

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年3月10日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/035328 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 275/40 (2006.01) *C07D 235/26* (2006.01)
B01F 17/52 (2006.01) *C08F 20/36* (2006.01)
C07C 233/17 (2006.01) *G03G 9/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/004438
- (22) 国際出願日: 2015年9月1日(01.09.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-176818 2014年9月1日(01.09.2014) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP). キヤノンファインテック株式会社(CANON FINETECH INC.) [JP/JP]; 〒3418527 埼玉県三郷市中央1丁目14番地1 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 久保 晴子(KUBO, Haruko); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 上野 鈴香(UENO, Suzuka); 〒3418527 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 Saitama (JP).

千頭和 淳子(CHIZUWA, Junko); 〒3418527 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 Saitama (JP). 山本 智也(YAMAMOTO, Tomoya); 〒3418527 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 Saitama (JP). 板橋 仁(ITABASHI, Hitoshi); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 照井雄平(TERUI, Yuhei); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 吉田 祐(YOSHIDA, Yu); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 村井 康亮(MURAI, Yasuaki); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 豊田 隆之(TOYODA, Takayuki); 〒1468501 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 Tokyo (JP).

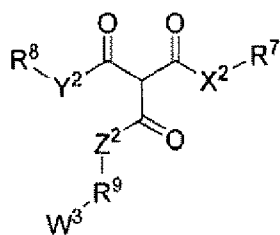
(74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-6-5丸の内北口ビル22階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

[続葉有]

(54) Title: COMPOUND, DISPERSANT AND TONER

(54) 発明の名称: 化合物、分散剤及びトナー



(3)

(57) Abstract: Provided are: a dispersant which has excellent solubility in a solvent, excellent adhering power to a colorant and excellent colorant dispersibility, while being reduced in self-coloring; a compound and a polymerizable compound for preparing this dispersant; and a toner which uses this dispersant. A dispersant which has a structure wherein a structure represented by formula (3) and a tautomer thereof are bonded with a polymer; and a toner which contains the dispersant. In formula (3), each of X², Y² and Z² independently represents -O-, a methylene group or -NR¹⁰-; R¹⁰ represents a hydrogen atom or a linear or branched alkyl group having 1-4 carbon atoms; R⁷ represents a substituted or unsubstituted phenyl group, a polycyclic aromatic group or a heterocyclic group; R⁸ represents a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted phenyl group, an aralkyl group, a linear, branched or cyclic alkyl group having 1-18 carbon atoms, or the like; R⁹ represents a substituted or unsubstituted phenylene group, a linear, branched or cyclic alkylene group having 1-18 carbon atoms, or the like; and W³ represents a binding site for a polymer.

(57) 要約:

[続葉有]



CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

ロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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た分散剤、及びそれを調製するための化合物および重合性化合物、及びその分散剤を用いたトナーを提供する。下記式(3)で表される構造及びその互変異性体が、ポリマーと結合した構造を有する分散剤、とそれを含有するトナー。式(3)中、 X^2 、 Y^2 、 Z^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、メチレン基、 $-NR^{10}-$ のいずれかであり、 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、 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、 R^8 は水素原子、置換または無置換のフェニル基、アルキル基、炭素数1～18の直鎖、分岐または環状のアルキル基等、 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等、 W^3 は、ポリマーとの連結部位を示す。

明 細 書

発明の名称：化合物、分散剤及びトナー

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、さらにこの分散剤を用いたトナーに関する。

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。

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に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単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。

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
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）が少ないことから、色材への吸着力が比較的低いものであった。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。

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ているとともに、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を提供することにある。

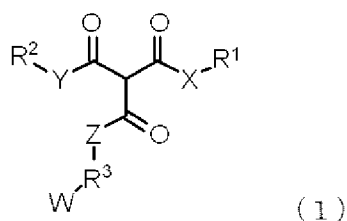
さらに、本発明の他の課題は、適用可能な色材の選択範囲が広く、着色力

が高いトナーを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 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。

[0007] 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。



（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。

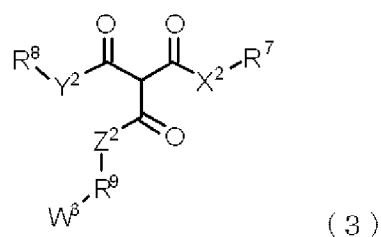
Wは、ポリマー部に導入可能な反応性基または重合性官能基を示す。

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。

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。



(式(3)中、

X^2 , Y^2 , Z^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、メチレン基、 $-NR^{10}-$ 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。)

[0009] また、本発明は、結着樹脂、色材、分散剤を含有するトナー粒子を有するトナーであって、分散剤が、上記分散剤であることを特徴とするトナーに関する。

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>

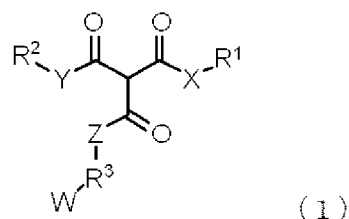
以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。

[0012] 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 $\pi-\pi$ 相互作用による吸着力がより一層高まると考え

ている。

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。



(式(1)中、

X, Y, Zは、それぞれ独立に、 $-O-$ 、メチレン基、 $-NR^4-$ 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。

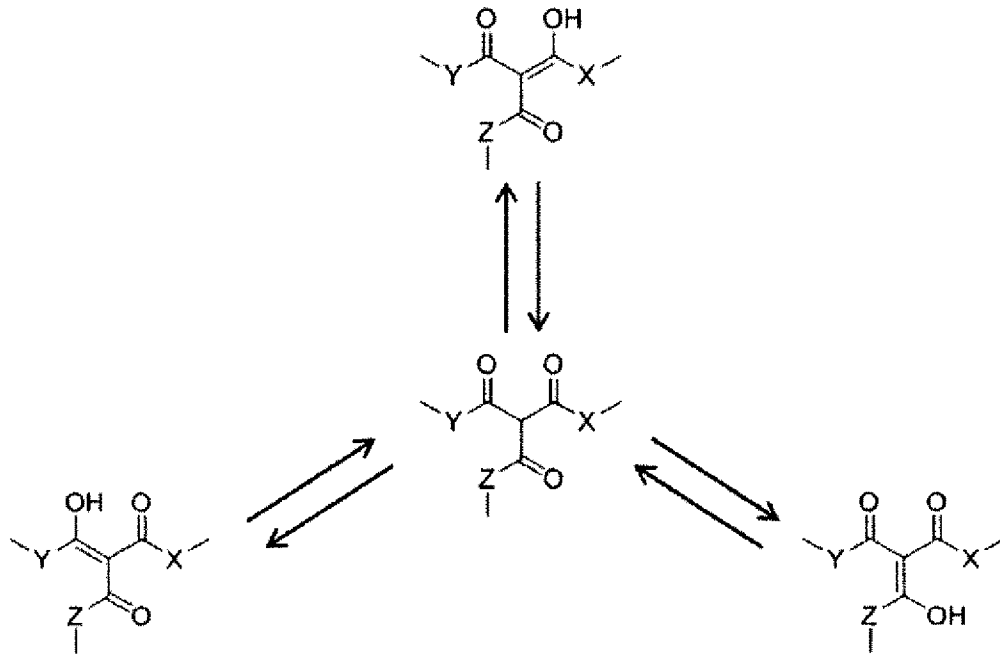
前記置換フェニル基の置換基、前記置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

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。

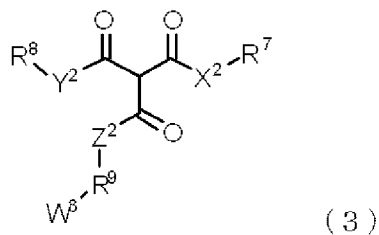
前記複素環基は、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ピリジン、

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。)

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。



[0013] 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 $\pi-\pi$ 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。



(式(3)中、

X^2 , Y^2 , Z^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、メチレン基、 $-NR^{10}-$ 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。)

[0014] 前記式(3)中の R^7 は、主に、色材との $\pi-\pi$ 相互作用を担う部位である。そのため、 R^7 は π 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、 π 平面性と水素結合性を併せもつため好ましい。最適な R^7 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。

R^8 は色材への吸着性を補うための π 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

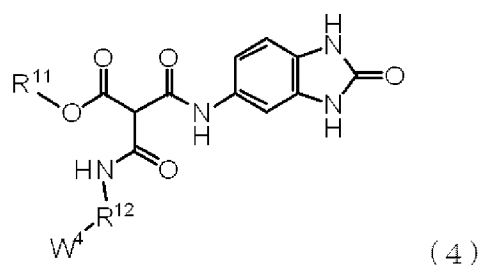
い。その際、色材への吸着を阻害しないために嵩高くない構造であることが好ましい。具体的には、 R^8 は炭素数1～12のアルキル基またはベンジル基であり、好ましくは炭素数2～12、さらに好ましくは2～8である。これらの構造の場合には、色材への吸着率を維持できるため、良好な着色力が得られやすい。

R^9 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。

X^2 , Y^2 , Z^2 は2価の連結基であれば良いが、 X^2 , Y^2 , Z^2 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、 X^2 と Z^2 が $-NH-$ であることが好ましい。その理由は、 X^2 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、 Z^2 は製造上、 $-NH-$ であることが好ましい。なお、 Y^2 は、 R^8 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。

W^3 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。

[0015] 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。



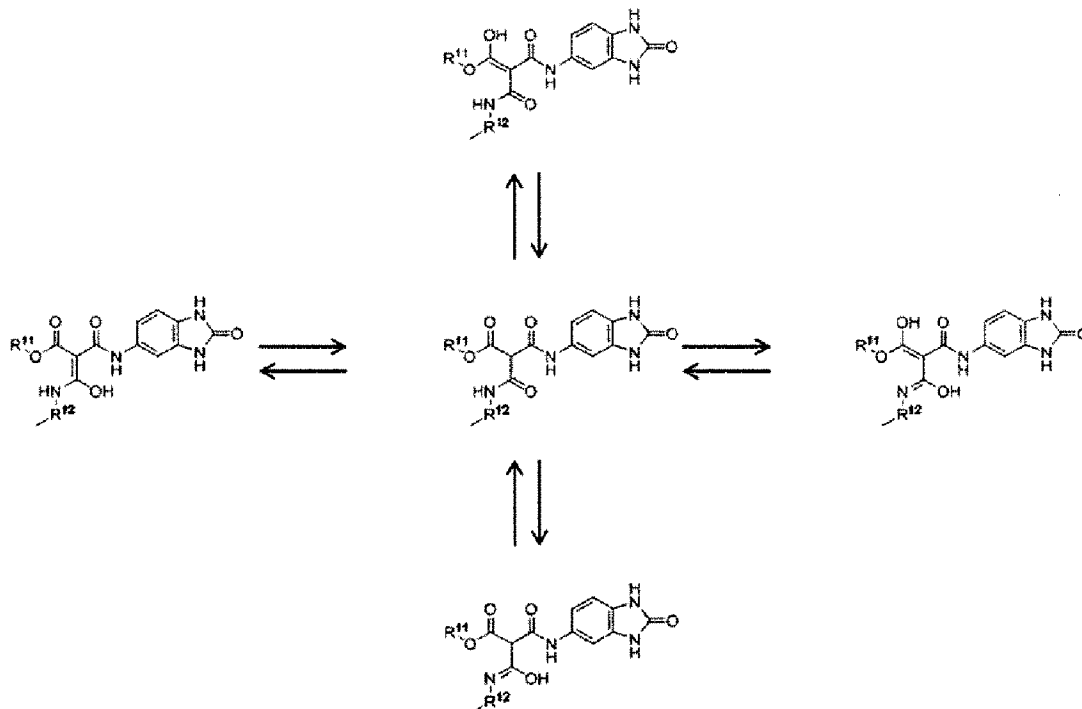
(式(4)中、

R^{11} は、炭素数2～12のアルキル基又はベンジル基を示す。 R^{11} 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^{12} は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

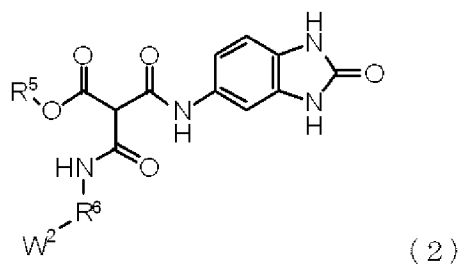
W⁴は、ポリマー部との連結部を示し、前記連結部は、エステル結合またはアミド結合である。）

[0016] 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取りうるため、これら互変異性体についても本発明の範囲内である。



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。

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。



（式（２）中、

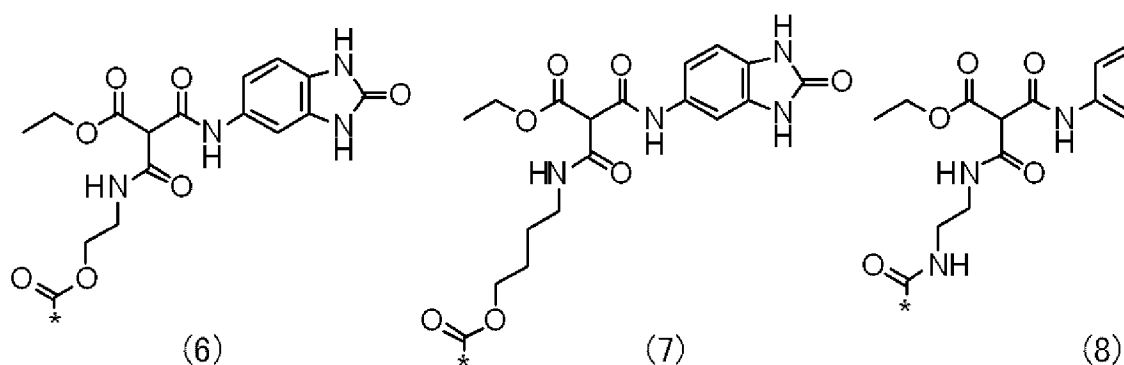
R⁵は、炭素数２～１２のアルキル基又はベンジル基を示す。R⁶は、炭素

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。）

[0017] 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。



前記式(6)～(8)中、*はポリマー部との連結部を表わす。

[0018] 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。

[0019] 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。

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を選択することによって、分散部位ポリマーのS P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。

[0020] 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。

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、 α -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る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。

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、アクリル酸ドデシル、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、メタクリル酸ドデシル、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る用いることができる。化合物Cは、使用する媒体によって適宜選択すればよい。

[0021] 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)をa、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。

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

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。

前記のa、b及びcの値は、分散剤のGPC（ゲルパーミッショ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。

[0022] 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。

[0023] 具体的には例えば、多価カルボン酸としてはシュウ酸、グルタル酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、β-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、シクロヘキサネ-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、シクロヘキサレ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。

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-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、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酸化エチレン付加物、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酸化エチレン付加物、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。

[0024] 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。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てもよい。

[0025] （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。

[0026] (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。

[0027] 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 Pearls L、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)；

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、Speci

a l B l a c k 5 5 0、P r i n t e x 3 5、P r i n t e x 4 5、P r i n t e x 5 5、P r i n t e x 8 5、P r i n t e x 9 5、P r i n t e x U、P r i n t e x 1 4 0 U、P r i n t e x V、P r i n t e x 1 4 0 V
(以上、デグッサ社製) ;

N o . 2 5、N o . 3 3、N o . 4 0、N o . 4 5、N o . 4 7、N o . 5 2、N o . 9 0 0、N o . 9 7 0、N o . 2 2 0 0 B、N o . 2 3 0 0、N o . 2 4 0 0 B、M C F - 8 8、M A 6 0 0、M A 7 7、M A 8、M A 1 0 0、M A 2 3 0、M A 2 2 0 (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。

[0028] 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、メチン化合物、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、14、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。

[0029] 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、塩基染料レーキ化合物、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。

[0030] 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、塩基染料レーキ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用いることができる。

[0031] (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、重合性単量体、及び樹脂等を、単独又は混合して用いることができる。

[0032] 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。

[0033] 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ール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、 γ -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、 β -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。

[0034] 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； α -(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、イソプレン、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。

[0035] 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。

[0036] (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。

[0037] (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。

[0038] (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。

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。

ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、 α -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 - t - e - r - t - b -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、*i*so-*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*so-*n*-ブチルアクリレート、*tert*-*n*-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単量体類；

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*so-*n*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*so-*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-*n*-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単量体類；が挙げられる。

多官能性重合性単量体としては、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、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリ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、ポリプロピレングリ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トラメタクリレート、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。

[0039] 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。

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。

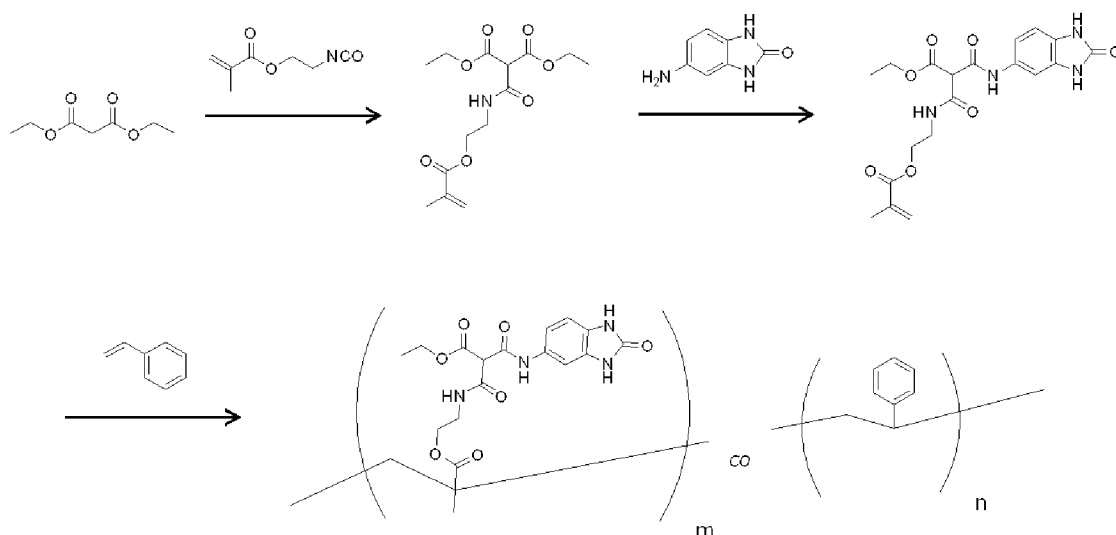
[0040] (分散剤の製法)

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。



前記スキーム中「－c o－」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。

[0041] 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。

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（ゲルパーミシヨクロマトグラフィ）等を用いて同定することができる。

[0042] 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可能である。

[0043] (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砕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、媒体が重合性単量体である場合には、必要に応じて重合性単量体を重合し、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。

[0044] (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。分散機の実例としては、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。

[0045] (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。

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、粉砕、分級する混練粉砕法；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な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、分散剤及び必要な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。

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。

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な応じて、前記以外の外添剤をトナー粒子に混合してもよい。

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

[0046] 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。

[0047] <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。

[0048]

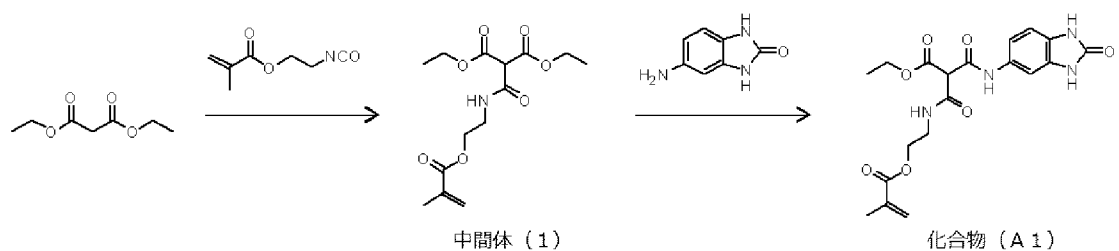
[表1]

表 1. 化学物の構造

	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

[0049] (化合物 (A 1) の合成)

以下に示す合成スキームに従って、化合物 (A 1) を合成した。



[0050] [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-メタクロイルオキシエチルイソシアネート (商品名「カレンズ MOI」、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

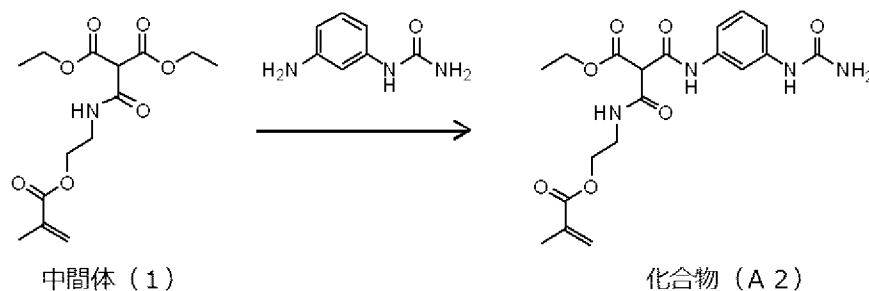
せた後、水200部（11.1モル）を投入して反応を停止させた。有機層をトルエンで抽出及び濃縮し、得られた残渣をトルエンで晶析して上記式で表わされる中間体（1）を得た。

[0051] [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。

[0052] （化合物（A2）の合成）

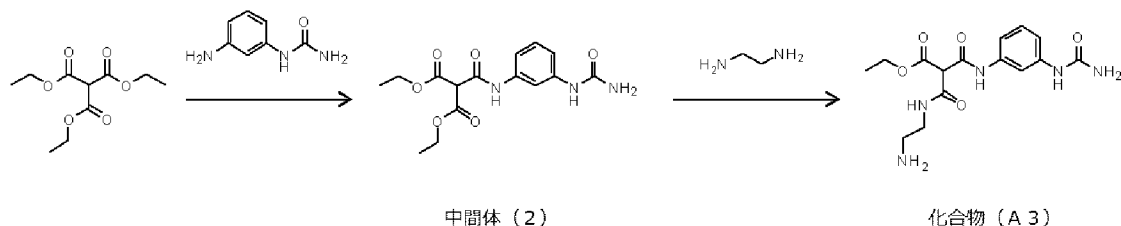
以下のスキームに従い、化合物（A2）を合成した。



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イド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。

[0053] （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。



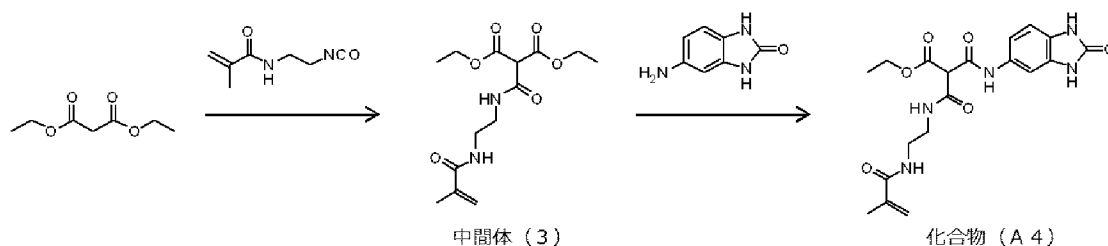
カルボキシマロン酸トリエチル14.5部（62.4ミリモル）、3-ア

ミノフェニルウレイド 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。

[0054] (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。

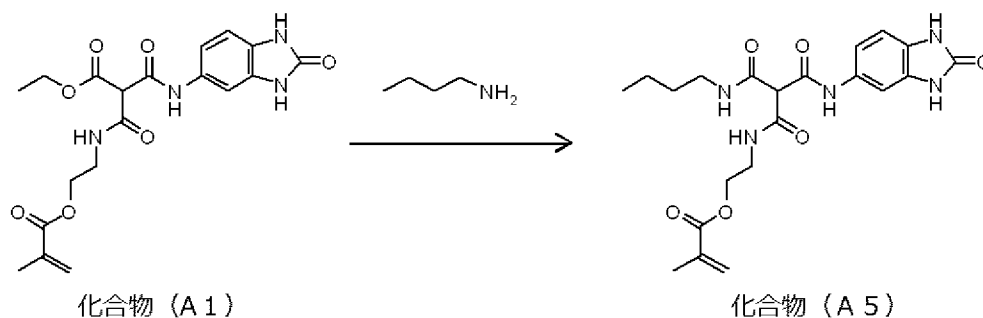


2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートを 2-メタクロイルアミノエチルイソシアネートに変更したこと以外は、前述の中間体 (1) の合成と同様の方法で中間体 (3) を合成した。

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。

[0055] (化合物 (A5) の合成)

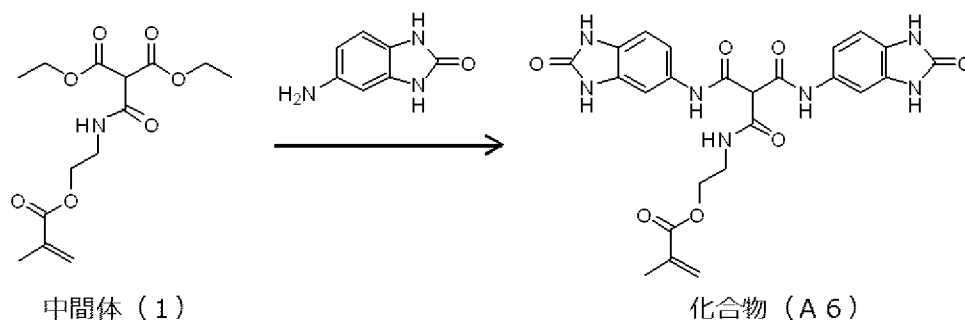
以下に示す合成スキームに従って、化合物 (A5) を合成した。



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。

[0056] (化合物 (A6) の合成)

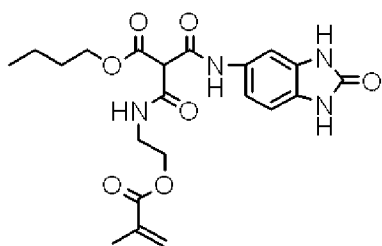
以下のスキームに従って、化合物 (A6) を合成した。



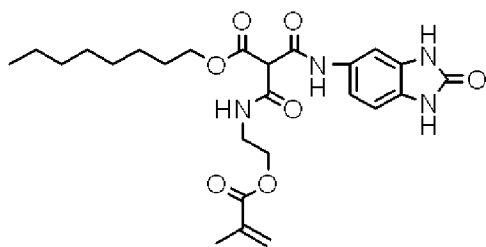
化合物 (A1) の合成での5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノンの添加量を2倍にし、反応時間を16時間に変更したこと以外は、前述の化合物 (A1) の合成と同様の方法で化合物 (A6) を合成した。

[0057] (化合物 (A7) ~ (A11) 合成)

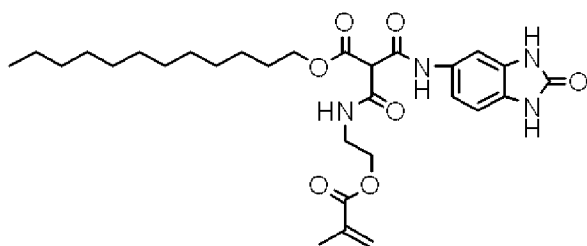
以上と同様な方法により下記の化合物 (A7) ~ (A11) を合成した。



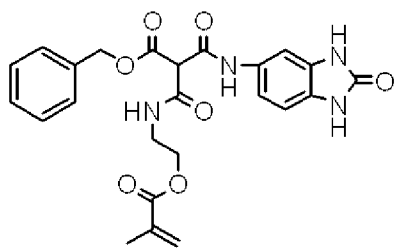
化合物 (A 7)



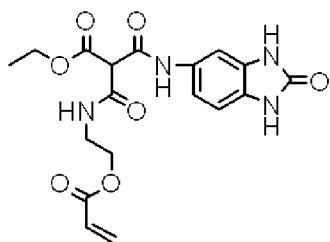
化合物 (A 8)



化合物 (A 9)



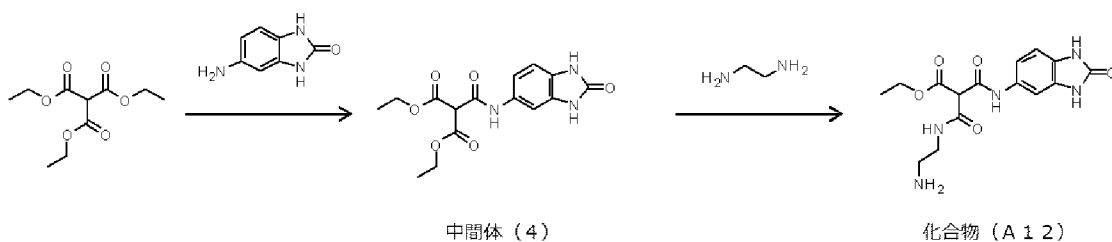
化合物 (A 1 0)



化合物 (A 1 1)

[0058] (化合物 (A 1 2) の合成)

以下に示す合成スキームに従って、化合物 (A 1 2) を合成した。



中間体 (4)

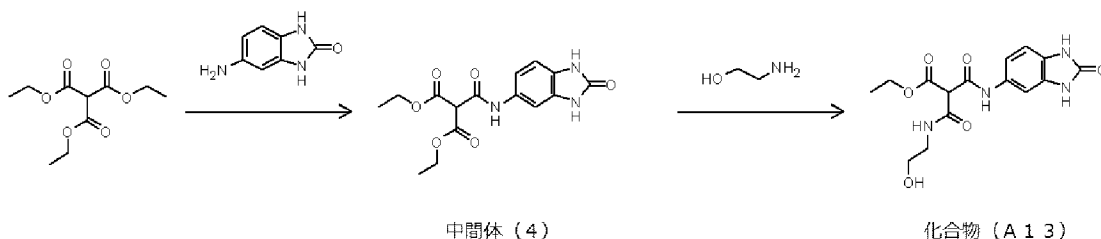
化合物 (A 1 2)

3-アミノフェニルウレイドを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。

化合物 (A 3) 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 (A 3) の合成と同様の方法で化合物 (A 1 2) を合成した。

[0059] (化合物 (A 1 3) の合成)

以下に示す合成スキームに従って、化合物 (A 1 3) を合成した。



中間体 (4)

化合物 (A 1 3)

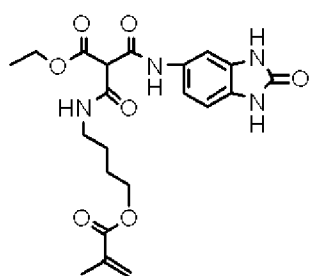
化合物 (A 1 2) と同様の方法により中間体 (4) を合成した。

化合物 (A 3) 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 (A 3) の合成

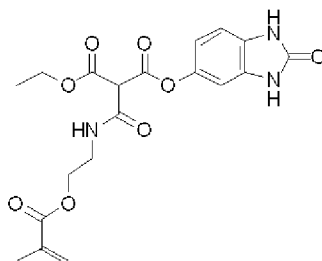
と同様の方法で化合物（A 1 3）を合成した。

[0060] （化合物（A 1 4）～（A 1 5）合成）

以上と同様な方法により下記の化合物（A 1 4）～（A 1 5）を合成した。



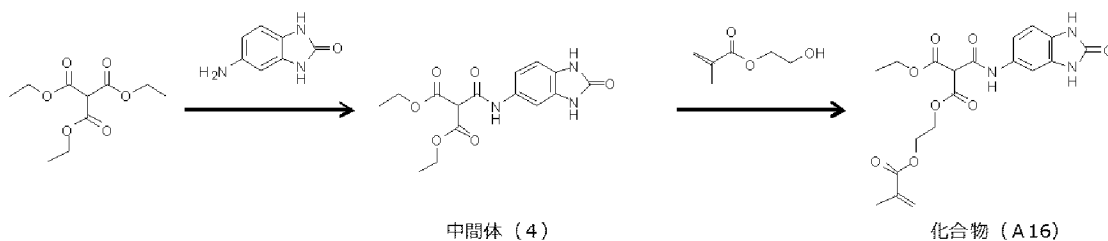
化合物（A 14）



化合物（A 15）

[0061] （化合物（A 1 6）の合成）

以下のスキームに従って、化合物（A 1 6）を合成した。



中間体（4）

化合物（A 16）

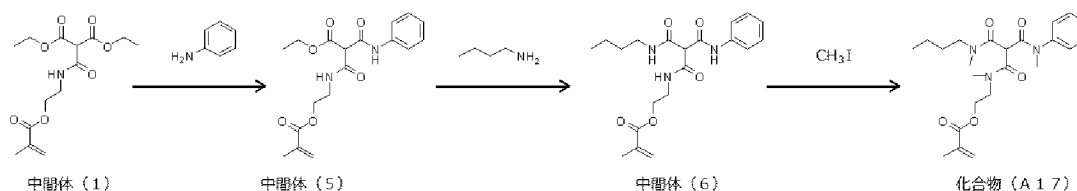
カルボキシマロン酸トリエチル 14.5部（62.4ミリモル）、5-アミノ-2-ベンズイミダゾリノン 11.4部（76.4ミリモル）、及び2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.138部（0.626ミリモル）をN,N-ジメチルホルムアミド 141部（1.93モル）に溶解し、80℃で6時間加熱攪拌して反応させた。反応後、N,N-ジメチルホルムアミドを減圧留去し、得られた残渣に水 300部（16.7モル）を投入した。析出物をろ過して、中間体（4）を得た。

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。

[0062]（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。



化合物（A1）の合成での5－アミノ－2－ベンズイミダゾリノン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。

[0063] ＜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。

[0064]（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

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℃で撹拌した。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。

[0065] (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℃で撹拌した。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℃で撹拌した。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。

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。

[0066] (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(M_w)を表2に示す。

[0067]

[表2]

表 2. 合成した分散剤の組成

分散剤	化式(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	スチレン	74	—	0	0.104	ランダム	20,000
D2	A(1)	7	スチレン	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	スチレン	44	メタクリル酸ブチル	23	0.110	ランダム	19,300
D7	A(1)	6	スチレン	22	メタクリル酸ブチル	38	0.105	ランダム	19,600
D8	A(2)	7	スチレン	72	—	0	0.104	ランダム	18,900
D9	A(4)	8	スチレン	81	—	0	0.104	ランダム	19,900
D10	A(5)	8	スチレン	79	—	0	0.104	ランダム	19,600
D11	A(6)	8	スチレン	74	—	0	0.104	ランダム	20,200
D12	A(7)	8	スチレン	71	—	0	0.105	ランダム	20,100
D13	A(8)	7	スチレン	69	—	0	0.100	ランダム	20,100
D14	A(9)	7	スチレン	60	—	0	0.108	ランダム	19,800
D15	A(10)	8	スチレン	78	—	0	0.104	ランダム	20,700
D16	A(11)	7	スチレン	70	—	0	0.100	ランダム	18,800
D17	A(14)	7	スチレン	64	—	0	0.105	ランダム	20,100
D18	A(15)	7	スチレン	64	—	0	0.104	ランダム	21,000
D19	A(16)	7	スチレン	68	—	0	0.104	ランダム	20,500
D20	A(17)	8	スチレン	75	—	0	0.104	ランダム	19,800
D21	A(1)	1	スチレン	137	—	0	0.004	ランダム	26,400
D22	A(1)	1	スチレン	94	—	0	0.010	ランダム	21,200
D23	A(1)	2	スチレン	91	—	0	0.023	ランダム	21,200
D24	A(1)	15	スチレン	30	—	0	0.508	ランダム	20,000
D25	A(1)	19	スチレン	18	—	0	1.053	ランダム	20,700
D26	A(1)	22	スチレン	11	—	0	1.955	ランダム	20,300
D27	A(1)	23	スチレン	8	—	0	2.813	ランダム	20,500
D28	A(1)	2	スチレン	16	—	0	0.100	ランダム	5,900
D29	A(1)	3	スチレン	30	—	0	0.106	ランダム	9,800
D30	A(1)	16	スチレン	151	—	0	0.107	ランダム	50,100
D31	A(1)	34	スチレン	323	—	0	0.106	ランダム	107,000
D32	A(1)	55	スチレン	549	—	0	0.101	ランダム	146,000
D33	A(1)	68	スチレン	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	スチレン	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	スチレン	69	メタクリル酸ブチル	35	0.000	ランダム	21,100

[0068] (分散剤(D34)～(D37)の合成)

[0069] (分散剤(D34)の合成)

ビスフェノールA・エチレンオキシド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た。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 9 mg 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 A 30 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 19 mg 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：19.0 mg 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。

[0070]（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 27.4 mg 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 (M_w) を表 3 に示す。

[0071] (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 (M_w) を表 3 に示す。

[0072] (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た。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。

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℃ 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 (A1) 5 部、*t*-ブチルパーオキシイソプロピル

モノカルボネート（パーブチル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℃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（Ｄ３７）を得た。この分散剤（Ｄ３７）の重量平均分子量は２３５００であった。得られた分散剤（Ｄ３７）のポリマータイプ、及び重量平均分子量（Mw）を表３に示す。

[0073] [表3]

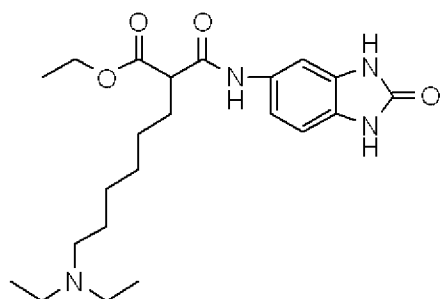
表３．合成した分散剤の組成

分散剤	分散剤の原料		ポリマータイプ	Mw
	化式(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

[0074] (分散剤（Ｄ４２）の合成)

[0075] [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。



(X)

[0076] [スチレンー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５

00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℃で撹拌した。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。

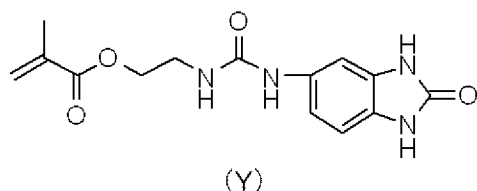
[0077] [分散剤（D42）の調製]

得られた化合物X0.213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（体積比で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（D42）を得た。また、化合物Xの量 x （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。

[0078] (分散剤（D43）の合成)

[0079] [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。



[0080] [分散剤（D43）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Y4.56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℃で撹拌した。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

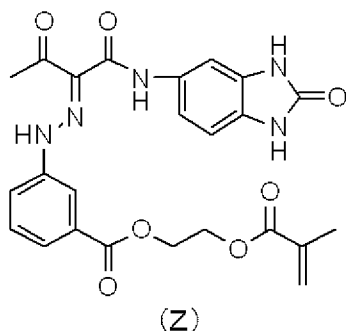
水冷却して反応を停止し、分散剤（D 4 3）を得た。

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、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（Mw）を表4に示す。

[0081] （分散剤（D 4 4）の合成）

[0082] [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。



[0083] [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Z7.40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。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（D 4 4）を得た。

得られた分散剤（D 4 4）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。

[0084] [表4]

表4. 合成した分散剤の組成

分散剤	化式(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 + スチレン-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

[0085] 以下にブラックトナー粒子の3つの製造例を示す。

[0086] <トナー粒子の製造例1>

[0087] [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

Nipex 35（Orion Engineered Carbons社製）

・分散剤D1 4.0部

[0088] 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。

[0089] [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：日本精蠟社製、融点75℃)

[0090] 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。

[0091] [トナー粒子の分散液の調整工程]

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単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。

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。

[0092] <トナー粒子の製造例2>

[0093] [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 Engineered Carbons社製)

・分散剤D1 11.2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2を調製した。

[0094] [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 490.0部
(スチレン：n-ブチルアクリレート=75：25（質量比）の共重合物)
($M_w = 28,000$ 、 $T_g = 57^\circ\text{C}$)
- ・パラフィンワックス 50.0部
(HNP-9：日本精蠟社製、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2を得た。

[0095] [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- Na_3PO_4 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- CaCl_2 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除去し、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。

[0096] <トナー粒子の製造例3>

・スチレンアクリル樹脂 98.0部

(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℃)

・カーボンブラック (CB) 8.0部

(Nipex 35 (Orion Engineered Carbons 社製))

・パラフィンワックス 10.0部

(HNP-9：日本精蝋社製、融点75℃)

・分散剤D1 1.6部

前記の処方材料を、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) を用いて微粉碎した。その後、得られた微粉碎物をコアング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。

[0097] 次にマゼンタトナー粒子の製造例を示す。

[0098] <トナー粒子の製造例4>

[0099] [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

[0100] 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。

[0101] [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：日本精蠟社製、融点75℃)

[0102] 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。

[0103] <トナー粒子の製造例5>

[0104] [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

[0105] 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。

[0106] [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：日本精蠟社製、融点75℃)

[0107] 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。

[0108] <トナー粒子の製造例6>

[0109] [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。

[0110] [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：日本精蝋社製、融点75℃)

[0111] 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、トナー粒子製造例1と同様にしてイエロートナー粒子を得た。

[0112] 得られたトナー粒子の処方と物性について表5に示す。

[0113]

[表5]

表 5 . トナー粒子

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 1 0	製造例 4	Pig1	D 5	7.1
トナー粒子 1 1	製造例 4	Pig1	D 6	6.9
トナー粒子 1 2	製造例 4	Pig1	D 7	6.9
トナー粒子 1 3	製造例 4	Pig1	D 8	7.2
トナー粒子 1 4	製造例 4	Pig1	D 9	7.0
トナー粒子 1 5	製造例 4	Pig1	D 10	6.8
トナー粒子 1 6	製造例 4	Pig1	D 11	6.7
トナー粒子 1 7	製造例 4	Pig1	D 12	6.8
トナー粒子 1 8	製造例 4	Pig1	D 13	6.8
トナー粒子 1 9	製造例 4	Pig1	D 14	6.9
トナー粒子 2 0	製造例 4	Pig1	D 15	7.0
トナー粒子 2 1	製造例 4	Pig1	D 16	7.1
トナー粒子 2 2	製造例 4	Pig1	D 17	7.2
トナー粒子 2 3	製造例 4	Pig1	D 18	6.8
トナー粒子 2 4	製造例 4	Pig1	D 19	6.9
トナー粒子 2 5	製造例 4	Pig1	D 20	6.7
トナー粒子 2 6	製造例 4	Pig1	D 21	6.6
トナー粒子 2 7	製造例 4	Pig1	D 22	6.8
トナー粒子 2 8	製造例 4	Pig1	D 23	6.9
トナー粒子 2 9	製造例 4	Pig1	D 24	7.0
トナー粒子 3 0	製造例 4	Pig1	D 25	6.8
トナー粒子 3 1	製造例 4	Pig1	D 26	6.9
トナー粒子 3 2	製造例 4	Pig1	D 27	6.9
トナー粒子 3 3	製造例 4	Pig1	D 28	7.1
トナー粒子 3 4	製造例 4	Pig1	D 29	7.0
トナー粒子 3 5	製造例 4	Pig1	D 30	7.0
トナー粒子 3 6	製造例 4	Pig1	D 31	6.8
トナー粒子 3 7	製造例 4	Pig1	D 32	6.7
トナー粒子 3 8	製造例 4	Pig1	D 33	6.9
トナー粒子 3 9	製造例 4	Pig1	D 34	6.8
トナー粒子 4 0	製造例 4	Pig1	D 35	7.0
トナー粒子 4 1	製造例 4	Pig1	D 36	7.1
トナー粒子 4 2	製造例 4	Pig1	D 37	6.9
トナー粒子 4 3	製造例 4	Pig1	D 38	7.3
トナー粒子 4 4	製造例 4	Pig1	D 39	6.8
トナー粒子 4 5	製造例 4	Pig1	D 40	7.1
トナー粒子 4 6	製造例 4	Pig1	D 41	6.8
トナー粒子 4 7	製造例 4	Pig1	D 42	6.8
トナー粒子 4 8	製造例 4	Pig1	D 43	7.0
トナー粒子 4 9	製造例 4	Pig1	D 44	7.0

C B : カーボンブラック

P i g 1 : C. I. ピグメントレッド 1 2 2

P i g 2 : C. I. ビグメントブルー 1 5 : 3

P i g 3 : C. I. ピグメントイエロー 9 3

[0114] <トナーの製造例>

得られたトナー粒子 1 ~ 4 9、1 0 0、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 3 0 0 秒間混合し、トナー 1 ~ 4 9 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（D 1）は 1 0 n m である。

[0115] <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った。

[0116] （化合物の評価）

[0117] [色材への吸着性]

N，N－ジメチルホルムアミド 2 0 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）1 0 部に色材としてカーボンブラック 1 部を加え、3 0 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（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 3 8 0 n m、それ以外は 4 8 0 n m 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っ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。

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

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

[0118] [評価基準]

A : 吸着率 9 5 % 以上

B : 吸着率 9 0 % 以上 9 5 % 未満

C : 吸着率 9 0 % 未満

[0119] [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、300nm～700nm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って着色性を評価した。結果を表6に示す。

[0120] [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

[0121] [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

[0122] 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

。

[0123] (分散剤の評価)

[0124] [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。

[0125] [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

[0126] [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 280 nm、(D44) 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 (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。

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

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

[0127] [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

[0128] [色材分散性]

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 (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℃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 UPA-EX250」、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。

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

[0129] [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。

[0130]

[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

CB : カーボンブラック

Pig1 : C.I. ピグメントレッド 122

P i g 2 : C. I. ビグメントブルー 1 5 : 3

P i g 3 : C. I. ピグメントイエロー 9 3

[0131] 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 (D 4 4) は黄色に着色しており、波長 3 8 0 n m 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 (D 1) ~ (D 3 7) 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 (D 1) ~ (D 3 7) は波長 4 8 0 ~ 4 9 0 n m 付近に吸収を有するが、分散剤 (D 4 4) よりも 5 0 0 0 倍濃くしなければ検出できない程度の色付きであった。

[0132] (トナーの着色力評価)

市販のカラーレーザープリンタ S a t e r a L B P 7 7 0 0 C (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、エアブローにて内部を清掃した後、各トナー (1 5 0 g) を充填した。また、S a t e r a L B P 7 7 0 0 C (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 0.30 mg/cm^2 となるように設定して、転写材中央に $6.5 \text{ cm} \times 14.0 \text{ cm}$ の長方形のベタ画像の出力を行い評価画像とした。転写材は、レターサイズの H P L A S E R J E T P A P E R (ヒューレットパッカード社製、 90.0 g/m^2) を用いた。

L B P 7 7 0 0 C 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 280 mm/sec 、 150°C 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-R i t e カラー反射濃度系 (c o l o r r e f l e d t i o n d e n s i t o m e t e r X-R i t e 4 0 4 A)」を用いて測定した。原稿濃度が 0.00 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。

- [0133] A : 画像濃度が 1 . 5 0 以上
B : 画像濃度が 1 . 3 5 以上 1 . 5 0 未満
C : 画像濃度が 1 . 2 0 以上 1 . 3 5 未満
D : 画像濃度が 1 . 2 0 未満

[0134]

[表8]

表 8. トナー評価結果

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

[0135] 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とトナー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^* 、 $(c^*=\sqrt{(a^*)^2+(b^*)^2})$ 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)。

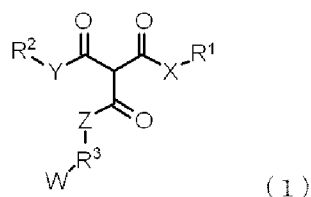
産業上の利用可能性

[0136] 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。

[0137] この出願は2014年9月1日出願された日本国特許出願第2014-176818からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物、又はその互変異性体。



（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。

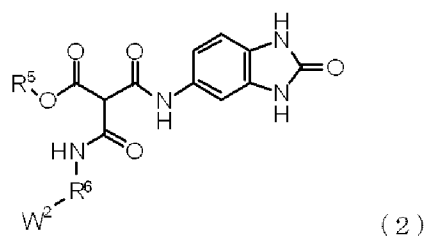
前記置換フェニル基の置換基、前記置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

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。)

[請求項2] 前記式(1)で表される化合物が、下記式(2)で表される化合物、又はその互変異性体である請求項1に記載の化合物。



(前記式(2)中、

R^5 は、炭素数2～12のアルキル基又はベンジル基を示す。

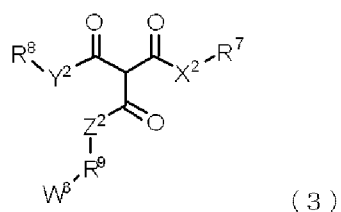
R^6 は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

W^2 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3] 前記式(2)中、 W^2 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2に記載の化合物。

[請求項4] 前記式(2)中の R^5 が、炭素数2～8のアルキル基である請求項2または3に記載の化合物。

[請求項5] 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。



(式(3)中、

X^2 , Y^2 , Z^2 は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、メチレン基、 $-NR$

R^{10} 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。

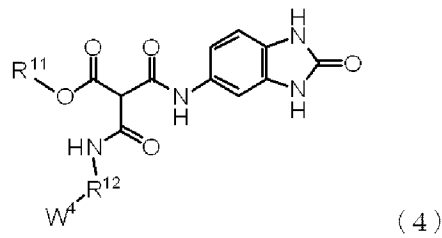
前記置換フェニル基の置換基、前記置換フェニレン基の置換基は、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、クロロ基、カルボキシ基、アミノ基、ジメチルアミノ基、カルボン酸アミド基またはウレイド基である。

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。)

[請求項6]

前記式(3)で表される構造が、下記式(4)で表わされる構造又はその互変異性体である請求項5に記載の分散剤。



(式(4)中、

R^{11} は、炭素数2～12のアルキル基又はベンジル基を示す。

R^{12} は、炭素数2～4のアルキレン基を示す。

W^4 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。)

[請求項7] 前記 R^{11} が炭素数2～8のアルキル基であることを特徴とする請求項6に記載の分散剤。

[請求項8] 前記ポリマー部が、ビニル系共重合体構造またはポリエステル構造を有する請求項5乃至7のいずれか1項に記載の分散剤。

[請求項9] 前記ビニル系共重合体構造が、
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
の少なくとも一方を有する請求項8に記載の分散剤。

[請求項10] 前記分散剤が下記式(5)の関係を満たす請求項9に記載の分散剤。

$$0.01 \leq a / (b + c) \leq 2.00 \quad \dots (5)$$

(式(5)中、

a は、前記式(3)で表わされる構造の含有量(モル部)を示す。

b は、前記化合物Bの分子量を基準とする前記ユニットBの含有量(モル部)を示す。

c は、前記化合物Cの分子量を基準とする前記ユニットCの含有量(モル部)を示す。)

[請求項11] 結着樹脂、色材、分散剤を含有するトナー粒子を有するトナーであ

って、

前記分散剤が、請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の分散剤であることを特徴とするトナー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C275/40(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C07C233/17(2006.01)i,
C07D235/26(2006.01)i, C08F20/36(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C275/00, B01F17/00, C07C233/00, C07D235/00, C08F20/00, G03G9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BASHEER, Ahmad et al., Enols of Amides Activated by the 2,2,2-Trichloroethoxycarbonyl Group, Journal of Organic Chemistry, 2004, 69(4), p.1151-1160, page 1152, left column, compound 6	1
X	RICHTER, Reinhard et al., Reactions of 2-alkyl-2-oxazolines and 2-methyl-2-thiazoline with aryl isocyanates, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1971, 743, p.10-24, page 16, compound 20	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November 2015 (09.11.15)

Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004438

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MOSZNER, Norbert et al., Reaction behavior of monomeric β -ketoesters. 3. Polymerizable reaction products of 2-acetoacetoxyethyl methacrylate with aromatic isocyanates and aldehydes, Polymer Bulletin, 1994, 33(1), p.43-49, page 47, scheme 1, tautomers of compounds	1
X	JP 6-75346 A (Konica Corp.), 18 March 1994 (18.03.1994), pages 4 to 9, compounds Y-1 to Y-4, Y-6, Y-17, Y-25 to Y-27 (Family: none)	1
X	JP 2010-534071 A (Philip Morris Products S.A.), 04 November 2010 (04.11.2010), page 9, paragraph [0031] & US 2009/0028803 A1 paragraph [0046] & WO 2009/013632 A2 & EP 2166877 A2	1
X	WO 2006/024885 A1 (Polinvent Fejlesztő), 09 March 2006 (09.03.2006), pages 42 to 43, compounds B01, B1 & DE 112005001991 T	1
X	JP 9-50100 A (Konica Corp.), 18 February 1997 (18.02.1997), pages 34 to 35, compounds Y-39 to Y-45 (Family: none)	1
X	JP 9-504804 A (J. Uriach & Cia, S.A.), 13 May 1997 (13.05.1997), page 72, referential example 42 & US 5827863 A column 35, referential example 42 & WO 1996/004273 A1 & EP 721454 A1	1
X	JP 4-184340 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 01 July 1992 (01.07.1992), page 6, compounds 1 to 9 (Family: none)	1
A	JP 2003-81948 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 March 2003 (19.03.2003), claims 1 to 7 (Family: none)	1-11
A	JP 2009-501253 A (Agfa Graphics N.V.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims 1 to 18 & US 2008/0227894 A1 & WO 2007/006639 A2 & EP 1904585 A2	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C275/40(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C07C233/17(2006.01)i, C07D235/26(2006.01)i, C08F20/36(2006.01)i, G03G9/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C275/00, B01F17/00, C07C233/00, C07D235/00, C08F20/00, G03G9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	BASHEER, Ahmad et al., Enols of Amides Activated by the 2,2,2-Trichloroethoxycarbonyl Group, Journal of Organic Chemistry, 2004, 69(4), p.1151-1160, 第 1 1 5 2 頁の左欄の化合物 6	1
X	RICHTER, Reinhard et al., Reactions of 2-alkyl-2-oxazolines and 2-methyl-2-thiazoline with aryl isocyanates, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1971, 743, p.10-24, 第 1 6 頁の化合物 2 0	1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 憲彦

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

8 3 1 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	MOSZNER, Norbert et al., Reaction behavior of monomeric β -ketoesters. 3. Polymerizable reaction products of 2-acetoacetoxyethyl methacrylate with aromatic isocyanates and aldehydes, Polymer Bulletin, 1994, 33(1), p. 43-49, 第47頁のスキーム1の化合物の互変異性体	1
X	JP 6-75346 A (コニカ株式会社) 1994.03.18, 第4-9頁の化合物Y-1~Y-4, Y-6, Y-17, Y-25~Y-27 (ファミリーなし)	1
X	JP 2010-534071 A (フィリップ・モーリス・プロダクツ・ソシエテ・アノニム) 2010.11.04, 第9頁の[0031] & US 2009/0028803 A1, 段落[0046] & WO 2009/013632 A2 & EP 2166877 A2	1
X	WO 2006/024885 A1 (Polinvent Fejlesztő) 2006.03.09, 第42-43頁の化合物B01, B1 & DE 112005001991 T	1
X	JP 9-50100 A (コニカ株式会社) 1997.02.18, 第34-35頁の化合物Y-39~Y-45 (ファミリーなし)	1
X	JP 9-504804 A (ホータ・ウリアチ・イ・カムパニア、エーセ・ア.) 1997.05.13, 第72頁の参考例42 & US 5827863 A, 第35欄の参考例42 & WO 1996/004273 A1 & EP 721454 A1	1
X	JP 4-184340 A (富士写真フイルム株式会社) 1992.07.01, 第6頁の化合物1-9 (ファミリーなし)	1
A	JP 2003-81948 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.03.19, 請求項1-7 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2009-501253 A (アグファ・グラフィックス・エヌヴィ) 2009.01.15, 請求項1-18 & US 2008/0227894 A1 & WO 2007/006639 A2 & EP 1904585 A2	1-11