

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6639158号
(P6639158)

(45) 発行日 令和2年2月5日(2020.2.5)

(24) 登録日 令和2年1月7日(2020.1.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 235/26

(2006.01)

C07D 235/26

B

C08F 220/36

(2006.01)

C08F 220/36

B01F 17/54

(2006.01)

B01F 17/54

請求項の数 5 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2015-171953 (P2015-171953)
 (22) 出願日 平成27年9月1日 (2015.9.1)
 (65) 公開番号 特開2016-53020 (P2016-53020A)
 (43) 公開日 平成28年4月14日 (2016.4.14)
 審査請求日 平成30年8月30日 (2018.8.30)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-176818 (P2014-176818)
 (32) 優先日 平成26年9月1日 (2014.9.1)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100094112
弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
 (74) 代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100128668
弁理士 斎藤 正巳
 (72) 発明者 板橋 仁
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

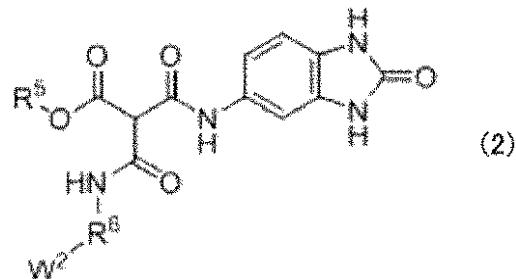
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、又はその互変異性体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(2)で表される化合物、又はその互変異性体。



10

(前記式(2)中、

R⁵は、炭素数2～12のアルキル基又はベンジル基を示す。R⁶は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。W²は、アミノ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、またはメタクリロイルアミノ基を示す。)

【請求項 2】

前記式(2)中のR⁵が、炭素数2～8のアルキル基である請求項1に記載の化合物、又はその互変異性体。

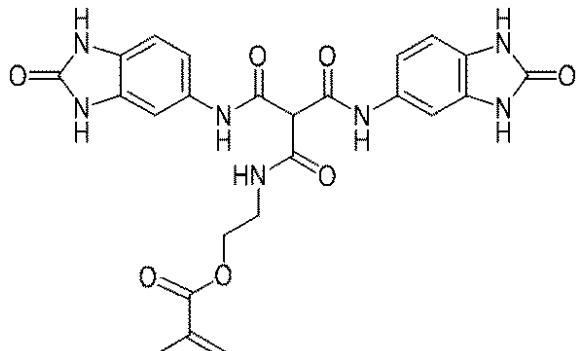
【請求項 3】

20

前記式(2)中、W²は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基である
請求項1または2に記載の化合物、又はその互変異性体。

【請求項4】

下記式(A6)で示される化合物。



10

【請求項5】

請求項3に記載の化合物、又はその互変異性体と、
スチレン、ビニルトルエン、アクリル酸ブチル、及びメタクリル酸ブチルからなる群より選択されるビニル系モノマーと、
を共重合させる工程を有する分散剤の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料や油溶性染料等の様々な不溶性色材(以下、単に「色材」とも記す)の分散に適した分散剤、及びそれを構成するための化合物、又はその互変異性体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、色材は、溶媒又は樹脂等の媒体(以下、単に「媒体」とも記す)中に分散され、インクや塗料、トナーとして使用されている。このような用途においては、色材が媒体中に均一に分散されている必要があるため、分散剤や界面活性剤などの分散剤が一般的に併用されている。

30

色材用の一般的な分散剤は、色材への吸着性を有する「吸着部位」と、媒体への親和性を有する「分散部位」とで構成されている。それぞれの部位は、色材や媒体に適合するよう設計できることから、これまで様々な分散剤が開発され、報告されている。

【0003】

色材への吸着性を高めるための手段として、吸着部位に色材と類似構造をもつ分散剤が提案されている。特許文献1では、吸着部位に色材と同じ構造を導入し、色材への吸着力を向上させたものとして、ベンズイミダゾリノン骨格を含む低分子化合物が提案されている。また、特許文献2では、ベンズイミダゾリノン骨格を含む单量体を重合した高分子化合物が提案されている。さらに、特許文献3では、分子内にベンズイミダゾリノン骨格とアゾ基とを併せ持つ部位がグラフトされたポリマーが提案されている。また、特許文献4では、インクジェット記録用色材の分散剤として、アゾ顔料の95%より小さい分子量の発色団を水溶性ポリマー主鎖に結合させたポリマー分散剤の例が開示されている。また、特許文献5では、アセトアセトアニリド類の置換体を含むアゾ、又はジスアゾ発色団がポリマーに結合したポリマー顔料分散剤が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2003-081948号公報

【特許文献2】特開2003-238837号公報

50

【特許文献3】特表2009-501253号公報

【特許文献4】米国特許第7582152号明細書

【特許文献5】特許第3984840号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載のベンズイミダゾリノン骨格を有する低分子化合物は剛直であるため、溶媒への溶解性が低いものであり、分散効果を発揮しにくいものであった。これに対して、特許文献2で提案された化合物はポリマーであるため、溶媒への溶解性は比較的良好である。しかし、ベンズイミダゾリノン骨格の他に色材に対して吸着性を示す部位（例えば、エーテル構造、エステル構造、アミド構造、アミン構造、ウレタン構造、又はウレア構造など、色材が有する親水基と水素結合を形成できる部位）が少ないとから、色材への吸着力が比較的弱いものであった。また、特許文献3乃至5で提案されている顔料分散剤はポリマーの溶媒への溶解性は比較的良好である。しかし、吸着部位がアゾ基などの発色団をもつことで吸着力を高めるという思想であるため、分散剤自体が着色している。そのため、色味変化の問題から異種の構造を有する色材への適用が難しい場合があった。

【0006】

したがって、本発明の課題は、溶媒への溶解性、色材への吸着力、及び色材分散性に優れないとともに、自己着色性が低減された分散剤を提供することにある。

また、本発明の他の課題は、前記分散剤を調製するための化合物又はその互変異性体を提供することにある。

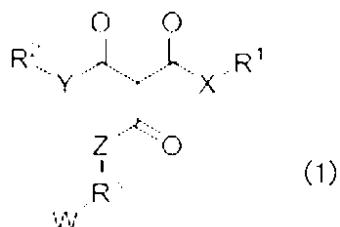
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、吸着部位及び分散部位を有する分散剤の吸着部位に特定の構造を導入することで、前記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、下記式(1)で表される化合物又はその互変異性体に関する。

【化1】



(式(1)中、

X, Y, Zは、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、-NR⁴-のいずれかである。

R⁴は水素または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。

R¹は置換または無置換のフェニル基、多環芳香族基、若しくは、複素環基を示す。

R²は水素原子、置換または無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、若しくは、炭素数1~18のアルキル基のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

R³は置換または無置換のフェニレン基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキレン基、若しくは、炭素数1~18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。

Wは、ポリマー部に導入可能な反応性基または重合性官能基を示す。

前記置換フェニル基の置換基、前記置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

10

20

30

40

50

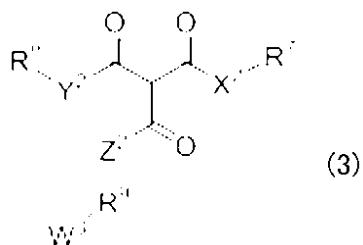
前記多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンまたはアントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

前記複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノンまたはフタルイミドから水素原子1つ除いて導かれる基である。)

【0008】

また、本発明は、下記式(3)で表される構造又はその互変異性体が、ポリマー部と結合した構造を有する分散剤に関する。

【化2】



(式(3)中、

X^2 、 Y^2 、 Z^2 は、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、-NR¹⁰-のいずれかである。

R^{10} は水素または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。

R^7 は置換または無置換のフェニル基、多環芳香族基、若しくは、複素環基を示す。

R^8 は水素原子、置換または無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、若しくは、炭素数1~18のアルキル基のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

R^9 は置換または無置換のフェニレン基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキレン基、若しくは、炭素数1~18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。

W^3 は、ポリマー部との連結部を示す。

前記置換フェニル基の置換基、前記置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

前記多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンまたはアントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

前記複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノンまたはフタルイミドから水素原子1つ除いて導かれる基である。)

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、溶媒への溶解性、色材への吸着力、及び色材分散性に優れているとともに、自己着色性が低減される分散剤を提供することができる。また、本発明によれば、前記の特性を有する分散剤を調製することが可能な化合物を提供することができる。さらに、本発明の分散剤を用いることにより適用可能な色材の選択範囲が広く、着色力が高いトナーを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

<化合物、分散剤及びトナー>

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

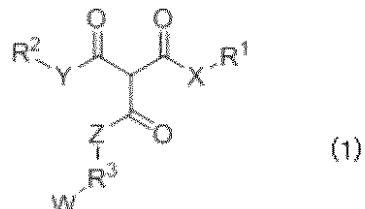
本発明の分散剤の効果発現のメカニズムについて、以下のように考えている。

本発明の分散剤は吸着部位にトリケトン構造を含み、複数の水素結合点をもつことと、構造の柔軟性が高いことという特徴を有している。そのため、色材に対して複数点で吸着が可能であり、色材の官能基に合わせて吸着の向きを自在に変化できると考えられる。また、下記式のように分子内でケト-エノール異性を起こすことによって化合物の吸着部位の平面性が向上し、二重結合部位と色材との相互作用による吸着力がより一層高まると考えている。

【0012】

色材との吸着部位として、本発明では、式(1)で表される化合物が挙げられる。

【化3】



10

(式(1)中、

X, Y, Zは、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、-NR⁴-のいずれかである。

R⁴は水素または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。

R¹は置換または無置換のフェニル基、多環芳香族基、若しくは、複素環基を示す。

R²は水素原子、置換または無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、若しくは、炭素数1~18のアルキル基のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

20

R³は置換または無置換のフェニレン基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキレン基、若しくは、炭素数1~18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。

Wは、ポリマー部に導入可能な反応性基または重合性官能基を示す。

前記置換フェニル基の置換基、前記置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

30

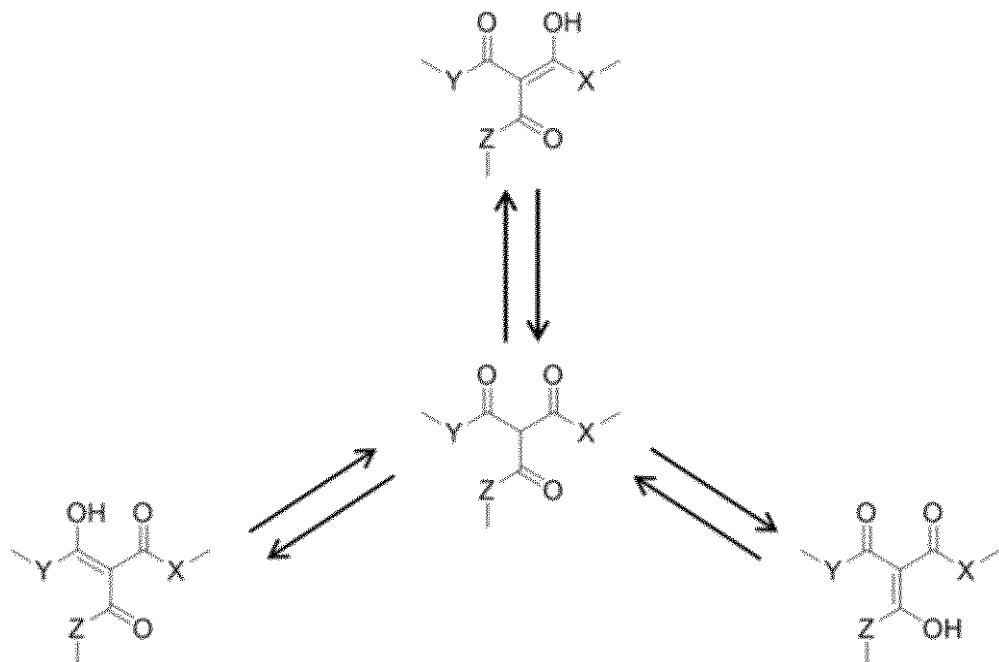
前記多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンまたはアントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

前記複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノンまたはフタルイミドから水素原子1つ除いて導かれる基である。)

【0013】

式(1)で示される化合物、式(3)で示される構造は、したがって、下記式のような互変異性体を取り得る。これらの互変異性体についても本発明の範囲内である。

【化4】



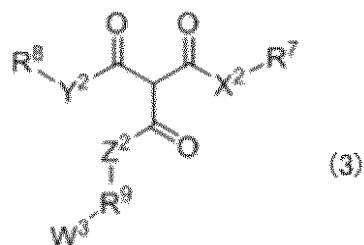
10

【0014】

20

以上のように本発明における吸着部位の吸着作用は、ケトン、アミド、エステルのような極性基による水素結合作用と二重結合や芳香族部位に由来する - - 相互作用に起因すると考えている。本発明で用いる分散剤は、式(3)で表わされる構造又はその互変異性体が、ポリマー部と結合した構造を有する。

【化5】



30

(式(3)中、

X^2 、 Y^2 、 Z^2 は、それぞれ独立に、-O-、メチレン基、-NR¹⁰-のいずれかである。

R^{10} は水素または炭素数1~4の直鎖または分岐のアルキル基を示す。

R^7 は置換または無置換のフェニル基、多環芳香族基、若しくは、複素環基を示す。

R^8 は水素原子、置換または無置換のフェニル基、アラルキル基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキル基、若しくは、炭素数1~18のアルキル基のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる1価の基を示す。

40

R^9 は置換または無置換のフェニレン基、炭素数1~18の直鎖、分岐または環状のアルキレン基、若しくは、炭素数1~18のアルキレン基の主鎖中のメチレン基がエーテル結合、エステル結合、またはアミド結合に置き換えて導かれる2価の基を示す。

W^3 は、ポリマー部との連結部を示す。

前記置換フェニル基の置換基、前記置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

前記多環芳香族基は、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンまたはアントラキノンから水素原子1つ除いて導かれる基である。

50

前記複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、インドール、ベンズイミダゾール、ベンズイミダゾリノンまたはフタルイミドから水素原子1つ除いて導かれる基である。)

【0015】

前記式(3)中のR⁷は、主に、色材との-相互作用を担う部位である。そのため、R⁷は平面性を有する化合物であれば良い。その中でも、複素環化合物や極性基で置換された芳香族性化合物は、平面性と水素結合性を併せもつため好ましい。最適なR⁷の構造はベンズイミダゾリノン構造であり、色材へ高吸着性を示し、着色力が向上する。

R⁸は色材への吸着性を補うための平面性を有する化合物を導入してもよいし、アルキル基のような分散媒への溶解性を調整する構造を導入しても良い。その際、色材への吸着を阻害しないために嵩高くない構造であることが好ましい。具体的には、R⁸は炭素数1~12のアルキル基またはベンジル基であり、好ましくは炭素数2~12、さらに好ましくは2~8である。これらの構造の場合には、色材への吸着率を維持できるため、良好な着色力が得られやすい。

R⁹は、2価の官能基であれば良いが、好ましいのは炭素数2~4のアルキレン基である。炭素数2~4のアルキレン基にすることによって、吸着部位は良好な溶解性を示すため、吸着部位の凝集を抑制することができ、着色力が向上しやすい。

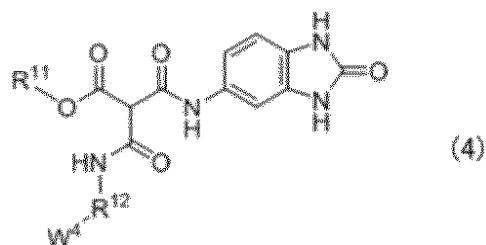
X²、Y²、Z²は2価の連結基であれば良いが、X²、Y²、Z²のうち、2ヶ所以上が-NH-であると化合物の構造安定性が向上するため好ましい。特に、X²とZ²が-NH-であることが好ましい。その理由は、X²が-NH-の場合にはアミド結合を形成し、色材への吸着に有利になるためである。また、Z²は製造上、-NH-であることが好ましい。なお、Y²は、R⁸の構造を多様化する上で、市販試薬が多い-O-が最適である。

W³はポリマー部への連結部であり、製造容易性の観点からアミド結合かエステル結合であることが好ましい。

【0016】

以上より、本発明の分散剤の吸着部位は、下記式(4)で示される構造を有することが好ましい。

【化6】



(式(4)中、

R^{1~1}は、炭素数2~12のアルキル基又はベンジル基を示す。R^{1~1}は、炭素数2~8のアルキル基であることがより好ましい。

R^{1~2}は、炭素数2~4のアルキレン基を示す。

W⁴は、ポリマー部との連結部を示し、前記連結部は、エステル結合またはアミド結合である。)

【0017】

なお、式(4)で示される構造は下記式のような互変異性体をとりうるため、これら互変異性体についても本発明の範囲内である。

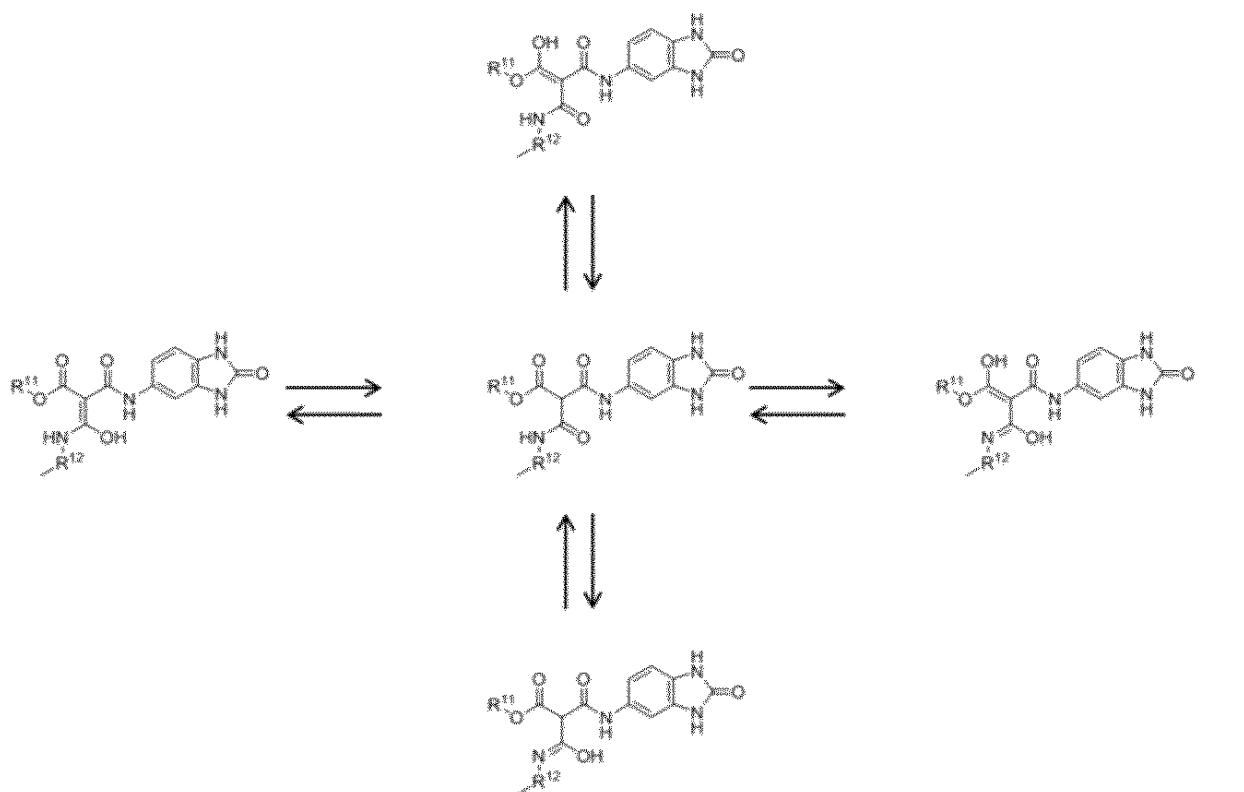
10

20

30

40

【化7】



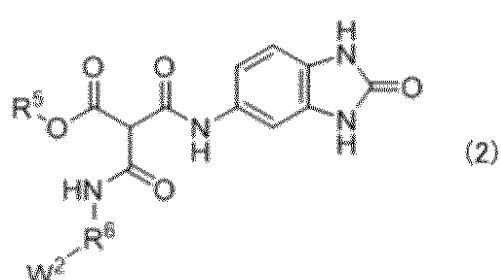
【0018】

式(4)の構造を有する場合、前記の理由から化合物の安定性が向上するため、色材への吸着性が向上する。その結果、良好な着色力が得られやすくなる。

【0019】

また、上記式(1)で示される化合物は、式(2)で示される化合物であることが好ましい。

【化8】



(式(2)中、

R⁵は、炭素数2～12のアルキル基又はベンジル基を示す。R⁶は、炭素数2～8のアルキル基であることがより好ましい。

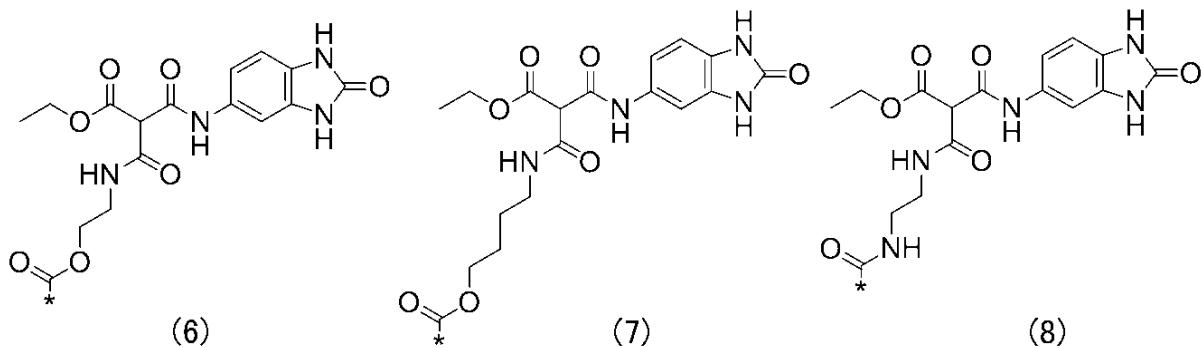
R⁶は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

W²は、アミノ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、またはメタクリロイルアミノ基を示す。W²は、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基であることがより好ましい。)

【0020】

以上のことから、式(3)で示される構造の好ましい構造例は下記式(6)～(8)で表わされる構造であるが、本発明で用いられる分散剤の吸着部位はこれらに限定されるものではない。

【化 9】



前記式(6)～(8)中、*はポリマー部との連結部を表わす。

本発明で用いる分散剤は、前記の吸着部位のうちの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

〔 0 0 2 1 〕

次に、分散部位のポリマー部について具体的に説明する。

本発明のポリマー部は、分散媒体に親和性を示すポリマーであれば良く、公知のポリマーが選択可能である。具体的には、ビニル系モノマーを使用したビニル系樹脂、ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミドやそれら部分構造が共存した複合ポリマーなどを挙げることができる。

[0 0 2 2]

本発明においては、ポリマー部が、汎用性が高いモノマーを使用して得られるビニル系共重合体構造、あるいはポリエステル構造であることが好ましい。さまざまなモノマー種から自由に選択することによって、分散部位ポリマーのSP値（溶解度パラメータ）を媒体のそれに近づけることが可能であり、分散効果を発現させやすい。また、ビニル系共重合体構造の場合には吸着部位を有する化合物が重合性官能基を有する場合に分散剤の製造が容易となるため好ましい。

〔 0 0 2 3 〕

本発明の分散剤の分散部位がビニル系共重合体構造である場合は、芳香族ビニルモノマーである化合物Bに由来するユニットB、及びアクリル酸系モノマー又はメタクリル酸系モノマーである化合物Cに由来するユニットCの少なくともいずれかを有することが好ましい。

〔 0 0 2 4 〕

ユニットBを構成する化合物Bは、色材を分散させる媒体に対して親和性を有する芳香族ビニルモノマーが好ましく、化合物Bの具体例としては、スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレンなどを挙げることができる。これらの化合物Bは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。化合物Bは、使用する媒体によって適宜選択すればよい。

〔 0 0 2 5 〕

一方、ユニットCを構成する化合物Cは、色材を分散させる媒体に対して親和性を有するアクリル酸系モノマー又はメタクリル酸系モノマーが好ましい。化合物Cの具体例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸ベンジルなどのアクリル酸系モノマー；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸系モノマーを挙げることができる。これらの化合物Cは、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。化合物Cは、使用する

10

20

30

40

50

媒体によって適宜選択すればよい。

【0026】

また、本発明の吸着部位である前記式(3)で表される構造の含有量(モル部)aと、化合物Bの分子量を基準とするユニットBの含有量(モル部)をb、及び化合物Cの分子量を基準とするユニットCの含有量(モル部)をcとした場合に、下記式(5)の関係を満たすことが好ましい。

$$0.01 \ a / (b + c) = 2.00 \ \cdots \ (5)$$

前記式(5)の関係を満たすことで、吸着部位の量と分散部位の量とのバランスが良好となるため、色材への高い吸着力と、媒体中での色材の安定した分散性とを達成することができる。

10

前記のa、b及びcの値は、分散剤のGPC(ゲルパーキュリッシュンクロマトグラフィ)測定及びNMR測定により算出することができる。具体的には、GPCにより算出される分散剤の重量平均分子量と、¹H-NMRにより算出される各ユニットの比とから算出することができる。

【0027】

一方、本発明の分散剤の分散部位(ポリマー部)がポリエステル構造である場合は、ポリエステル構造は、多価カルボン酸に由来するユニットと、ポリオールに由来するユニットを有する。

【0028】

具体的には例えば、多価カルボン酸としてはシウ酸、グルタル酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、-メチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、シトラコン酸、ジグリコール酸、シクロヘキサン-3,5-ジエン-1,2-カルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、マロン酸、ピメリン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、クロロフタル酸、ニトロフタル酸、p-カルボキシフェニル酢酸、p-フェニレン二酢酸、m-フェニレンジグリコール酸、p-フェニレンジグリコール酸、o-フェニレンジグリコール酸、ジフェニル酢酸、ジフェニル-p,p'-ジカルボン酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸が挙げられる。また、ジカルボン酸以外の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ピレントリカルボン酸、ピレンテトラカルボン酸等が挙げられる。

20

【0029】

ポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールA酸化チレン付加物、ビスフェノールA酸化プロピレン付加物、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA酸化チレン付加物、水素化ビスフェノールA酸化プロピレン付加物などが挙げられる。

30

【0030】

さらに分散部位(ポリマー部)としては、ポリエステル構造とビニル系共重合体構造とを有する複合ポリマーであってもよい。具体的には、ポリエステル主鎖にビニル系ポリマ

40

50

—構造がグラフト化する場合、あるいはポリエステル構造とビニル系ポリマー構造がブロックで結合した構造を有する複合ポリマーを挙げることができる。その際、吸着部位（式（3）で示される構造）はポリエステル構造部位、ビニル系ポリマー部位のどちらに結合していくてもよい。

【0031】

（分散剤の分子量）

本発明で用いる分散剤の重量平均分子量は、5,000以上200,000以下の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が5,000以上である場合、分散剤の排除体積効果により色材間凝集を抑制できるため、着色力が向上しやすい。一方、重量平均分子量が200,000以下では、分散剤を介した色材同士の架橋が起こりにくいため、着色力が向上しやすい。より好ましくは、10,000以上50,000以下の範囲である。分散剤の重量平均分子量は、重合時における温度や反応時間を変更することにより、制御できる。

10

【0032】

（色材）

本発明の分散剤に適用可能な色材としては、公知の不溶性色材などがある。色材の具体例としては、ブラック／イエロー／マゼンタ／シアン系の顔料や油溶性染料を挙げることができる。本発明の分散剤を適用しうる好適な色材としては、従来公知の不溶性色材などがある。色材の具体例としては、ブラック／イエロー／マゼンタ／シアン系の顔料や油溶性染料を挙げることができる。

20

【0033】

ブラック系の顔料及び油溶性染料の具体例としては、カーボンブラックなどが挙げられる。また、具体的な商品名では、Raven 760 Ultra、Raven 1060 Ultra、Raven 1080、Raven 1100 Ultra、Raven 1170、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 Ultra、Raven 3500、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000、Raven 5000 Ultra II、Raven 1190 Ultra II（以上、コロンビアン・カーボン社製）；

Black Pearl SL、MOGUL-L、Regal 400R、Regal 660R、Regal 330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400（以上、キャボット社製）；

30

Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Special Black 550、Printex 35、Printex 45、Printex 55、Printex 85、Printex 95、Printex U、Printex 140U、Printex V、Printex 140V（以上、デグッサ社製）；

No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 970、No. 2200B、No. 2300、No. 2400B、MCF-88、MA 600、MA 77、MA 8、MA 100、MA 230、MA 220（以上、三菱化学社製）等の顔料、C.I. ソルベントブラック3、5、7、8、14、17、19、20、22、24、26、27、28、29、43、45等を挙げることができる。

40

【0034】

イエロー系の顔料及び油溶性染料としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチル化合物、アリルアミド化合物等を挙げることができる。より具体的には、C.I. ピグメントイエロー-12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等の顔料；C.I. ソルベントイエロー-1、2、3、13、1

50

4、19、21、22、29、36、37、38、39、40、42、43、44、45、47、62、63、71、76、79、81、82、83：1、85、86、88、151等の油溶性染料を挙げることができる。

【0035】

マゼンタ系の顔料及び油溶性染料としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン化合物、キナクリドン化合物、塩基染料レーク化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物等をあげることができる。より具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48：2、48：3、48：4、57：1、81：1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254等の顔料；C.I.ソルベントレッド8、27、35、36、37、38、39、40、49、58、60、65、69、81、83：1、86、89、91、92、97、99、100、109、118、119、122、127、218等の油溶性染料を挙げることができる。

【0036】

シアン系の顔料及び油溶性染料としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーク化合物等を挙げることができる。より具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66等の顔料；C.I.ソルベントブルー14、24、25、26、34、37、38、39、42、43、44、45、48、52、53、55、59、67、70等の油溶性染料を挙げることができる。これらの顔料及び油溶性染料は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0037】

(媒体)

本発明の分散剤を用いれば、媒体と、この媒体中に分散剤によって分散された色材とを含有する色材分散体を製造することができる。色材を分散させる媒体の種類は特に限定されず、インクや塗料、トナーに従来使用されている非水溶性有機溶媒、水や水溶性有機溶媒、重合性单量体、及び樹脂等を、単独又は混合して用いることができる。

【0038】

前記媒体として使用可能な非水溶性有機溶媒の具体例としては、トルエン、メチルエチルケトン、クロロホルム、酢酸エチル、ヘキサン、ヘプタン等を挙げることができる。

【0039】

前記媒体として使用可能な水溶性有機溶媒の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、チオジグリコール、1,4-シクロヘキサンジオール等のジオール類；1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,5-ペンタントリオール等のトリオール類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール等のヒンダードアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコリモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；グリセリン、ジメチルスルホキシキド、グリセリンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン

、 - ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン、ジアセトンアルコール、ピリジン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

【0040】

前記媒体として使用可能な重合性単量体の具体例としては、スチレン；o-(m-, p-)メチルスチレン、m-(p-)エチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ベヘニル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のアクリル酸エステル系単量体或いはメタクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン等のエン系単量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド等のアミド系単量体などを挙げることができる。

【0041】

前記媒体として使用可能な樹脂の具体例としては、ビニル系樹脂、マレイン酸共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、及び、それらの部分構造が結合した複合樹脂など公知の樹脂を挙げることができる。

【0042】

(添加剤)

本発明の分散剤を使用して得られる色材分散体には、前記した成分の他に、界面活性剤、pH調整剤、酸化防止剤、防黴剤などの各種の添加剤を添加してもよい。

【0043】

(分散剤の使用比率)

前記のような色材を媒体中に分散させる際に用いる分散剤の量は、色材100部に対して、0.05~200部であること、さらには0.1~100部であることが好ましく本発明の分散剤の効果を発現しやすい。

【0044】

(トナー)

本発明のトナーについて説明する。本発明のトナーは結着樹脂、色材と前記分散剤とを含有するトナー粒子を有するトナーである。

本発明のトナーに用いることができる色材は、前記本発明の分散剤に適用可能な色材と同様のものが使用可能である。

また本発明のトナーに用いられる結着樹脂としては、ビニル系樹脂、マレイン酸共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、及び、それらの部分構造が結合した複合樹脂など公知の樹脂を用いることができる。

【0045】

ビニル系樹脂は、ラジカル重合が可能なビニル系単量体を重合することにより得られる樹脂である。

【0046】

ビニル系単量体としては、スチレン、-メチルスチレン、-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、及びp-フェニルスチレンのようなスチレン誘導体類；

メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、iso-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、iso-ブチルアクリレート、tert-

10

20

30

40

50

ブチルアクリレート、n - アミルアクリレート、n - ヘキシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、n - オクチルアクリレート、n - ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、及び2 - ベンゾイルオキシエチルアクリレートのようなアクリル系重合性单量体類；

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - プロピルメタクリレート、i s o - プロピルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、i s o - ブチルメタクリレート、t e r t - ブチルメタクリレート、n - アミルメタクリレート、n - ヘキシルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、n - オクチルメタクリレート、n - ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、及びジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリル系重合性单量体類；が挙げられる。

【0047】

多官能性重合性单量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレンジコールジアクリレート、ポリプロピレンジコールジアクリレート、2, 2' - ビス(4 - (アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレンジコールジメタクリレート、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2' - ビス(4 - (メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、及びジビニルエーテルが挙げられる。

これらは単独あるいは二種以上組み合わせて使用することができる。

【0048】

また、ポリエステル樹脂を生成するために用いられるモノマーとしては、上記分散剤の分散部位がポリエステル構造である場合において説明した多価カルボン酸とポリオールが用いられる。

【0049】

さらに本発明で用いることができる結着樹脂としては、前記ポリマーの部分構造が共存した複合ポリマーを挙げることができる。具体的には、ポリエステル主鎖にビニル系ポリマー構造がグラフト化する場合、あるいはポリエステル構造とビニル系ポリマー構造がブロックで結合した構造を有する複合ポリマーを挙げることができる。

【0050】

(分散剤の製法)

次に本発明の分散剤の製法について説明する。

本発明で用いる分散剤は、吸着部位に重合性基を導入した本発明の化合物と、分散部位を構成するモノマーを共重合するか、予め重合したポリマーに本発明の化合物を付加することにより得ることができる。

どちらの製法においても、公知の合成方法、重合方法によって得ることが可能である。

例えば、以下に示すスキームに従って合成することができる。

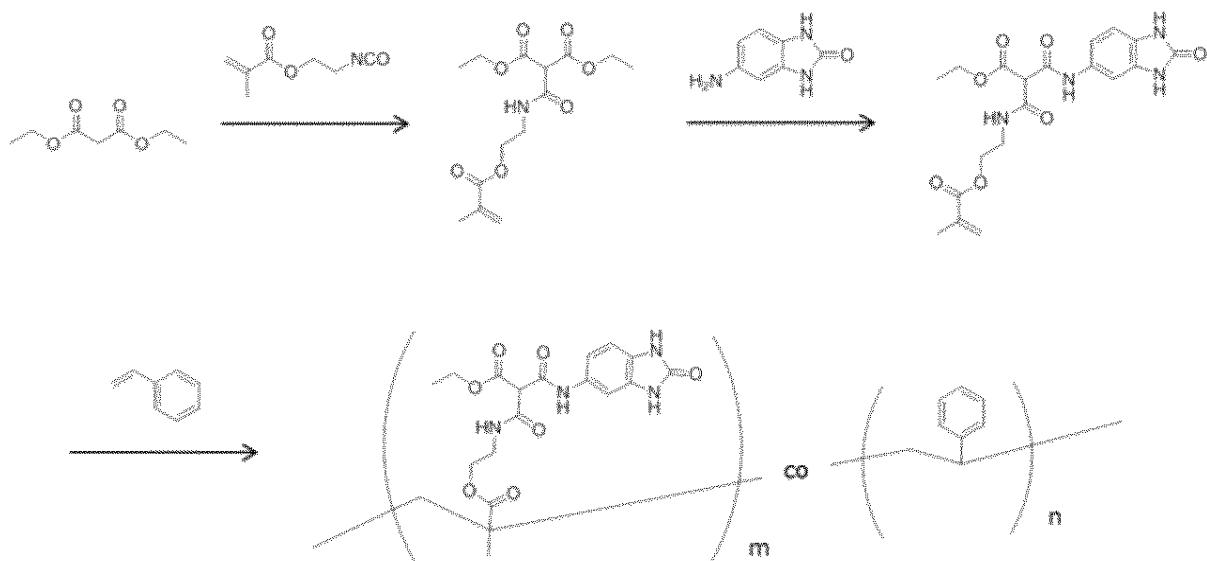
10

20

30

40

【化10】



前記スキーム中「-co-」は共重合を意味し、m、nはそれぞれの構造単位の繰り返しを表わす。

【0051】

前記スキームの重合性官能基が導入された吸着部位は、ラジカル重合、リビングラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの従来公知の方法によって分散部位モノマーと重合し、分散剤とすることができる。分散剤中に、吸着部位と分散部位はランダム状態で存在していてもブロック状態で存在していても良い。

【0052】

各工程の反応温度、反応時間、使用する溶媒や触媒等の種類、及び合成後の精製方法などは、目的物に合わせて適宜選択すれば良い。合成した吸着部位の分子構造や重合した分散剤の物性は、NMR（核磁気共鳴装置）、IR（赤外分光光度計）、MS（質量分析装置）、及びGPC（ゲルパーミッションクロマトグラフィ）等を用いて同定することができる。

【0053】

一方、予め重合したポリマーに本発明の化合物を付加させる場合には、付加前のポリマーに予め化合物を付加反応可能な官能基を存在させることが必要である。これらは公知の方法が利用可能である。

例えば、原料ポリマーにカルボキシ基がある場合、本発明の化合物においては、式(1)のWがアミノ基や水酸基などの反応性基であることが好ましい。前記カルボキシ基を塩化チオニル等により酸塩素化することでアミノ基や水酸基を有する化合物を付加させることができある。

【0054】

(色材分散体の製法)

色材分散体は、例えば、本発明の分散剤と色材を媒体中で混練あるいは粉碎することによって製造することができる。なお、以下に示す方法によって色材分散体を製造すると、色材への分散剤の吸着性がより向上し、安定性の高いものとなるために好ましい。

まず、分散剤と色材とを媒体中で混合し、分散機を使用して機械的せん断力を加えることで、分散剤中の化合物に由来する吸着部位を色材表面に吸着させ色材を均一な微粒子に分散させる。媒体が有機溶媒である場合には、必要に応じて有機溶媒を減圧などの常法にて除去し、分散剤を色材表面に固定化してもよい。また、媒体が重合性单量体である場合には、必要に応じて重合性单量体を重合し、分散剤を色材表面に固定化してもよい。さらに、必要に応じて濾過、遠心分離、及び乾燥などを行えば、色材分散体を得ることができる。

【0055】

10

20

30

40

50

(分散機)

色材分散体を製造する際に用いる分散機の種類は特に限定されず、一般に使用されている分散機を使用することができる。分散機の具体例としては、ボールミル、ビーズミル、超音波分散機、ペイントシェーカー、サンドミル、ホモジナイザー、振動ボールミル、ロールミル、ホモミキサー、商品名「マイクロフルイダイザー」（マイクロフルイデックス社製）、商品名「ナノマイザー」（ナノマイザー社製）、二軸混練機等を挙げることができる。

【0056】

(トナーの製法)

次に本発明のトナーの製造方法について説明する。

10

本発明のトナー粒子は公知の方法により製造可能である。例えば、結着樹脂を得るための重合性単量体、色材、分散剤、及び必要に応じて離型剤等を含む重合性単量体組成物を水系媒体中に懸濁させて、重合性単量体を重合して結着樹脂を生成する懸濁重合法；各種トナー構成材料を混練、粉碎、分級する混練粉碎法；結着樹脂を乳化して分散した分散液と、色材及び分散剤の分散液並びに必要に応じて離型剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化凝集法；結着樹脂の重合性単量体を乳化重合させ、形成された分散液と、色材及び分散剤の分散液並びに必要に応じて離型剤等の分散液とを混合し、凝集、加熱融着させ、トナー粒子を得る乳化重合凝集法；結着樹脂、色材、分散剤及び必要に応じて離型剤等の溶液を水系媒体中に懸濁させて造粒する溶解懸濁法；等が使用できる。

20

【0057】

また、本発明のトナーは、荷電制御剤を含有してもよい。荷電制御剤としては、サリチル酸金属化合物などの有機金属化合物、スルホン酸基やカルボキシ基を有する荷電制御樹脂などが挙げられる。

【0058】

本発明において、トナーの画質向上のために、外添剤がトナー粒子に外部添加されていることが好ましい。外添剤としては、シリカ微粉体、酸化チタン微粉体、または酸化アルミニウム微粉体のような無機微粉体が好適に用いられる。これら無機微粉体は、シランカップリング剤、シリコーンオイルまたはそれらの混合物の疎水化剤で疎水化処理されていることが好ましい。さらに、本発明のトナーは必要に応じて、前記以外の外添剤をトナー粒子に混合してもよい。

30

無機微粉体の総添加量は、トナー粒子100.0部に対して、1.0部以上5.0部以下であることが好ましい。

【実施例】

【0059】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、文中の「部」及び「%」は質量基準である。

【0060】

<化合物の合成>

下記表1に示す構造の化合物(A1)～(A17)を合成した。

40

【表1】

表1 化合物の構造

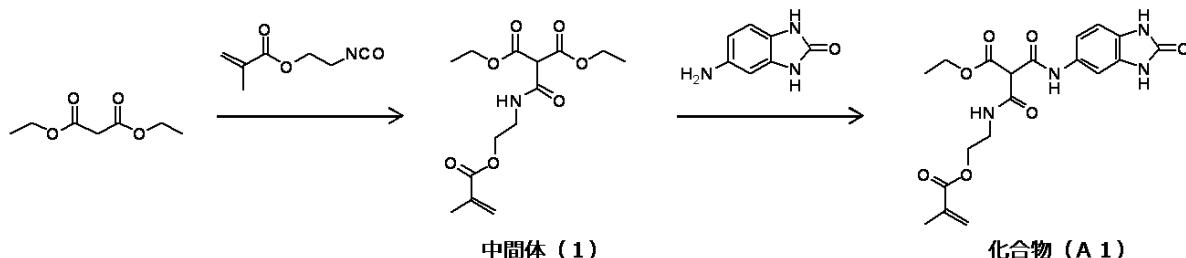
	R ¹	R ²	R ³	X	Y	Z	W
化合物A1	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A2	フェニルウレイド	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A3	フェニルウレイド	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	アミノ
化合物A4	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	メタクリロイルアミノ
化合物A5	ベンズイミダゾリノン	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	NH	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A6	ベンズイミダゾリノン	ベンズイミダゾリノン	-(CH ₂) ₂ -	NH	NH	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A7	ベンズイミダゾリノン	-(CH ₂) ₃ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A8	ベンズイミダゾリノン	-(CH ₂) ₇ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A9	ベンズイミダゾリノン	-(CH ₂) ₁₁ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A10	ベンズイミダゾリノン	ベンジル	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A11	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	アクリロイルオキシ
化合物A12	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	アミノ
化合物A13	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	NH	ヒドロキシ
化合物A14	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	NH	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A15	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	O	O	NH	メタクリロイルオキシ
化合物A16	ベンズイミダゾリノン	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NH	O	O	メタクリロイルオキシ
化合物A17	フェニル	-CH ₂ CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	NCH ₃	NCH ₃	NCH ₃	メタクリロイルオキシ

【0061】

〔化合物(A1)の合成〕

以下に示す合成スキームに従って、化合物(A1)を合成した。

【化11】



【0062】

〔中間体(1)の合成〕

特開平10-316643号公報の合成例1の記載を参考にして、中間体(1)を合成した。具体的には、マロン酸ジエチル20.6部(0.129モル)、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(商品名「カレンズM O I」、昭和電工製)19.8部(0.128モル)、及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.284部(1.29ミリモル)をキシレン100部(0.942モル)に溶解し、60℃に加熱した。ナトリウムメトキサイド0.214部(3.96ミリモル)を投入して8時間反応させた後、水200部(11.1モル)を投入して反応を停止させた。有機層をトルエンで抽出及び濃縮し、得られた残渣をトルエンで晶析して上記式で表わされる中間体(1)を得た。

【0063】

〔化合物(A1)の合成〕

中間体(1)19.8部(62.8ミリモル)、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノン11.4部(76.4ミリモル)、及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.138部(0.626ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド141部(1.93モル)に溶解し、80℃で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチ

10

20

30

40

50

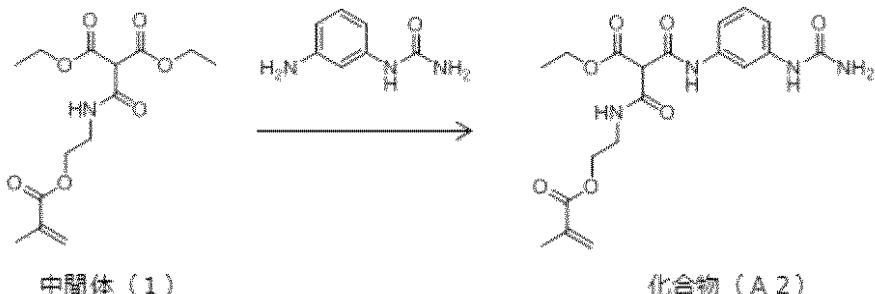
ルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水300部(16.7モル)を投入した。析出物をろ過して、化合物(A1)を得た。

【0064】

(化合物(A2)の合成)

以下のスキームに従い、化合物(A2)を合成した。

【化12】



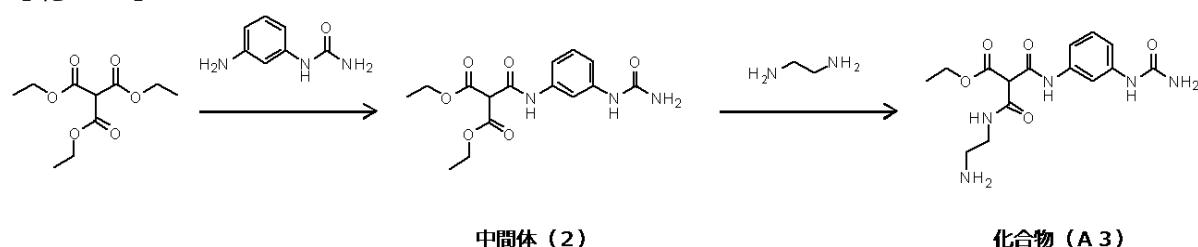
化合物(A1)の合成において、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノンを3-アミノフェニルウレアに変更したこと以外は、前述の化合物(A1)の合成と同様の方法で化合物(A2)を合成した。

【0065】

(化合物(A3)の合成)

以下のスキームに従い、化合物(A3)を合成した。

【化13】



カルボキシマロン酸トリエチル14.5部(62.4ミリモル)、3-アミノフェニルウレア11.5部(76.1ミリモル)、及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.138部(0.626ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド141部(1.93モル)に溶解し、80で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水300部(16.7モル)を投入した。析出物をろ過して、中間体(2)を得た。

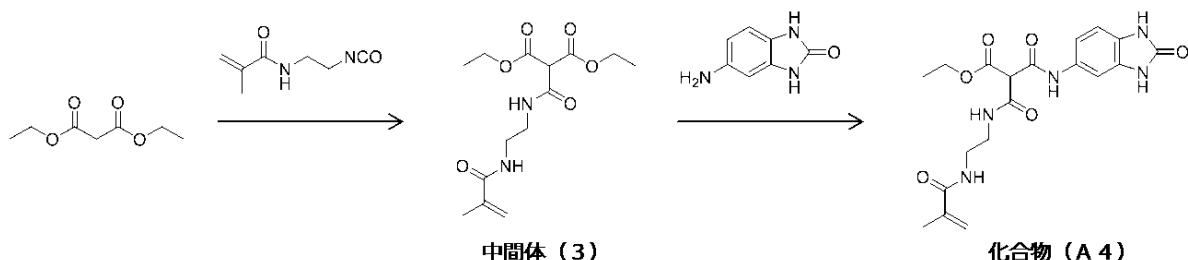
中間体(2)18.9部(56.0ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド50.0部(0.684モル)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.124部(0.563ミリモル)、及びエチレンジアミン5.05部(84.0ミリモル)を混合し、80で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水300部(16.7モル)を投入した。析出物をろ過して、化合物(A3)を得た。

【0066】

(化合物(A4)の合成)

以下に示す合成スキームに従って、化合物(A4)を合成した。

【化14】



2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートを2-メタクロイルアミノエチルイソシアネートに変更したこと以外は、前述の中間体(1)の合成と同様の方法で中間体(3)を合成した。

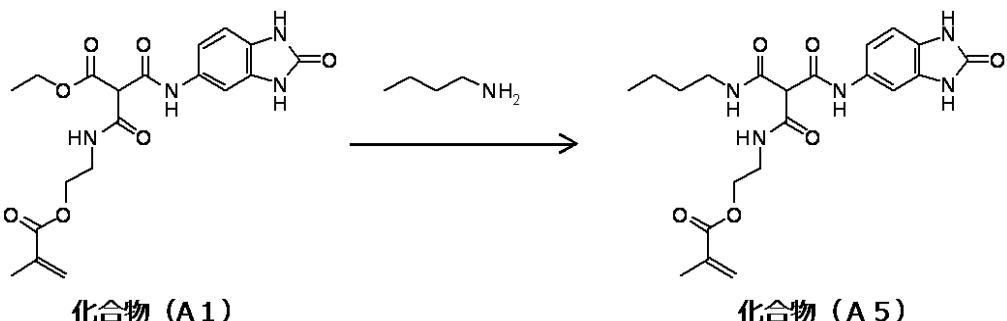
化合物(A1)の合成での中間体(1)を中間体(3)に変更したこと以外は、前述の化合物(A1)の合成と同様の方法で化合物(A4)を合成した。

【0067】

(化合物(A5)の合成)

以下に示す合成スキームに従って、化合物(A5)を合成した。

【化15】



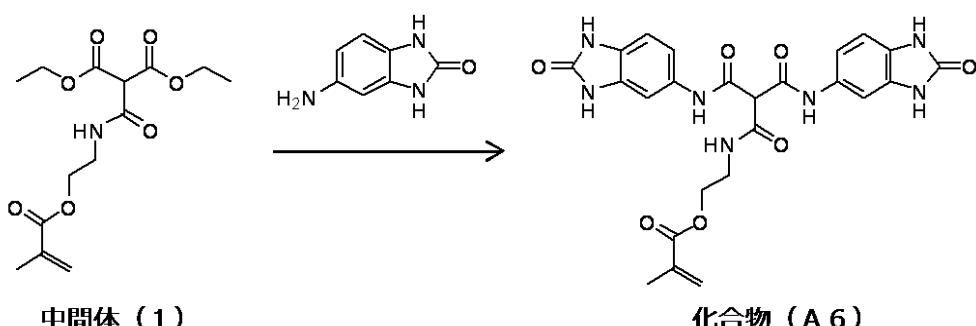
化合物(A1)20.0部(47.8ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド60.0部(0.821モル)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.105部(0.478ミリモル)、及びN-ブチルアミン17.5部(0.239モル)を混合し、80で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水300部(16.7モル)を投入した。析出物をろ過して、化合物(A5)を得た。

【0068】

(化合物(A6)の合成)

以下のスキームに従って、化合物(A6)を合成した。

【化16】



化合物(A1)の合成での5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノンの添加量を2倍にし、反応時間を16時間に変更したこと以外は、前述の化合物(A1)の合成と同様の方法で化合物(A6)を合成した。

【0069】

10

20

30

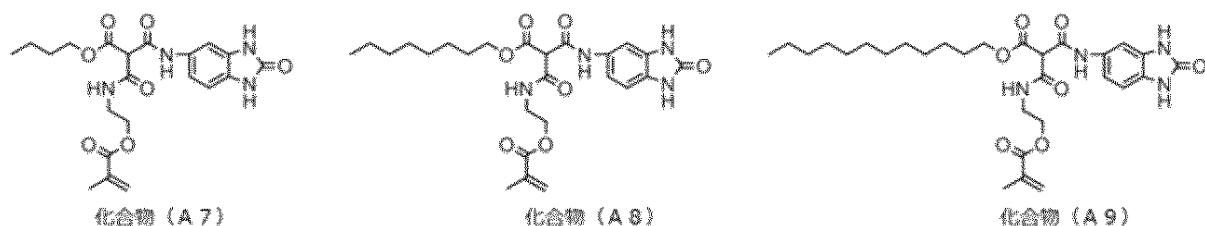
40

50

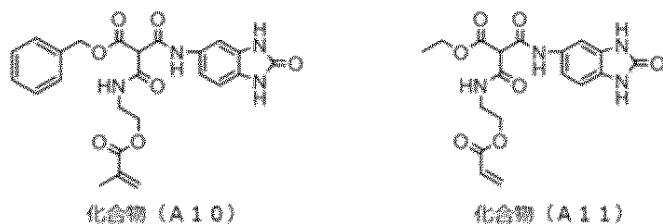
(化合物(A7)～(A11)合成)

以上と同様な方法により下記の化合物(A7)～(A11)を合成した。

【化17】



10



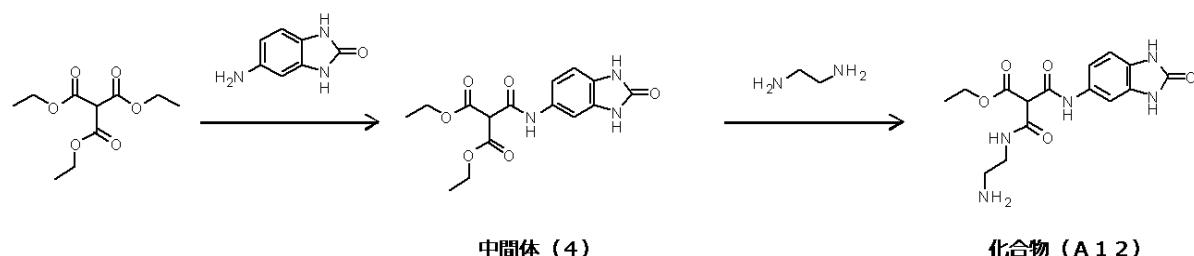
【0070】

(化合物(A12)の合成)

20

以下に示す合成スキームに従って、化合物(A12)を合成した。

【化18】



3-アミノフェニルウレアドを5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノンに変更したこと
以外は、前述の中間体(2)の合成と同様の方法で中間体(4)を合成した。

30

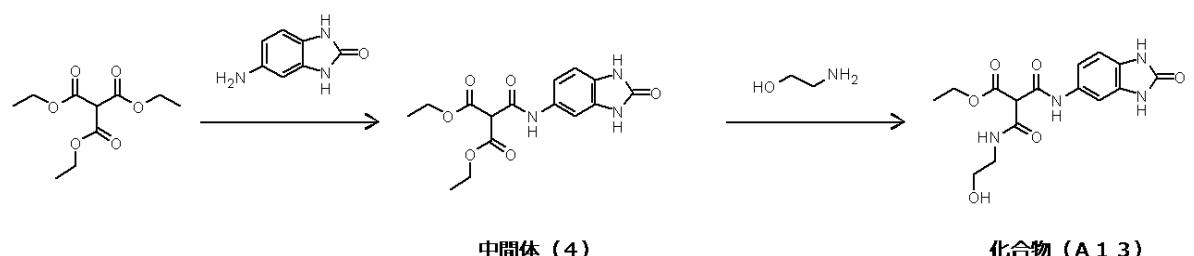
化合物(A3)の合成での中間体(2)を中間体(4)に変更したこと以外は、前述の
化合物(A3)の合成と同様の方法で化合物(A12)を合成した。

【0071】

(化合物(A13)の合成)

以下に示す合成スキームに従って、化合物(A13)を合成した。

【化19】



40

化合物(A12)と同様の方法により中間体(4)を合成した。

化合物(A3)の合成での中間体(2)を中間体(4)に、エチレンジアミンを2-ア
ミノエタノールに変更したこと以外は、化合物(A3)の合成と同様の方法で化合物(A
13)を合成した。

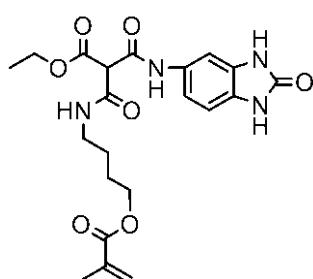
【0072】

(化合物(A14)～(A15)合成)

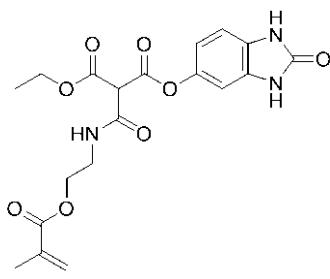
50

以上と同様な方法により下記の化合物(A14)～(A15)を合成した。

【化20】



化合物(A14)



化合物(A15)

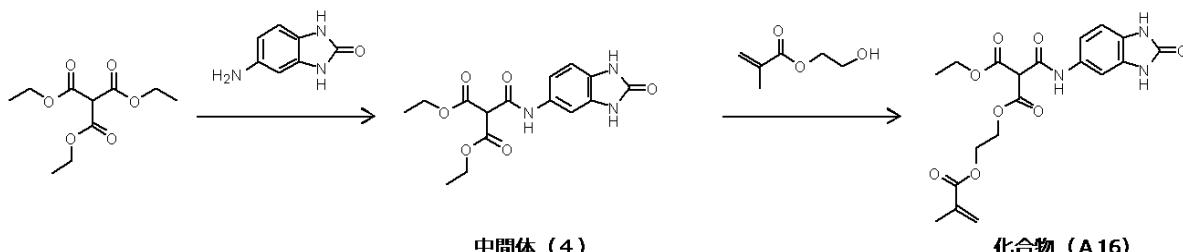
10

【0073】

(化合物(A16)の合成)

以下のスキームに従って、化合物(A16)を合成した。

【化21】



中間体(4)

化合物(A16)

20

カルボキシマロン酸トリエチル14.5部(62.4ミリモル)、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノン11.4部(76.4ミリモル)、及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.138部(0.626ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド141部(1.93モル)に溶解し、80で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水300部(16.7モル)を投入した。析出物をろ過して、中間体(4)を得た。

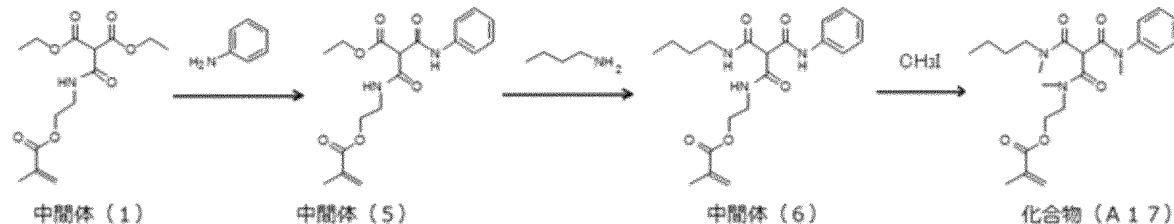
中間体(4)18.8部(56.1ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド50.0部(0.684モル)、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.124部(0.563ミリモル)、及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル21.9部(0.168モル)を混合し、80で10時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水300部(16.7モル)を投入した。析出物をろ過して、化合物(A16)を得た。

【0074】

(化合物(A17)の合成)

以下のスキームに従って、化合物(A17)を合成した。

【化22】



中間体(1)

中間体(5)

中間体(6)

化合物(A17)

40

化合物(A1)の合成での5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノンをアニリンに変更したこと以外は、化合物(A1)の合成と同様の方法で中間体(5)を合成した。さらに化合物(A5)の合成での化合物(A1)を中間体(5)に変更したこと以外は、化合物(A5)の合成と同様の方法で、中間体(6)を得た。

中間体(6)19.0部(48.8ミリモル)と炭酸カリウム67.4部(0.488

50

モル)をN,N-ジメチルホルムアミド141部(1.93モル)に溶解し、氷冷下でヨードメタン41.6部(0.293モル)を滴下した。その後、反応液を60に昇温し、40で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水200部(11.1モル)及びクロロホルム200部(1.68モル)を投入して分液し、目的物を有機層に抽出した。有機層を水洗浄、硫酸マグネシウムによる乾燥後、濃縮し、化合物(A17)を得た。

【0075】

<分散剤の合成>

次に、合成した化合物(A1)～(A17)を用いて、本発明で用いる分散剤(D1)～(D37)及び比較例で用いる分散剤(D38)～(D44)を合成した。

10

【0076】

(分散剤(D1)の合成)

窒素置換したナス型フラスコに、スチレン15.6部(0.150モル)、化合物A(1)6.28部(15.0ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド50.0部(0.684モル)、及びアゾビスイソブチロニトリル0.270部(1.64ミリモル)を投入し、80で攪拌した。GPCで分子量をモニタリングしながら重合を進め、分子量が所望の値に達したところで氷水冷却して反応を停止して分散剤(D1)を得た。

得られた分散剤(D1)を貧溶媒であるメタノール中で固液分離して精製した後、NMR及びGPCを用いて重量平均分子量を測定した。また、分光光度計を用いて480nmにおけるUV吸収量を測定し、化合物A(1)の分子量を基準とするユニットAの含有量a(モル部)を算出した。さらに、スチレンの分子量を基準とするユニットBの含有量b(モル部)及びa/(b+c)の値を算出した。算出した結果を表2に示す。また、得られた分散剤(D1)のポリマータイプ、及び重量平均分子量(Mw)を表2に示す。

20

【0077】

(分散剤(D2)の合成)

窒素置換したナス型フラスコに、化合物(A1)6.28部(15.0ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド50.0部(0.684モル)、及びアゾビスイソブチロニトリル0.270部(1.64ミリモル)を投入し、80で攪拌した。NMR及びGPCによりモニタリングしながら重合を進め、化合物(A1)が70%消費されたことを確認後、スチレン15.6部(0.150モル)を投入し、さらに80で攪拌した。GPCで分子量をモニタリングしながら重合を進め、分子量が所望の値に達したところで氷水冷却して反応を停止して分散剤(D2)を得た。

30

得られた分散剤(D2)を貧溶媒であるメタノール中で固液分離することによって精製し、NMR及びGPCを用いて重量平均分子量を測定した。また、分光光度計を用いて分散剤(D2)の480nmにおけるUV吸収量を測定し、化合物(A1)の分子量を基準とする含有量a(モル部)を算出した。さらに、スチレンの分子量を基準とするユニットBの含有量b(モル部)及びa/(b+c)の値を算出した。算出した結果を表2に示す。また、得られた分散剤(D2)のポリマータイプ、及び重量平均分子量(Mw)を表2に示す。

【0078】

40

(分散剤(D3)～(D33)、(D38)～(D41)の合成)

表2に示す種類(名称)の式(3)の部分構造を有する化合物、化合物B、及び化合物Cを、それぞれの量を適宜変更して使用したこと以外は、前述の分散剤D1と同様の方法で分散剤(D3)～(D33)、(D38)～(D41)を合成した。合成した各分散剤の吸着ユニット含有量a(モル部)、ユニットBの含有量b(モル部)、ユニットCの含有量c(モル部)、ポリマータイプ、及び重量平均分子量(Mw)を表2に示す。

【表2】

表2:合成した分散剤の組成

分散剤	式(3)を有する化合物		化合物B		化合物C		a/(b+c)	ポリマータイプ	Mw
	名称	a (モル部)	名称	b (モル部)	名称	c (モル部)			
D1	A(1)	8	ステレン	74	—	0	0.104	ランダム	20,000
D2	A(1)	7	ステレン	70	—	0	0.100	ブロック	19,000
D3	A(1)	8	ビニルトルエン	71	—	0	0.108	ランダム	21,200
D4	A(1)	6	—	0	メタクリル酸ブチル	56	0.104	ランダム	21,400
D5	A(1)	8	—	0	アクリル酸メチル	75	0.105	ランダム	19,800
D6	A(1)	7	ステレン	44	メタクリル酸ブチル	23	0.110	ランダム	19,300
D7	A(1)	6	ステレン	22	メタクリル酸ブチル	38	0.105	ランダム	19,600
D8	A(2)	7	ステレン	72	—	0	0.104	ランダム	18,900
D9	A(4)	8	ステレン	81	—	0	0.104	ランダム	19,900
D10	A(5)	8	ステレン	79	—	0	0.104	ランダム	19,600
D11	A(6)	8	ステレン	74	—	0	0.104	ランダム	20,200
D12	A(7)	8	ステレン	71	—	0	0.105	ランダム	20,100
D13	A(8)	7	ステレン	69	—	0	0.100	ランダム	20,100
D14	A(9)	7	ステレン	60	—	0	0.108	ランダム	19,800
D15	A(10)	8	ステレン	78	—	0	0.104	ランダム	20,700
D16	A(11)	7	ステレン	70	—	0	0.100	ランダム	18,800
D17	A(14)	7	ステレン	64	—	0	0.105	ランダム	20,100
D18	A(15)	7	ステレン	64	—	0	0.104	ランダム	21,000
D19	A(16)	7	ステレン	68	—	0	0.104	ランダム	20,500
D20	A(17)	8	ステレン	75	—	0	0.104	ランダム	19,800
D21	A(1)	1	ステレン	137	—	0	0.004	ランダム	26,400
D22	A(1)	1	ステレン	94	—	0	0.010	ランダム	21,200
D23	A(1)	2	ステレン	91	—	0	0.023	ランダム	21,200
D24	A(1)	15	ステレン	30	—	0	0.508	ランダム	20,000
D25	A(1)	19	ステレン	18	—	0	1.053	ランダム	20,700
D26	A(1)	22	ステレン	11	—	0	1.955	ランダム	20,300
D27	A(1)	23	ステレン	8	—	0	2.813	ランダム	20,500
D28	A(1)	2	ステレン	16	—	0	0.100	ランダム	5,900
D29	A(1)	3	ステレン	30	—	0	0.106	ランダム	9,800
D30	A(1)	16	ステレン	151	—	0	0.107	ランダム	50,100
D31	A(1)	34	ステレン	323	—	0	0.106	ランダム	107,000
D32	A(1)	55	ステレン	549	—	0	0.101	ランダム	146,000
D33	A(1)	68	ステレン	669	—	0	0.102	ランダム	199,000
D38	A(1)	21	—	0	—	0	—	ホモポリマー	17,600
D39	—	0	ステレン	92	—	0	0.000	ホモポリマー	19,600
D40	—	0	—	0	メタクリル酸ブチル	77	0.000	ホモポリマー	20,200
D41	—	0	ステレン	69	メタクリル酸ブチル	35	0.000	ランダム	21,100

【0079】

(分散剤(D34)～(D37)の合成)

(分散剤(D34)の合成)

ビスフェノールA・エチレンオキサイド2.2モル付加物65部、ジメチルテレフタル酸30部、無水トリメリット酸5部及び酸化ジブチル錫0.1部をガラス製4リットルの四つ口フラスコに入れた。この四つ口フラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付け、前記四つ口フラスコをマントルヒーター内において。攪拌しながら徐々に昇温し、200で6時間反応し、ポリエステル樹脂Aを得た。このポリエステル樹脂Aの酸価は9mg KOH/gであり、重量平均分子量は8200であった。

続いて、作製したポリエステル樹脂A30部をジメチルホルムアミド500部に溶解し、4-N,N-ジメチルアミノピリジン0.1部及び無水フタル酸0.7部を加え、室温で3時間反応させ、ほぼすべての末端にカルボン酸基を有するポリエステル樹脂Bを得た。このポリエステル樹脂Bの酸価は19mg KOH/gであった。

窒素置換したナス型フラスコに、ポリエステル樹脂B(酸価: 19.0mg KOH/g)20.0部(COOH基量: 6.77ミリモル)を投入し、N,N-ジメチルホルムアミド300部に溶解した。この溶液を5以下に冷却し、塩化チオニル1.61部(13.5ミリモル)をゆっくり滴下し、滴下後、反応液を60に昇温した。60で6時間反応した後、過剰な塩化チオニルを減圧留去し、末端のカルボキシ基が酸塩素化されたポリエステル樹脂C液を得た。

化合物(A3)2.85部(8.11ミリモル)をN,N-ジメチルホルムアミド20部に溶解して化合物(A3)液を調製した。この化合物(A3)液を、先のポリエステル樹脂C液に5以下でゆっくりと滴下し、滴下後、60で2時間反応させた。反応後、溶媒の減圧留去およびメタノール洗浄、乾燥を経て、ポリエステル樹脂の末端に化合物(A3)が付加した分散剤(D34)を得た。この分散剤の酸価は0であり、重量平均分子量は8800であった。得られた分散剤(D34)のポリマータイプ、及び重量平均分子量(Mw)を表3に示す。

【0080】

(分散剤(D35)の合成)

窒素置換したナス型フラスコに、スチレン156部(1.50モル)、アクリル酸5.69部(79.0ミリモル)、N,N-ジメチルホルムアミド500部(6.84モル)、及びアゾビスイソブチロニトリル2.70部(16.4ミリモル)を投入した。この反応液を80に昇温し、GPCで分子量をモニタリングしながら重合を進め、分子量が所望の値に達したところで氷水冷却して反応を停止させた。反応液を透析法にて精製した結果、酸価27.4mg KOH/g、重量平均分子量20500のスチレン-アクリル酸ポリマーを得た。

前述の分散剤(D34)の合成と同様の方法により、スチレン-アクリル酸ポリマーのカルボキシ基を酸塩素化、化合物(A12)と反応させて、分散剤(D35)を得た。この分散剤(D35)の酸価は0であり、重量平均分子量は22200であった。得られた分散剤(D35)の組成分析の結果、a/(b+c)値は0.053であった。その他ポリマータイプ、及び重量平均分子量(Mw)を表3に示す。

【0081】

(分散剤(D36)の合成)

化合物(A3)を(A13)に変更すること以外は前述の分散剤(D34)の合成と同様の方法で分散剤(D36)を合成した。この分散剤D36の重量平均分子量は9000であった。得られた分散剤(D36)のポリマータイプ、及び重量平均分子量(Mw)を表3に示す。

【0082】

(分散剤(D37)の合成)

ビスフェノールA・プロピレンオキサイド2.2モル付加物66.1部、ジメチルテレフタル酸33.9部、無水トリメリット酸5部及びシュウ酸チタニルカリウム2部を四つ口フラスコに入れた。このフラスコに温度計、攪拌棒、コンデンサーを取り付けマントルヒーター内において。攪拌しながら徐々に昇温し、200で6時間反応し、ポリエステル樹脂Dを得た。このポリエステル樹脂Dの重量平均分子量は7700であった。

10

20

30

40

50

窒素置換したナス型フラスコに、キシレン 100 部を仕込み、窒素気流中、攪拌しながら 50 度でポリエステル樹脂 D 60 部を溶解させた。別容器にスチレン 35 部、化合物 (A 1) 5 部、t - ブチルパーオキシソプロピルモノカルボネート (パープチル I : 日本油脂社製) 1.5 部を混合し、前記ナスフラスコに滴下し、内温を 125 度に昇温し 4 時間攪拌したのち室温まで冷却した。その後、溶媒の減圧留去およびメタノール洗浄、乾燥を経て、ポリエステル / スチレングラフト複合ポリマーである分散剤 (D 37) を得た。この分散剤 (D 37) の重量平均分子量は 23500 であった。得られた分散剤 (D 37) のポリマータイプ、及び重量平均分子量 (Mw) を表 3 に示す。

【表 3】

表3: 合成した分散剤の組成

分散剤	分散剤の原料		ポリマータイプ	Mw
	式(3)の部分構造を有する化合物	原料ポリマー		
D34	A(3)	PES1	ポリエステル	8,800
D35	A(12)	St / AA	スチレン / アクリル (ランダム)	22,200
D36	A(13)	PES1	ポリエステル	9,000
D37	A(1)	—	ポリエステル / スチレングラフト 複合ポリマー	23,500

10

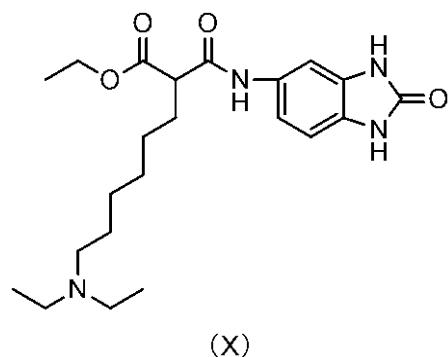
【0083】

〔分散剤 (D 42) の合成〕

〔化合物 X の合成〕

特開 2003 - 081948 号公報の合成例 1 の記載を参考にして、下記式 (X) で表される化合物 X を合成した。

〔化 23〕



30

【0084】

〔スチレン - アクリル酸ポリマーの合成〕

窒素置換したナス型フラスコに、スチレン 156 部 (1.50 モル)、アクリル酸 32.4 部 (0.450 モル)、N, N - ジメチルホルムアミド 500 部 (6.84 モル)、及びアゾビスイソブチロニトリル 2.70 部 (16.4 ミリモル) を投入し、80 度で攪拌した。GPC で分子量をモニタリングしながら重合を進め、分子量が所望の値に達したところで氷水冷却して反応を停止し、スチレン - アクリル酸ポリマーを得た。得られたスチレン - アクリル酸ポリマーを透析法にて精製した。NMR 及び GPC を用いて測定したスチレン - アクリル酸ポリマーの重量平均分子量は 20,600 であった。

40

【0085】

〔分散剤 (D 42) の調製〕

得られた化合物 X 0.213 部 (0.509 ミリモル)、スチレン - アクリル酸ポリマー 103 部 (5.00 ミリモル)、及びテトラヒドロフラン - メタノール混合液 (体積比 1 : 1) 40 部をロールミルで混合した。混合後、溶媒を除去することにより分散剤 (

50

D 4 2)を得た。また、化合物 X の量 × (モル部) 、並びにスチレン - アクリル酸ポリマー中のユニット B の含有量 b (モル部) 及びユニット C の含有量 c (モル部) から算出される $x / (b + c)$ の値は 0.102 であった。

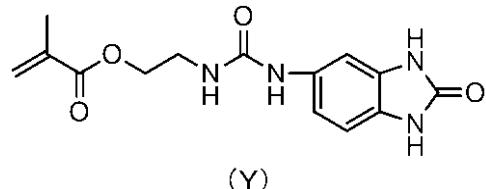
【 0086 】

(分散剤 (D 4 3) の合成)

[化合物 Y の合成]

特開 2003-238837 号公報の合成例 1 の記載を参考にして、下記式 (Y) で表される化合物 Y を合成した。

【 化 24 】



10

【 0087 】

[分散剤 (D 4 3) の合成]

窒素置換したナス型フラスコに、スチレン 15.6 部 (0.150 モル) 、化合物 Y 4.56 部 (15.0 ミリモル) 、 N , N - ジメチルホルムアミド 50.0 部 (0.684 モル) 、及びアゾビスイソブチロニトリル 0.270 部 (1.64 ミリモル) を投入し、 80 で攪拌した。 G P C で分子量をモニタリングしながら重合を進め、分子量が所望の値に達したところで氷水冷却して反応を停止し、分散剤 (D 4 3) を得た。

20

得られた分散剤 (D 4 3) を貧溶媒であるメタノール中で固液分離することによって精製した後、 N M R 及び G P C を用いて重量平均分子量を測定した。また、分光光度計を用いて 480 nm における UV 吸収量を測定し、化合物 Y の分子量を基準とするユニット Y の含有量 y (モル部) を算出した。さらに、スチレンの分子量を基準とするユニット B の含有量 b (モル部) 及び $y / (b + c)$ の値を算出した。算出した結果を表 4 に示す。また、得られた分散剤 (D 4 3) のポリマータイプ、及び重量平均分子量 (M w) を表 4 に示す。

【 0088 】

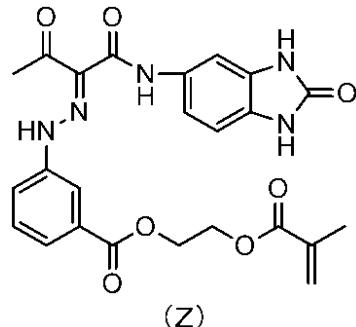
30

(分散剤 (D 4 4) の合成)

[化合物 Z の合成]

特表 2009-501253 号公報の記載を参考にして、下記式 (Z) で表される化合物 Z を合成した。

【 化 25 】



40

【 0089 】

[分散剤 (D 4 4) の合成]

窒素置換されたナス型フラスコに、スチレン 15.6 部 (0.150 モル) 、化合物 Z 7.40 部 (15.0 ミリモル) 、 N , N - ジメチルホルムアミド 50.0 部 (0.684 モル) 、及びアゾビスイソブチロニトリル 0.270 部 (1.64 ミリモル) を投入し、 80 で攪拌した。 G P C で分子量をモニタリングしながら重合を進め、分子量が所望

50

の値に達したところで氷水冷却して反応を停止して分散剤(D44)を得た。

得られた分散剤(D44)を貧溶媒であるメタノール中で固液分離することによって精製し、NMR及びGPCを用いて重量平均分子量を測定した。また、分光光度計を用いて分散剤(D44)の380nmにおけるUV吸収量を測定し、化合物Zの分子量を基準とするユニットZの含有量z(モル部)を算出した。さらに、スチレンの分子量を基準とするユニットBの含有量b(モル部)及び $z/(b+c)$ の値を算出した。算出した結果を表4に示す。また、得られた分散剤(D44)のポリマータイプ、及び重量平均分子量(Mw)を表4に示す。

【0090】

【表4】

10

表4:合成した分散剤の組成

分散剤	式(3)を有する化合物		化合物Y	化合物Z	化合物B		化合物C		$y/(b+c)$	$z/(b+c)$	ポリマータイプ	Mw
	名称	a	y	z	名称	b	名称	c				
D42	-	-	化合物X + スチレノーアクリル酸ポリマー				-	-	-	-	ランダム	20,600
D43	-	-	8	-	スチレン	75	-	-	0.107	-	ランダム	20,500
D44	-	-	-	7	スチレン	64	-	-	-	0.103	ランダム	19,500

【0091】

20

以下にブラックトナー粒子の3つの製造例を示す。

【0092】

<トナー粒子の製造例1>

[着色剤分散液1の調製工程]

- ・スチレン 100.0部
- ・カーボンブラック(CB) 20.0部

Nipex35(Orion Engineered Carbons社製)

- ・分散剤D1 4.0部

前記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液1を調製した。

30

[トナー組成物溶解液の調製工程]

- ・着色剤分散液1 40.0部
- ・スチレン 33.5部
- ・n-ブチルアクリレート 24.5部
- ・パラフィンワックス 10.0部

(HNP-9:日本精端社製、融点75)

前記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液1を得た。

[トナー粒子の分散液の調整工程]

40

T.K.ホモミクサーを備えた2リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水710部に0.1M-Na₃PO₄水溶液450部を投入し60に加温した後、1.0M-CaCl₂水溶液67.7部を徐々に添加してリン酸カルシウムを含む水系媒体を得た。得られた水系媒体に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.4部を溶解させた。次に、トナー組成物溶解液1へ重合開始剤1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの70%トルエン溶液8部を溶解し、十分に混合したのち前記水系媒体へ投入した。これを、温度62、窒素雰囲気下において、12,000rpmで10分間攪拌して重合性单量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ温度75に昇温し、7.5時間重合を行い、重合反応を終了した。次いで、減圧下で残存モノマーを留去し、水系媒体を冷却しトナー粒子の分散液を得た。

50

トナー粒子の分散液に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カルシウムを溶解させた。これを加圧濾過器にて、固液分離を行い、トナーケーキを得た。イオン交換水を用いた洗浄操作を5回繰り返したのち乾燥し、ブラックトナー粒子を得た。

【0093】

<トナー粒子の製造例2>

[着色剤分散液2の調整工程]

・トルエン	350.0部	
・カーボンブラック(CB)	56.0部	
Nipex 35 (Orion Engineerred Carbons社製)		
・分散剤D1	11.2部	10

前記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液2を調製した。

[トナー組成物溶解液2の調製工程]

・着色剤分散液2	250.0部	
・スチレンアクリル樹脂 (スチレン:n-ブチルアクリレート=75:25(質量比)の共重合物)(Mw=28,000、Tg=57)	490.0部	
・パラフィンワックス (HNP-9:日本精蠅社製、融点75)	50.0部	20

前記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて60分間均一に分散し、トナー組成物溶解液2を得た。

[トナー粒子分散液2の調整工程]

T.K.ホモミクサーを備えた2リットルの四つ口フラスコ中に、イオン交換水1200部に0.5M-Na₃PO₄水溶液300部を投入した。その後、12,000rpmに調整して60に加温した。その後、1.0M-CaCl₂水溶液25.7部を徐々に添加してリン酸カルシウムを含む水系媒体を得た。得られた水系媒体に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.0部を溶解させた。

次に、トナー組成物溶解液2を前記水系媒体へ投入した。これを、温度65、窒素雰囲気下において、12,000rpmで30分間攪拌してトナー組成物溶解液2の粒子を造粒した。次いで、減圧下で溶媒のトルエンを留去し、水系媒体を冷却しトナー粒子分散液2を得た。

トナー粒子の分散液に塩酸を加えpHを1.4にし、1時間攪拌することでリン酸カルシウムを溶解させた。これを加圧濾過器にて固液分離を行い、トナーケーキを得た。次に、イオン交換水を用いて洗浄操作を5回繰り返したのち乾燥し、ブラックトナー粒子を得た。

【0094】

<トナー粒子の製造例3>

・スチレンアクリル樹脂 (スチレン:n-ブチルアクリレート=75:25(質量比)の共重合物)(Mw=28,000、Tg=57)	98.0部	
・カーボンブラック(CB) (Nipex 35 (Orion Engineerred Carbons社製))	8.0部	40
・パラフィンワックス (HNP-9:日本精蠅社製、融点75)	10.0部	
・分散剤D1	1.6部	

前記の処方の材料を、FMミキサ(日本コークス工業社製)でよく混合した後、温度130に設定した2軸混練機にて混練した。得られた混練物を冷却し、ハンマーミルにて2mm以下に粗粉碎し、粗粉碎物を得た。

得られた粗粉碎物を、機械式粉碎機(ターボ工業社製;ターボミルT250-RS型)

50

を用いて微粉碎した。その後、得られた微粉碎物をコアンダ効果を利用した多分割分級機を用いて分級し、ブラックトナー粒子を得た。

次にマゼンタトナー粒子の製造例を示す。

【0095】

<トナー粒子の製造例4>

[着色剤分散液3の調製工程]

・スチレン	100.0部	
・C.I.ピグメントレッド122 (PR-122)	16.7部	
(Toner Magenta E [クラリアント社製])		
・分散剤D1	3.33部	10

前記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液3を調製した。

[トナー組成物溶解液3の調製工程]

・着色剤分散液3	53.9部	
・スチレン	19.6部	
・n-ブチルアクリレート	24.5部	
・パラフィンワックス	10.0部	
(HNP-9:日本精蠅社製、融点75)		

前記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業製)を用いて20,000rpmにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液3を得た。以降、トナー粒子製造例1と同様にしてマゼンタトナー粒子を得た。

次にシアントナー粒子の製造例を示す。

【0096】

<トナー粒子の製造例5>

[着色剤分散液4の調製工程]

・スチレン	100.0部	
・C.I.ピグメントブルー15:3	16.7部	
・分散剤D1	3.33部	
前記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビーズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液4を調製した。		30

[トナー組成物溶解液4の調製工程]

・着色剤分散液4	53.9部	
・スチレン	19.6部	
・n-ブチルアクリレート	24.5部	
・パラフィンワックス	10.0部	
(HNP-9:日本精蠅社製、融点75)		

前記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業製)を用いて20,000rpmにて60分間均一に溶解し分散し、トナー組成物溶解液4を得た。以降、トナー粒子製造例1と同様にしてシアントナー粒子を得た。

以下にイエロートナー粒子の製造例を示す。

【0097】

<トナー粒子の製造例6>

[着色剤分散液5の調製工程]

・スチレン	100.0部	
・C.I.ピグメントイエロー155 (PY-155)	16.7部	
(Peliotol Yellow D1155 [BASF社製])		
・分散剤D1	3.33部	

前記材料をアトライター(三井鉱山社製)に導入し、半径2.5mmのジルコニアビー

50

ズ(200部)を用いて200rpm、25で180分間攪拌を行い、着色剤分散液5を調製した。

[トナー組成物溶解液5の調製工程]

・着色剤分散液5	53.9部
・スチレン	19.6部
・n-ブチルアクリレート	24.5部
・パラフィンワックス	10.0部

(HNP-9:日本精蠅社製、融点75)

前記材料を混合して65に加温し、T.K.ホモミクサー(特殊機化工業製)を用いて、5,000rpmにて60分間均一に分散し、トナー組成物溶解液5を得た。以降、トナーパーティクル粒子製造例1と同様にしてイエロートナー粒子を得た。10

得られたトナー粒子の処方と物性について表5に示す。

【0098】

【表5】

表5

トナー粒子	製造方法	顔料	分散剤	粒径
		種類	種類	D4(μm)
トナー粒子1	製造例1	C B	D 1	6.7
トナー粒子2	製造例2	C B	D 1	6.8
トナー粒子3	製造例3	C B	D 1	6.4
トナー粒子4	製造例4	Pig1	D 1	6.4
トナー粒子5	製造例5	Pig2	D 1	6.7
トナー粒子6	製造例6	Pig3	D 1	6.8
トナー粒子7	製造例4	Pig1	D 2	6.9
トナー粒子8	製造例4	Pig1	D 3	7.0
トナー粒子9	製造例4	Pig1	D 4	6.9
トナー粒子10	製造例4	Pig1	D 5	7.1
トナー粒子11	製造例4	Pig1	D 6	6.9
トナー粒子12	製造例4	Pig1	D 7	6.9
トナー粒子13	製造例4	Pig1	D 8	7.2
トナー粒子14	製造例4	Pig1	D 9	7.0
トナー粒子15	製造例4	Pig1	D 10	6.8
トナー粒子16	製造例4	Pig1	D 11	6.7
トナー粒子17	製造例4	Pig1	D 12	6.8
トナー粒子18	製造例4	Pig1	D 13	6.8
トナー粒子19	製造例4	Pig1	D 14	6.9
トナー粒子20	製造例4	Pig1	D 15	7.0
トナー粒子21	製造例4	Pig1	D 16	7.1
トナー粒子22	製造例4	Pig1	D 17	7.2
トナー粒子23	製造例4	Pig1	D 18	6.8
トナー粒子24	製造例4	Pig1	D 19	6.9
トナー粒子25	製造例4	Pig1	D 20	6.7
トナー粒子26	製造例4	Pig1	D 21	6.6
トナー粒子27	製造例4	Pig1	D 22	6.8
トナー粒子28	製造例4	Pig1	D 23	6.9
トナー粒子29	製造例4	Pig1	D 24	7.0
トナー粒子30	製造例4	Pig1	D 25	6.8
トナー粒子31	製造例4	Pig1	D 26	6.9
トナー粒子32	製造例4	Pig1	D 27	6.9
トナー粒子33	製造例4	Pig1	D 28	7.1
トナー粒子34	製造例4	Pig1	D 29	7.0
トナー粒子35	製造例4	Pig1	D 30	7.0
トナー粒子36	製造例4	Pig1	D 31	6.8
トナー粒子37	製造例4	Pig1	D 32	6.7
トナー粒子38	製造例4	Pig1	D 33	6.9
トナー粒子39	製造例4	Pig1	D 34	6.8
トナー粒子40	製造例4	Pig1	D 35	7.0
トナー粒子41	製造例4	Pig1	D 36	7.1
トナー粒子42	製造例4	Pig1	D 37	6.9
トナー粒子43	製造例4	Pig1	D 38	7.3
トナー粒子44	製造例4	Pig1	D 39	6.8
トナー粒子45	製造例4	Pig1	D 40	7.1
トナー粒子46	製造例4	Pig1	D 41	6.8
トナー粒子47	製造例4	Pig1	D 42	6.8
トナー粒子48	製造例4	Pig1	D 43	7.0
トナー粒子49	製造例4	Pig1	D 44	7.0

Pig 1 : C. I. ピグメントレッド 122
 Pig 2 : C. I. ピグメントブルー 15 : 3
 Pig 3 : C. I. ピグメントイエロー 155

【0099】

<トナーの製造例>

得られたトナー粒子 1 ~ 49、100.0 部と、疎水性シリカ微粉体 1.5 部を三井ヘンシェルミキサ（三井三池化工機社製）でそれぞれ 300 秒間混合し、トナー 1 ~ 49 を得た。なお、用いたシリカ微粉体はヘキサメチルジシラザンで表面処理された疎水性シリカ微粉体であり、一次粒子の数平均粒径 (D1) は 10 nm である。

【0100】

10

<化合物、分散剤、トナーの評価>

得られた化合物、分散剤およびトナーの評価を以下のように行つた。

【0101】

(化合物の評価)

[色材への吸着性]

N, N -ジメチルホルムアミド 20 部に各化合物 0.2 部を溶解し、溶液 (O) を調製した。この溶液 (O) 10 部に色材としてカーボンブラック 1 部を加え、30 分間超音波分散を行つた。室温で 1 時間静置した後、遠心分離して上澄み液を回収した。溶液 (O) 及び上澄み液に N, N -ジメチルホルムアミドをそれぞれ加えてサンプル毎に同じ希釈倍率に希釈し、化合物 Z は 380 nm、それ以外は 480 nm の波長における吸光度を測定した。そして、下記式 (9) より吸着率を算出し、以下に示す評価基準にしたがつて各化合物の色材への吸着性を評価した。結果を表 6 に示す。

20

$$\text{吸着率 (\%)} = (1 - P / Q) \times 100 \quad \dots (9)$$

P : 上澄み液の希釈液の吸光度

Q : 溶液 (O) の希釈液の吸光度

[評価基準]

A : 吸着率 95 % 以上

B : 吸着率 90 % 以上 95 % 未満

C : 吸着率 90 % 未満

【0102】

30

[着色性]

前記溶液 (O) に N, N -ジメチルホルムアミドを加えて 1000 倍に希釈し、300 nm ~ 700 nm の吸光度を測定した。測定範囲における最大吸光度から以下の評価基準にしたがつて着色性を評価した。結果を表 6 に示す。

[評価基準]

A : 最大吸光度が 0.010 未満

B : 最大吸光度が 0.010 以上

【0103】

【表6】

表6 化合物の評価結果

	吸着性	着色性
化合物 A1	A	A
化合物 A2	B	A
化合物 A3	B	A
化合物 A4	A	A
化合物 A5	A	A
化合物 A6	A	A
化合物 A7	A	A
化合物 A8	A	A
化合物 A9	A	A
化合物 A10	A	A
化合物 A11	A	A
化合物 A12	A	A
化合物 A13	A	A
化合物 A14	A	A
化合物 A15	A	A
化合物 A16	A	A
化合物 A17	B	A
化合物 X	C	A
化合物 Y	C	A
化合物 Z	B	B

【0104】

表6に示す結果から明らかなように、化合物(A1)～(A17)は吸着性に優れてい
るとともに、化合物自体の着色性が低減された化合物であった。 30

【0105】

(分散剤の評価)

[媒体への溶解性]

評価用媒体20部に各分散剤0.25部を添加し、以下に示す評価基準にしたがって分
散剤の溶解性を評価した。使用した評価用媒体の種類と結果を表7に示す。

[評価基準]

A：易溶(手振り混合で溶解)

B：可溶(攪拌により溶解)

C：可溶(超音波、加熱等の使用により溶解)

D：不溶物が残る

【0106】

[色材への吸着性]

評価用媒体20部に各分散剤0.25部を溶解し、分散剤の溶液(S)を調製した。こ
の溶液(S)10部に対象色材1部を加え、30分間超音波分散を行った。室温で1時間
静置した後、遠心分離して上澄み液を回収した。溶液(S)及び上澄み液に評価用媒体を
それぞれ加えてサンプル毎に同じ希釈倍率に希釈し、分散剤(D39)～(D41)は2
80nm、(D44)は380nm、それ以外は480nmの波長における吸光度を測定
した。そして、下記式(10)より吸着率を算出し、以下に示す評価基準にしたがって分
散剤の色材への吸着性を評価した。結果を表7に示す。 50

$$\text{吸着率 (%)} = (1 - T / U) \times 100 \quad \cdots (10)$$

T : 上澄み液の希釈液の吸光度

U : 溶液 (S) の希釈液の吸光度

[評価基準]

A : 吸着率 95 % 以上

B : 吸着率 90 % 以上 95 % 未満

C : 吸着率 80 % 以上 90 % 未満

D : 吸着率 80 % 未満

【 0107 】

[色材分散性]

10

評価用媒体 20 部に各分散剤 0.25 部を溶解し、分散剤の溶液 (V) を調製した。この溶液 (V) 10 部に対象色材 1 部を加え、30 分間超音波分散を行った後、室温で 1 時間静置して色材分散体を得た。得られた色材分散体を密閉状態とし、60 度で 2 週間保存する保存試験を行った。また。保存試験の前後で色材の体積平均粒子径を、粒度分析計 (商品名「マイクロトラック U P A - E X 250」、日機装社製) を用いて測定した。そして、下記式 (11) より粒子径増加率を算出し、以下示す評価基準にしたがって分散剤の色材分散性を評価した。結果を表 7 に示す。

【 数 1 】

$$\text{粒子径増加率(%)} = \frac{\text{試験後の粒子径} - \text{試験前の粒子径}}{\text{試験前の粒子径}} \times 100 \quad (11)$$

20

[評価基準]

A : 粒子径増加率 (%) が 10 % 未満である。

B : 粒子径増加率 (%) が 10 % 以上 20 % 未満である。

C : 粒子径増加率 (%) が 20 % 以上 50 % 未満である。

D : 粒子径増加率 (%) が 50 % 以上である。

【 0108 】

【表7】

表7:分散剤の評価結果

	分散剤	評価用媒体	色材	溶解性	色材への吸着性	色材分散性
実施例	1 D1	トルエン	CB	A	A	A
	2 D1	トルエン	Pig1	A	A	A
	3 D1	トルエン	Pig2	A	A	A
	4 D1	トルエン	Pig3	A	B	B
	5 D1	DMF	Pig1	A	A	A
	6 D1	THF	Pig1	A	A	A
	7 D2	トルエン	Pig1	B	B	B
	8 D3	トルエン	Pig1	A	A	A
	9 D4	トルエン	Pig1	B	A	A
	10 D5	トルエン	Pig1	B	A	A
	11 D6	トルエン	Pig1	A	A	A
	12 D7	トルエン	Pig1	A	A	A
	13 D8	トルエン	Pig1	A	A	B
	14 D9	トルエン	Pig1	A	A	A
	15 D10	トルエン	Pig1	A	A	A
	16 D11	トルエン	Pig1	A	A	A
	17 D12	トルエン	Pig1	A	A	A
	18 D13	トルエン	Pig1	A	A	A
	19 D14	トルエン	Pig1	B	A	A
	20 D15	トルエン	Pig1	B	A	A
	21 D16	トルエン	Pig1	A	A	A
	22 D17	トルエン	Pig1	A	A	A
	23 D18	トルエン	Pig1	A	A	A
	24 D19	トルエン	Pig1	A	A	A
	25 D20	トルエン	Pig1	B	B	C
	26 D21	トルエン	Pig1	A	A	C
	27 D22	トルエン	Pig1	A	A	B
	28 D23	トルエン	Pig1	A	A	A
	29 D24	トルエン	Pig1	B	A	A
	30 D25	トルエン	Pig1	B	A	A
	31 D26	トルエン	Pig1	B	A	B
	32 D27	トルエン	Pig1	C	A	C
	33 D28	トルエン	Pig1	A	A	A
	34 D29	トルエン	Pig1	A	A	A
	35 D30	トルエン	Pig1	B	A	A
	36 D31	トルエン	Pig1	B	B	B
	37 D32	トルエン	Pig1	B	B	B
	38 D33	トルエン	Pig1	C	B	C
	39 D34	トルエン	Pig1	A	B	B
	40 D35	トルエン	Pig1	A	A	A
	41 D36	トルエン	Pig1	A	B	B
	42 D37	トルエン	Pig1	B	A	B
比較例	1 D38	トルエン	Pig1	D	B	D
	2 D39	トルエン	Pig1	A	D	D
	3 D40	トルエン	Pig1	B	D	D
	4 D41	トルエン	Pig1	A	D	D
	5 D42	トルエン	Pig1	D	C	D
	6 D43	トルエン	Pig1	B	C	D
	7 D44	トルエン	Pig1	D	B	D

C B : カーボンブラック

Pig1 : C.I. ピグメントレッド122

Pig2 : C.I. ピグメントブルー15:3

Pig3 : C.I. ピグメントイエロー155

10

20

30

40

50

【0109】

表7に示す結果から明らかなように、実施例の分散剤は、いずれも媒体に対する溶解性が良好であり、かつ、色材への吸着性に優れたものであった。さらに、実施例の分散剤は、有機溶媒中で優れた色材分散性を示すものであった。

なお、比較例7の分散剤(D44)は黄色に着色しており、波長380nm付近に強い吸収を有するものであった。これに対して、分散剤(D1)～(D37)はピンク～赤色に着色していたが、かなり薄いものであった。また、分散剤(D1)～(D37)は波長480～490nm付近に吸収を有するが、分散剤(D44)よりも5000倍濃くしなければ検出できない程度の色付きであった。

【0110】

10

(トナーの着色力評価)

市販のカラーレーザープリンタSatera LBP7700C(キヤノン(株)社製)用のカートリッジから中に入っているトナーを抜き取り、エアーブローにて内部を清掃した後、各トナー(150g)を充填した。また、Satera LBP7700C(キヤノン(株)社製)を一部改造し、定着機を外して未定着画像を出力できるように変更し、さらに一色のプロセスカートリッジだけの装着でも作動するよう改造した。前記カートリッジをプリンターに装着し、トナー載り量が0.30mg/cm²となるように設定して、転写材中央に6.5cm×14.0cmの長方形のベタ画像の出力をを行い評価画像とした。転写材は、レターサイズのHP LASERJET PAPER(ヒューレットパッカード社製、90.0g/m²)を用いた。

20

LBP7700Cの外部定着機を用いて、出力した評価画像をプロセススピード280mm/sec、150で定着し、画像濃度を測定して着色力を評価した。尚、画像濃度の測定には「X-Riteカラー反射濃度系(color reflection densitometer X-Rite 404A)」を用いて測定した。原稿濃度が0.0の白下地部分のプリントアウト画像に対する相対濃度を測定し、ベタ画像の右上、左上、中央、右下、左下の5点の濃度を測定し、平均値を画像濃度とした。評価基準は以下の通りであり、C以上を本発明の効果が得られているレベルとした。各トナーの結果を表8に示す。

A：画像濃度が1.50以上

30

B：画像濃度が1.35以上1.50未満

C：画像濃度が1.20以上1.35未満

D：画像濃度が1.20未満

【0111】

【表8】

表8:トナーの評価結果

実施例 比較例	トナー	分散剤	画像着色力
実施例101	トナー1	D1	A
実施例102	トナー2	D1	A
実施例103	トナー3	D1	A
実施例104	トナー4	D1	A
実施例105	トナー5	D1	A
実施例106	トナー6	D1	A
実施例107	トナー7	D2	C
実施例108	トナー8	D3	A
実施例109	トナー9	D4	B
実施例110	トナー10	D5	B
実施例111	トナー11	D6	A
実施例112	トナー12	D7	A
実施例113	トナー13	D8	A
実施例114	トナー14	D9	A
実施例115	トナー15	D10	A
実施例116	トナー16	D11	A
実施例117	トナー17	D12	A
実施例118	トナー18	D13	A
実施例119	トナー19	D14	B
実施例120	トナー20	D15	B
実施例121	トナー21	D16	A
実施例122	トナー22	D17	A
実施例123	トナー23	D18	A
実施例124	トナー24	D19	A
実施例125	トナー25	D20	C
実施例126	トナー26	D21	B
実施例127	トナー27	D22	B
実施例128	トナー28	D23	A
実施例129	トナー29	D24	B
実施例130	トナー30	D25	B
実施例131	トナー31	D26	B
実施例132	トナー32	D27	B
実施例133	トナー33	D28	A
実施例134	トナー34	D29	A
実施例135	トナー35	D30	B
実施例136	トナー36	D31	C
実施例137	トナー37	D32	C
実施例138	トナー38	D33	C
実施例139	トナー39	D34	B
実施例140	トナー40	D35	A
実施例141	トナー41	D36	B
実施例142	トナー42	D37	B
比較例101	トナー43	D38	D
比較例102	トナー44	D39	D
比較例103	トナー45	D40	D
比較例104	トナー46	D41	D
比較例105	トナー47	D42	C
比較例106	トナー48	D43	C
比較例107	トナー49	D44	B

表8の結果より、本発明の分散剤を用いたトナー1～42は、比較例の分散剤を用いたトナー43～48と比べて、着色力に優れていることが判明した。

一方、分散剤D44を用いたトナー49については着色力はBランクと良好であったが、分散剤D1を用いたトナー4の場合と比べ、色相角のずれが観測された。具体的にはトナー4ヒトナー49の濃度違いの画像を準備し、SpectroScan Transmission (Gretag Macbeth社製)により、それぞれa*、b*、(c*=(a*²+b*²))を測定し、近似曲線を得る。両者のc*が75となるときのa*、b*の値を比較したところ、トナー4に比べ、トナー49のb*値が大きくプラス方向に変化していた(黄身にシフトしていた)。

【産業上の利用可能性】

【0113】

10

本発明の分散剤は、従来の分散剤に比して、溶媒への溶解性、色材への吸着力、及び色材の分散性に優れており、種類の異なる色材に対しても広く適用可能な分散剤である。また、本発明の化合物は、前記分散剤を調製する上で有用な化合物である。本発明の分散剤は、塗料、粉体塗料やトナーなどに利用され、優れた着色力を発揮する。

フロントページの続き

(72)発明者 久保 晴子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 照井 雄平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 吉田 祐
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 村井 康亮
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 豊田 隆之
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 上野 鈴香
埼玉県三郷市中央1丁目14番地1 キヤノンファインテック株式会社内

(72)発明者 千頭和 淳子
埼玉県三郷市中央1丁目14番地1 キヤノンファインテック株式会社内

(72)発明者 山本 智也
埼玉県三郷市中央1丁目14番地1 キヤノンファインテック株式会社内

審査官 松澤 優子

(56)参考文献 特開2017-049404 (JP, A)
特開2016-050267 (JP, A)
特開2017-049581 (JP, A)
特開2015-193207 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 235/26
C08F 220/36
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)