 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0047] 상기 화학식 (1) 중 R_1 에서의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 및 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지형 또는 환상 알킬기를 들 수 있다.
- [0048] 상기 화학식 (1) 중 R_1 에서의 알콕시기로서는, 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, n-부톡시기 및 이소프로폭시기 등의 직쇄 또는 분지형 알콕시기를 들 수 있다.
- [0049] 상기 화학식 (1) 중 R_1 은 상기 언급한 치환기, 트리플루오로메틸기, 시아노기, 히드록실기 및 수소 원자로부터 임의로 선택될 수 있고, 카본 블랙과의 친화성의 관점에서, 적합하게는 수소 원자이다.
- [0050] 상기 화학식 (1) 중의 아실아세트아미드기의 치환 위치로서는, m이 4이고 n이 1인 경우, 아실아세트아미드기가 o-위치, m-위치 및 p-위치에 치환되는 경우를 들 수 있다. 치환 위치가 상기한 바와 같이 상이한 경우의 카본 블랙과의 친화성은, o-위치, m-위치 및 p-위치에서 동등하다. m이 3이고 n이 2인 경우는, 아실아세트아미드기가 1,2,3-위치, 1,2,4-위치 및 1,3,5-위치에 치환되는 경우를 들 수 있다. 치환 위치가 상기한 바와 같이 상이한 경우의 카본 블랙과의 친화성은, 1,2,3-위치, 1,2,4-위치 및 1,3,5-위치에서 동등하다.
- [0051] 상기 화학식 (1) 중 R_2 및 R_3 에서의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 및 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지형 또는 환상 알킬기를 들 수 있다.
- [0052] 상기 화학식 (1) 중 R_2 및 R_3 의 치환기는 카본 블랙과의 친화성을 현저하게 손상시키지 않는 한 치환기로 더 치환될 수 있다. 이 경우, 치환될 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 할로겐 원자, 니트로기, 아미노기, 히드록실기, 시아노기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.
- [0053] 상기 화학식 (1) 중 R_4 내지 R_6 에서의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 및 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지형 또는 환상 알킬기를 들 수 있다.
- [0054] 상기 화학식 (1) 중 R_4 내지 R_6 에서의 아랄킬기로서는, 예를 들어 벤질기, 페닐기 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기 화학식 (1) 중 R_4 내지 R_6 은 상기 언급한 치환기, 수소 원자 및 페닐기로부터 임의로 선택될 수 있다.
- [0056] 상기 화학식 (1) 중 Ar_1 및 Ar_2 는 아릴기를 나타내고, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다. 이 치환기는 카본 블랙과의 친화성을 현저하게 손상시키지 않는 한 치환기로 더 치환될 수 있다. 이 경우, 치환될 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자, 히드록실기, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 카르복실기, 카르복실산 에스테르기, 카르복실산 아미드기 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기 화학식 (1) 중 R_2 , R_3 , Ar_1 및 Ar_2 중 적어도 하나는 직접 또는 연결기를 통해 중합체부에 결합된다. 바람직하게는 연결기를 통해 중합체부에 결합된다. 중합체부에 결합된 R_2 및 R_3 중 어느 하나는 독립적으로 R_2 및 R_3 중 어느 하나의 대응하는 1가의 기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타낸다. 중합체부에 결합된 Ar_1 및 Ar_2 중 어느 하나는 독립적으로 Ar_1 및 Ar_2 중 어느 하나의 대응하는 아릴기로부터 수소 원자가 제거된 2가의 기를 나타낸다. 카본 블랙과의 친화성의 관점에서, 상기 화학식 (1)로 표시되는 단위가 하기 화학식 (3)의 단위

로 표시되는 경우가 적합하다. 보다 구체적으로, 화학식 (1) 중 Ar_1 및 Ar_2 이 페닐기이고, 이 페닐기의 수소 원자 중 적어도 하나가 연결기로 치환되어 상기 중합체에 연결되는 경우가 적합하다.

[0058] <화학식 (3)>



[0059]

[0060] 화학식 (3) 중, R_1 은 상기 화학식 (1) 중 R_1 과 동일하다. R_9 및 R_{10} 은 독립적으로 알킬기, 페닐기, OR_4 기 또는 NR_5R_6 기 (R_4 내지 R_6 은 상기 화학식 (1) 중 R_1 과 동일하다)를 나타낸다. R_{11} 내지 R_{20} 은 독립적으로 수소 원자, $COOR_{21}$ 기 및 $CONR_{22}R_{23}$ 기로 이루어진 군으로부터 선택된 1개의 기 또는 연결기를 나타낸다. R_{21} 내지 R_{23} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다. R_{11} 내지 R_{20} 중 적어도 하나는 상기 중합체부에 결합되는 연결기이다. m 은 3 또는 4의 정수를 나타내고, n 은 1 또는 2의 정수를 나타내고, $n+m$ 은 5이다.

[0061] 상기 화학식 (3) 중 R_{11} 내지 R_{20} 은 수소 원자, $COOR_{21}$ 기 및 $CONR_{22}R_{23}$ 기로부터 선택될 수 있다. 카본 블랙과의 친화성의 관점에서, R_{11} 내지 R_{20} 중 적어도 하나는 $COOR_{21}$ 기 또는 $CONR_{22}R_{23}$ 기이다.

[0062] 상기 화학식 (3) 중 R_{21} 내지 R_{23} 에서의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n -프로필기, n -부틸기, n -펜틸기, n -헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec -부틸기, $tert$ -부틸기 및 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지형 또는 환상 알킬기를 들 수 있다.

[0063] 상기 화학식 (3) 중 R_{21} 내지 R_{23} 은 상기 언급한 치환기 및 수소 원자로부터 임의로 선택될 수 있다. 하지만, 카본 블랙과의 친화성의 관점에서, R_{21} 은 적합하게는 메틸기이고, R_{22} 는 적합하게는 수소 원자이고, R_{23} 은 적합하게는 메틸기 또는 수소 원자이다.

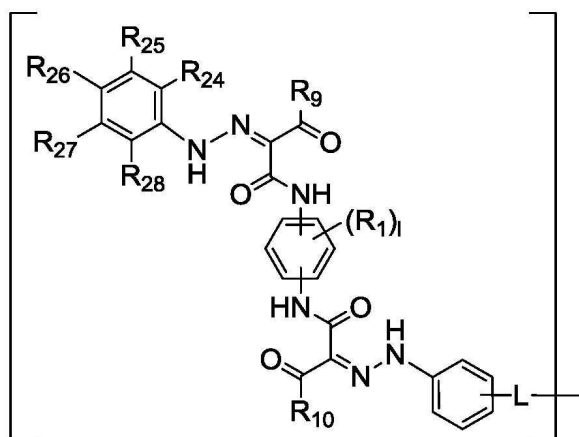
[0064] 상기 화학식 (3) 중 R_9 및 R_{10} 에서의 알킬기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n -프로필기, n -부틸기, n -펜틸기, n -헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec -부틸기, $tert$ -부틸기 및 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지형 또는 환상 알킬기를 들 수 있다.

[0065] 상기 화학식 (3) 중 R_9 및 R_{10} 의 치환기는 카본 블랙과의 친화성을 현저하게 손상시키지 않는 한 치환기로 더 치환될 수 있다. 이 경우, 치환될 수 있는 치환기로서는, 예를 들어 할로겐 원자, 니트로기, 아미노기, 히드록실기, 시아노기, 트리플루오로메틸기 등을 들 수 있다.

[0066] 상기 화학식 (3) 중 R_9 및 R_{10} 은 상기 언급한 치환기로부터 임의로 선택될 수 있다. 하지만, 카본 블랙과의 친화성의 관점에서, R_9 및 R_{10} 은 적합하게는 메틸기이다.

[0067] 상기 화학식 (3)으로 표시되는 구조는, 카본 블랙의 친화성의 관점에서, 적합하게는 하기 화학식 (4) 내지 (7)의 단위로 표시된다. 보다 구체적으로, 하기 화학식 (4) 내지 (7)로 나타낸 바와 같은, 아조 골격 구조와 중합체부가 연결기 L을 통해 연결된 경우를 들 수 있다.

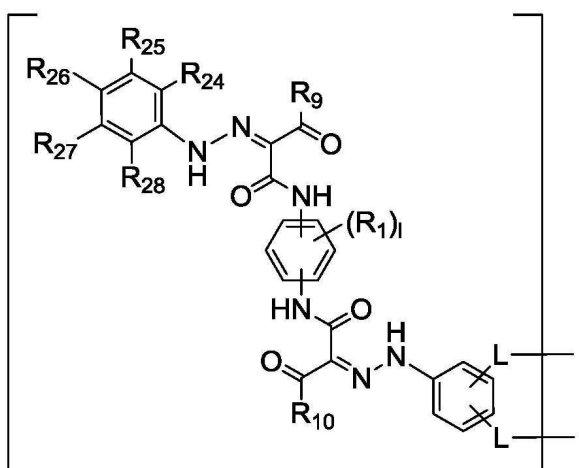
[0068] <화학식 (4)>



[0069]

[0070] 화학식 (4) 중, R_1 은 상기 화학식 (1) 중 R_1 과 동일하다. R_9 및 R_{10} 은 상기 화학식 (3) 중 R_9 및 R_{10} 과 동일하다. R_{24} 내지 R_{28} 은 독립적으로 수소 원자, COOR_{21} 기 또는 $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 기 (R_{21} 내지 R_{23} 은 상기 화학식 (3) 중 R_{21} 내지 R_{23} 과 동일하다)를 나타낸다. l 은 4이다. L 은 중합체부에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다.

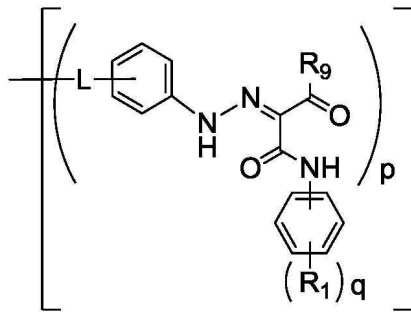
[0071] <화학식 (5)>



[0072]

[0073] 화학식 (5) 중, R_1 은 상기 화학식 (1) 중 R_1 과 동일하다. R_9 및 R_{10} 은 상기 화학식 (3) 중 R_9 및 R_{10} 과 동일하다. R_{24} 내지 R_{28} 은 독립적으로 수소 원자, COOR_{21} 기 또는 $\text{CONR}_{22}\text{R}_{23}$ 기 (R_{21} 내지 R_{23} 은 상기 화학식 (3) 중 R_{21} 내지 R_{23} 과 동일하다)를 나타낸다. l 은 4이다. L 은 중합체부에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다.

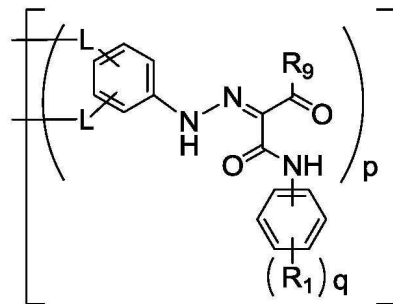
[0074] <화학식 (6)>



[0075]

[0076] 화학식 (6) 중, R_1 은 상기 화학식 (1) 중 R_1 과 동일하다. R_9 는 상기 화학식 (3) 중 R_9 와 동일하다. p 는 2 또는 3의 정수를 나타내고, q 는 3 또는 4의 정수를 나타내고, $p+q$ 는 6이다. L 은 중합체부에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0077] <화학식 (7)>



[0078]

[0079] 화학식 (7) 중, R_1 은 상기 화학식 (1) 중 R_1 과 동일하고, R_9 는 상기 화학식 (3) 중 R_9 와 동일하다. p 는 2 또는 3의 정수를 나타내고, q 는 3 또는 4의 정수를 나타내고, $p+q$ 는 6이다. L 은 단량체에 결합되는 2가의 연결기를 나타낸다.

[0080] 화학식 (4) 내지 (7) 중 L 은 이를 통해 아조 골격 구조와 중합체부가 연결되는 2가의 연결기이다.

[0081] 상기 화학식 (4) 및 (6)의 단위에서, L 을 통해 아조 골격 구조와 중합체부가 1군데에서 연결된다. 상기 화학식 (5) 및 (7)의 구조는 2군데에서 연결된다.

[0082] 상기 화학식 중 L 은 2가의 연결기인 한 특별히 한정되지 않는다. 카르복실산 아마이드 결합 및 술폰산 아마이드 결합 등의 아마이드 결합, 카르복실산 에스테르 결합 및 술폰산 에스테르 결합 등의 에스테르 결합, 에테르 결합 및 티오에테르 결합 등의 에테르 결합 등을 포함하는 결합을 들 수 있다. 연결기는 상기 언급한 결합종으로부터 임의로 선택될 수 있으며, 합성 용이성의 관점에서 카르복실산 에스테르 결합 또는 카르복실산 아마이드 결합을 포함하는 경우가 적합하다.

[0083] 화학식 (4) 내지 (7) 중의 L 의 치환 위치에 관해서는, 카본 블랙과의 친화성의 관점에서, 적어도 하나의 L 이 히드라조기에 대하여 p -위치 또는 m -위치인 경우가 적합하다.

[0084] 상기 화학식 (4) 또는 (5) 중 R_{24} 내지 R_{28} 은 수소 원자, $COOR_{21}$ 기 및 $CONR_{22}R_{23}$ 기로부터 선택될 수 있으며, 카본 블랙과의 친화성의 관점에서, R_{24} 내지 R_{28} 중 적어도 하나가 $COOR_{21}$ 기 또는 $CONR_{22}R_{23}$ 기인 경우가 적합하다.

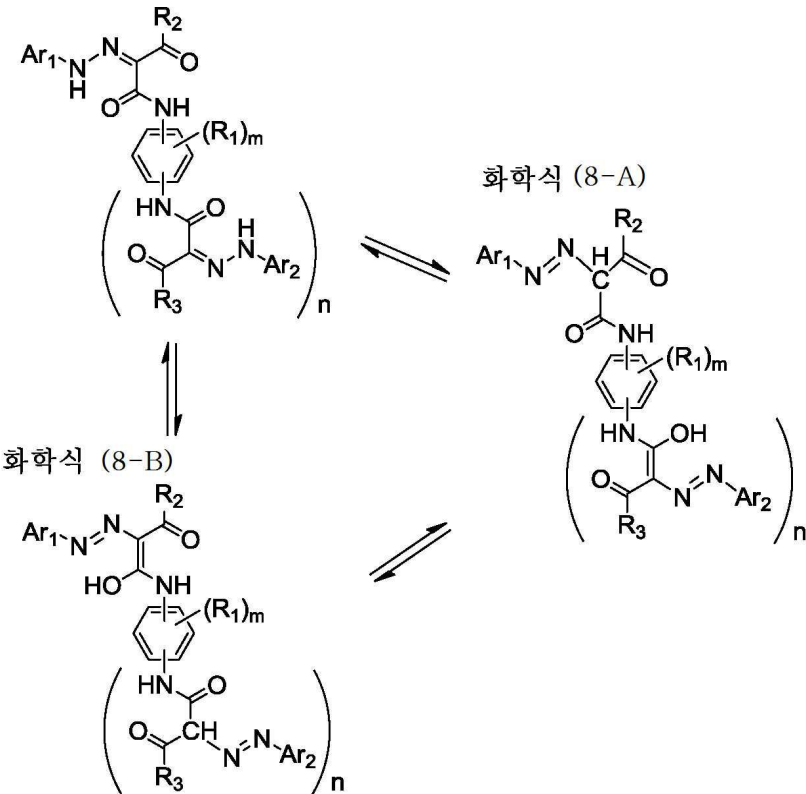
[0085] 다음으로, 상기 중합체부에 대해 상세하게 설명한다.

[0086] 상기 화학식 (2) 중 R_7 에서의 알킬기는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n -프로필기, n -부틸기, n -펜틸기, n -헥실기, 이소프로필기, 이소부틸기, sec -부틸기, $tert$ -부틸기 및 시클로헥실기 등의 직쇄, 분지형 또는 환상 알킬기를 들 수 있다.

- [0087] 상기 화학식 (2) 중 R_7 은 상기 언급한 치환기 및 수소 원자로부터 임의로 선택될 수 있으며, 단량체 단위의 중합성의 관점에서, 적합하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.
- [0088] 상기 화학식 (2) 중 R_8 에서의 카르복실산 에스테르기는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 메틸 에스테르기, 에틸 에스테르기, *n*-프로필 에스테르기, 이소프로필 에스테르기, *n*-부틸 에스테르기, 이소부틸 에스테르기, *sec*-부틸 에스테르기, *tert*-부틸 에스테르기, 옥틸 에스테르기, 노닐 에스테르기, 데실 에스테르기, 운데실 에스테르기, 도데실 에스테르기, 헥사데실 에스테르기, 옥타데실 에스테르기, 에이코실 에스테르기, 도코실 에스테르기, 2-에틸헥실 에스테르기, 페닐 에스테르기 및 2-히드록시 에틸 에스테르기 등의 직쇄 또는 분지형 에스테르기를 들 수 있다.
- [0089] 상기 화학식 (2) 중 R_8 에서의 카르복실산 아마이드기로서는, *N*-메틸 아마이드기, *N,N*-디메틸 아마이드기, *N*-에틸 아마이드기, *N,N*-디에틸 아마이드기, *N*-이소프로필 아마이드기, *N,N*-다이소프로필 아마이드기, *N*-*n*-부틸 아마이드기, *N,N*-디-*n*-부틸 아마이드기, *N*-이소부틸 아마이드기, *N,N*-디이소부틸 아마이드기, *N*-*sec*-부틸 아마이드기, *N,N*-디-*sec*-부틸 아마이드기, *N*-*tert*-부틸 아마이드기, *N*-옥틸 아마이드기, *N,N*-디옥틸 아마이드기, *N*-노닐 아마이드기, *N,N*-디노닐 아마이드기, *N*-데실 아마이드기, *N,N*-디데실 아마이드기, *N*-운데실 아마이드기, *N,N*-디운데실 아마이드기, *N*-도데실 아마이드기, *N,N*-디도데실 아마이드기, *N*-헥사데실 아마이드기, *N*-옥타데실 아마이드기, *N*-페닐 아마이드기, *N*-(2-에틸헥실)아מיד기 및 *N,N*-디(2-에틸헥실)아מיד기 등의 직쇄 또는 분지형 아마이드기를 들 수 있다.
- [0090] 상기 화학식 (2) 중 R_8 의 치환기는 더 치환될 수 있으며, 단량체 단위의 중합성을 손상시키거나 아조 골격 구조를 갖는 화합물의 용해성을 현저하게 저하시키지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 이 경우, 치환될 수 있는 치환기로서는, 메톡시기 및 에톡시기 등의 알콕시기, *N*-메틸 아마이드기 및 *N,N*-디메틸 아마이드기 등의 아마이드기, 아세틸기 등의 아실기, 불소 원자 및 염소 원자 등의 할로젠 원자 등을 들 수 있다.
- [0091] 상기 화학식 (2) 중 R_8 은 상기 언급한 치환기, 페닐기 및 카르복실기로부터 임의로 선택될 수 있으며, 아조 골격 단위를 갖는 화합물의 토너 결착 수지에 대한 분산성 및 상용성의 관점에서, 적합하게는 페닐기 또는 카르복실산 에스테르기이다.
- [0092] 상기한 중합체부에서, 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위의 비율을 변화시킴으로써 분산 매체와의 친화성을 제어할 수 있다. 분산 매체가 스티렌과 같은 비극성 용매인 경우에는, 상기 화학식 (2) 중 R_8 이 페닐기로 표시되는 단량체 단위의 비율을 증가시키는 것이 분산 매체와의 친화성의 관점에서 적합하다. 분산 매체가 아크릴산 에스테르와 같은 어느 정도 극성이 있는 용매인 경우에는, 상기 화학식 (2) 중 R_8 이 카르복실기, 카르복실산 에스테르기 또는 카르복실산 아마이드기로 표시되는 단량체 단위의 비율을 증가시키는 것이 분산 매체와의 친화성의 관점에서 적합하다.
- [0093] 상기한 중합체부의 분자량에 관해서는, 카본 블랙의 분산성을 향상시키는 관점에서, 수평균 분자량이 500 이상인 경우가 적합하다. 분자량이 클 수록 카본 블랙의 분산성을 향상시키는 효과가 높다. 하지만, 분자량이 지나치게 크면, 비수용성 용매와의 친화성이 저하되는 경향이 있다. 따라서, 중합체부의 수평균 분자량은 적합하게는 200000 이하이다. 또한, 제조 용이성을 고려하면, 중합체부의 수평균 분자량은 보다 적합하게는 2000 내지 50000의 범위이다.
- [0094] PCT 일본 특허 공표 제2003-531001호에 개시된 바와 같이, 폴리옥시 알킬렌 카르보닐 분산체에 있어서 말단에 분지형 지방족쇄를 도입함으로써 분산성을 향상시키는 것을 포함하는 방법이 공지되어 있다. 상기한 중합체부에 있어서도, 후술하는 원자 전이 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization; ATRP)과 같은 방법에 의해 텔레켈릭 중합체부를 합성하면, 말단에 분지형 지방족쇄를 도입할 수 있어, 분산성이 향상되는 경우가 있다.
- [0095] 아조 골격 구조를 갖는 화합물 중의 아조 골격 구조의 위치는, 랜덤하게 점재하거나, 일단부에 하나 또는 2 이상의 블록을 형성하면서 편재할 수 있다.
- [0096] 상기한 아조 골격 구조를 갖는 화합물 중의 아조 골격 구조의 수가 많을 수록 카본 블랙과의 친화성은 높다. 하지만, 아조 골격 구조의 수가 지나치게 많으면, 비수용성 용매와의 친화성이 악화되어 적합하지 않다. 따라서, 아조 골격 구조의 수는, 중합체부를 형성하는 단량체 100을 기준으로, 적합하게는 0.2 내지 10의 범위이고, 보다 적합하게는 0.2 내지 5의 범위이다.
- [0097] 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조에 관해서는, 하기 반응식에 도시된 바와 같이, 하기 화학식 (8-A)

및 (8-B)로 표시되는 호변 이성질체가 존재하며, 이들 호변 이성질체는 본 발명의 범위 내에 포함된다.

화학식 (1)



[0098]

[0099]

화학식 (8-A) 및 (8-B) 중 R_1 내지 R_3 , Ar_1 , Ar_2 , m 및 n 은 각각 화학식 (1) 중 R_1 내지 R_3 , Ar_1 , Ar_2 , m 및 n 과 동일하다.

[0100]

상기한 아조 골격 단위를 갖는 화합물은 공지된 방법에 따라 합성할 수 있다.

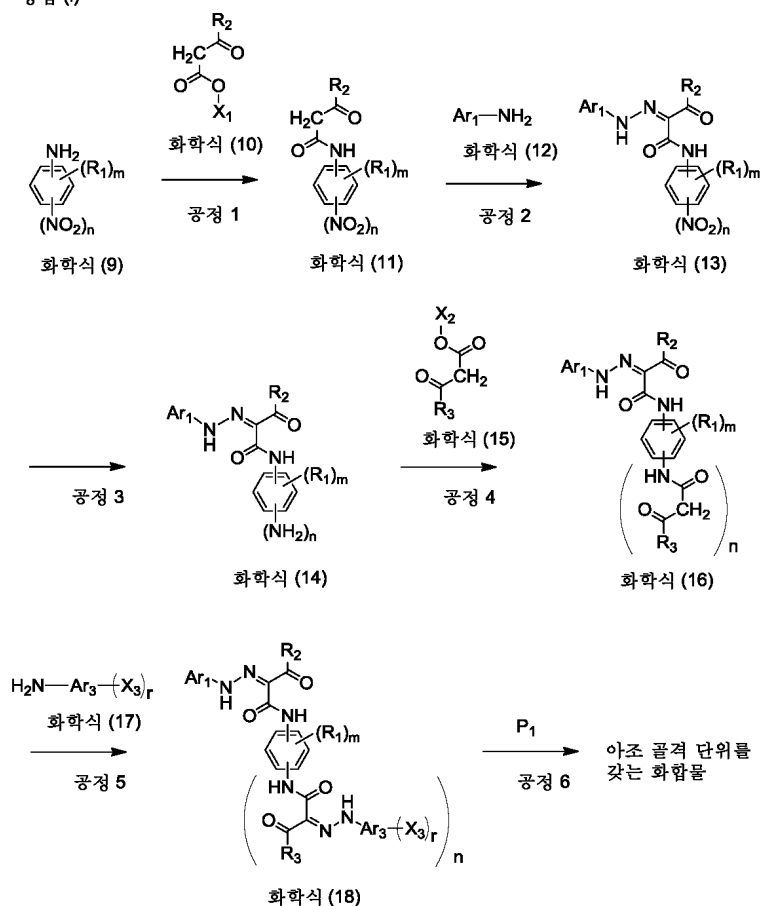
[0101]

아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성하는 방법으로서, 예를 들어 하기 방법 (i) 내지 (iv)를 들 수 있다.

[0102]

먼저, 방법 (i)을 하기에 나타낸 반응식의 예를 참고로 상세하게 설명한다. 방법 (i)은 미리 아조 골격 단위 및 중합체부를 합성하고, 축합 반응 등에 의해 연결시킴으로써 아조 골격 구조를 갖는 화합물을 합성하는 것을 포함한다.

방법 (i)



[0103]

[0104]

화학식 (9) 내지 (18) 중 R_1 내지 R_3 , Ar_1 , m 및 n 은 상기 화학식 (1) 중 R_1 내지 R_3 , Ar_1 , m 및 n 과 각각 동일하다. 화학식 (17) 및 (18) 중 Ar_3 은 아릴렌기를 나타낸다. 화학식 (10) 중 X_1 및 화학식 (15) 중 X_2 는 이탈기를 나타낸다. P_1 은 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위 중 적어도 1종의 단량체 단위를 갖는 중합체부를 나타낸다. 화학식 (17) 및 (18) 중, X_3 은 P_1 과 반응하여 2개의 연결기 L 을 형성하는 치환기를 나타내고, r 은 1 또는 2의 정수이다.

[0105]

상기에 나타난 반응식에서는, 화학식 (9)로 표시되는 니트로아닐린 유도체와 화학식 (10)으로 표시되는 아세트아세트산 유사체를 아미드화시켜 아실아세트아닐리드 유사체인 중간체 (11)을 합성하는 공정 1, 중간체 (11)과 아닐린 유도체 (12)를 디아조-커플링시켜 아조 화합물 (13)을 합성하는 공정 2, 아조 화합물 (13) 중의 니트로기를 환원시켜 아닐린 유사체인 중간체 (14)를 합성하는 공정 3, 중간체 (14)와 화학식 (15)로 표시되는 아세트아세트산 유사체를 아미드화시켜 아실아세트아닐리드 유사체인 중간체 (16)을 합성하는 공정 4, 중간체 (16)과 아닐린 유도체 (17)을 디아조-커플링시켜 아조 화합물 (18)을 합성하는 공정 5, 및 아조 골격과 중합체부 P_1 을 축합 반응 등에 의해 합성하는 공정 6에 의해, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성할 수 있다.

[0106]

먼저, 공정 1에 대해 설명한다. 공정 1에서는, 공지된 방법을 이용할 수 있다 (예를 들어 문헌 [Datta E. Ponde 외 4인, "The Journal of Organic Chemistry" (U.S.), American Chemical Society, 1998, Volume 63, No. 4, p.p. 1058 to 1063]). 화학식 (11) 중 R_2 가 메틸기인 경우, 중간체는 원료 (10) 대신 디케텐을 이용한 방법에 의해서도 합성할 수 있다 (예를 들어 문헌 [Kiran Kumar Solingapuram Sai 외 2인, "The Journal of Organic Chemistry" (U.S.), American Chemical Society, 2007, Volume 72, No. 25, p.p. 9761 to 9764]).

[0107]

니트로아닐린 유도체 (9) 및 아세트아세트산 유사체 (10)은 다종 시판되고 있어 니트로아닐린 유도체 (9) 및 아세트아세트산 유사체 (10)은 용이하게 얻을 수 있다. 니트로아닐린 유도체 (9) 및 아세트아세트산 유사체 (10)은 공지된 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있다.

[0108]

본 공정은 용매의 부재 하에서도 수행할 수 있지만, 반응의 급격한 진행을 방지하기 위해, 이 공정은 적합하게는 용매의 존재 하에서 수행한다. 용매는 반응을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메탄

올, 에탄올 및 프로판올 등의 알코올, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트 등의 에스테르, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 및 디옥산 등의 에테르, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 헥산 및 헵탄 등의 탄화수소, 디클로로메탄, 디클로로에탄 및 클로로포름 등의 할로젠 함유 탄화수소, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 N,N-디메틸이미다졸리디논 등의 아미드, 아세토니트릴 및 프로피오니트릴 등의 니트릴, 포름산, 아세트산 및 프로피온산 등의 산, 물 등을 들 수 있다. 상기 언급한 용매는 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수 있고, 용매를 혼합하는 경우 혼합 비율은 기질의 용해성에 따라 임의로 결정할 수 있다. 용매의 사용량은 임의로 결정할 수 있으며, 반응 속도의 관점에서, 적합하게는 상기 화학식 (9)로 표시되는 화합물의 1.0 내지 20질량배 범위이다.

[0109] 본 공정은 통상적으로 0℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 수행되며, 통상적으로 24시간 이내에 완결된다.

[0110] 다음으로, 공정 2에 대해 설명한다. 공정 2에서는, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 후술하는 방법을 들 수 있다. 우선, 메탄올 용매 중, 염산 또는 황산 등의 무기산의 존재 하에서, 아닐린 유도체 (12)를 아질산나트륨 또는 니트로실 술페이트 등의 디아조화제와 반응시켜 대응하는 디아조늄 염을 합성한다. 또한, 이 디아조늄 염을 중간체 (11)과 커플링시켜 아조 화합물 (13)을 합성한다.

[0111] 아닐린 유도체 (12)는 다중 시판되고 있어 아닐린 유도체 (12)는 용이하게 얻을 수 있다. 아닐린 유도체 (12)는 공지된 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있다.

[0112] 본 공정은 용매의 부재 하에서 수행할 수도 있지만, 반응의 급격한 진행을 방지하기 위해, 이 공정은 적합하게는 용매의 존재 하에서 수행한다. 용매는 반응을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등의 알코올, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트 등의 에스테르, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 및 디옥산 등의 에테르, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 헥산 및 헵탄 등의 탄화수소, 디클로로메탄, 디클로로에탄 및 클로로포름 등의 할로젠 함유 탄화수소, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 N,N-디메틸이미다졸리디논 등의 아미드, 아세토니트릴 및 프로피오니트릴 등의 니트릴, 포름산, 아세트산 및 프로피온산 등의 산, 물 등을 들 수 있다. 상기 언급한 용매는 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수 있고, 용매를 혼합하는 경우 혼합 비율은 기질의 용해성에 따라 임의로 결정할 수 있다. 용매의 사용량은 임의로 결정할 수 있으며, 반응 속도의 관점에서, 적합하게는 상기 화학식 (12)로 표시되는 화합물의 1.0 내지 20질량배 범위이다.

[0113] 본 공정은 통상적으로 -50℃ 내지 100℃의 온도 범위에서 수행되며, 통상적으로 24시간 이내에 완결된다.

[0114] 다음으로, 공정 3에 대해 설명한다. 공정 3에서는, 공지된 방법을 이용할 수 있다 [금속 화합물 등을 이용하는 방법으로서, 예를 들어 문헌 ["Experimental Chemistry Course" (Jikken Kagaku Kouza, in Japanese), Maruzen Co., Ltd., First edition, Volume 17-2, p.p. 162 to 179]을 참조한다. 촉매 수소화법으로서는, 예를 들어 문헌 ["Experimental Chemistry Course" (Jikken Kagaku Kouza, in Japanese), Maruzen Co., Ltd., First edition, Volume 15, p.p. 390 to 448] 또는 국제 공개 제2009/060886호 팜플렛을 참조한다].

[0115] 본 공정은 용매의 부재 하에서 수행할 수도 있지만, 반응의 급격한 진행을 방지하기 위해, 이 공정은 적합하게는 용매의 존재 하에서 수행한다. 용매는 반응을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메탄올, 에탄올 및 프로판올 등의 알코올, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트 등의 에스테르, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 및 디옥산 등의 에테르, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 헥산 및 헵탄 등의 탄화수소, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 N,N-디메틸이미다졸리디논 등의 아미드 등을 들 수 있다. 상기 언급한 용매는 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수 있고, 용매를 혼합하는 경우 혼합 비율은 기질의 용해성에 따라 임의로 결정할 수 있다. 용매의 사용량은 임의로 결정할 수 있으며, 반응 속도의 관점에서, 적합하게는 상기 화학식 (13)으로 표시되는 화합물의 1.0 내지 20질량배 범위이다.

[0116] 본 공정은 통상적으로 0℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 수행되며, 통상적으로 24시간 이내에 완결된다.

[0117] 다음으로, 공정 4에 대해 설명한다. 공정 4에서는, 공정 1과 동일한 방법을 이용하여 아실아세트아닐리드 유사체인 중간체 (16)을 합성할 수 있다.

[0118] 다음으로, 공정 5에 대해 설명한다. 공정 5에서는, 공정 2와 동일한 방법을 적용하여 아조 화합물 (18)을 합성할 수 있다.

[0119] 아닐린 유도체 (17)은 다중 시판되고 있어, 아닐린 유도체 (17)은 용이하게 얻을 수 있다. 아닐린 유도체 (17)은 공지된 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있다.

- [0120] 다음으로, 공정 6에서 이용되는 중합체부 P₁의 합성 방법에 대해 설명한다. 중합체부 P₁의 합성에서는, 공지된 중합 방법을 이용할 수 있다 [예를 들어 문헌 [Krzysztof Matyjaszewski 외 1인, "Chemical Reviews" (U.S.), American Chemical Society, 2001, Volume 101, p.p. 2921 to 2990]].
- [0121] 예를 들어, 라디칼 중합, 양이온 중합 및 음이온 중합을 들 수 있다. 제조 용이성의 관점에서, 라디칼 중합을 이용하는 것이 적합하다.
- [0122] 라디칼 중합은 라디칼 중합 개시제의 이용, 방사선, 레이저광 등의 조사, 광중합 개시제와 광 조사의 병용, 가열 등에 의해 수행할 수 있다.
- [0123] 라디칼 중합 개시제로서는, 라디칼을 발생시켜 중합 반응을 개시시킬 수 있는 물질인 한 임의의 물질을 이용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제는 열, 광, 방사선, 산화 환원 반응 등의 작용에 의해 라디칼을 발생시키는 화합물로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 아조 화합물, 유기 과산화물, 무기 과산화물, 유기 금속 화합물, 광중합 개시제 등을 들 수 있다. 예를 들어, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 중합 개시제, 벤조일 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, tert-부틸퍼옥시이소프로필 카르보네이트, tert-헥실퍼옥시벤조에이트 및 tert-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 유기 과산화물 중합 개시제, 과황산칼륨 및 과황산암모늄 등의 무기 과산화물 중합 개시제, 과산화수소-제1철계, 벤조일 퍼옥시드-디메틸 아닐린계 및 세륨(IV)염-알코올계 등의 레독스 개시제 등을 들 수 있다. 광중합 개시제로서는, 벤조페논, 벤조인에테르, 아세토펜 및 티오크산톤을 들 수 있다. 이들 라디칼 중합 개시제는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0124] 이 경우 중합 개시제의 사용량은, 적합하게는 단량체 100질량부에 대하여 0.1 내지 20질량부 범위에서, 목표의 분자량 분포를 갖는 공중합체가 얻어지도록 조정한다.
- [0125] P₁로 표시되는 중합체부는 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합, 분산 중합, 침전 중합 및 괴상 중합의 임의의 방법을 이용하여 제조할 수도 있고, 특별히 한정되지 않으며, 제조 시에 이용되는 성분을 용해시킬 수 있는 용매 중에서의 용액 중합이 적합하다. 예를 들어, 메탄올, 에탄올 및 2-프로판올 등의 알코올, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤 등의 케톤, 테트라히드로푸란 및 디에틸에테르 등의 에테르, 에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르 또는 그의 아세테이트, 프로필렌 글리콜 모노알킬 에테르 또는 그의 아세테이트, 및 디에틸렌 글리콜 모노알킬 에테르 등의 극성 유기 용매, 경우에 따라 톨루엔 및 크실렌 등의 비극성 용매를 단독으로 또는 혼합물로서 이용할 수 있다. 이 중, 비점이 100 내지 180℃의 온도 범위에 있는 용매를 단독으로 또는 혼합물로서 이용하는 것이 보다 적합하다.
- [0126] 중합 온도에 관해서는, 이용되는 개시제의 종류에 따라 적합한 온도 범위가 상이하고, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, -30 내지 200℃의 온도 범위에서 중합을 수행하는 것이 일반적이며, 보다 적합한 온도 범위는 예를 들어 40 내지 180℃이다.
- [0127] P₁로 표시되는 중합체부에서, 분자량 분포 및 분자 구조는 공지된 방법을 이용하여 제어할 수 있다. 예를 들어, 부가 절단형 연쇄 이동제를 이용하는 방법 (일본 특허 제4254292호 및 제3721617호), 아민 옥시드 라디칼의 해리와 결합을 이용하는 NMP법 [예를 들어 문헌 [Craig J. Hawker 외 2인, "Chemical Reviews", (U.S.), American Chemical Society, 2001, Volume 101, p.p. 3661 to 3688]], 할로겐 화합물을 중합 개시제로서 이용하여 금속 촉매 및 리간드를 이용하여 중합을 수행하는 ATRP법 [예를 들어 문헌 [Masami Kamigaito 외 2인, "Chemical Reviews" (U.S.), American Chemical Society, 2001, Volume 101, p.p. 3689 to 3746]], 디티오키르복실산 에스테르, 크산테이트 화합물 등을 중합 개시제로서 이용하는 RAFT법 (예를 들어 PCT 일본 특허 공표 제2000-515181호), MADIX법 (예를 들어 국제 공개 제99/05099호 팜플렛) 및 DT법 [예를 들어 문헌 [Atsushi Goto 외 6인, "Journal of The American Chemical Society", (U.S.), American Chemical Society, 2003, Volume 125, p.p. 8720 to 8721]] 등을 이용함으로써, 분자량 분포 및 분자 구조가 제어된 중합체부 P₁을 제조할 수 있다.
- [0128] 다음으로, 공정 6에 대해 설명한다. 공정 6에서는, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 카르복실기를 갖는 중합체부 P₁과, X₃이 히드록실기를 갖는 치환기인 아조 화합물 (18)을 이용함으로써, 연결기 L이 카르복실산 에스테르 결합을 갖는 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 또한, 히드록실기를 갖는 중합체부 P₁과, X₃이 술폰산기를 갖는 치환기인 아조 화합물 (18)을 이용함으로써, 연결기 L이 술폰산 에스테르 결합을 갖

는 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 또한, 카르복실기를 갖는 중합체부 P₁과, X₃이 아미노기를 갖는 치환기인 아조 화합물 (18)을 이용함으로써, 연결기 L이 카르복실산 아미드 결합을 갖는 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성할 수 있다. 예를 들어, 탈수 축합제로서 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 히드로클로라이드 등을 이용하는 방법 (예를 들어, 문헌 [Melvin S. Newman 외 1인, "The Journal of Organic Chemistry" (U.S.), American Chemical Society, 1961, Volume 26, No. 7, p.p. 2525 to 2528]) 및 쇼텐-바우만법 (예를 들어, 문헌 [Norman O. V. Sonntag, "Chemical Reviews", (U.S.), American Chemical Society, 1953, Volume 52, No. 2, p.p. 237 to 416]) 등을 들 수 있다.

[0129]

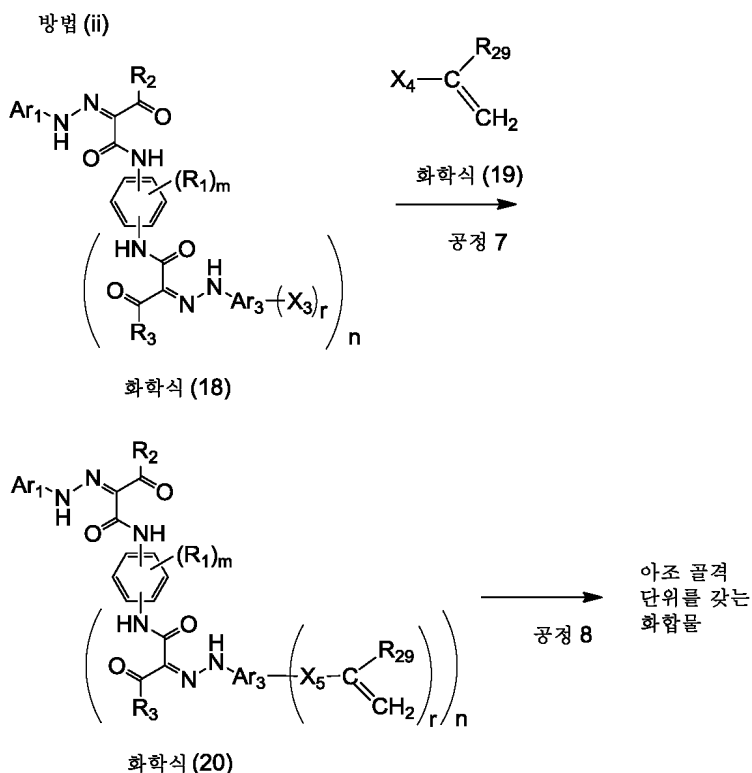
본 공정은 용매의 부재 하에서 수행할 수도 있지만, 반응의 급격한 진행을 방지하기 위해, 이 공정은 적합하게는 용매의 존재 하에서 수행한다. 용매는 반응을 저해하지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 및 디옥산 등의 에테르, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 헥산 및 헵탄 등의 탄화수소, 디클로로메탄, 디클로로에탄 및 클로로포름 등의 할로겐 함유 탄화수소, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 및 N,N-디메틸 이미다졸리딘 등의 아미드, 아세토니트릴 및 프로피오니트릴 등의 니트릴 등을 들 수 있다. 상기 언급한 용매는 기질의 용해성에 따라 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수 있고, 용매를 혼합하는 경우 혼합 비율은 임의로 결정할 수 있다. 용매의 사용량은 임의로 결정할 수 있으며, 반응 속도의 관점에서, 적합하게는 상기 화학식 (18)로 표시되는 화합물의 1.0 내지 20질량배 범위이다.

[0130]

본 공정은 통상적으로 0℃ 내지 250℃의 온도 범위에서 수행되며, 통상적으로 24시간 이내에 완결된다.

[0131]

다음으로, 방법 (ii)에 대해 하기 나타낸 반응식의 예를 참고로 상세하게 설명한다. 방법 (ii)는 미리 중합성 관능기를 갖는 아조 화합물을 합성한 후, 이를 상기 화학식 (2)로 표시되는 중합성 단량체와 공중합시킴으로써 상기한 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성하는 것을 포함한다.



[0132]

[0133]

화학식 (18) 중 R₁ 내지 R₃, Ar₁, Ar₃, X₃, m, n 및 r은 상기한 방법 (i)의 반응식에서 화학식 (18) 중 R₁ 내지 R₃, Ar₁, Ar₃, X₃, m, n 및 r과 각각 동일하다. 화학식 (19) 중, R₂₉는 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, X₄는 화학식 (18) 중의 X₃과 반응하여 화학식 (20) 중의 X₅를 형성하는 치환기를 나타낸다. 화학식 (20) 중, R₁ 내지 R₃, R₂₉, Ar₁, Ar₃, m, n 및 r은 화학식 (18) 및 (19)와 각각 동일하고, X₅는 화학식 (18) 중의 X₃ 및 화학식 (19) 중의 X₄가 반응하여 형성되는 2가의 연결기 L을 나타낸다.

[0134]

상기에 나타낸 반응식에서는, 아조 화합물 (18)과 화학식 (19)로 표시되는 비닐기 함유 화합물을 반응시켜 중합

성 관능기를 갖는 아조 화합물 (20)을 합성하는 공정 7, 및 중합성 관능기를 갖는 아조 화합물 (20)과 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 형성하는 중합성 단량체를 공중합시키는 공정 8에 의해, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성한다.

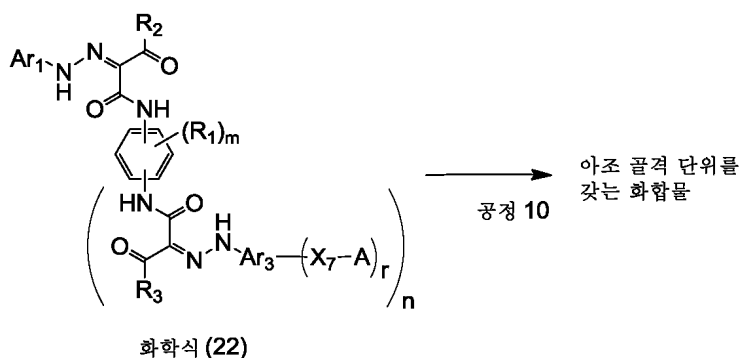
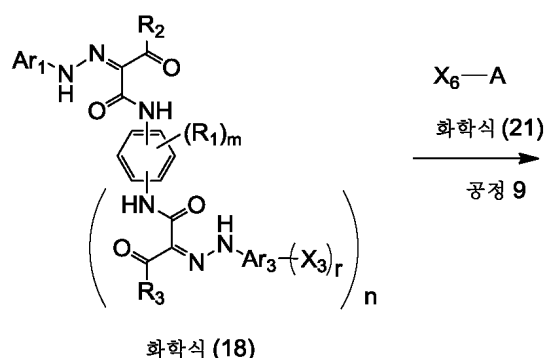
[0135] 우선, 공정 7에 대해 설명한다. 공정 7에서는, 상기한 방법 (i)의 공정 6과 동일한 방법을 이용하여 중합성 관능기를 갖는 아조 화합물 (20)을 합성할 수 있다.

[0136] 비닐기 함유 화합물 (19)은 다중 시판되고 있어, 비닐기 함유 화합물 (19)은 용이하게 얻을 수 있다. 비닐기 함유 화합물 (19)은 공지된 방법에 의해 용이하게 합성할 수 있다.

[0137] 다음으로, 공정 8에 대해 설명한다. 공정 8에서는, 상기한 방법 (i)의 중합체부 P₁의 합성과 동일한 방법을 이용하여 상기 아조 골격 단위 (20)과 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 형성하는 중합성 단량체를 공중합시킴으로써, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성할 수 있다.

[0138] 다음으로, 방법 (iii)에 대해 하기 나타낸 반응식의 예를 참고로 상세하게 설명한다. 방법 (iii)은 미리 합성된 할로젠 원자를 갖는 아조 화합물을 중합 개시제로서 이용하여 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 형성하는 중합성 단량체와 공중합시킴으로써, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성하는 것을 포함한다.

방법 (iii)



[0139] 화학식 (18) 중 R₁ 내지 R₃, Ar₁, Ar₃, X₃, m, n 및 r은 상기한 방법 (i)의 반응식에서 화학식 (18) 중 R₁ 내지 R₃, Ar₁, Ar₃, X₃, m, n 및 r과 각각 동일하다. 화학식 (21) 중, X₆은 화학식 (18) 중의 X₃과 반응하여 화학식 (22) 중의 X₇을 형성하는 치환기를 나타내고, A는 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 나타낸다. 화학식 (22) 중, R₁ 내지 R₃, Ar₁, Ar₃, X₃, m, n 및 r은 상기 화학식 (18)과 동일하고, X₇은 화학식 (18) 중의 X₃ 및 화학식 (21) 중의 X₆이 반응하여 형성되는 2가의 연결기 L을 나타낸다.

[0141] 상기 나타낸 반응식에서는, 아조 화합물 (18)과 화학식 (21)로 표시되는 할로젠 원자 함유 화합물을 반응시켜 할로젠 원자를 갖는 아조 화합물 (22)를 합성하는 공정 9, 및 할로젠 원자를 갖는 아조 화합물 (22)를 중합 개시제로서 이용하여 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위를 형성하는 중합성 단량체와 중합을 수행하는 공정 10에 의해, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성한다.

[0142] 우선, 공정 9에 대해 설명한다. 공정 9에서는, 상기한 방법 (i)의 공정 6과 동일한 방법을 이용하여 할로젠 원

자를 갖는 아조 화합물 (22)를 합성할 수 있다. 예를 들어, 카르복실기를 갖는 할로젠 원자 함유 화합물 (21)과 X_3 이 히드록실기를 갖는 치환기인 아조 화합물 (18)을 이용함으로써, 연결기 L이 카르복실산 에스테르 결합을 포함하는 구조를 갖는 할로젠 원자를 갖는 아조 골격 단위 (22)를 합성할 수 있다. 또한, 히드록실기를 갖는 할로젠 원자 함유 화합물 (21)과 X_3 이 술폰산기를 갖는 치환기인 아조 화합물 (18)을 이용함으로써, 연결기 L이 술폰산 에스테르 결합을 포함하는 구조를 갖는 할로젠 원자를 갖는 아조 골격 단위 (22)를 합성할 수 있다. 또한, 카르복실기를 갖는 할로젠 원자 함유 화합물 (21)과 X_3 이 아미노기를 갖는 치환기인 아조 화합물 (18)을 이용함으로써, 연결기 L이 카르복실산 아마이드 결합을 포함하는 구조를 갖는 할로젠 원자를 갖는 아조 골격 단위 (22)를 합성할 수 있다.

[0143] 카르복실기를 갖는 할로젠 원자 함유 화합물 (21)로서는, 예를 들어 클로로아세트산, α -클로로프로피온산, α -클로로부티르산, α -클로로이소부티르산, α -클로로발레르산, α -클로로이소발레르산, α -클로로카프로산, α -클로로페닐아세트산, α -클로로디페닐아세트산, α -클로로- α -페닐프로피온산, α -클로로- β -페닐프로피온산, 브로모아세트산, α -브로모프로피온산, α -브로모부티르산, α -브로모이소부티르산, α -브로모발레르산, α -브로모이소발레르산, α -브로모카프로산, α -브로모페닐아세트산, α -브로모디페닐아세트산, α -브로모- α -페닐프로피온산, α -브로모- β -페닐프로피온산, 요오도아세트산, α -요오도프로피온산, α -요오도부티르산, α -요오도이소부티르산, α -요오도발레르산, α -요오도이소발레르산, α -요오도카프로산, α -요오도페닐아세트산, α -요오도디페닐아세트산, α -요오도- α -페닐프로피온산, α -요오도- β -페닐프로피온산, β -클로로부티르산, β -브로모이소부티르산, 요오도디메틸 메틸벤조에이트, 1-클로로에틸 벤조에이트 등을 들 수 있다. 이들의 산 할로젠 화물 및 산 무수물도 유사하게 본 발명에서 이용할 수 있다.

[0144] 히드록실기를 갖는 할로젠 원자 함유 화합물 (21)로서는, 예를 들어 1-클로로에탄올, 1-브로모에탄올, 1-요오도에탄올, 1-클로로프로판올, 2-브로모프로판올, 2-클로로-2-프로판올, 2-브로모-2-메틸프로판올, 2-페닐-1-브로모에탄올, 2-페닐-2-요오도에탄올 등을 들 수 있다.

[0145] 다음으로, 공정 10에 대해 설명한다. 공정 10에서는, 상기한 방법 (i)의 ATRP법을 이용하여, 할로젠 원자를 갖는 아조 골격 단위 (22)를 중합 개시제로서 이용하여, 금속 촉매 및 리간드의 존재 하에서, 단량체 단위 (2)를 형성하는 중합성 단량체를 중합시킴으로써, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성할 수 있다.

[0146] ATRP법에 이용되는 금속 촉매는 특별히 한정되지 않으며, 적합하게는 주기율표 VII 내지 XI족의 원소로부터 선택되는 적어도 1종의 전이 금속이다. 저원자가 착체와 고원자가 착체가 가역적으로 변화하는 레독스 촉매 (레독스 공액 착체)에 있어서, 이용되는 저원자가 금속으로서, 예를 들어 Cu^+ , Ni^0 , Ni^+ , Ni^{2+} , Pd^0 , Pd^+ , Pt^0 , Pt^+ , Pt^{2+} , Rh^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Co^+ , Co^{2+} , Ir^0 , Ir^+ , Ir^{2+} , Ir^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+} , Ru^{5+} , Os^{2+} , Os^{3+} , Re^{2+} , Re^{3+} , Re^{4+} , Re^{6+} , Mn^{2+} 및 Mn^{3+} 의 군으로부터 선택되는 금속을 들 수 있다. 그 중에서도, Cu^+ , Ru^{2+} , Fe^{2+} 또는 Ni^{2+} 가 적합하고, Cu^+ 가 특히 적합하다. 1가의 구리 화합물로서는, 예를 들어 염화 제1구리, 브롬화 제1구리, 요오드화 제1구리, 시안화 제1구리 등을 들 수 있다. 상기 언급한 구리 화합물은 원료 입수성의 관점에서도 적합하게 이용할 수 있다.

[0147] ATRP법에 이용되는 리간드로서는, 유기 리간드가 일반적으로 이용된다. 예를 들어, 2,2'-비피리딜 및 그의 유도체, 1,10-페난트롤린 및 그의 유도체, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민, N,N,N',N',N'-펜타메틸 디에틸렌 트리아민, 트리스[2-(디메틸아미노)에틸]아민, 트리페닐포스핀, 트리부틸포스핀 등을 들 수 있다. 특히, N,N,N',N',N'-펜타메틸 디에틸렌 트리아민 등의 지방족 폴리아민이 원료 입수성의 관점에서 적합하다.

[0148] 다음으로, 방법 (iv)에 대해 하기 나타낸 반응식의 예를 참고로 상세하게 설명한다. 방법 (iv)는 미리 아미노기를 갖는 아릴기와 결합된 상기 화학식 (2)로 표시되는 단량체 단위 중 적어도 1종의 단량체 단위를 갖는 중합체부와, 아실아세트아닐리드 유사체인 중간체를 각각 합성한 후, 이들을 디아조-커플링시킴으로써 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 합성하는 것을 포함한다.

물은 핵 자기 공명 분광 분석 [ECA-400, 제올사 (JEOL Co., Ltd.) 제조], ESI-TOF MS (LC/MSD TOF, 아질런트 테크놀로지스 (Agilent Technologies) 제조) 및 HPLC 분석 [LC-20A, 시마즈사 (Shimadzu Corporation) 제조]에 의해 확인하고 순도를 측정하였다.

[0158] 상기한 합성 방법에 의해 얻어진 아조 골격 단위를 갖는 화합물 및 화학식 (24) 및 (25)의 화합물은 크기 배제 크로마토그래피 (SEC) [HLC8220GPC, 도소사 (TOSOH CORP.) 제조], 핵 자기 공명 분광 분석 [ECA-400, 제올사 제조], 및 JISK-0070에 기초한 산가 측정 [자동 적정 측정 장치 COM-2500, 히라누마 산교사 (Hiranuma Sangyo Co., Ltd.) 제조]에 의해 확인하고 분자량을 측정하였다.

[0159] 다음으로, 본 발명의 토너의 결착 수지에 대해 설명한다.

[0160] 본 발명의 토너의 결착 수지로서는, 일반적으로 이용되는 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체 등을 들 수 있다. 중합 방법에 의해 직접 토너 입자를 얻는 방법에서는, 이들을 형성하기 위한 단량체가 이용된다. 예를 들어, 스티렌, α -메틸스티렌, α -에틸스티렌, o -메틸스티렌, m -메틸스티렌, p -메틸스티렌, o -에틸스티렌, m -에틸스티렌 및 p -에틸스티렌 등의 스티렌 단량체, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 메타크릴로니트릴 및 아미드 메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트 단량체, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 디메틸아미노에틸 아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 아미드 아크릴레이트 등의 아크릴레이트 단량체, 및 부타디엔, 이소프렌 및 시클로헥센 등의 올레핀 단량체가 적합하게 이용된다. 이들 단량체는 단독으로, 또는 이론 유리 전이 온도 (T_g)가 40 내지 75°C의 범위가 되도록 단량체를 혼합하여 이용한다 [문헌 ["Polymer Handbook" edited by J. Brandrup, E. H. Immergut (U.S.), Third edition, John Wiley & Sons, 1989, p.p. 209 to 277]을 참조한다]. 이론 유리 전이 온도가 40°C 미만 일 경우에는, 토너의 보존 안정성 및 내구 안정성의 관점에서 문제가 발생하기 쉽다. 한편, 이론 유리 전이 온도가 75°C를 초과할 경우에는, 풀 컬러 화상 형성의 경우에 있어 토너의 투명성이 저하된다. 본 발명의 토너에서의 결착 수지는, 폴리스티렌 등의 비극성 수지, 및 폴리에스테르 수지 및 폴리카르보네이트 수지 등의 극성 수지를 조합하여 이용함으로써, 착색제, 전하 제어제 및 왁스 등의 첨가제의 토너 중에서의 분포를 제어할 수 있다. 예를 들어, 현탁 중합법 등에 의해 직접 토너 입자를 제조할 경우에는, 분산 공정으로부터 중합 공정까지의 중합 반응 시에 극성 수지를 첨가한다. 극성 수지는 토너 입자로 형성되는 중합성 단량체 조성물과 수계 매체의 극성의 밸런스에 따라 첨가된다. 그 결과, 토너 입자 표면으로부터 중심을 향해 수지 농도가 연속적으로 변화되는, 예를 들어 극성 수지가 토너 입자 표면 상에 박층을 형성하는 방식으로, 토너 중에서의 분포를 제어할 수 있다. 이 경우, 상기한 아조 골격 단위를 갖는 화합물, 착색제 및 전하 제어제와 상호 작용을 갖는 극성 수지를 이용하여, 착색제를 토너 입자 중에 적합한 방식으로 존재하게 할 수 있다.

[0161] 본 발명의 토너의 착색제로서 이용되는 카본 블랙은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 서멀법, 아세틸렌법, 채널법, 퍼니스법 및 램프블랙법 등의 제법에 의해 얻어진 카본 블랙을 이용할 수 있다.

[0162] 본 발명에서 이용되는 카본 블랙의 일차 입자의 평균 입경은 특별히 한정되지 않는다. 일차 입자의 평균 입경은 적합하게는 14 내지 80nm, 보다 적합하게는 25 내지 50nm이다. 일차 입자의 평균 입경이 14nm보다 작을 경우, 토너는 붉은 빛을 나타내어, 풀 컬러 화상 형성용의 블랙으로서 부적합하다. 반대로, 카본 블랙의 일차 입자의 평균 입경이 80nm보다 클 경우에는, 카본 블랙이 양호하게 분산되는 경우에도 착색력이 지나치게 낮아져 적합하지 않다.

[0163] 카본 블랙의 일차 입자의 평균 입경은 주사형 전자 현미경에 의해 확대한 사진을 촬영하여 측정할 수 있다.

[0164] 본 발명에서 이용되는 카본 블랙의 DBP 흡유량은 특별히 한정되지 않으며, 적합하게는 30 내지 200ml/100g, 보다 적합하게는 40 내지 150ml/100g이다. 카본 블랙의 DBP 흡유량이 30ml/100g 미만일 경우에는, 카본 블랙이 양호하게 분산되는 경우에도 착색력이 낮아지기 쉽다. 반대로, 카본 블랙의 DBP 흡유량이 200ml/100g보다 클 경우에는, 토너 제조 공정에서 카본 블랙 분산액을 제조할 때, 다량의 분산 매체가 필요하다. 따라서, 이 DBP 흡유량은 적합하지 않다.

[0165] 카본 블랙의 DBP 흡유량은 카본 블랙 100g이 흡수하는 DBP (디부틸프탈레이트)의 양이며, "JIS K6217"에 기초하여 측정할 수 있다.

- [0166] 본 발명에서 이용되는 카본 블랙의 pH는 아조 골격 단위를 갖는 화합물의 효과를 현저하게 손상시키지 않고 토너의 정착성 및 흐려짐 등의 토너 특성을 손상시키지 않는 한 특별히 한정되지 않는다.
- [0167] 카본 블랙의 pH는 카본 블랙과 증류수의 혼합액을 pH 전극에 의해 측정할 수 있다.
- [0168] 본 발명에서 이용되는 카본 블랙의 비표면적은 특별히 한정되지 않으며, 적합하게는 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 보다 적합하게는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 카본 블랙의 비표면적이 $300\text{m}^2/\text{g}$ 보다 클 경우, 카본 블랙의 양호한 분산성을 얻기 위해 필요한 아조 골격 단위를 갖는 화합물이 다량 필요하다. 따라서, 이 비표면적은 적합하지 않다.
- [0169] 카본 블랙의 비표면적은 BET 비표면적이며, "JIS K4652"에 기초하여 측정할 수 있다.
- [0170] 카본 블랙은 단독으로 또는 이들의 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수 있다.
- [0171] 본 발명의 토너 중의 카본 블랙과 아조 골격 단위를 갖는 화합물의 중량 조성비는 적합하게는 100:0.1 내지 100:100 범위이다. 보다 적합하게는, 카본 블랙의 비표면적 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 경우, 카본 블랙 분산성의 관점에서, 중량 조성비는 100:0.5 내지 100:20 범위이다.
- [0172] 본 발명의 토너에서의 착색제로서는, 상기한 카본 블랙이 항상 이용된다. 하지만, 상기 카본 블랙의 분산성을 손상시키지 않는 한 다른 착색제를 조합하여 이용할 수 있다.
- [0173] 조합하여 이용할 수 있는 착색제로서는, 토너를 비자성 토너로서 이용할 경우에는, 공지된 블랙 착색제를 이용할 수 있다.
- [0174] 조합하여 이용할 수 있는 블랙 착색제로서는, 예를 들어 C.I. 피그먼트 블랙 1, C.I. 피그먼트 블랙 10, C.I. 피그먼트 블랙 31, C.I. 내추럴 블랙 1, C.I. 내추럴 블랙 2 및 C.I. 내추럴 블랙 3, C.I. 내추럴 블랙 4, C.I. 내추럴 블랙 5, C.I. 내추럴 블랙 6, 활성탄 등을 들 수 있다.
- [0175] 본 발명의 토너에는, 색조 조절을 위해, 공지된 마젠타 착색제, 시안 착색제 또는 옐로우 착색제를 더 조합하여 이용할 수 있다.
- [0176] 본 발명의 토너를 자성 토너로서 이용할 경우에는, 하기 언급하는 자성 재료를 블랙 착색제로서 이용할 수 있다. 보다 구체적으로, 마그네타이트, 마그레마이트 및 페라이트 등의 산화철, 또는 다른 금속 산화물을 함유하는 산화철, Fe, Co 및 Ni 등의 금속, 또는 이들 금속과 Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W 및 V 등의 금속의 합금, 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0177] 이들 착색제의 사용량은 착색제의 종류에 따라 상이하다. 사용량은 결착 수지 100질량부를 기준으로 총량으로 0.1 내지 60질량부가 적절하고, 적합하게는 0.5 내지 50질량부이다. 또한, 본 발명에서, 토너 입자의 기계적 강도를 높이고 또한 입자 구성 분자의 분자량을 제어하기 위해, 결착 수지의 합성 시에 가교제를 이용할 수도 있다.
- [0178] 본 발명의 토너 입자에 이용되는 가교제로서는, 2관능의 가교제로서, 디비닐벤젠, 비스(4-아크릴옥시폴리에톡시페닐)프로판, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,5-헵탄디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 및 폴리에틸렌 글리콜 #200, #400 및 #600의 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에스테르형 디아크릴레이트 및 이들 디아크릴레이트가 디메타크릴레이트로 치환된 물질을 들 수 있다.
- [0179] 다관능의 가교제로서는, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 트리메틸올에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라메틸올메탄 테트라아크릴레이트, 올리고 에스테르 아크릴레이트 및 그의 메타크릴레이트, 2,2-비스(4-메타크릴옥시페닐)프로판, 디알릴프탈레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트 및 트리알릴트리멜리테이트 등을 들 수 있다.
- [0180] 이들 가교제는 토너의 정착성, 내오프셋성의 관점에서, 상기한 단량체 100질량부를 기준으로 적합하게는 0.05 내지 10질량부 범위, 보다 적합하게는 0.1 내지 5질량부 범위에서 이용할 수 있다.
- [0181] 또한, 본 발명에서, 정착 부재에의 부착을 방지하기 위해, 결착 수지의 합성 시에 왁스 성분을 이용할 수도 있다.

- [0182] 본 발명에서 이용할 수 있는 왁스 성분으로서는, 예를 들어 파라핀 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스 및 바셀린 등의 석유 왁스 및 그의 유도체, 몬탄 왁스 및 그의 유도체, 피셔-트롭쉬 공정에 의한 탄화수소 왁스 및 그의 유도체, 폴리에틸렌으로 대표되는 폴리올레핀 왁스 및 그의 유도체, 카르나우바 왁스 및 칸텔릴라 왁스 등의 천연 왁스 및 그의 유도체 등을 들 수 있고, 이 유도체에는 산화물, 비닐 단량체와의 블록 공중합체 및 그래프트 개질물도 포함된다. 또한, 고급 지방족 알코올 등의 알코올, 스테아르산 및 팔미트산 등의 지방산, 지방산 아미드, 지방산 에스테르, 경화 피마자유 및 그의 유도체, 식물 왁스, 동물 왁스 등을 들 수 있다. 이들 물질은 단독으로 또는 조합하여 이용할 수 있다.
- [0183] 상기 언급한 왁스 성분의 첨가량으로서는, 결착 수지 100질량부를 기준으로 한 함유량이 적합하게는 총량으로 2.5 내지 15.0질량부 범위, 보다 적합하게는 3.0 내지 10.0질량부 범위이다. 왁스 성분의 첨가량이 2.5질량부 보다 적을 경우, 오일 무함유 정착을 달성하기 곤란하다. 첨가량이 15.0질량부를 초과할 경우, 토너 입자 중의 왁스 성분의 양이 지나치게 많아진다. 따라서, 과잉의 왁스 성분이 토너 입자 표면에 다량 존재하여, 원하는 대전 특성을 손상시키는 경우가 있다. 따라서, 이 첨가량은 적합하지 않다.
- [0184] 본 발명의 토너에서, 필요에 따라 전하 제어제를 혼합하여 이용할 수 있다. 이에 의해, 현상 시스템에 따른 최적의 마찰 대전량으로 제어할 수 있다.
- [0185] 전하 제어제로서는, 공지된 물질을 이용할 수 있다. 특히, 대전 속도가 빠르고 일정한 대전량을 안정되게 유지할 수 있는 전하 제어제가 적합하다. 토너 입자를 직접 중합법에 의해 제조할 경우에는, 중합 저해성이 낮고 수계 분산 매체 중에서의 가용성 물질을 실질적으로 함유하지 않는 전하 제어제가 적합하다.
- [0186] 전하 제어제로서는, 예를 들어 토너를 음으로 대전시키는 것으로서, 술폰산기, 술포네이트기 또는 술폰산 에스테르기를 갖는 중합체 또는 공중합체, 살리실산 유도체 및 그의 금속 착체, 모노아조 금속 화합물, 아세틸 아세톤 금속 화합물, 방향족 옥시카르복실산, 방향족 모노- 및 폴리-카르복실산 및 그의 금속염, 무수물 및 에스테르, 비스페놀 등의 페놀 유도체류, 요소 유도체, 금속 함유 나프토산 화합물, 붕소 화합물, 4급 암모늄염, 칼릭스아렌, 수지 전하 제어제 등을 들 수 있다. 토너를 양으로 대전시키는 전하 제어제로서는, 니그로신, 및 지방산 금속염 등으로 개질된 니그로신, 구아니딘 화합물, 이미다졸 화합물, 트리부틸벤질암모늄-1-히드록시-4-나프토술포네이트 및 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트 등의 4급 암모늄염, 이들의 유사체인 포스포늄염 등의 오늄염 및 이들의 레이크 안료, 트리페닐메탄 염료 및 이들의 레이크 안료 (레이크화체로서는, 포스포팅스텐산, 포스포몰리브덴산, 포스포팅스텐 몰리브덴산, 탄닌산, 라우르산, 갈산, 페리시아나이드, 페로시아나이드 등), 고급 지방산의 금속염, 디부틸 주석 옥시드, 디옥틸 주석 옥시드 및 디시클로헥실 주석 옥시드 등의 디오르가노 주석 옥시드, 디부틸 주석 보레이트, 디옥틸 주석 보레이트 및 디시클로헥실 주석 보레이트 등의 디오르가노 주석 보레이트, 수지 전하 제어제 등을 들 수 있다. 이들 물질은 단독으로 또는 이들의 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0187] 본 발명의 토너에는, 유동화제(fluidizing agent)로서 무기 미분체를 토너 입자에 첨가할 수 있다. 무기 미분체로서는, 실리카, 산화티탄, 알루미늄 또는 이들의 복합 산화물, 이들을 표면 처리하여 얻어진 것 등의 미분체를 이용할 수 있다.
- [0188] 본 발명의 토너를 구성하는 토너 입자의 제조 방법으로서, 종래 이용되고 있는 분쇄법, 현탁 중합법, 현탁 조립법, 유화 중합법 등을 들 수 있다. 제조 시의 환경 부하 및 입경의 제어성의 관점에서, 상기 언급한 제조 방법 중, 특히 현탁 중합법 및 현탁 조립법 등의 수계 매체 중에서 조립하는 것을 포함하는 제조 방법에 의해 토너 입자를 얻는 것이 적합하다.
- [0189] 본 발명의 토너의 제조 방법에서, 아조 골격 단위를 갖는 화합물과 카본 블랙을 미리 혼합하여 안료 조성물을 제조함으로써, 카본 블랙의 분산성을 향상시킬 수 있다.
- [0190] 안료 조성물은 습식 공정 또는 건식 공정에 의해 제조할 수 있다. 아조 골격 단위를 갖는 화합물이 비수용성 용매와 높은 친화성을 갖는다는 점을 고려하면, 균일한 안료 조성물을 간편하게 제조할 수 있는 습식 공정에 의한 제조가 적합하다. 예를 들어, 안료 조성물은 하기와 같이 얻어진다. 아조 골격 단위를 갖는 화합물 및 필요에 따라 수지를 분산 매체 중에 용해시킨 후, 교반하면서 카본 블랙 분체를 서서히 첨가하여 카본 블랙 분체와 분산 매체를 충분히 혼합한다. 또한, 니더, 롤 밀, 볼 밀, 페인트 셰이커, 디졸버, 아트라이터, 샌드 밀 또는 고속 밀 등의 분산기에 의해 기계적 전단력을 가함으로써, 카본 블랙을 균일한 미립자 형상으로 안정되게 미분산시킬 수 있다.
- [0191] 안료 조성물에 이용할 수 있는 분산 매체는 특별히 한정되지 않는다. 아조 골격 단위를 갖는 화합물의 높은 안

료 분산 효과를 얻기 위해, 분산 매체는 적합하게는 비수용성 용매이다. 비수용성 용매로서는, 예를 들어 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 프로필 아세테이트 등의 에스테르, 헥산, 옥탄, 석유 에테르, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 탄화수소, 사염화탄소, 트리클로로에틸렌 및 테트라브로모에탄 등의 할로젠 함유 탄화수소 등을 들 수 있다.

[0192] 안료 조성물에 이용할 수 있는 분산 매체는 중합성 단량체일 수 있다. 예를 들어, 스티렌, α-메틸스티렌, α-에틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, p-페닐스티렌, p-클로로스티렌, 3,4-디클로로스티렌, p-에틸스티렌, 2,4-디메틸스티렌, p-n-부틸스티렌, p-tert-부틸스티렌, p-n-헥실스티렌, p-n-옥틸스티렌, p-n-노닐스티렌, p-n-데실스티렌, p-n-도데실스티렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 비닐 브로마이드, 비닐 요오다이드, 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 벤조에이트, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 도데실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 베헤닐 메타크릴레이트, 페닐 메타크릴레이트, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 디에틸아미노에틸 메타크릴레이트, 아크릴산, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 도데실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 베헤닐 아크릴레이트, 2-클로로에틸 아크릴레이트, 페닐 아크릴레이트, 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 이소부틸 에테르, 비닐 메틸 케톤, 비닐 헥실 케톤, 메틸 이소프로페닐 케톤, 비닐 나프탈렌, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴 아미드 등을 들 수 있다.

[0193] 안료 조성물에 이용할 수 있는 수지로서는, 본 발명의 토너의 결착 수지로서 이용가능한 수지를 이용할 수 있다. 예를 들어, 스티렌-메타크릴산 공중합체, 스티렌-아크릴산 공중합체, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체 등을 들 수 있다. 이 분산 매체는 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수 있다. 안료 조성물은 여과, 경사분리 또는 원심 분리 등의 공지된 방법에 의해 분리할 수 있다. 용매는 세정에 의해 제거할 수도 있다.

[0194] 안료 조성물에는, 제조 시에 보조제를 더 첨가할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제, 분산제, 충전제, 표준화제, 수지, 왁스, 소포제, 정전 방지제, 방진제, 증량제, 농담 착색제, 보존제, 건조 억제제, 리올로지 제어 첨가제, 습윤제, 산화 방지제, UV 흡수제, 광안정화제 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기한 아조 골격 단위를 갖는 화합물은 조성 안료 제조 시에 미리 첨가할 수 있다.

[0195] 본 발명의 현탁 중합법에 의해 제조되는 토너 입자는 예를 들어 하기와 같이 제조된다. 안료 조성물, 중합성 단량체, 왁스 성분 및 중합 개시제 등을 혼합함으로써 중합성 단량체 조성물을 제조한다. 다음으로, 중합성 단량체 조성물을 수계 매체 중에 분산시키고, 중합성 단량체 조성물의 입자를 조립한다. 그 후, 수계 매체 중에서 중합성 단량체 조성물의 입자 중의 중합성 단량체를 중합시킴으로써 토너 입자를 얻는다.

[0196] 상기한 공정에서의 중합성 단량체 조성물은 적합하게는 안료 조성물을 제1 중합성 단량체에 분산시킨 분산액을 제2 중합성 단량체와 혼합하여 제조된 것이다. 보다 구체적으로, 안료 조성물을 제1 중합성 단량체에 의해 충분히 분산시킨 후, 다른 토너 재료와 함께 제2 중합성 단량체와 혼합함으로써, 카본 블랙을 보다 양호한 분산 상태로 토너 입자 중에 존재하게 할 수 있다.

[0197] 상기한 현탁 중합법에 이용되는 중합 개시제로서는, 공지된 중합 개시제를 들 수 있다. 예를 들어, 아조 화합물, 유기 과산화물, 무기 과산화물, 유기 금속 화합물 및 광중합 개시제 등을 들 수 있다. 예를 들어, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 디메틸 2,2'-아조비스(이소부티레이트) 등의 아조 중합 개시제, 벤조일 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, tert-부틸퍼옥시이소프로필 모노카르보네이트, tert-헥실퍼옥시벤조에이트 및 tert-부틸퍼옥시벤조에이트 등의 유기 과산화물 중합 개시제, 과황산칼륨 및 과황산암모늄 등의 무기 과산화물 중합 개시제, 과산화수소-제1철계, BPO-디메틸아닐린계 및 세륨(IV)염-알코올계 등의 개시제 등을 들 수 있다. 광중합 개시제로서는, 아세토페논, 벤조인 에테르, 케탈 등을 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 또는 2 이상의 방법을 조합하여 이용할 수 있다.

[0198] 중합 개시제의 농도는 중합성 단량체 100질량부에 대하여 적합하게는 0.1 내지 20질량부 범위, 보다 적합하게는 0.1 내지 10질량부 범위이다. 중합 개시제의 종류는 중합법에 따라 약간 상이하다. 중합 개시제는 10시간 반감 온도를 참고하여 단독으로 또는 혼합물로서 이용된다.

[0199] 현탁 중합법에서 이용되는 수계 매체에는, 분산 안정화제를 배합하는 것이 적합하다. 분산 안정화제로서는, 공

지된 무기 및 유기 분산 안정화제를 이용할 수 있다. 무기 분산 안정화제로서는, 예를 들어 인산칼슘, 인산마그네슘, 인산알루미늄, 인산아연, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화알루미늄, 메타규산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 벤토나이트, 실리카, 알루미늄 등을 들 수 있다. 유기 분산 안정화제로서는, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 젤라틴, 메틸 셀룰로오스, 메틸 히드록시프로필 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스 및 카르복시메틸 셀룰로오스의 나트륨염, 전분 등을 들 수 있다. 또한, 비이온성, 음이온성, 양이온성 계면활성제도 이용할 수 있다. 예를 들어, 도데실 나트륨 술포이트, 나트륨 테트라데실 술포이트, 펜타데실 나트륨 술포이트, 옥틸 나트륨 술포이트, 나트륨 올레에이트, 나트륨 라우레이트, 칼륨 스테아레이트, 칼슘 올레에이트 등을 들 수 있다.

[0200] 분산 안정화제 중, 본 발명에서는, 산 중에서 가용성인 난수용성 무기 분산 안정화제를 이용하는 것이 적합하다. 본 발명에서, 난수용성 무기 분산 안정화제를 이용하여 수계 분산 매체를 제조할 경우, 이들 분산 안정화제를 중합성 단량체 100질량부에 대하여 0.2 내지 2.0질량부 범위의 비율이 되도록 이용하는 것이, 중합성 단량체 조성물의 수계 매체 중에서의 액적 안정성의 관점에서 적합하다. 본 발명에서, 중합성 단량체 조성물 100질량부에 대하여 300 내지 3000질량부 범위의 물을 이용하여 수계 매체를 제조하는 것이 적합하다.

[0201] 본 발명에서, 난수용성 무기 분산 안정화제가 분산된 수계 매체를 제조할 경우, 시판되는 분산 안정화제를 그대로 분산시킬 수 있다. 그러나, 미세하고 균일한 입도를 갖는 분산 안정화제 입자를 얻기 위해, 수중에서 고속 교반 하에 난수용성 무기 분산 안정화제를 생성시킴으로써 수계 매체를 제조하는 것이 적합하다. 예를 들어, 인산칼슘을 분산 안정화제로서 이용할 경우, 고속 교반 하에 인산나트륨 수용액과 염화칼슘 수용액을 혼합하여 인산칼슘의 미립자를 형성함으로써, 적합한 분산 안정화제를 얻을 수 있다.

[0202] 본 발명의 토너 입자에 관해서는, 현탁 조립법에 의해 제조된 경우에도 적합한 토너 입자를 얻을 수 있다. 현탁 조립법의 제조 공정은 가열 공정을 포함하지 않기 때문에, 저융점 왁스를 이용한 경우 발생하는 수지와 왁스 성분의 상용화를 억제하고, 상용화에 기인하는 토너의 유리 전이 온도의 저하를 방지할 수 있다. 현탁 조립법에서, 결착 수지가 되는 토너 재료가 다중 이용되며, 일반적으로 정착성에 유리한 폴리에스테르 수지를 주성분으로 이용하기 용이하다. 따라서, 현탁 중합법을 적용할 수 없는 수지 조성의 토너를 제조할 경우에는, 현탁 조립법이 유리한 제조 방법이다.

[0203] 현탁 조립법에 의해 제조되는 토너 입자는, 예를 들어 하기와 같이 제조된다. 우선, 안료 조성물, 결착 수지, 왁스 성분 등을 용매 중에서 혼합하여 용매 조성물을 제조한다. 다음으로, 용매 조성물을 수계 매체 중에 분산시켜 용매 조성물의 입자를 조립함으로써 토너 입자 현탁액을 얻는다. 그 후, 얻어진 현탁액을 가열 또는 감압시켜 용매를 제거함으로써 토너 입자를 얻을 수 있다.

[0204] 상기한 공정에서의 용매 조성물은 적합하게는 안료 조성물을 제1 용매 중에 분산시킨 분산액을 제2 용매와 혼합하여 제조된 것이다. 보다 구체적으로, 안료 조성물을 제1 용매에 의해 충분히 분산시킨 후, 다른 토너 재료와 함께 제2 용매와 혼합함으로써, 카본 블랙을 보다 양호한 분산 상태로 토너 입자 중에 존재하게 할 수 있다.

[0205] 현탁 조립법에 이용할 수 있는 용매로서는, 예를 들어 톨루엔, 크실렌 및 헥산 등의 탄화수소, 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 디클로로에탄, 트리클로로에탄 및 사염화탄소 등의 할로겐 함유 탄화수소, 메탄올, 에탄올, 부탄올 및 이소프로필 알코올 등의 알코올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜 등의 다가 알코올, 메틸 세로솔브 및 에틸 셀로솔브 등의 셀로솔브, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 및 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤, 벤질 알코올 에틸 에테르, 벤질 알코올 이소프로필 에테르 및 테트라히드로푸란 등의 에테르, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 부틸 아세테이트 등의 에스테르 등을 들 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로서 이용할 수 있다. 상기 언급한 용매 중, 토너 입자 현탁액 중의 용매를 용이하게 제거하기 위해, 비점이 낮고 결착 수지를 충분히 용해시킬 수 있는 용매를 이용하는 것이 적합하다.

[0206] 용매의 사용량은 결착 수지 100질량부에 대하여 적합하게는 50 내지 5000질량부 범위, 보다 적합하게는 120 내지 1000질량부 범위이다.

[0207] 현탁 조립법에 이용되는 수계 매체에는, 적합하게는 분산 안정화제가 배합된다. 분산 안정화제로서는, 공지된 무기 및 유기 분산 안정화제를 이용할 수 있다. 무기 분산 안정화제로서는, 예를 들어 인산칼슘, 탄산칼슘, 수산화알루미늄, 황산칼슘, 탄산바륨 등을 들 수 있다. 유기 분산 안정화제로서는, 예를 들어 폴리비닐 알코올, 메틸 셀룰로오스, 히드록시메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스 및 카르복시메틸 셀룰로오스의 나트륨염, 나트륨 폴리아크릴레이트 및 나트륨 폴리메타크릴레이트 등의 수용성 중합체, 나트륨 도데실벤젠술포네이트, 옥타데실 나트륨 술포이트, 나트륨 올레에이트, 나트륨 라우레이트 및 칼륨 스테아레이트 등의 음이온성 계면활성제, 라

우릴 아민 아세테이트, 스테아릴 아민 아세테이트 및 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드 등의 양이온성 계면활성제, 라우릴 디메틸아민 옥시드 등의 양성 이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 알킬 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 페닐 에테르 및 폴리옥시에틸렌 알킬 아민 등의 비이온성 계면활성제 등의 계면활성제 등을 들 수 있다.

- [0208] 분산제의 사용량은 용매 조성물의 수계 매체 중에서의 액적 안정성의 관점에서, 적합하게는 결착 수지 100질량부에 대하여 0.01 내지 20질량부 범위이다.
- [0209] 본 발명에서, 토너의 중량 평균 입경 (이하, D4라고 칭한다)은 적합하게는 3.00 내지 15.0 μm 범위, 보다 적합하게는 4.00 내지 12.0 μm 범위이다. 중량 평균 입경이 상기 언급한 범위일 경우, 대전 안정성을 유지하면서 고선명도 화상이 용이하게 얻어진다.
- [0210] 토너의 D4와 개수 평균 입경 (이하, D1이라고 칭한다)의 비율 (이하, D4/D1이라고 칭한다)은, 고해상도를 유지하면서 흐려짐의 억제 및 전사 효율의 향상을 달성하는 관점에서, 1.35 이하, 적합하게는 1.30 이하이다.
- [0211] 본 발명의 토너의 D4 및 D1의 조정 방법은 토너 입자의 제조 방법에 따라 상이하다. 예를 들어, 현탁 중합법의 경우에는, 수계 분산 매체의 제조 시에 이용되는 분산제의 농도, 반응 교반 속도 또는 반응 교반 시간 등을 제어함으로써 D1 및 D4를 조정할 수 있다.
- [0212] 본 발명의 토너는 자성 토너 또는 비자성 토너일 수 있다. 자성 토너로서 이용할 경우에는, 본 발명의 토너를 구성하는 토너 입자에 자성 재료를 혼합할 수 있다. 이러한 자성 재료로서는, 마그네타이트, 마그헤마이트 및 페라이트 등의 산화철, 또는 다른 금속 산화물을 함유하는 산화철, Fe, Co 및 Ni 등의 금속, 또는 이들 금속과 Al, Co, Cu, Pb, Mg, Ni, Sn, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Ca, Mn, Se, Ti, W 및 V 등의 금속의 합금, 및 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 본 발명의 목적에 특히 적합한 자성 재료는 사산화삼철 또는 γ -삼산화철의 미분체이다.
- [0213] 자성 물질에서, 평균 입경이 0.1 내지 2 μm (적합하게는 0.1 내지 0.3 μm)이고, 795.8kA/m 인가 시의 자기 특성에 관해 보자력은 1.6 내지 12kA/m, 포화 자화는 5 내지 200Am²/kg (적합하게는 50 내지 100Am²/kg), 잔류 자화는 2 내지 20Am²/kg인 것이, 토너의 현상성의 관점에서 적합하다.
- [0214] 이들 자성 재료의 첨가량에 관해서는, 자성 재료는 결착 수지 100질량부에 대하여 10 내지 200 질량부, 적합하게는 20 내지 150 질량부의 비율로 이용된다.
- [0215] <실시예>
- [0216] 이하, 실시예 및 비교예를 참고로 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 그의 요지를 벗어나지 않는 한 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 이하의 기재에서 "부" 및 "%"는 특별히 달리 특정되지 않는 한 질량 기준이다.
- [0217] 본 합성예에서 이용되는 측정 방법에 대해 설명한다.
- [0218] (1) 분자량 측정
- [0219] 중합체부, 및 아조 골격 단위를 갖는 화합물의 분자량은 크기 배제 크로마토그래피 (SEC)에 의해, 폴리스티렌 환산으로 산출된다. SEC에 의한 분자량의 측정은 이하에 기재된 바와 같이 수행되었다.
- [0220] 시료 농도가 1.0%가 되도록 시료를 하기 용리액에 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 24시간 정치하여 얻어진 용액을 공극 직경이 0.2 μm 인 내용매성 멤브레인 필터로 여과한 것을 시료 용액으로서 이용해서 하기 조건 하에서 측정하였다.
- [0221] 장치: 고속 GPC 장치 "HLC-8220GPC" [도소사 제조]
- [0222] 칼럼: LF-804의 2개의 유닛
- [0223] 용리액: THF
- [0224] 유속: 1.0ml/min
- [0225] 오븐 온도: 40℃
- [0226] 시료 주입량: 0.025ml
- [0227] 시료의 분자량 산출시, 표준 폴리스티렌 수지 [도소사 제조의 TSK 표준 폴리스티렌 F-850, F-450, F-288, F-

128, F-80, F-40, F-20, F-10, F-4, F-2, F-1, A-5000, A-2500, A-1000 및 A-500]로부터 작성된 교정 곡선을 사용하였다.

[0228] (2) 산가 측정

[0229] 중합체부, 및 아조 골격 구조를 갖는 화합물의 산가는 하기 방법에 의해 구해진다.

[0230] 기본 조작은 JIS K-0070에 기초한다.

[0231] 1) 시료 0.5 내지 2.0g을 정칭한다. 이때의 질량을 M(g)이라고 한다.

[0232] 2) 50ml의 비커에 시료를 넣고, 테트라히드로푸란/에탄올 (2/1)의 혼합액 25ml을 첨가하여 용해시킨다.

[0233] 3) 0.1mol/l의 KOH의 에탄올 용액을 이용하고, 전위차 적정 측정 장치를 이용해서 적정을 수행한다 [예를 들어, 히라누마 산교사 제조의 자동 적정 측정 장치 "COM-2500" 등을 이용할 수 있다].

[0234] 4) 이때의 KOH 용액의 사용량을 S(ml)라고 한다. 동시에 블랭크를 측정하고, 이때의 KOH의 사용량을 B(ml)라고 한다.

[0235] 5) 하기 식에 의해 산가를 산출한다. f는 KOH 용액의 역가를 나타낸다.

[0236]
$$\text{산가 [mg KOH/g]} = \frac{(S - B) \times f \times 5.61}{M}$$

[0237] (3) 조성 분석

[0238] 중합체부, 및 아조 골격 단위를 갖는 화합물의 구조 결정은 하기 장치를 이용하여 수행하였다.

[0239] ^1H NMR

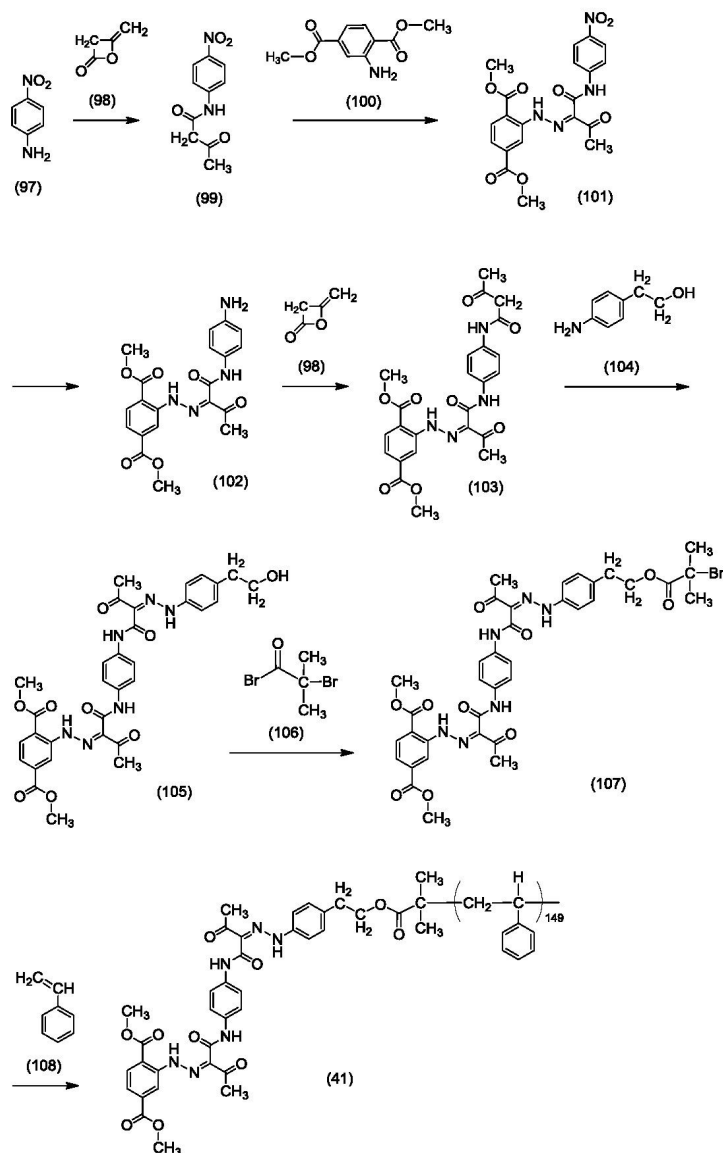
[0240] 제올사 제조의 ECA-400 (사용 용매: 중수소클로로포름)

[0241] [실시예 1]

[0242] 하기 방법으로 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 얻었다.

[0243] <화합물 (41)의 제조예>

[0244] 하기 구조로 표시되는 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (41)을 하기 반응식에 따라 제조하였다.



[0245]

[0246] 우선, 클로로포름 30부에 p-니트로글리세린 아닐린 (97) 3.11부를 첨가하고, 10℃ 이하로 냉각한 후, 디케텐 (98) 1.89부를 첨가하였다. 그 후, 생성된 혼합물을 65℃로 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 생성된 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 농축해서, 화합물 (99) 4.70부를 얻었다 (수율 94.0%).

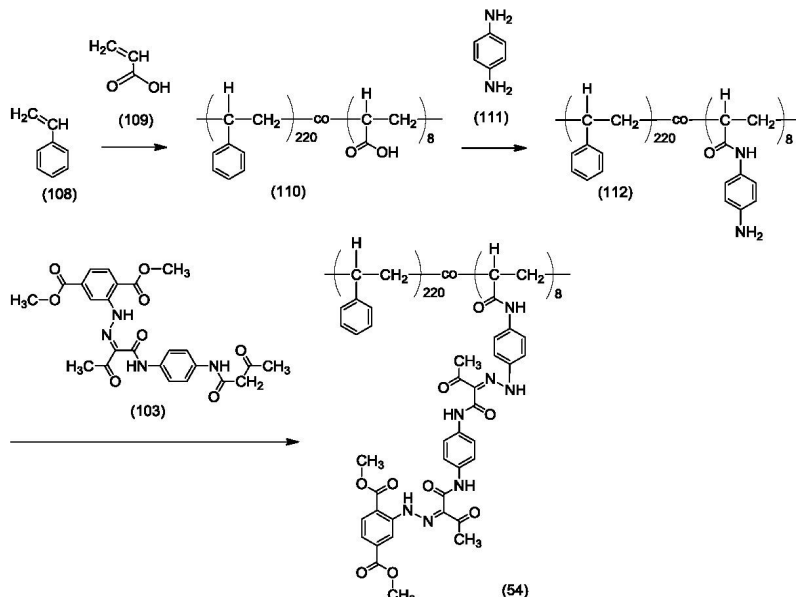
[0247] 다음으로, 2-아미노디메틸 테레프탈레이트 (100) 4.25부에, 메탄올 40.0부 및 진한 염산 5.29부를 첨가한 후, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각하였다. 이 용액에, 아질산나트륨 2.10부를 물 6.00부에 용해시킨 것을 첨가한 후, 동일한 온도에서 1시간 반응시켰다. 이어서, 술파산 0.990부를 첨가한 후, 20분간 더 교반하였다 (디아조늄염 용액). 메탄올 70.0부에, 화합물 (99) 4.51부를 첨가하고, 10℃ 이하로 냉각한 후, 디아조늄염 용액을 첨가하였다. 그 후, 아세트산나트륨 5.83부를 물 7.00부에 용해시킨 것을 첨가하고, 10℃ 이하에서 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물 300부를 첨가하여 혼합물을 30분간 교반한 후, 고체를 여과에 의해 분별하고, N,N-디메틸포름아미드로부터의 재결정법에 의해 정제함으로써, 화합물 (101) 8.71부를 얻었다 (수율 96.8%).

[0248] 다음으로, N,N-디메틸포름아미드 150부에 화합물 (101) 8.58부 및 팔라듐-활성탄 (팔라듐 5%) 0.40부를 첨가한 후, 혼합물을 수소 가스 분위기 (반응 압력 0.1 내지 0.4MPa) 하에 40℃에서 3시간 교반하였다. 반응 종료 후, 용액을 여과에 의해 분별한 후, 농축해서 화합물 (102) 6.99부를 얻었다 (수율 87.5%).

[0249] 다음으로, 클로로포름 30.0부에 화합물 (102) 6.50부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각한 후, 디케텐 (98) 0.95부를 첨가하였다. 그 후, 생성된 혼합물을 65℃에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 농축해서, 아조 화합물 중간체 (103) 7.01부를 얻었다 (수율 94.2%).

- [0250] 다음으로, 2-(4-아미노페닐)에탄올 (104) 1.78부에, 메탄올 15.0부 및 진한 염산 1.48부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각하였다. 이 용액에, 아질산나트륨 1.08부를 물 3.00부에 용해시킨 것을 첨가한 후, 동일한 온도에서 1시간 반응시켰다. 이어서, 술판산 0.380부를 첨가한 후, 20분간 더 교반하였다 (디아조늄염 용액). N,N-디메틸포름아미드 70.0부에, 탄산칼륨 7.18부를 물 7.00부에 용해시킨 것 및 화합물 (103) 6.50부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각하고, 디아조늄염 용액을 첨가한 후, 혼합물을 10℃ 이하에서 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물 300부를 첨가하여 30분 교반한 후, 고체를 여과에 의해 분별하고, N,N-디메틸포름아미드로부터의 재결정법에 의해 정제함으로써, 화합물 (105) 7.62부를 얻었다 (수율 91.0%).
- [0251] 다음으로, 클로로포름 20.0부에 화합물 (105) 2.00부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각한 후, 2-브로모이소부틸 브로마이드 (106) 0.855부를 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 65℃에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 농축해서, 중간체 (107) 2.26부를 얻었다 (수율 92.0%).
- [0252] 다음으로, N,N-디메틸포름아미드 10.0부에, 화합물 (107) 0.684부, 스티렌 (108) 27.3부, N,N,N',N',N"-펜타메틸디에틸렌 트리아민 0.305부 및 브롬화구리(I) 0.124부를 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 질소 분위기 하에 100℃에서 7.5시간 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 클로로포름으로 추출하고, 메탄올에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (41) 8.50부를 얻었다 (수율 85.0%).
- [0253] 얻어진 화합물이 상기 화학식으로 표시되는 구조를 갖는 것을, 상기한 각 장치를 이용하여 확인하였다. 이하에, 분석 결과를 나타낸다.
- [0254] [아조 골격 단위를 갖는 화합물 (41)의 분석 결과]
- [0255] [1] 분자량 측정 (GPC)의 결과:
- [0256] 중량 평균 분자량 (Mw)=15117
- [0257] 수 평균 분자량 (Mn)=12910
- [0258] [2] 산화 측정의 결과:
- [0259] 0mgKOH/g
- [0260] [3] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 실온)의 결과 (도 1 참조):
- δ [ppm] = 15.65 (s, 1H), 14.77 (s, 1H), 11.40 (s, 1H), 11.41 (s, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.74 (d, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.37-6.27 (m, 738H), 4.07 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 3.73 (br, 2H), 2.72-2.52 (m, 9H), 2.47-1.05 (m, 458H), 1.01-0.78 (m, 6H)
- [0261]
- [0262] <화합물 (54)의 제조예>

[0263] 아조 골격을 갖는 화합물 (54)를 하기 반응식에 따라 제조하였다.



[0264]

[0265] 우선, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 100부를 질소 치환 하에서 가열한 후, 액체 온도 120℃ 이상에서 환류 시켰다. 이어서, 스티렌 (108) 190부, 아크릴산 (109) 10.0부 및 tert-부틸퍼옥시벤조에이트 [유기 과산화물 중합 개시제, NOF사 (NOF CORPORATION) 제조, 상품명: 퍼부틸 Z] 1.00부의 혼합물을 3시간에 걸쳐 적가하였다. 적가 종료 후, 용액을 3시간 교반한 후, 액체 온도를 170℃까지 승온하면서 상압 증류하였다. 액체 온도가 170℃에 도달한 후, 혼합물을 1hPa로 감압 하에 1시간 증류해서 탈용제하여, 수지 고형물을 얻었다. 고형물을 테트라히드로푸란에 용해시킨 후, n-헥산에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (110) 185부를 얻었다 (수율 92.5%).

[0266] 다음으로, 클로로포름 15.0부에 화합물 (110) 3.00부 및 옥살릴 클로라이드 184부를 첨가한 후, 질소 가스 분위기 하에 실온에서 5시간 교반하였다. 이 용액에, 클로로포름 10.0부 및 N,N-디메틸포름아미드 5.00부에 p-페닐렌 디아민 (111) 0.644부를 용해시킨 것을 적가한 후, 혼합물을 질소 가스 분위기 하에 실온에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 생성된 혼합물을 클로로포름/물에 의해 분별하고, 농축하고, 메탄올에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (112) 2.98부를 얻었다 (수율 90.3%).

[0267] 다음으로, 화합물 (112) 1.00부에 테트라히드로푸란 10.0부 및 진한 염산 0.252부를 첨가하고, 혼합물을 0℃ 이하로 냉냉하였다. 이 용액에, 아질산나트륨 0.0900부를 물 0.270부에 용해시킨 것을 첨가한 후, 동일한 온도에서 1시간 반응시켰다. 이어서, 술폰산 0.063부를 첨가한 후, 혼합물을 20분간 더 교반하였다 (디아조늄염 용액). N,N-디메틸포름아미드 15.0부에, 탄산칼륨 0.446부를 물 1.50부에 용해시킨 것 및 화합물 (103) 0.354부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉냉하고, 디아조늄염 용액을 첨가한 후, 혼합물을 10℃ 이하에서 4시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물 300부를 첨가하여 혼합물을 30분간 교반하고, 고체를 여과에 의해 분별하고 클로로포름에 용해시킨 후, 메탄올에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (54) 0.970부를 얻었다 (수율 97.0%).

[0268] 다음으로, 얻어진 화합물이 상기 화학식으로 표시되는 구조를 갖는 것을 상기한 각 장치를 이용해 확인하였다. 이하에, 분석 결과를 나타낸다.

[0269] [아조 골격 단위를 갖는 화합물 (54)의 분석 결과]

[0270] [1] 분자량 측정 (GPC)의 결과:

[0271] 중량 평균 분자량 (Mw)=32442

[0272] 수 평균 분자량 (Mn)=18329

[0273] [2] 산가 측정의 결과:

[0274] 0mgKOH/g

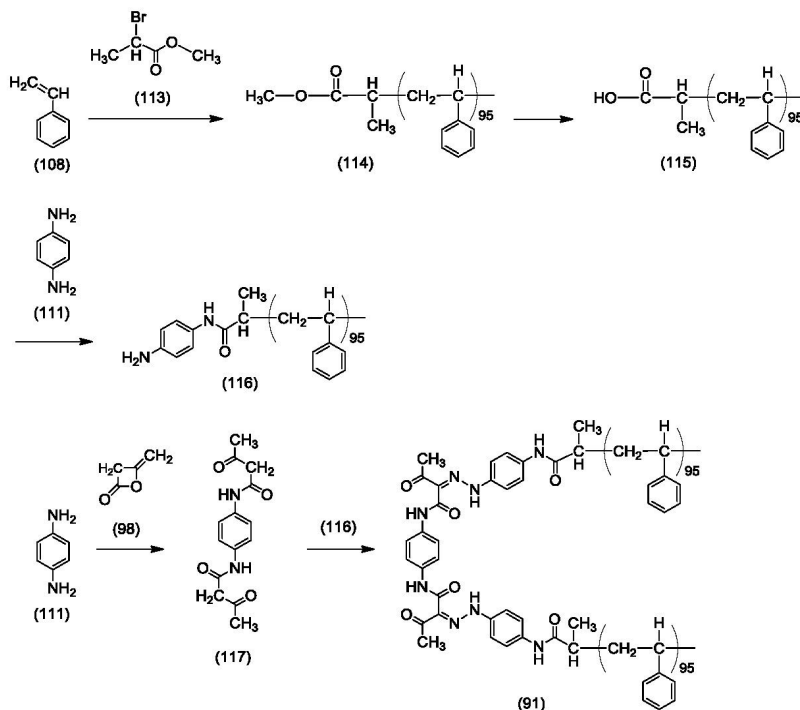
[0275] [3] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 실온)의 결과 (도 2 참조):

δ [ppm] = 15.57 (s, 1H), 14.70 (s, 1H), 11.44 (s, 1H), 11.33 (s, 1H), 8.54 (s, 1H), 8.07 (d, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.65 (d, 2H), 7.56 (d, 2H), 7.19-6.43 (m, 136H), 4.00 (s, 3H), 3.91 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 1.76-0.81 (m, 97H).

[0276]

[0277] <화합물 (91)의 제조예>

[0278] 하기 구조로 표시되는 아조 골격을 갖는 화합물 (91)을 하기 반응식에 따라 제조하였다.



[0279]

[0280] 우선, 메틸 2-브로모프로피오네이트 (113) 0.395부에, 스티렌 (108) 60.0부, N,N,N',N'',N''-펜타메틸 디에틸렌 트리아민 1.47부 및 브롬화구리(I) 0.943부를 첨가하고, 혼합물을 질소 가스 분위기 하에 100℃에서 5시간 교반 하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 클로로포름으로 추출한 후, 메탄올에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (114) 52.4부를 얻었다 (수율 81.9%).

[0281]

다음으로, 디옥산 150부에 화합물 (114) 1.00부를 첨가하고, 혼합물을 110℃에서 교반하고, 진한 염산 5.00부와 디옥산 30부의 혼합물을 첨가한 후, 혼합물을 질소 가스 분위기 하에 110℃에서 5시간 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 클로로포름으로 추출하고, 메탄올에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (115) 0.98부를 얻었다 (수율 98.0%).

[0282]

다음으로, 클로로포름 5.00부에, 화합물 (115) 1.00부 및 옥살릴 클로라이드 0.0160부를 첨가한 후, 혼합물을 질소 가스 분위기 하에 실온에서 5시간 교반하였다. 이 용액에, 클로로포름 10.0부 및 N,N-디메틸포름아미드 5.00부에 p-페닐렌디아민 (111) 0.0670부를 용해시킨 것을 적가한 후, 혼합물을 질소 가스 분위기 하에 60℃에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 클로로포름/물에 의해 분별하고, 농축한 후, 메탄올에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (116) 0.970부를 얻었다 (수율 97.0%).

[0283]

다음으로, 클로로포름 300부에, p-페닐렌 디아민 (111) 50.0부 및 아세트 35.0부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각하고, 디케텐 (98) 72.0부를 첨가하였다. 그 후, 혼합물을 65℃에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 혼합물을 클로로포름으로 추출하고 농축함으로써 화합물 (117) 121부를 얻었다 (수율 97.4%).

[0284]

다음으로, 화합물 (116) 4.00부에, THF 40.0부 및 진한 염산 0.127부를 첨가한 후, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각 하였다. 이 용액에, 아질산나트륨 0.005부를 물 1.70부에 용해시킨 것을 첨가한 후, 동일한 온도에서 1시간 반

응시켰다. 이어서, 술폰산 0.0320부를 첨가한 후, 혼합물을 20분간 더 교반하였다 (디아조늄염 용액). 메탄올 70.0부에, 아세트산칼륨 0.230부를 물 1.00부에 용해시킨 것, 및 화합물 (117) 0.0460부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각하고, 상기 디아조늄염 용액을 첨가한 후, 혼합물을 10℃ 이하에서 2시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 물 300부를 첨가하여 혼합물을 30분간 교반한 후, 고체를 여과에 의해 분별해서, 메탄올에서의 재침전에 의해 정제함으로써, 화합물 (91) 3.80부를 얻었다 (수율 95.0%).

[아조 골격 단위를 갖는 화합물 (91)의 분석 결과]

[1] 분자량 측정 (GPC)의 결과:

중량 평균 분자량 (M_w)=31686

수 평균 분자량 (M_n)=22633

[2] 산가 측정의 결과:

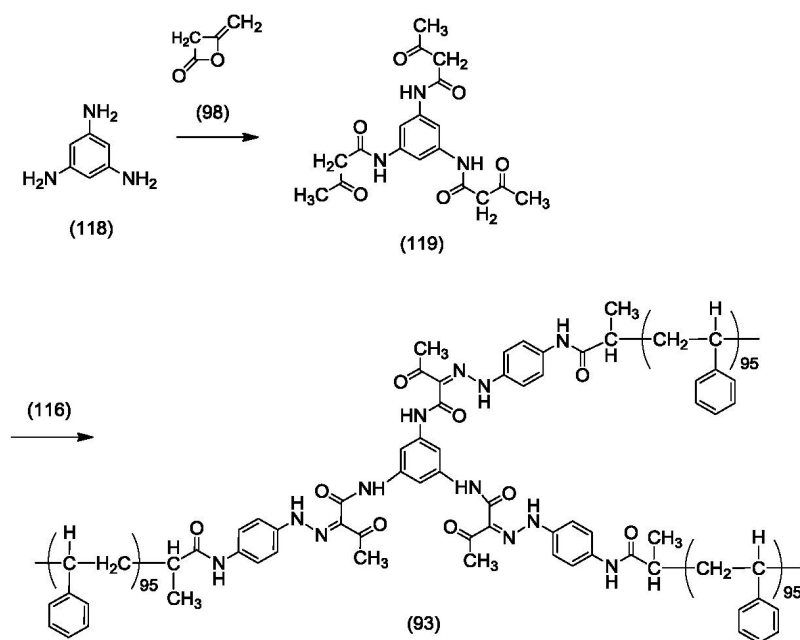
0mgKOH/g

[3] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 실온)의 결과 (도 3 참조):

δ [ppm] = 14.78 (s, 2H), 11.50 (s, 2H), 7.63 (d, 4H), 7.29-6.37 (m, 1192H), 2.56 (s, 6H), 2.18-0.99 (m, 839H).

<화합물 (93)의 제조예>

하기 구조로 표시되는 아조 골격을 갖는 화합물 (93)을 하기 반응식에 따라 제조하였다.



우선, 화합물 (91)의 제조예의 조작과 동일한 조작에 의해 화합물 (116)을 얻었다.

다음으로, N,N-디메틸포름아미드 10.0부에, 1,3,5-트리아미노벤젠 (119) 0.500부 및 트리에틸아민 0.345부를 첨가한 후, 혼합물을 실온에서 교반하였다. 다음으로, 디케텐 (98) 0.949부를 첨가한 후, 혼합물을 50℃에서 2시간 교반하였다. 반응 종료 후, 물 300부를 첨가하여 혼합물을 30분간 교반한 후, 고체를 여과에 의해 분별함으로써, 화합물 (119) 1.41부를 얻었다 (수율 92.8%).

다음으로, 화합물 (116) 4.00부에, DMF 20부, THF 20.0부 및 진한 염산 0.130부를 첨가한 후, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각하였다. 이 용액에, 아질산나트륨 0.0450부를 물 0.136부에 용해시킨 것을 첨가한 후, 혼합물을 동일한 온도에서 1시간 반응시켰다. 이어서, 술폰산 0.0320부를 첨가한 후, 혼합물을 20분간 더 교반하였다 (디아조늄염 용액). DMF 15.0부에, 아세트산칼륨 0.225부를 물 1.00부에 용해시킨 것, 및 화합물 (119) 0.0440부를 첨가하고, 혼합물을 10℃ 이하로 냉각하고, 디아조늄염 용액을 첨가한 후, 혼합물을 10℃ 이하에서 2시간 반

응시켰다. 반응 종료 후, 물 300부를 첨가하여 혼합물을 30분간 교반한 후, 고체를 여과에 의해 분별하고, N,N-디메틸포름아미드로부터의 재결정법에 의해 정제함으로써, 화합물 (93) 3.78부를 얻었다 (수율 94.5%).

[0299] [아조 골격 단위를 갖는 화합물 (93)의 분석 결과]

[0300] [1] 분자량 측정 (GPC)의 결과:

[0301] 중량 평균 분자량 (M_w)=48989

[0302] 수 평균 분자량 (M_n)=28481

[0303] [2] 산가 측정의 결과:

[0304] 0mgKOH/g

[0305] [3] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , 실온)의 결과 (도 4 참조):

[0306] δ [ppm] = 14.73 (s, 3H), 11.53 (s, 3H), 7.79 (s, 3H), 7.27-6.31 (m, 2175H), 2.52 (s, 9H), 2.12-0.81 (m, 1461H).

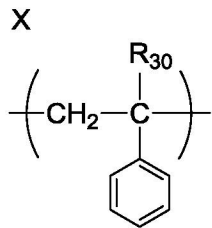
[0307] 아조 골격을 갖는 화합물 (41), (54), (91) 및 (93)의 합성예와 동일한 조작에 의해, 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26) 내지 (40), (42) 내지 (53), (55) 내지 (90), (92), 및 (94) 내지 (96)을 제조하였다.

[0308] 하기 표 1은 중합체부를 나타내고, 하기 표 2-1 내지 표 2-2는 아조 골격을 갖는 화합물을 나타낸다.

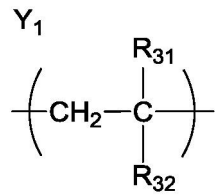
<표 1>

중합체부 번호	단량체의 연쇄 배열	X 수	Y ₁ 수	Y ₂ 수	Z 수	R ₃₀	R ₃₁	R ₃₂	R ₃₃	R ₃₄	R ₃₅
R-1	α-W-폴리X	95	0	0	0	H	-	-	-	-	-
R-2	α-W-폴리X	149	0	0	0	H	-	-	-	-	-
R-3	α-W-폴리Y ₁	0	101	0	0	-	H	COOC ₄ H ₉ (n)	-	-	-
R-4	α-W-폴리(X-co-Y ₁)	71	18	0	0	H	H	COOC ₄ H ₉ (n)	-	-	-
R-5	α-W-폴리(X-co-Y ₁)	18	88	0	0	H	H	COOC ₄ H ₉ (n)	-	-	-
R-6	α-W-폴리(X-co-Y ₁)	71	18	0	0	H	H	CONH ₂	-	-	-
R-7	α-W-폴리(X-co-Y ₁)	71	18	0	0	H	H	COOCH ₃	-	-	-
R-8	α-W-폴리(X-co-Y ₁)	71	18	0	0	H	H	COOBn	-	-	-
R-9	폴리(X-co-Y ₁ -co-Z)	141	30	0	11	H	H	COOC ₄ H ₉ (n)	-	-	H
R-10	폴리(X-co-Y ₁ -co-Z)	15	11	0	7	CH ₃	CH ₃	COOC ₄ H ₉ (n)	-	-	H
R-11	폴리(X-co-Y ₁ -co-Z)	220	4	0	4	H	H	COOCH ₃	-	-	H
R-12	폴리(X-co-Y ₁ -co-Z)	57	5	0	3	H	H	COOCH ₂ CH(C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	-	-	H
R-13	폴리(X-co-Y ₁ -co-Z)	49	4	0	2	H	H	COOC ₁₈ H ₃₇ (n)	-	-	H
R-14	폴리(X-co-Y ₁ -co-Z)	58	3	0	3	H	H	COOC ₂₂ H ₄₅ (n)	-	-	H
R-15	폴리(X-co-Y ₁ -co-Y ₂ -co-Z)	75	13	3	3	H	H	COOCH ₃	H	COOC ₂₂ H ₄₅ (n)	H
R-16	폴리(X-co-Y ₁ -co-Y ₂ -co-Z)	59	28	4	3	H	H	COOC ₄ H ₉ (n)	-	COOC ₂₂ H ₄₅ (n)	H
R-17	폴리(X-co-Z)	220	0	0	8	H	-	-	-	-	H
R-18	폴리(X-co-Z)	1174	0	0	384	H	-	-	-	-	H
R-19	폴리(Y ₁ -co-Z)	0	90	0	10	-	H	COOC ₄ H ₉ (n)	-	-	H
R-20	폴리X-b-폴리Z	84	0	0	5	H	-	-	-	-	H
R-21	폴리(X-co-Y ₁ -b-폴리Z	74	14	0	2	H	H	COOC ₄ H ₉ (n)	-	-	H

표 1에서, 접두어 α는 구조의 좌측에 부착된 말단기를 나타낸다. W는 COOH기를 나타내고, X, Y 및 Z는 하기 구조를 나타낸다. "Bn"은 비치환의 벤질기를 나타내고, (n)은 알킬기가 직쇄상인 것을 나타낸다.

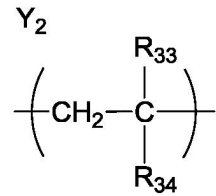


[0313] 화학식 (X)에서, R₃₀은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.



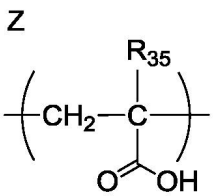
[0314]

[0315] 화학식 (Y₁)에서, R₃₁은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, R₃₂는 카르복실산에스테르기 또는 카복실산 아미드기를 나타낸다.



[0316]

[0317] 화학식 (Y₂)에서, R₃₃은 수소 원자 또는 알킬기를 나타내고, R₃₄는 카르복실산 에스테르기 또는 카르복실산 아미드기를 나타낸다.



[0318]

[0319] 화학식 (Z)에서, R₃₅은 수소 원자 또는 알킬기를 나타낸다.

<표 2-1>

화합물	중합체 부	중합체부와외 결합 위치	m	n	아조 골격 단위의 도입수	아세토아세트아미드기의 치환 위치	R ₁	R ₀	R ₁₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀
26	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₁	H	H
27	R-3	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₁	H	H
28	R-4	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₁	H	H
29	R-5	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₁	H	H
30	R-6	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₁	H	H
31	R-7	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₁	H	H
32	R-8	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₁	H	H
33	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₂	H	H
34	R-4	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₂	H	H
35	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₃	H	H
36	R-4	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₃	H	H
37	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₄	H	H
38	R-4	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₄	H	H
39	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₅	H	H
40	R-4	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₅	H	H
41	R-2	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₆	H	H
42	R-4	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₆	H	H
43	R-9	Z	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
44	R-9	Z	4	1	11	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
45	R-10	Z	4	1	2	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
46	R-10	Z	4	1	7	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
47	R-11	Z	4	1	4	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
48	R-12	Z	4	1	3	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
49	R-13	Z	4	1	2	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
50	R-14	Z	4	1	3	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
51	R-15	Z	4	1	3	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
52	R-16	Z	4	1	3	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
53	R-17	Z	4	1	6	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
54	R-17	Z	4	1	8	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
55	R-18	Z	4	1	197	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
56	R-19	Z	4	1	8	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
57	R-20	Z	4	1	5	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
58	R-21	Z	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₇	H	H
59	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₉	H	H
60	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	C ₆ H ₅ (n)	Ph	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₉	H	H
61	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	L ₉	H	H

[0320]

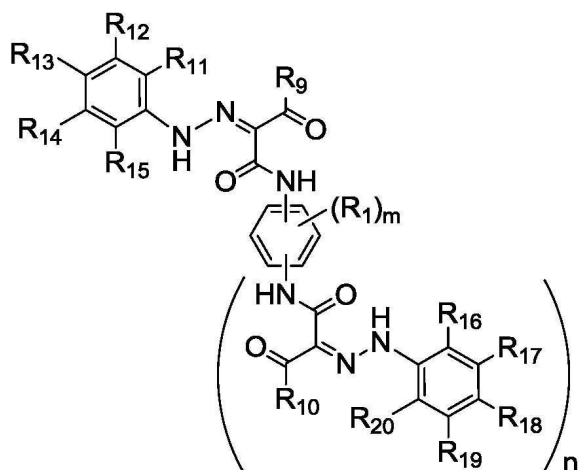
[0321]

<표 2-2>

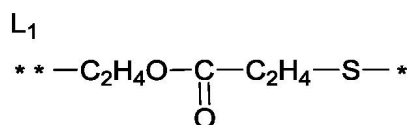
이조 골격 단위를 갖는 화합물																		
화합물	중합체 부	중합체부와 연결 위치	m	n	이조 골격 단위의 도입수	이소토피아미드기의 위치	R ₁	R ₂	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉
62	R-1	W	4	1	1	1,4-	2-OCH ₃ 3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
63	R-1	W	4	1	1	1,4-	2-OCH ₃ 3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
64	R-1	W	4	1	1	1,4-	2-OCH ₃ 3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
65	R-1	W	4	1	1	1,4-	2-CN 3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
66	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	Cl	H	H	H	L ₃	H	H
67	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	CF ₃	H	H	H	H	L ₃	H	H
68	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	OCH ₂ CH ₃	H	H	H	H	L ₃	H	H
69	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	CN	H	H	H	H	L ₃	H	H
70	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOH	H	H	COOH	H	H	L ₃	H	H
71	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
72	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOP(1)	H	H	COOP(1)	H	H	L ₃	H	H
73	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOP(1)	H	H	COOP(1)	H	H	L ₃	H	H
74	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H	H	CONH ₂	H	H	L ₃	H	H
75	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CONHC(=O)H ₅	H	H	CONHC(=O)H ₅	H	H	L ₃	H	H
76	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CONHC(=O)H ₅	H	H	CONHC(=O)H ₅	H	H	L ₃	H	H
77	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CONHC(=O)H ₅	H	H	CONHC(=O)H ₅	H	H	L ₃	H	H
78	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CONHC(=O)H ₅	H	H	CONHC(=O)H ₅	H	H	L ₃	H	H
79	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CONHC(=O)H ₅	H	H	CONHC(=O)H ₅	H	H	L ₃	H	H
80	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	CONHC(=O)H ₅	H	H	CONHC(=O)H ₅	H	H	L ₃	H	H
81	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	CONC(=O)H ₅	H	H	L ₃	H	H
82	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	H	L ₃	H	H
83	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	H	L ₃	H	H
84	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	COOCH ₃	H	H	H	H	L ₃	H	H
85	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	CONH ₂	H	H	H	H	L ₃	H	H
86	R-1	W	4	1	1	1,3-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	CONH ₂	H	H	H	H	L ₃	H	H
87	R-1	W	4	1	1	1,2-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
88	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
89	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
90	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
91	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	COOCH ₃	H	H	COOCH ₃	H	H	L ₃	H	H
92	R-1	W	4	1	1	1,4-	2,3,5,6-H	CH ₃	CH ₃	H	H	L ₃	H	H	H	L ₃	H	H
93	R-1	W	3	2	1	1,3,5-	2,4,6-H	CH ₃	CH ₃	H	H	L ₃	H	H	H	L ₃	H	H
94	R-1	W	3	2	1	1,2,3-	2,4,6-H	CH ₃	CH ₃	H	H	L ₃	H	H	H	L ₃	H	H
95	R-1	W	3	2	1	1,2,5-	2,4,6-H	CH ₃	CH ₃	H	H	L ₃	H	H	H	L ₃	H	H
96	R-1	W	3	2	1	1,3,5-	2,6-H	CH ₃	CH ₃	H	L ₅	H	L ₆	H	H	L ₃	H	H

표 2-1 내지 2-2에서, m, n, R₁, 및 R₉ 내지 R₂₀은 각각 하기 화학식 (3)의 m, n, R₁, 및 R₉ 내지 R₂₀을 나타낸다. "Pr"은 비치환 프로필기를 나타내고, "Ph"는 비치환 페닐기를 나타내고, (n) 및 (i)는 각각 알킬기가 직쇄상 또는 분지상인 것을 나타낸다. "중합체부의 연결부"가 "W"인 화합물은, 표 1에 나타난 중합체부 중 "W"로 나타난 COOH기에 결합해서 연결기 L을 형성한다. "중합체부의 연결부"가 "Z"인 화합물은, 표 1에 나타난 중합체부 중 단량체 "Z"에서 COOH기에 결합해서 연결기 L을 형성한다. 표 2-1 내지 표 2-2에서 L₁ 내지 L₈은 중합체 수지와 연결기 L를 나타내고, 하기 구조를 나타낸다.

[0325] <화학식 (3)>

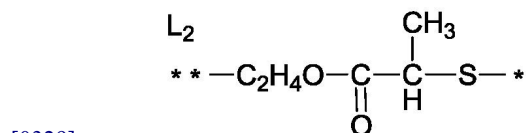


[0326]



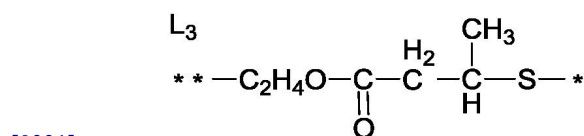
[0327]

[0328] 화학식 (L₁) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.



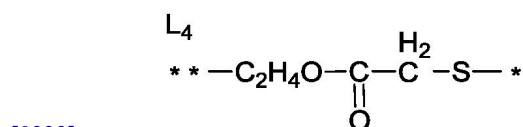
[0329]

[0330] 화학식 (L₂) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.



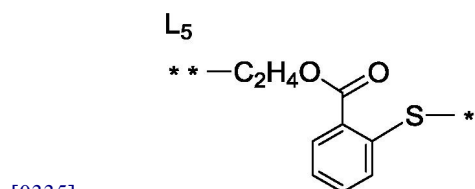
[0331]

[0332] 화학식 (L₃) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.



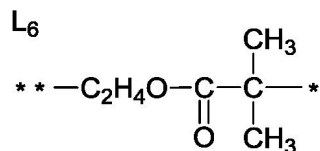
[0333]

[0334] 화학식 (L₄) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.



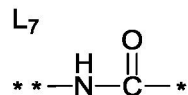
[0335]

[0336] 화학식 (L₅) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.



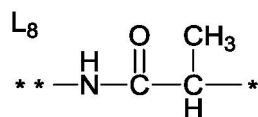
[0337]

[0338] 화학식 (L₆) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.



[0339]

[0340] 화학식 (L₇) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.



[0341]

[0342] 화학식 (L₈) 중 "*"는 표 1에 도시된 중합체부와의 연결부를 나타낸다. "***"는 상기 화학식 (1)로 표시되는 아조 골격 구조 중에서의 연결부를 나타낸다.

[0343] [실시예 2]

[0344] 우선, 현탁 중합법에 의한 토너 제조 공정에 있어서, 카본 블랙과 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 함유하는 카본 블랙 분산액을 하기 방법으로 제조하였다.

[0345] <카본 블랙 분산액의 제조예 1>

[0346] 착색제로서 카본 블랙 (a) (비표면적=65m²/g, 평균 입경=30nm, pH=9.0) 30.0부, 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26) 3.0부, 비수용성 용매로서 스티렌 180부 및 글래스 비즈 (φ 1mm) 130부를 혼합한 후, 아트라이터 [니폰 코크 앤 엔지니어링사 (NIPPON COKE & ENGINEERING. CO., LTD.) 제조]에 의해 3시간 분산시킨 후, 메쉬로 여과하여 카본 블랙 분산액 (DIS1)을 얻었다.

[0347] <카본 블랙 분산액의 제조예 2>

[0348] 상기한 카본 블랙 분산액의 제조예 1에 있어서, 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (27) 내지 (96)으로 변경한 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 각각 카본 블랙 분산액 (DIS2) 내지 (DIS71)을 얻었다.

[0349] <카본 블랙 분산액의 제조예 3>

[0350] 상기한 카본 블랙 분산액의 제조예 1에 있어서, 카본 블랙 (a) (비표면적=65m²/g, 평균 입경=30nm, pH=9.0)를 카본 블랙 (b) (비표면적=77m²/g, 평균 입경=28nm, pH=7.5) 및 카본 블랙 (c) (비표면적=370m²/g, 평균 입경=13nm, pH=3.0)으로 변경한 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 각각 카본 블랙 분산액 (DIS72) 및 (DIS73)을 얻었다.

[0351] [비교예 1]

[0352] 평가의 기준값이 되는 카본 블랙 분산액 및 비교용 카본 블랙 분산액을 하기 방법으로 제조하였다.

[0353] <기준용 카본 블랙 분산액의 제조예 1>

[0354] 상기한 실시예 2의 카본 블랙 분산액의 제조예 1에 있어서, 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을 첨가하지 않

는 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 기준용 카본 블랙 분산액 (DIS74)를 얻었다.

[0355] <기준용 카본 블랙 분산액의 제조예 2>

[0356] 상기한 실시예 2의 카본 블랙 분산액의 제조예 3에 있어서, 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을 첨가하지 않는 것 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 기준용 카본 블랙 분산액 (DIS75) 및 (DIS76)을 얻었다.

[0357] <비교용 카본 블랙 분산액의 제조예 1>

[0358] 상기한 실시예 2의 카본 블랙 분산액의 제조예 1에 있어서, 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을, 일본 특허 제3285623호에 기재된 스티렌 단독중합체 ($M_w=10,976$) (비교 화합물 1), 스티렌/부틸아크릴레이트 [공중합비 (질량비)=80/20] 랜덤 중합체 ($M_w=10,804$) (비교 화합물 2), 및 스티렌/부틸아크릴레이트 [공중합비 (질량비)=95/5] 블록 공중합체 ($M_w=9,718$) (비교 화합물 3)으로 변경한 이외에는 동일한 조작을 수행하여, 각각 비교용 카본 블랙 분산액 (DIS77) 내지 (DIS79)를 얻었다.

[0359] [실시예 3]

[0360] 카본 블랙 분산액을 하기의 방법으로 평가하였다.

[0361] <카본 블랙 분산액 중의 분산성 평가>

[0362] 본 발명의 아조 안료 골격 단위를 갖는 화합물의 카본 블랙 분산성을 카본 블랙 분산액의 도포막의 광택 시험을 수행함으로써 평가하였다. 보다 구체적으로, 카본 블랙 분산액을 시린지를 사용하여 떠내고, 슈퍼 아트지 [SA 카네후지 (Kanefuji) 180kg, 80×160, 오지 पेपर사 (Oji Paper Co., Ltd.) 제조] 상부에 직선 형상으로 놓고, 와이어 바 (#10)를 이용해서 균일하게 아트지 위에 도포하고, 건조 후 광택 (반사각: 75°)을 광택계 글로스 미터 (Gloss Meter) VG2000 [니폰 덴쇼쿠 인더스트리즈사 (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.) 제조]에 의해 측정하고, 하기 기준에 따라 평가하였다. 카본 블랙이 보다 미세하게 분산하는 경우, 도포막의 평활성이 향상되어 광택이 향상된다.

[0363] A: 광택값이 80% 이상

[0364] B: 광택값이 50% 이상, 80% 미만

[0365] C: 광택값이 20% 이상, 50% 미만

[0366] D: 광택값이 20% 미만

[0367] 광택값이 20% 이상인 경우, 양호한 카본 블랙 분산성이라고 판단하였다.

[0368] 카본 블랙 분산액의 평가 결과를 표 3에 나타낸다.

[0369] <표 3>

카본 블랙 분산액의 평가 결과

카본 블랙 분산액	화합물	카본 블랙	광택 (광택값)	카본 블랙 분산액	화합물	카본 블랙	광택 (광택값)
DIS1	26	(a)	A(110)	DIS42	67	(a)	A(88)
DIS2	27	(a)	A(108)	DIS43	68	(a)	A(92)
DIS3	28	(a)	A(102)	DIS44	69	(a)	A(85)
DIS4	29	(a)	A(99)	DIS45	70	(a)	A(109)
DIS5	30	(a)	A(107)	DIS46	71	(a)	A(98)
DIS6	31	(a)	A(110)	DIS47	72	(a)	A(95)
DIS7	32	(a)	A(115)	DIS48	73	(a)	A(96)
DIS8	33	(a)	A(100)	DIS49	74	(a)	A(102)
DIS9	34	(a)	A(102)	DIS50	75	(a)	A(114)
DIS10	35	(a)	A(109)	DIS51	76	(a)	A(113)
DIS11	36	(a)	A(110)	DIS52	77	(a)	A(109)
DIS12	37	(a)	A(101)	DIS53	78	(a)	A(110)
DIS13	38	(a)	A(103)	DIS54	79	(a)	A(115)
DIS14	39	(a)	A(115)	DIS55	80	(a)	A(92)
DIS15	40	(a)	A(102)	DIS56	81	(a)	A(98)
DIS16	41	(a)	A(114)	DIS57	82	(a)	A(90)
DIS17	42	(a)	A(103)	DIS58	83	(a)	A(100)
DIS18	43	(a)	A(109)	DIS59	84	(a)	A(103)
DIS19	44	(a)	A(100)	DIS60	85	(a)	A(110)
DIS20	45	(a)	A(109)	DIS61	86	(a)	A(105)
DIS21	46	(a)	A(112)	DIS62	87	(a)	A(109)
DIS22	47	(a)	A(105)	DIS63	88	(a)	A(114)
DIS23	48	(a)	A(108)	DIS64	89	(a)	A(101)
DIS24	49	(a)	A(101)	DIS65	90	(a)	A(107)
DIS25	50	(a)	A(110)	DIS66	91	(a)	A(112)
DIS26	51	(a)	A(104)	DIS67	92	(a)	A(109)
DIS27	52	(a)	A(115)	DIS68	93	(a)	A(115)
DIS28	53	(a)	A(110)	DIS69	94	(a)	A(118)
DIS29	54	(a)	A(109)	DIS70	95	(a)	A(112)
DIS30	55	(a)	A(101)	DIS71	96	(a)	A(106)
DIS31	56	(a)	A(115)	DIS72	26	(b)	B(64)
DIS32	57	(a)	A(114)	DIS73	26	(c)	A(100)
DIS33	58	(a)	A(103)	DIS74	없음	(a)	D(5)
DIS34	59	(a)	A(114)	DIS75	없음	(b)	C(42)
DIS35	60	(a)	A(86)	DIS76	없음	(c)	D(2)
DIS36	61	(a)	A(96)	DIS77	비교 화합물 1	(a)	D(17)
DIS37	62	(a)	A(110)				
DIS38	63	(a)	A(122)	DIS78	비교 화합물 2	(a)	C(23)
DIS39	64	(a)	A(103)				
DIS40	65	(a)	A(98)	DIS79	비교 화합물 3	(a)	D(15)
DIS41	66	(a)	A(85)				

[0370]

[0371] [실시예 4]

[0372] 다음으로, 하기 방법으로 현탁 중합법에 의해 본 발명의 토너를 제조하였다.

[0373] <토너의 제조예 1>

[0374] 고속 교반 장치 T.K. 호모믹서 [프라이믹스사 (PRIMIX Corporation) 제조]를 구비한 2L 4구 플라스크에 이온 교환수 710부와 0.1mol/l- Na_3PO_4 수용액 450부를 첨가하고, 회전수를 12000rpm으로 조정 한 후, 플라스크를 60℃로 가온하였다. 여기에 1.0mol/l- CaCl_2 수용액 68부를 서서히 첨가함으로써, 미소한 난수용성 분산 안정화제 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 함유하는 수계 매체를 제조하였다. 다음으로, 하기 조성물을 60℃로 가온한 후, 고속 교반 장치 T.K. 호모믹서 [프라이믹스사 제조]를 이용해서 5000rpm에서 균일하게 용해 및 분산시켰다.

[0375] · 상기 카본 블랙 분산액 (DIS1) 132부

[0376] · 스티렌 단량체 46부

[0377] · n-부틸 아크릴레이트 단량체 34부

[0378] · 극성 수지 [포화 폴리에스테르 수지 (테레프탈산-프로필렌 옥시드 개질 비스페놀 A, 산가 15, 피크 분자량 6000)] 10부

[0379] · 에스테르 왁스 (DSC 측정에서의 최대 흡열 피크=70℃, Mn=704)

[0380] 25부

- [0381] · 살리실산 알루미늄 화합물 (오리엔트 케미칼 인더스트리즈사 (Orient Chemical Industries Co., Ltd.) 제조, 상품명: 본트론 (BONTRON) E-108) 2부
- [0382] · 디비닐벤젠 단량체 0.1부
- [0383] 여기에 중합 개시제인 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 10부를 첨가하고, 혼합물을 상기 수계 매체 중에 투입한 후, 회전수 12000rpm을 유지하면서 15분간 조립을 수행하였다. 그 후 고속 교반기로부터 프로펠라 교반 날개로 교반기를 바꾸고, 액체 온도 60℃에서 중합을 5시간 지속하고, 액체 온도를 80℃로 승온시킨 후, 8시간 중합을 지속하였다. 중합 반응 종료 후, 80℃에서 감압 하에 잔류 단량체를 증류제거한 후, 30℃로 냉각시킴으로써, 중합체 미립자 분산액을 얻었다.
- [0384] 얻어진 중합체 미립자 분산액을 세정 용기에 옮기고, 교반 하에 묽은 염산을 첨가하고, 혼합물을 pH 1.5로 2시간 교반하고, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 함유하는 인산과 칼슘의 화합물을 용해시킨 후, 용액을 여과 유닛으로 고액 분리함으로써, 중합체 미립자를 얻었다. 중합체 미립자를 물에 투입하고 교반하여, 다시 분산액을 형성한 후, 분산액을 여과 유닛으로 고액 분리하였다. 중합체 미립자의 수 중 재분산과 고액 분리를 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 함유하는 인산과 칼슘의 화합물이 충분히 제거될 때까지 반복하였다. 그 후, 최종적으로 고액 분리한 중합체 미립자를 건조기로 충분히 건조함으로써, 토너 입자를 얻었다.
- [0385] 얻어진 토너 입자 100부에 대하여, 헥사메틸디실라잔으로 표면처리된 소수성 실리카 미분체 1.0부 (일차 입자의 수평균 직경 7nm), 루틸형 이산화티탄 미분체 0.15부 (일차 입자의 수평균 직경 45nm), 루틸형 이산화티탄 미분체 0.5부 (일차 입자의 수평균 직경 200nm)를 헨셀 믹서 [니폰 코크 앤 인더스트리즈사 제조]로 5분간 건식 혼합함으로써, 토너 (TNR1)을 얻었다.
- [0386] <토너의 제조예 2>
- [0387] 상기한 토너의 제조예 1에 있어서 카본 블랙 분산액 (DIS1)을 카본 블랙 분산액 (DIS2) 내지 (DIS71)로 각각 변경하는 것 이외에는, 토너의 제조예 1에서와 동일한 방식으로 본 발명의 토너 (TNR2) 내지 (TNR71)을 얻었다.
- [0388] <토너의 제조예 3>
- [0389] 상기한 토너의 제조예 1에 있어서 카본 블랙 분산액 (DIS1)을 카본 블랙 분산액 (DIS72) 및 (DIS73)으로 각각 변경하는 것 이외에는, 토너의 제조예 1에서와 동일한 방식으로 본 발명의 토너 (TNR72) 및 (TNR73)을 얻었다.
- [0390] [비교예 2]
- [0391] 상기 실시예 4에서 제조한 본 발명의 토너에 대하여, 평가의 기준값이 되는 토너 및 비교용 토너를 하기 방법에 의해 제조하였다.
- [0392] <기준용 토너의 제조예 1>
- [0393] 상기한 토너의 제조예 1에 있어서 카본 블랙 분산액 (DIS1)을 카본 블랙 분산액 (DIS74)로 변경하는 것 이외에는, 토너의 제조예 1에서와 동일한 방식으로 기준용 토너 (TNR74)를 얻었다.
- [0394] <기준용 토너의 제조예 2>
- [0395] 상기한 토너의 제조예 1에 있어서 카본 블랙 분산액 (DIS1)을 카본 블랙 분산액 (DIS75) 및 (DIS76)으로 각각 변경하는 것 이외에는, 토너의 제조예 1에서와 동일한 방식으로 기준용 토너 (TNR75) 및 (TNR76)을 얻었다.
- [0396] <비교용 토너의 제조예 1>
- [0397] 상기한 토너의 제조예 1에 있어서 카본 블랙 분산액 (DIS1)을 카본 블랙 분산액 (DIS77) 내지 (DIS79)로 각각 변경하는 것 이외에는, 토너의 제조예 1에서와 동일한 방식으로 비교용 토너 (TNR77) 내지 (TNR79)를 얻었다.
- [0398] [실시예 5]
- [0399] 다음으로, 하기 방법으로 현탁 조립법에 의해 본 발명의 토너를 제조하였다.
- [0400] <토너의 제조예 4>
- [0401] 에틸 아세테이트 180부, 카본 블랙 (a) 30부, 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26) 3.0부, 글래스 비즈 (직경 1mm) 130부를 혼합하고, 이어서 혼합물을 아트라이터 [니폰 코크 앤 인더스트리즈사 제조]에 의해 3시간 분산시

킨 후, 메쉬로 여과하여 카본 블랙 분산액을 제조하였다.

- [0402] 하기 조성을 볼 밀로 24시간 동안 분산시킴으로써 토너 조성물 혼합액 200부를 얻었다.
- [0403] · 상기 카본 블랙 분산액 96.0부
- [0404] · 극성 수지 [포화 폴리에스테르 수지 (프로필렌 옥사이드 개질 비스페놀 A와 프탈산의 중축합물, $T_g=75.9^{\circ}\text{C}$, $M_w=11000$, $M_n=4200$, 산가 11)] 85.0부
- [0405] · 탄화수소 왁스 (피서 트롭쉬 왁스, DSC 측정에 있어서의 최대 흡열 피크= 80°C , $M_w=750$) 9.0부
- [0406] · 살리실산 알루미늄 화합물 [본트론 E-108, 오리엔트 케미칼 인더스트리즈사 제조] 2부
- [0407] · 에틸 아세테이트 (용매) 10.0부
- [0408] 하기 조성을 볼 밀로 24시간 분산시킴으로써 카르복시메틸 셀룰로오스를 용해시켜 수계 매체를 얻었다.
- [0409] · 탄산 칼슘 (아크릴산 공중합체로 피복됨) 20.0부
- [0410] · 카르복시메틸 셀룰로오스 [셀로젠 (CELLOGEN) BS-H, 다이이치 고교 세이야쿠사 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 제조] 0.5부
- [0411] · 이온 교환수 99.5부
- [0412] 상기 수계 매체 1200부를 고속 교반 장치 T.K. 호모믹서 [프라이믹스사 제조]에 넣고, 회전 날개를 주속 20m/sec 으로 교반하면서, 상기 토너 조성물 혼합액 1000부를 투입한 후, 25°C 로 일정하게 유지하면서 혼합물을 1분간 교반하여 현탁액을 얻었다.
- [0413] 상기 현탁액 2200부를 풀 존 블레이드 [코벨코 에코-솔루션즈사 (KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co., Ltd.) 제조]에 의해 주속 45m/min 으로 교반하면서 액체 온도를 40°C 로 일정하게 유지하고, 블로워를 이용해서 상기 현탁액 표면 위의 기체상을 강제 흡기하여, 용매 제거를 개시하였다. 이때, 용매 제거 개시로부터 15분 후에 이온성 물질로서 1%로 희석시킨 암모니아수 75부를 첨가하였다. 이어서 용매 제거 개시로부터 1시간 후에 암모니아수 25부를 첨가하였다. 이어서 용매 제거 개시로부터 2시간 후에 암모니아수 25부를 첨가하였다. 마지막으로, 용매 제거 개시로부터 3시간 후에 암모니아수 25부를 첨가하여 총 첨가량을 150부로 하였다. 액체 온도를 40°C 로 유지한 상태로 용매 제거 개시로부터 17시간 동안 액체를 유지하여 현탁 입자로부터 용매 (에틸 아세테이트)를 제거한 토너 분산액을 얻었다.
- [0414] 용매 제거 공정에서 얻어진 토너 분산액 300부에 10mol/L 염산 80부를 첨가하고, 0.1mol/L 수산화나트륨 수용액으로 중화 처리를 실시한 후, 흡인 여과에 의한 이온 교환수 세정을 4회 반복하여 토너 케이크를 얻었다. 얻어진 토너 케이크를 진공 건조기로 건조시킨 후, 개구 $45\mu\text{m}$ 의 체로 체질하여 토너 입자를 얻었다. 이후의 조작은 상기한 토너의 제조에 1과 동일한 방식으로 수행하여 토너 (TNR80)을 얻었다.
- [0415] <토너의 제조예 5>
- [0416] 상기한 토너의 제조에 4에서의 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을 (27) 내지 (96)로 각각 변경한 것 외에는 동일한 조작을 수행하여 본 발명의 토너 (TNR81) 및 (TNR150)을 얻었다.
- [0417] <토너의 제조예 6>
- [0418] 카본 블랙 (a)를 카본 블랙 (b) 및 카본 블랙 (c)로 각각 변경한 것 외에는 상기한 토너의 제조에 5와 동일한 방식으로 본 발명의 토너 (TNR151) 및 (TNR152)를 얻었다.
- [0419] [비교예 3]
- [0420] 실시예 5에서 제조한 본 발명의 토너에 대하여, 평가의 기준값이 되는 토너, 및 비교용 토너를 하기 방법에 의해 제조하였다.
- [0421] <기준용 토너의 제조예 3>
- [0422] 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을 첨가하지 않은 것 이외에는 상기한 토너의 제조에 4와 동일한 방식으로 기준용 토너 (TNR153)을 얻었다.

- [0423] <기준용 토너의 제조예 4>
- [0424] 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을 첨가하지 않은 것 이외에는 상기한 토너의 제조예 6과 동일한 방식으로 기준용 토너 (TNR154) 및 (TNR155)를 얻었다.
- [0425] <비교용 토너의 제조예 2>
- [0426] 상기 아조 골격 단위를 갖는 화합물 (26)을, 일본 특허 제3285623호에 기재된 스티렌 단독중합체 ($M_w=10,976$) (비교 화합물 1), 스티렌/부틸아크릴레이트 [공중합비 (질량비)=80/20] 랜덤 공중합체 ($M_w=10,804$) (비교 화합물 2), 및 스티렌/부틸아크릴레이트 [공중합비 (질량비)=95/5] 블록 공중합체 ($M_w=9,718$) (비교 화합물 3)로 변경한 것 외에는 상기 토너의 제조예 4와 동일한 방식으로 비교용 토너 (TNR156) 내지 (TNR158)을 얻었다.
- [0427] [실시예 6]
- [0428] 본 발명에서 얻은 토너를 하기의 방법으로 평가하였다.
- [0429] 토너 (TNR1) 내지 (TNR76), 및 (TNR80) 내지 (TNR155)를 사용하여 화상 시료를 출력한 후, 후술하는 화상 특성에 대해 비교 평가하였다. 또한, 화상 특성의 비교시 화상 형성 장치 (이하 LBP로 약칭한다)로서 LBP-5300 (캐논 가부시키가이샤 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 제조)의 개조기를 이용한 통지 내구성 시험을 수행하였다. 개조 부품으로서는 프로세스 카트리지 (이하 CRG라고 칭한다) 내의 현상 블레이드를 두께 $8[\mu m]$ 의 SUS 블레이드로 교환하였다. 또한 토너 담지체인 현상 롤러에 인가하는 현상 바이어스에 대하여 $-200[V]$ 의 블레이드 바이어스를 인가하게 하였다.
- [0430] <토너의 중량 평균 입경 D4 및 개수 평균 입경 D1의 측정>
- [0431] 코울터 멀티사이저 [베크만 코울터 (Beckman Coulter) 제조]를 이용하여 개수 분포 및 체적 분포를 출력하는 인터페이스 [니카키 바이오스사 (nikkaki bios Co., Ltd.) 제조] 및 퍼스널 컴퓨터를 접속하였다. 전해액로서는, 염화나트륨을 이용한 1% NaCl 수용액을 이용하였다. 예를 들어 이소톤 (ISOTON) R-II [베크만 코울터 제조]를 이용할 수 있다. 구체적인 측정 수준은 코울터사 발행의 코울터 멀티사이저의 카탈로그 (2002년 2월 판) 및 측정 장치의 조작 매뉴얼에 기재되어 있고, 이하와 같다.
- [0432] 전해 수용액 100 내지 150ml에 측정 시료를 2 내지 20mg 첨가하였다. 시료를 현탁시킨 전해액을 초음파 분산기로 약 1 내지 3분간 분산시킨 후, 코울터 멀티사이저의 $100\mu m$ 애퍼처를 이용하여, $2.0\mu m$ 이상 $64.0\mu m$ 이하의 토너 입자의 체적 및 개수를 측정하였다. 얻어진 데이터를 16 채널로 분류하고, 중량 평균 입경 D4, 개수 평균 입경 D1, 및 D4/D1을 결정하였다.
- [0433] 본 발명의 현탁 중합법에 의한 토너의 중량 평균 입경 D4 및 D4/D1의 측정 평가 결과를 표 4-1 내지 4-2에 나타내고, 현탁 조립법에 의한 토너의 중량 평균 입경 D4 및 D4/D1의 측정 평가 결과를 표 5-1 내지 5-2에 나타낸다.
- [0434] <토너의 착색력 평가>
- [0435] 상온상습 [N/N ($23.5^{\circ}C$, 60% RH)] 환경 하에서, 전사지 ($75g/m^2$ 종이)에 대하여 토너 적용량 $0.5mg/cm^2$ 의 솔리드 화상을 형성하였다. 반사 농도계 스펙트로리노 (Spectrolino) (그레택맥베스 (GretagMacbeth) 제조)를 이용하여 솔리드 화상의 농도를 측정하였다. 토너의 착색력은 솔리드 화상 농도의 향상률을 기준으로 평가하였다.
- [0436] 토너 (TNR1) 내지 (TNR73)의 솔리드 화상 농도의 향상률에 관하여, 기준용 토너 (TNR74) 내지 (TNR76)의 솔리드 화상 농도를 기준값으로 하였다.
- [0437] 토너 (TNR80) 내지 (TNR152)의 솔리드 화상 농도의 향상률에 관하여, 기준용 토너 (TNR153) 내지 (TNR155)의 솔리드 화상 농도를 기준값으로 하였다.
- [0438] 이하에 토너의 착색력의 평가 기준을 나타낸다.
- [0439] A: 솔리드 화상 농도의 향상률이 60% 이상
- [0440] B: 솔리드 화상 농도의 향상률이 40% 이상, 60% 미만
- [0441] C: 솔리드 화상 농도의 향상률이 20% 이상, 40% 미만
- [0442] D: 솔리드 화상 농도의 향상률이 20% 미만

- [0443] 솔리드 화상 농도의 향상률이 20% 이상이면 양호한 착색력이라고 판단하였다.
- [0444] 본 발명의 현탁 중합법에 의한 토너의 착색력 평가 결과를 표 4-1 내지 4-2에 나타내고, 현탁 조립법에 의한 토너의 착색력 평가 결과를 표 5-1 내지 5-2에 나타낸다.
- [0445] <토너의 흐려짐 평가>
- [0446] 상온상습 [N/N (23.5℃, 60%RH)] 환경 하 및 고온고습 [H/H (30℃, 80%RH)] 환경 하에서, 전사지 (75g/m² 종이)를 이용해서 2%의 인쇄 비율의 화상을 10,000매까지 프린트 아웃하는 화상 출력 시험에 있어서, 내구 평가 종료시에 여백을 갖는 화상을 출력한 후, "리플렉트미터 (REFLECTMETER) 모델 TC-6DS [도쿄 덴쇼쿠사 (Tokyo Denshoku CO., LTD.) 제조]"에 의해 측정된 프린트 아웃 화상의 여백의 백색도 [반사율 Ds(%)]와 전사지의 백색도 [평균 반사율 Dr(%)]의 차이로부터, 흐려짐 농도(%) [=Dr(%) - Ds(%)]를 산출함으로써, 내구 평가 종료시의 흐려짐을 평가하였다.
- [0447] 이하에 토너의 흐려짐의 평가 기준을 나타낸다.
- [0448] A: 흐려짐 농도가 1.0% 미만
- [0449] B: 흐려짐 농도가 1.0% 이상, 2.0% 미만
- [0450] C: 흐려짐 농도가 2.0% 이상, 3.0% 미만
- [0451] D: 흐려짐 농도가 3.0% 이상
- [0452] 흐려짐 농도가 3% 미만이면 토너가 실용상 문제 없는 수준인 것으로 판단하였다.
- [0453] 본 발명의 현탁 중합법에 의한 토너의 흐려짐 농도의 평가 결과를 표 4-1 내지 표 4-2에 나타내고, 현탁 조립법에 의한 토너의 흐려짐 농도의 평가 결과를 표 5-1 내지 표 5-2에 나타낸다.
- [0454] <토너의 전사성 평가>
- [0455] 고온고습 [H/H (30℃, 80%RH)] 환경 하에서 전사지 (75g/m² 종이)를 이용해서 2%의 인쇄 비율의 화상을 10,000매까지 프린트 아웃하는 화상 출력 시험에 있어서, 내구 평가 종료시에 전사 효율을 확인하였다. 토너 적용량 0.65mg/cm²의 솔리드 화상을 드럼 위에 현상시킨 후, 전사지 (75g/m² 종이)에 전사시킴으로써, 미정착 화상을 얻었다. 드럼상 토너량과 전사지상 토너량 사이의 중량 변화로부터 전사 효율을 구하였다 (드럼상 토너의 전량이 전사지 상에 전사된 경우를 전사 효율 100%라고 한다).
- [0456] 이하에 토너의 전사 효율의 평가 기준을 나타낸다.
- [0457] A: 전사 효율이 95% 이상
- [0458] B: 전사 효율이 90% 이상, 95% 미만
- [0459] C: 전사 효율이 80% 이상, 90% 미만
- [0460] D: 전사 효율이 80% 미만
- [0461] 전사 효율이 80% 이상이면 양호한 전사 효율이라고 판단하였다.
- [0462] 본 발명의 현탁 중합법에 의한 토너의 전사 효율 평가 결과를 표 4-1 내지 표 4-2에 나타내고, 현탁 조립법에 의한 토너의 전사 효율 평가 결과를 표 5-1 내지 표 5-2에 나타낸다.
- [0463] [비교예 4]
- [0464] 비교용 토너 (TNR77) 내지 (TNR79) 및 (TNR156) 내지 (TNR158)에 대해서, 각각 중량 평균 입경 D4, D4/D1, 착색력, 흐려짐, 전사 효율을 실시예 6과 동일한 방법에 의해 평가하였다.
- [0465] 비교용 토너 (TNR77) 내지 (TNR79)의 솔리드 화상 농도의 향상률에 관하여, 기준용 토너 (TNR74)의 솔리드 화상 농도를 기준값으로 사용하였다.
- [0466] 비교용 토너 (TNR156) 내지 (TNR158)의 솔리드 화상 농도의 향상률에 관하여, 기준용 토너 (TNR153)의 솔리드 화상 농도를 기준값으로 사용하였다.

[0467] 현탁 중합법에 의한 비교용 토너의 평가 결과를 표 4-1 내지 표 4-2에 나타내고, 현탁 조립법에 의한 비교용 토너의 평가 결과를 표 5-1 내지 표 5-2에 나타낸다.

[0468] <표 4-1>

본 발명의 현탁 중합법에 의한 토너의 평가 결과

토너	카본 블랙 분산액	화합물	카본 블랙	토너 입자					
				D4 [μm]	D4/D1	착색력	흐려짐 [N/N]	흐려짐 [H/H]	전사성
TNR1	DIS1	26	(a)	6.20	1.18	A	A	A	A
TNR2	DIS2	27	(a)	6.39	1.12	A	A	A	A
TNR3	DIS3	28	(a)	6.15	1.18	A	A	A	A
TNR4	DIS4	29	(a)	6.22	1.18	A	A	A	A
TNR5	DIS5	30	(a)	6.18	1.21	A	A	A	A
TNR6	DIS6	31	(a)	6.34	1.23	A	A	A	A
TNR7	DIS7	32	(a)	6.29	1.18	A	A	A	A
TNR8	DIS8	33	(a)	6.41	1.20	A	A	A	A
TNR9	DIS9	34	(a)	6.16	1.15	A	A	A	A
TNR10	DIS10	35	(a)	6.32	1.18	A	A	A	A
TNR11	DIS11	36	(a)	6.20	1.22	A	A	A	A
TNR12	DIS12	37	(a)	6.25	1.20	A	A	A	A
TNR13	DIS13	38	(a)	6.09	1.22	A	A	A	A
TNR14	DIS14	39	(a)	6.16	1.21	A	A	A	A
TNR15	DIS15	40	(a)	6.38	1.18	A	A	A	A
TNR16	DIS16	41	(a)	6.11	1.21	A	A	A	A
TNR17	DIS17	42	(a)	6.36	1.20	A	A	A	A
TNR18	DIS18	43	(a)	6.29	1.16	A	A	A	A
TNR19	DIS19	44	(a)	6.06	1.15	A	A	A	A
TNR20	DIS20	45	(a)	6.13	1.15	A	A	A	A
TNR21	DIS21	46	(a)	6.25	1.18	A	A	A	A
TNR22	DIS22	47	(a)	6.38	1.31	A	A	A	A
TNR23	DIS23	48	(a)	6.08	1.23	A	A	A	A
TNR24	DIS24	49	(a)	6.21	1.20	A	A	A	A
TNR25	DIS25	50	(a)	6.35	1.10	A	A	A	A
TNR26	DIS26	51	(a)	6.24	1.26	A	A	A	A
TNR27	DIS27	52	(a)	6.30	1.20	A	A	A	A
TNR28	DIS28	53	(a)	6.38	1.21	A	A	A	A
TNR29	DIS29	54	(a)	6.10	1.23	A	A	A	A
TNR30	DIS30	55	(a)	6.12	1.18	A	A	A	A
TNR31	DIS31	56	(a)	6.24	1.12	A	A	A	A
TNR32	DIS32	57	(a)	6.09	1.15	A	A	A	A
TNR33	DIS33	58	(a)	6.36	1.21	A	A	A	A
TNR34	DIS34	59	(a)	6.12	1.39	A	A	A	A
TNR35	DIS35	60	(a)	6.25	1.23	A	A	A	A
TNR36	DIS36	61	(a)	6.08	1.22	A	A	A	A
TNR37	DIS37	62	(a)	6.18	1.40	A	A	A	A
TNR38	DIS38	63	(a)	6.26	1.18	A	A	A	A
TNR39	DIS39	64	(a)	6.16	1.12	A	A	A	A

[0469]

[0470] <표 4-2>

본 발명의 현탁 중합법에 의한 토너의 평가 결과

토너	카본 블랙 분산액	화합물	카본 블랙	토너 입자					
				D4 [μm]	D4/D1	착색력	흐려짐 [N/N]	흐려짐 [H/H]	전사성
TNR40	DIS40	65	(a)	6.27	1.20	A	A	A	A
TNR41	DIS41	66	(a)	6.11	1.18	A	A	A	A
TNR42	DIS42	67	(a)	6.30	1.15	A	A	A	A
TNR43	DIS43	68	(a)	6.14	1.35	A	A	A	A
TNR44	DIS44	69	(a)	6.06	1.18	A	A	A	A
TNR45	DIS45	70	(a)	6.25	1.22	A	A	A	A
TNR46	DIS46	71	(a)	6.21	1.16	A	A	A	A
TNR47	DIS47	72	(a)	6.32	1.15	A	A	A	A
TNR48	DIS48	73	(a)	6.16	1.18	A	A	A	A
TNR49	DIS49	74	(a)	6.28	1.20	A	A	A	A
TNR50	DIS50	75	(a)	6.32	1.13	A	A	A	A
TNR51	DIS51	76	(a)	6.34	1.15	A	A	A	A
TNR52	DIS52	77	(a)	6.13	1.32	A	A	A	A
TNR53	DIS53	78	(a)	6.38	1.16	A	A	A	A
TNR54	DIS54	79	(a)	6.20	1.13	A	A	A	A
TNR55	DIS55	80	(a)	6.29	1.15	A	A	A	A
TNR56	DIS56	81	(a)	6.27	1.21	A	A	A	A
TNR57	DIS57	82	(a)	6.16	1.18	A	A	A	A
TNR58	DIS58	83	(a)	6.06	1.21	A	A	A	A
TNR59	DIS59	84	(a)	6.14	1.10	A	A	A	A
TNR60	DIS60	85	(a)	6.41	1.13	A	A	A	A
TNR61	DIS61	86	(a)	6.38	1.15	A	A	A	A
TNR62	DIS62	87	(a)	6.48	1.20	A	A	A	A
TNR63	DIS63	88	(a)	6.23	1.16	A	A	A	A
TNR64	DIS64	89	(a)	6.21	1.17	A	A	A	A
TNR65	DIS65	90	(a)	6.08	1.32	A	A	A	A
TNR66	DIS66	91	(a)	6.17	1.15	A	A	A	A
TNR67	DIS67	92	(a)	6.29	1.21	A	A	A	A
TNR68	DIS68	93	(a)	6.20	1.15	A	A	A	A
TNR69	DIS69	94	(a)	6.16	1.39	A	A	A	A
TNR70	DIS70	95	(a)	6.30	1.31	A	A	A	A
TNR71	DIS71	96	(a)	6.26	1.22	A	A	A	A
TNR72	DIS72	26	(b)	6.41	1.09	B	B	B	B
TNR73	DIS73	26	(c)	6.16	1.15	B	B	B	B
TNR74	DIS74	없음	(a)	6.42	1.43	-	D	D	D
TNR75	DIS75	없음	(b)	6.28	1.32	-	D	D	D
TNR76	DIS76	없음	(c)	6.26	1.21	-	D	D	D
TNR77	DIS77	비교 화합물 1	(a)	6.69	1.19	D	D	D	D
TNR78	DIS78	비교 화합물 2	(a)	6.52	1.21	D	D	D	D
TNR79	DIS79	비교 화합물 3	(a)	6.61	1.18	D	D	D	D

[0471]

[0472] <표 5-1>

본 발명의 현탁 조립법에 의한 토너의 평가 결과

토너	화합물	카본블랙	토너 입자					
			D4 [μm]	D4/D1	착색력	호려짐 [N/N]	호려짐 [H/H]	전사성
TNR80	26	(a)	6.18	1.20	A	A	A	A
TNR81	27	(a)	6.35	1.25	A	A	A	A
TNR82	28	(a)	6.32	1.15	A	A	A	A
TNR83	29	(a)	6.25	1.19	A	A	A	A
TNR84	30	(a)	6.11	1.25	A	A	A	A
TNR85	31	(a)	6.30	1.20	A	A	A	A
TNR86	32	(a)	6.38	1.15	A	A	A	A
TNR87	33	(a)	6.40	1.23	A	A	A	A
TNR88	34	(a)	6.26	1.11	A	A	A	A
TNR89	35	(a)	6.21	1.16	A	A	A	A
TNR90	36	(a)	6.34	1.20	A	A	A	A
TNR91	37	(a)	6.22	1.18	A	A	A	A
TNR92	38	(a)	6.13	1.19	A	A	A	A
TNR93	39	(a)	6.09	1.25	A	A	A	A
TNR94	40	(a)	6.20	1.24	A	A	A	A
TNR95	41	(a)	6.12	1.14	A	A	A	A
TNR96	42	(a)	6.13	1.20	A	A	A	A
TNR97	43	(a)	6.22	1.30	A	A	A	A
TNR98	44	(a)	6.15	1.21	A	A	A	A
TNR99	45	(a)	6.32	1.13	A	A	A	A
TNR100	46	(a)	6.20	1.19	A	A	A	A
TNR101	47	(a)	6.25	1.25	A	A	A	A
TNR102	48	(a)	6.16	1.22	A	A	A	A
TNR103	49	(a)	6.22	1.32	A	A	A	A
TNR104	50	(a)	6.25	1.24	A	A	A	A
TNR105	51	(a)	6.34	1.20	A	A	A	A
TNR106	52	(a)	6.09	1.30	A	A	A	A
TNR107	53	(a)	6.30	1.21	A	A	A	A
TNR108	54	(a)	6.13	1.23	A	A	A	A
TNR109	55	(a)	6.24	1.18	A	A	A	A
TNR110	56	(a)	6.31	1.32	A	A	A	A
TNR111	57	(a)	6.05	1.21	A	A	A	A
TNR112	58	(a)	6.32	1.31	A	A	A	A
TNR113	59	(a)	6.23	1.30	A	A	A	A
TNR114	60	(a)	6.18	1.25	A	A	A	A
TNR115	61	(a)	6.27	1.31	A	A	A	A
TNR116	62	(a)	6.21	1.43	A	A	A	A
TNR117	63	(a)	6.10	1.31	A	A	A	A
TNR118	64	(a)	6.25	1.26	A	A	A	A

[0473]

[0474] <표 5-2>

본 발명의 현탁 조립법에 의한 토너의 평가 결과

토너	화합물	카본 블랙	토너 입자				
			D4 [μm]	D4/D1	착색력	호려짐 [N/N]	호려짐 [H/H]
TNR119	65	(a)	6.31	1.29	A	A	A
TNR120	66	(a)	6.50	1.10	A	A	A
TNR121	67	(a)	6.28	1.36	A	A	A
TNR122	68	(a)	6.19	1.31	A	A	A
TNR123	69	(a)	6.13	1.13	A	A	A
TNR124	70	(a)	6.33	1.20	A	A	A
TNR125	71	(a)	6.35	1.35	A	A	A
TNR126	72	(a)	6.47	1.12	A	A	A
TNR127	73	(a)	6.23	1.13	A	A	A
TNR128	74	(a)	6.08	1.19	A	A	A
TNR129	75	(a)	6.42	1.35	A	A	A
TNR130	76	(a)	6.39	1.24	A	A	A
TNR131	77	(a)	6.30	1.33	A	A	A
TNR132	78	(a)	6.28	1.20	A	A	A
TNR133	79	(a)	6.10	1.17	A	A	A
TNR134	80	(a)	6.23	1.16	A	A	A
TNR135	81	(a)	6.08	1.21	A	A	A
TNR136	82	(a)	6.31	1.16	A	A	A
TNR137	83	(a)	6.40	1.11	A	A	A
TNR138	84	(a)	6.38	1.06	A	A	A
TNR139	85	(a)	6.32	1.03	A	A	A
TNR140	86	(a)	6.31	1.09	A	A	A
TNR141	87	(a)	6.46	1.38	A	A	A
TNR142	88	(a)	6.30	1.38	A	A	A
TNR143	89	(a)	6.32	1.27	A	A	A
TNR144	90	(a)	6.10	1.34	A	A	A
TNR145	91	(a)	6.16	1.26	A	A	A
TNR146	92	(a)	6.25	1.25	A	A	A
TNR147	93	(a)	6.24	1.31	A	A	A
TNR148	94	(a)	6.11	1.25	A	A	A
TNR149	95	(a)	6.32	1.26	A	A	A
TNR150	96	(a)	6.28	1.32	A	A	A
TNR151	26	(b)	6.25	1.37	B	B	B
TNR152	26	(c)	6.38	1.29	B	B	B
TNR153	없음	(a)	6.50	1.30	-	D	D
TNR154	없음	(b)	6.29	1.35	-	D	D
TNR155	없음	(c)	6.21	1.39	-	D	D
TNR156	비교 화합물 1	(a)	6.54	1.26	D	D	D
TNR157	비교 화합물 2	(a)	6.59	1.24	D	D	D
TNR158	비교 화합물 3	(a)	6.54	1.28	D	D	D

[0475]

[0476] <토너 중 카본 블랙 분산성 평가>

[0477] 합성한 블랙 토너의 단면을, 크로스 섹션 폴리서 SM-09010 [제올사 제조]을 이용해서 형성한 후, 주사형 전자 현미경 (이하, SEM으로 약칭한다) S-4800 [히타치 하이-테크놀로지즈사 (Hitachi High-Technologies Corporation) 제조]에 의해 토너 단면의 카본 블랙을 관찰하였다. 토너 TNR16의 단면 SEM 사진을 도 5에 나타내고, 토너 TNR74의 단면 SEM 사진을 도 6에 나타낸다.

[0478] 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 이용함으로써, 카본 블랙의 결합제 수지에의 분산성이 개선됨이 확인되었다.

[0479] 표 4-1 내지 표 4-2로부터 명백한 바와 같이, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 이용함으로써, 카본 블랙의 결합제 수지에의 분산성이 개선되고, 착색력이 양호한 블랙 토너가 제공되는 것이 확인되었다. 또한, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 이용함으로써, 호려짐이 억제되고 전사 효율이 높은 블랙 토너가 제공되는 것이 확인되었다. 표 5-1 내지 표 5-2로부터 명백한 바와 같이, 현탁 조립법에 있어서도 마찬가지로, 카본 블랙의 결합제 수지에의 분산성이 개선되고 착색력이 양호한 블랙 토너가 제공되는 것, 호려짐이 억제되고 전사 효율이 높은 블랙 토너가 제공되는 것이 확인되었다.

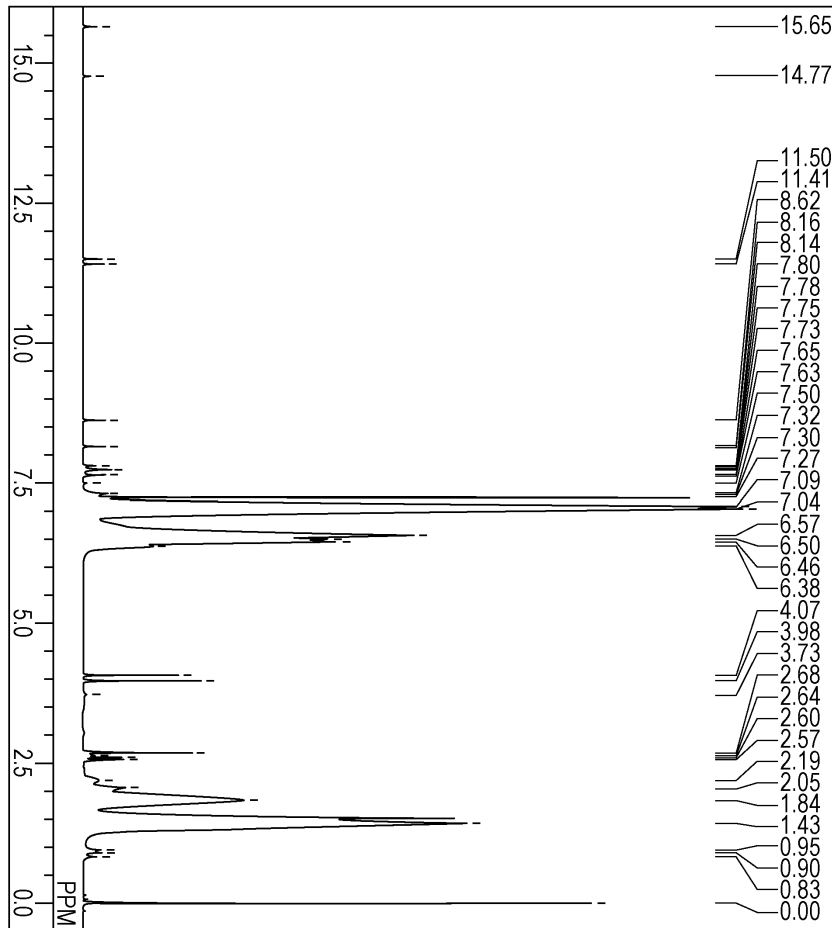
[0480] 도 5 및 도 6으로부터 명백한 바와 같이, 아조 골격 단위를 갖는 화합물을 이용함으로써, 토너 중에서도 카본 블랙이 양호하게 분산되는 것이 확인되었다.

[0481] 본 발명은 예시 실시양태를 참고로 기술하였지만, 본 발명은 개시된 예시 실시양태에 한정되지 않는 것을 이해할 것이다. 하기 특허청구범위의 범위는 모든 이러한 변형 및 등가의 구조 및 기능을 포괄하도록 가장 광범위

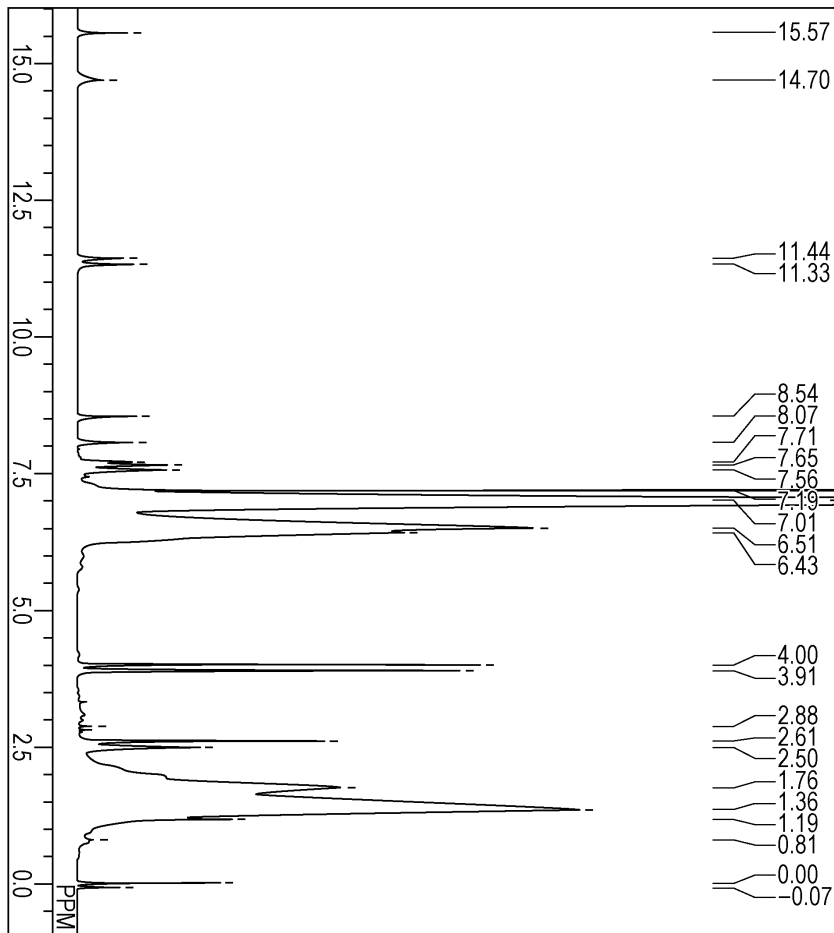
한 해석이 부여되어야 한다.

도면

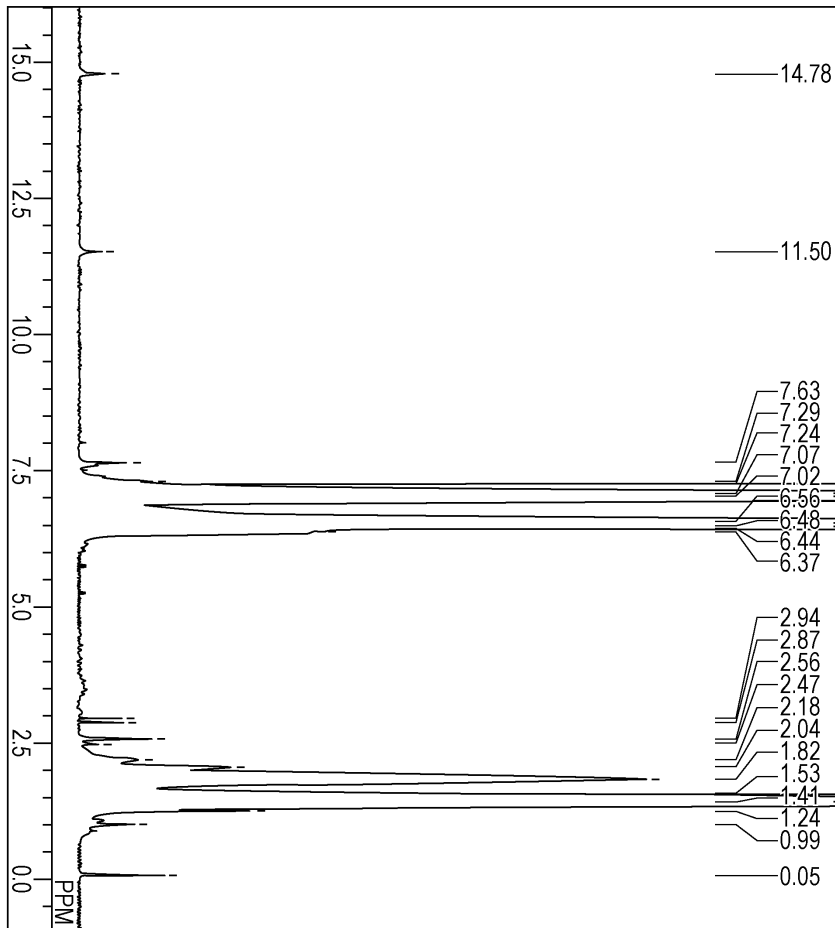
도면1



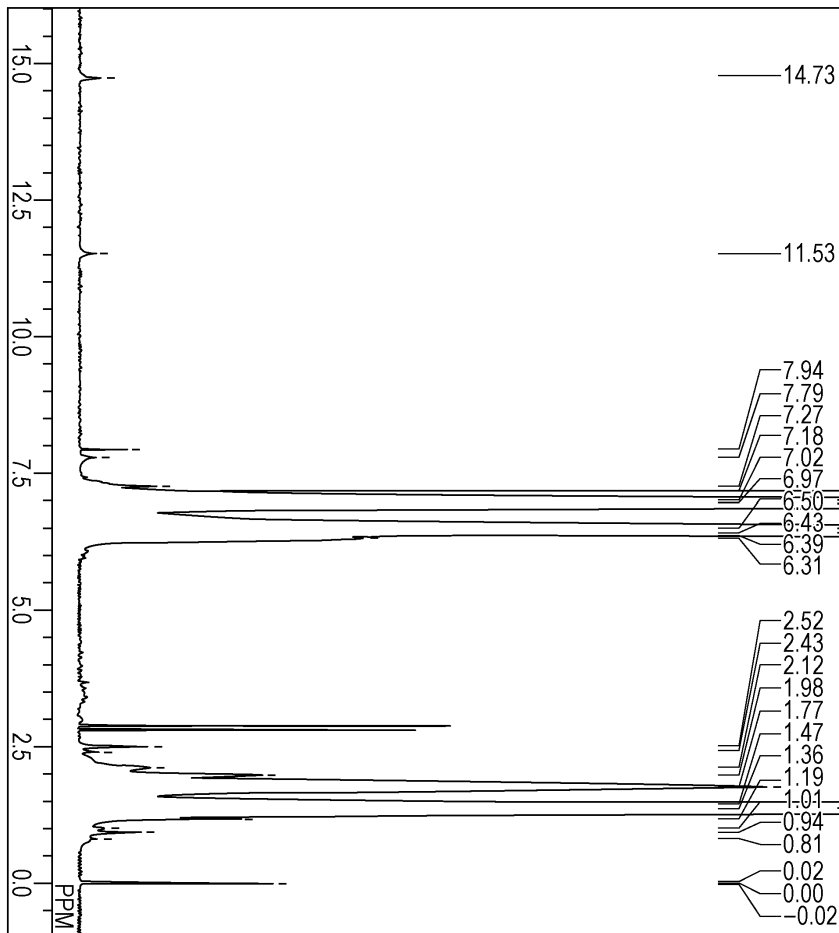
도면2



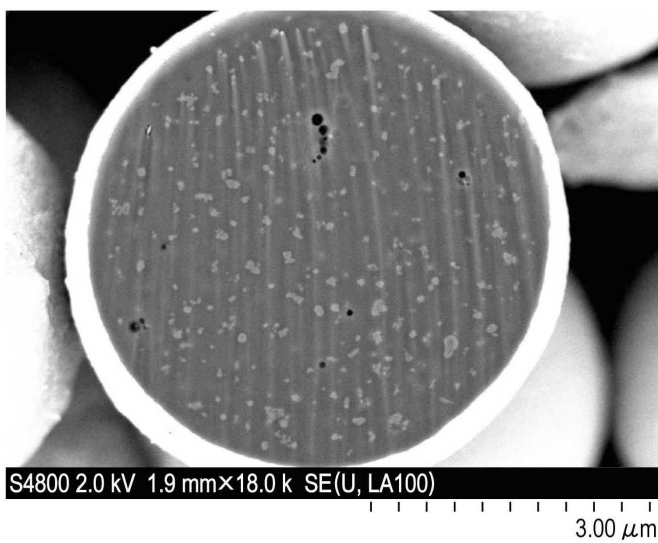
도면3



도면4



도면5



도면6

