(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-198832
(P2017-198832A)
(43)公開日　平成29年11月2日(2017.11.2)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03G	9/12	(2006.01)	G03G	9/12		2H069
G03G	9/13	(2006.01)	G03G	9/12	321	

審査請求 未請求　請求項の数 7　ＯＬ　（全 29 頁）

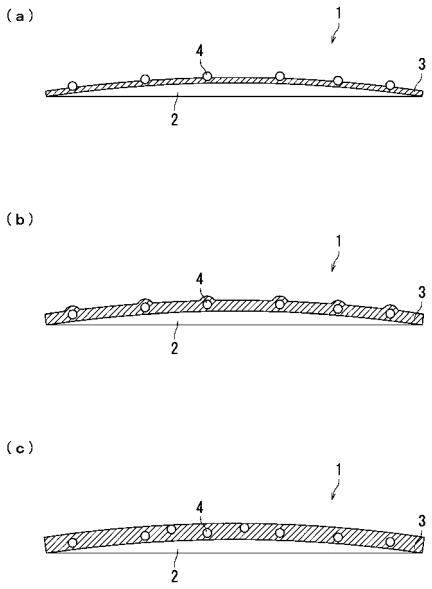
(21)出願番号　特願2016-89290(P2016-89290)
(22)出願日　平成28年4月27日(2016.4.27)

(71)出願人　000006150
京セラドキュメントソリューションズ株式会社
大阪府大阪市中央区玉造１丁目２番２８号
(74)代理人　100168583
弁理士　前井　宏之
(72)発明者　長西　克樹
大阪府大阪市中央区玉造１丁目２番２８号　京セラドキュメントソリューションズ株式会社内

Ｆターム(参考)　2H069 AA03　CA03　CA04　CA06　CA08
CA21　CA28　CA29　DA00　DA06

(54)【発明の名称】液体現像剤

(57)【要約】
【課題】低温定着性、保存安定性、転写性及び現像性の全てに優れる液体現像剤を提供する。
【解決手段】液体現像剤は、トナーと、電気絶縁性を有する液体キャリアとを含有する。トナーは、複数のトナー粒子を含む。トナー粒子は、トナーコアと、トナーコアを被覆するシェル層と、複数の帯電性粒子とを含む。トナーコアは、結着樹脂を含む。トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．０ｎＮ以下である。高化式フローテスターを用いて測定される、前記トナーの７５℃における溶融粘度ηが、１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下である。２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が、３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下である。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
トナーと、電気絶縁性を有する液体キャリアとを含有する液体現像剤であって、
前記トナーは、複数のトナー粒子を含み、
前記トナー粒子は、トナーコアと、前記トナーコアを被覆するシェル層と、複数の帯電性粒子とを含み、
前記トナーコアは、結着樹脂を含み、
前記トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．０ｎＮ以下であり、
高化式フローテスターを用いて測定される、前記トナーの７５℃における溶融粘度ηが、１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下であり、
２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が、３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下である、液体現像剤。
【請求項２】
前記帯電性粒子が前記シェル層の表面から突出している、請求項１に記載の液体現像剤。
【請求項３】
前記トナーは正帯電性トナーである、請求項１又は２に記載の液体現像剤。
【請求項４】
前記帯電性粒子が熱可塑性樹脂を含む、請求項１～３の何れか一項に記載の液体現像剤。
【請求項５】
前記熱可塑性樹脂はメタクリル酸系樹脂である、請求項４に記載の液体現像剤。
【請求項６】
前記結着樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂と、結晶性ポリエステル樹脂とを含み、
前記結晶性ポリエステル樹脂は、スチレン系モノマー由来の繰返し単位と、アクリル酸系モノマー由来の繰返し単位とを有する、請求項１～５の何れか一項に記載の液体現像剤。
【請求項７】
前記シェル層がメラミン樹脂を含む、請求項１～６の何れか一項に記載の液体現像剤。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、液体現像剤に関する。
【背景技術】
【０００２】
液体現像剤では、保存安定性を確保しながら優れた低温定着性を得ることが課題となっている。そこで、例えば、特許文献１に記載の技術では、トナー粒子に用いる結着樹脂として、ガラス転移点が高いポリエステル樹脂を使用している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特許第４８５８６６１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、ポリエステル樹脂のガラス転移点を高くすると、熱に対する応答性が悪くなる。こうしたポリエステル樹脂をトナー粒子が含むと、加熱されてもすぐにはトナー粒子が溶解せず、画像むらや定着性不良を発生し易い傾向にある。特許文献１に記載の技術だけでは、低温定着性、保存安定性及び現像性の全てに優れる液体現像剤を得ることは難しいと考えられる。

【０００５】
本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、低温定着性、保存安定性、転写性及び現像性の全てに優れる液体現像剤を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の液体現像剤は、トナーと、電気絶縁性を有する液体キャリアとを含有する。前記トナーは、複数のトナー粒子を含む。前記トナー粒子は、トナーコアと、前記トナーコアを被覆するシェル層と、複数の帯電性粒子とを含む。前記トナーコアは、結着樹脂を含む。前記トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．０ｎＮ以下である。高化式フローテスターを用いて測定される、前記トナーの７５℃における溶融粘度ηが、１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下である。２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が、３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下である。
【発明の効果】
【０００７】
本発明によれば、低温定着性、保存安定性、転写性及び現像性の全てに優れる液体現像剤を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００８】
【図１】（ａ）～（ｃ）はそれぞれ、本発明の実施形態に係る液体現像剤に含まれるトナー粒子の断面構造の一例を示す拡大断面図である。
【図２】本発明の実施例１の液体現像剤に含まれるトナー粒子の断面のＳＥＭ撮影像を示す図である。
【図３】本発明の実施例１の液体現像剤に含まれるトナー粒子の表面のＴＥＭ撮影像を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
以下、本発明の実施形態について説明する。なお、有機化合物名の後に「系」を付けて、有機化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。有機化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰返し単位が有機化合物又はその誘導体に由来することを意味する。アクリル及びメタクリルを包括的に「（メタ）アクリル」と総称する場合がある。
【００１０】
本発明の実施形態に係る現像剤は、液体現像剤である。本実施形態に係る液体現像剤は、トナーと、電気絶縁性を有する液体キャリアとを含有する。本実施形態に係る液体現像剤は、液体キャリア中のトナー粒子の分散性を向上させる目的で、分散剤を更に含有してもよい。トナーは、複数のトナー粒子を含む。トナー粒子は、液体キャリア中に分散している。本実施形態に係る液体現像剤は、例えば、湿式の電子写真装置（湿式画像形成装置）で用いることができる。
【００１１】
湿式画像形成装置では、液体現像剤を用いて静電潜像を現像する。現像工程では、像担持体（例えば、感光体）の表面に形成された静電潜像に、トナー粒子を付着させて、感光体上にトナー像を形成する。そして、続く転写工程では、感光体上のトナー像を記録媒体（例えば、紙）に転写する。その後、定着工程では、記録媒体に転写されたトナー像を加熱して定着する。これにより、記録媒体上に画像が形成される。例えば、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの４色のトナー像を重ね合せることで、フルカラー画像を形成できる。
【００１２】
以下、図１を参照して、本実施形態に係る液体現像剤に含まれるトナー粒子の構成の一例について説明する。図１は、本実施形態に係る液体現像剤に含まれるトナー粒子の断面構造の一例を示す拡大断面図である。図１（ａ）に示すように、トナー粒子１は、トナー

コア２と、トナーコア２を被覆するシェル層３と、複数の帯電性粒子４とを含む。帯電性粒子４は、トナーコア１に含まれてもよいし、シェル層３に含まれてもよい。以下、シェル層３が帯電性粒子４を含む場合について説明する。

【００１３】

帯電性粒子４は、シェル層３の表面に凸状の突起部を形成してもよい。図１（ａ）に示す例では、帯電性粒子４がシェル層３の表面から突出している。図１（ｂ）に示す例では、シェル層３に内包された帯電性粒子４が、シェル層３に突起部を形成している。

【００１４】

帯電性粒子４は、シェル層３の表面に凸状の突起部を形成しなくてもよい。図１（ｃ）に示す例では、平らな表面（突起部がない表面）を有するシェル層３中に、シェル層３に内包されている帯電性粒子４と、シェル層３から一部露出している帯電性粒子４とが存在する。

【００１５】

本実施形態に係る液体現像剤は、構成（１）、（２）及び（３）を有する。

構成（１）：トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．０ｎＮ以下である。

構成（２）：高化式フローテスターを用いて測定される、トナーの７５℃における溶融粘度ηが、１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下である。

構成（３）：２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が、３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下である。

【００１６】

トナーの表面吸着力は、ＳＰＭプローブステーション（株式会社日立ハイテクサイエンス製「ＮａｎｏＮａｖｉＲｅａｌ」）を用いて求める。ＳＰＭプローブステーションは走査型プローブ顕微鏡（株式会社日立ハイテクサイエンス製「Ｓ多機能型ユニットＡＦＭ５２００Ｓ」）を備える。走査型プローブ顕微鏡は、カンチレバーを備える。液体現像剤から取り出したトナーを評価用試料として準備する。トナー粒子の表面にカンチレバーのＡＦＭ探針の先端を接触させる。この状態で、ＡＦＭ探針の先端がトナー粒子の表面から離れるようにＡＦＭ探針に力を加え、ＡＴＭ探針のたわみ量を測定する。トナー粒子の表面から離れた際のＡＦＭ探針のたわみ量を得る。得られたたわみ量から表面吸着力を算出する。トナーからランダムに選択した複数のトナー粒子に対して、同様の測定を行い、たわみ量を算出する。得られたたわみ量の平均値をトナーの表面吸着力とする。トナーの表面吸着力の測定方法の詳細は、後述する。

【００１７】

トナーの７５℃における溶融粘度ηは、トナーの溶融状態（７５℃）における粘度である。トナーの７５℃における溶融粘度ηは、以下のようにして求める。高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「ＣＦＴ－５００Ｄ」）を用いて、７５℃でプランジャーにより荷重を与え、所定の径のノズルからペレット状トナーを押し出す。この際、プランジャー降下量－温度曲線を作成する。作成した曲線からせん断応力及びせん断速度を計算し、トナーの７５℃における溶融粘度ηを求めることができる。トナーの７５℃における溶融粘度ηの測定方法の詳細は、後述する。

【００１８】

液体現像剤のＣａｓｓｏｎ降伏値は、液体現像剤を流動させるために必要な力（降伏応力）の値であり、Ｃａｓｓｏｎの式を用いて求められる降伏値である。Ｃａｓｓｏｎの式の詳細は後述する。液体現像剤のＣａｓｓｏｎ降伏値は、以下のようにして求める。レオメーター（例えば、アントンパール社製「Ｐｈｙｓｉｃａ　ＭＣＲ　３０１」）を用いて、２５℃で複数のせん断速度におけるせん断応力を測定する。せん断速度及びせん断応力をＣａｓｓｏｎプロットすることで、２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値を求めることができる。Ｃａｓｓｏｎ降伏値の測定方法及び算出方法の詳細は、後述する。

【００１９】

構成（１）は、液体現像剤の保存安定性、転写性及び現像性を向上させるために有益である。構成（１）を有する液体現像剤では、トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．

０ｎＮ以下である。トナーの表面吸着力が上記数値範囲であると、トナーが画像形成装置内の部材（例えば、感光体の表面、又は現像ローラーの表面）に対して適度な表面吸着力を有するため、感光体及び現像ローラー上に形成される液体現像層は、十分な厚み及び均一な厚みを有し易い。その結果、記録媒体上に形成される画像は、十分な画像濃度を有し易い。また、トナーの表面吸着力が上記数値範囲であると、液体現像剤中で複数のトナー粒子が互いに融着しにくい。よって、構成（１）は、液体現像剤の転写性及び現像性を向上させるために有益である。

【００２０】

構成（２）は、液体現像剤の低温定着性、転写性及び現像性を向上させるために有益である。構成（２）を有する液体現像剤では、トナーの７５℃における溶融粘度ηが、１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下である。トナーの溶融粘度ηが上記の数値範囲であると、トナーは適度な粘度を有するため、記録媒体に対して定着し易い。また、トナーが適度な粘度を有するため、感光体及び現像ローラー上に形成される液体現像層は、十分な厚み及び均一な厚みを有し易い。その結果、記録媒体上に形成される画像は、十分な画像濃度を有し易い。よって、構成（２）は、液体現像剤の低温定着性、転写性及び現像性を向上させるために有益である。

【００２１】

構成（３）は、液体現像剤の転写性及び現像性を向上させるために有益である。構成（３）を有する液体現像剤は、２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が、３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下である。２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が３０ｍＰａ以上であるため、液体現像剤は現像ローラー及び感光体から垂れにくく、現像ローラー上及び感光体上にそれぞれ形成される液体現像層は、十分な厚み及び均一な厚みを有し易い。また、２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が７００ｍＰａ以下であるため、現像ローラーと感光体とで形成されるニップ領域に、液体現像剤が効率よく供給される。現像ローラーの回転方向におけるニップ領域の手前で、液体現像剤は現像ローラーから垂れにくいため、クリーニング不良が発生しにくい。よって、構成（３）を有する液体現像剤は、転写性及び現像性を向上させるために有益である。なお、このような液体現像剤を用いて形成された画像では、画像濃度のムラ又は画像濃度の低下が起きにくい。

【００２２】

液体現像剤のＣａｓｓｏｎ降伏値は、例えば、トナーを構成する結着樹脂の酸価や水酸基価の調整により、制御することができる。

【００２３】

液体現像剤の低温定着性、保存安定性、転写性及び現像性を更に向上させるためには、液体現像剤は、構成（１）～（３）に加え、次に示す構成（４）及び／又は構成（５）を有することが好ましい。

構成（４）：帯電性粒子がシェル層から突出している。

構成（５）：トナーコアが結着樹脂として結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂とを含む。結晶性ポリエステル樹脂は、スチレン系モノマー由来の繰り返し単位と、アクリル酸系モノマー由来の繰り返し単位とを有する。

【００２４】

本明細書において「結晶性ポリステル樹脂」に示すような「結晶性」とは、結晶指数が０．９０以上１．１０未満であることを意味する。ポリエステル樹脂の結晶指数は、ポリエステル樹脂を形成する単量体（例えば、アルコール成分、又はカルボン酸成分）の種類、又は使用量を適宜変更することで調整できる。一方、結晶指数が０．９０未満又は１．１０以上であるポリエステル樹脂は、非晶性であることを意味する。

【００２５】

構成（４）は、液体現像剤の保存安定性、転写性及び現像性を向上させるために有益である。構成（４）を有する液体現像剤では、例えば、図１（ａ）に示すように帯電性粒子がトナー粒子の表面に突起部を形成し、トナー粒子の表面は凹凸形状を有する。このため、複数のトナー粒子が互いに接触する面積が減少し易く、液体現像剤中で複数のトナー粒

子が互いに融着しにくい。また、トナー粒子の表面が凹凸形状を有するため、トナーは感光体及び現像剤に対して適度な表面吸着力を有し易い。このため、構成（４）を有する液体現像剤は、構成（１）を有し易い。更に構成（４）を有する液体現像剤では、トナー粒子の表面付近に帯電性粒子が存在するため、電荷の放出性及び電荷の保持性をバランス良く有し易い。その結果、構成（４）を有する液体現像剤は、優れた転写性及び現像性を有する傾向にある。よって、構成（４）は、液体現像剤の保存安定性、転写性及び現像性を向上させるために有益である。

【００２６】

構成（５）は、液体現像剤の低温定着性及び保存安定性を向上させるために有益である。構成（５）を有する液体現像剤では、結晶性ポリエステル樹脂がスチレンモノマー由来の繰り返し単位と、アクリル酸系モノマー由来の繰り返し単位とを有する。このような結晶性ポリエステル樹脂はトナーの剛性を低下させ易い。このため、構成（５）を有する液体現像剤は、構成（１）を有し易い。また、構成（４）を有する液体現像剤では、結晶性ポリエステル樹脂は、非晶性ポリエステル樹脂と相溶し易い。よって、構成（５）は、液体現像剤の低温定着性及び保存安定性の向上に寄与し得る。

【００２７】

以下、トナー粒子、液体キャリア及び分散剤について説明する。更に、液体現像剤の製造方法についても説明する。

【００２８】

＜１．トナー粒子＞

本実施形態に係る液体現像剤に含有されるトナー粒子は、既に説明したように、トナーコアと、トナーコアを被覆するシェル層と、複数の帯電性粒子とを含む。以下、トナーコア、シェル層、及び帯電性粒子を説明する。

【００２９】

（１－１．トナーコア）

トナーコアは、結着樹脂を含む。トナーコアは、必要に応じて、内添剤（例えば、着色剤、又は離型剤）を含有してもよい。なお、トナー粒子が例示した成分の全てを有していることは必須ではなく、トナーの用途に応じて必要のない成分（例えば、着色剤、又は離型剤）を割愛してもよい。以下、結着樹脂、着色剤及び離型剤を説明する。

【００３０】

（１－１－１．結着樹脂）

トナーコアにおいては、一般的に、成分の大部分（例えば、８５質量％以上）を結着樹脂が占める。このため、結着樹脂の性質がトナーコア全体の性質に大きな影響を与えると考えられる。例えば、結着樹脂がエステル基、水酸基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する場合には、トナーコアはアニオン性になる傾向が強くなり、結着樹脂がアミノ基、又はアミド基を有する場合には、トナーコアはカチオン性になる傾向が強くなる。結着樹脂が強いアニオン性を有するためには、結着樹脂の水酸基価（ＯＨＶ値）及び酸価（ＡＶ値）が各々１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましく、各々２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることがより好ましい。結着樹脂の水酸基価及び酸価は、後述する。また、アニオン性の化合物（例えば、エステル基、水酸基、エーテル基、酸基、又はメチル基を有する化合物）をトナーコアに加えることで、トナーコアにアニオン性を付与してもよい。また、カチオン性の化合物（例えば、アミノ基、又はアミド基を有する化合物（より具体的には、アミン等））をトナーコアに加えることで、トナーコアにカチオン性を付与してもよい。

【００３１】

結着樹脂としては、エステル基、水酸基、エーテル基、酸基（より具体的には、カルボキシル基等）、及びメチル基からなる群より選択される１以上の官能基を有する樹脂が好ましく、水酸基及び／又はカルボキシル基を有する樹脂がより好ましい。このような官能基を有する結着樹脂は、シェル層を形成するための材料（以下、単に「シェル材料」と記載する場合がある）と反応して化学的に結合し易い。こうした化学的な結合が生じると、

トナーコアとシェル層との結合が強固になる。また、結着樹脂としては、活性水素を含む官能基を分子中に有する樹脂も好ましい。

【００３２】

結着樹脂のガラス転移点Ｔｇは、３０℃以上８０℃以下であることが好ましい。結着樹脂のガラス転移点Ｔｇは、シェル材料の硬化開始温度以下であることが好ましい。こうしたＴｇを有する結着樹脂を用いる場合には、記録媒体に対する高速定着時においてもトナーの定着性が低下しにくいと考えられる。

【００３３】

結着樹脂のガラス転移点Ｔｇは、例えば示差走査熱量計を用いて測定できる。より具体的には、示差走査熱量計を用いて試料（結着樹脂）の吸熱曲線を測定する。測定した吸熱曲線における比熱の変化点から結着樹脂のガラス転移点Ｔｇを求める。結着樹脂のガラス転移点Ｔｇの詳細は、後述する。

【００３４】

結着樹脂の軟化点Ｔｍは１４５℃以下であることが好ましい。結着樹脂の軟化点Ｔｍが１４５℃以下であることで、記録媒体に対する高速定着時においてもトナーの定着性が低下しにくくなる。また、結着樹脂の軟化点Ｔｍが１４５℃以下である場合には、水性媒体中でトナーコアの表面にシェル層を形成する際に、シェル層の硬化反応中にトナーコアが部分的に軟化しやすくなるため、トナーコアが表面張力により丸みを帯びやすくなる。なお、異なる軟化点Ｔｍを有する複数の樹脂を組み合わせることで、結着樹脂の軟化点Ｔｍを調整することができる。結着樹脂の軟化点Ｔｍの測定方法の詳細は、後述する。

【００３５】

結着樹脂としては、熱可塑性樹脂又は熱可塑性樹脂の架橋物が好ましい。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、アクリル酸系樹脂、オレフィン系樹脂（より具体的には、ポリエチレン樹脂又はポリプロピレン樹脂等）、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ビニルエーテル樹脂、Ｎ－ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、スチレン－アクリル酸系樹脂、スチレンブタジエン系樹脂、又はこれらの架橋物が挙げられる。中でも、ポリエステル樹脂は、各々トナー中の着色剤の分散性、トナーの帯電性、及び記録媒体に対するトナーの定着性に優れる。ポリエステル樹脂としては、例えば、結晶性ポリエステル樹脂及び非晶性ポリエステル樹脂が挙げられる。

【００３６】

ポリエステル樹脂は、トナーコアの強度及びトナーの定着性を向上させるためには、ポリエステル樹脂の数平均分子量（Ｍｎ）が１，０００以上４，０００以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の質量平均分子量（Ｍｗ）は、１０，０００以上８０，０００以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂のＭｎとＭｗの測定には、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いることができる。

【００３７】

（結晶性ポリエステル樹脂）

結晶性ポリエステル樹脂は、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分との縮重合又は共縮重合によって得られる。アルコール成分としては２価又は３価以上のアルコールを使用できる。２価又は３価以上のアルコール成分の具体例としては、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－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、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、又はポリテトラメチレングリコールのようなジオール類；ビスフェノールＡ、水素添加ビスフェノールＡ、ポリオキシエチレンビスフェノールＡ、又はポリオキシプロピレンビスフェノールＡのようなビスフェノール類；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、ジグリセロール、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、又は１，３，５－トリヒドロキシメチルベンゼンのような３価以上のアルコール類が挙げられる。

【００３８】

これらのアルコール成分の中では、ポリエステル樹脂の結晶化を促進しやすいため、炭素原子数２以上８以下の脂肪族ジオールが好ましく、炭素原子数が２以上８以下であるα，ω－アルカンジオールがより好ましく、１，４－ブタンジオール、又は１，６－ヘキサンジオールが更に好ましい。

【００３９】

結晶性ポリエステル樹脂を得るためには、アルコール成分中の炭素原子数２以上１０以下の脂肪族ジオールの割合が８０モル％以上であることが好ましく、９０モル％以上であることがより好ましい。同様に、アルコール成分に最も多量に含まれる成分（単一の化合物）の含有量が８０モル％以上であることが好ましく、９０モル％以上であることがより好ましく、１００モル％であることが最も好ましい。

【００４０】

カルボン酸成分としては２価又は３価以上のカルボン酸を使用できる。２価又は３価以上のカルボン酸成分の具体例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マロン酸、アルキルコハク酸又はアルケニルコハク酸（例えば、ｎ－ブチルコハク酸、ｎ－ブテニルコハク酸、イソブチルコハク酸、イソブテニルコハク酸、ｎ－オクチルコハク酸、ｎ－オクテニルコハク酸、ｎ－ドデシルコハク酸、ｎ－ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、又はイソドデセニルコハク酸）のような２価カルボン酸；１，２，４－ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸）、２，５，７－ナフタレントリカルボン酸、１，２，４－ナフタレントリカルボン酸、１，２，４－ブタントリカルボン酸、１，２，５－ヘキサントリカルボン酸、１，３－ジカルボキシル－２－メチル－２－メチレンカルボキシプロパン、１，２，４－シクロヘキサントリカルボン酸、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、１，２，７，８－オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、又はエンポール三量体酸のような３価以上のカルボン酸が挙げられる。これらの２価又は３価以上のカルボン酸成分は、カルボン酸ハライド、カルボン酸無水物、又は低級アルキルエステルのようなエステル形成性誘導体に変形して用いてもよい。ここで、「低級アルキル」とは、炭素原子数が１以上６以下であるアルキル基を意味する。

【００４１】

これらのカルボン酸成分の中では、ポリエステル樹脂の結晶化を促進しやすいことから、炭素原子数２以上１６以下の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、炭素原子数が２以上１６以下であるα，ω－アルカンジカルボン酸がより好ましい。また、カルボン酸成分には、更に１価のカルボン酸を含んでもよい。１価のカルボン酸としては、例えば、ステアリン酸が挙げられる。

【００４２】

結晶性ポリエステル樹脂を得るためには、カルボン酸成分中の炭素原子数２以上１６以下の脂肪族ジカルボン酸が７０モル％以上であることが好ましく、９０モル％以上であることがより好ましい。同様に、カルボン酸成分に最も多量に含まれる成分（単一の化合物）の含有量が７０モル％以上であることが好ましく、９０モル％以上であることがより好ましく、１００モル％であることが最も好ましい。

【００４３】

また、結晶性ポリエステル樹脂は、既に述べたようにスチレン系モノマー由来の繰り返し単位と、アクリル酸系モノマー由来の繰り返し単位とを有してもよい。スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ビニルトルエン、α－クロロスチレン、ｏ－クロロスチレン、ｍ－クロロスチレン、ｐ－クロロスチレン、又はｐ－エチルスチレンが挙げられる。これらの

スチレン系モノマーは、１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのスチレン系モノマーのうち、スチレンが好ましい。

【００４４】

アクリル酸系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、又は（メタ）アクリル酸アルキレンオキシド付加物の酸エステル塩が挙げられる。アクリル酸系単量体は１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのアクリル酸系モノマーのうち、（メタ）アクリル酸アルキルエステル又は（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルが好ましい。

【００４５】

（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｉｓｏ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉｓｏ－ブチル、又は（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルが挙げられる。これらの（メタ）アクリル酸アルキルエステルのうち、メタクリル酸ｎ－ブチルが好ましい。

【００４６】

（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、又は（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチルが挙げられる。

【００４７】

（メタ）アクリル酸アルキレンオキサイド付加物酸エステルの塩としては、例えば、（メタ）アクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸、アクリル酸ブチル、又はメタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルのナトリウム塩が好ましい。

【００４８】

結晶性ポリエステル樹脂の融点Ｍｐは、７５℃以上８５℃以下であることが好ましい。結晶性ポリステル樹脂の融点Ｍｐは、示差走査熱量分析計（例えば、セイコーインスツル株式会社製「ＤＳＣ－６２２０」）を用いて、求めることができる。結晶性ポリエステル樹脂の融点Ｍｐの測定方法の詳細は、後述する。

【００４９】

（非晶性ポリエステル樹脂）

非晶性ポリエステル樹脂を調製する場合、得られるポリエステル樹脂の結晶化を抑制する必要がある。ポリエステル樹脂の結晶化抑制方法は、特に限定されないが、一般的な結晶化抑制方法として、例えば以下の方法（１）～（３）が挙げられる。

【００５０】

方法（１）：結晶性ポリエステル樹脂の結晶化を促進するアルコール及びカルボン酸を少量だけ使用するか、使用しない方法。

【００５１】

方法（２）：アルコール、及びカルボン酸として、それぞれ２種以上の化合物を使用する方法。

【００５２】

方法（３）：ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物のようなアルコール又は、アルキル置換コハク酸のようなカルボン酸を使用して結晶化を抑制する方法。

【００５３】

これらの結晶化抑制方法の中では、単量体の種類が少なく非晶性ポリエステル樹脂の調製が容易であることから、方法（３）がより好ましい。方法（３）では、アルコール（例えば、ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物）及びカルボン酸（例えば、アルキル置換コハク酸）の使用量を増やすほど結晶化を抑制しやすい。しかし、これらの単量体の使用量は、得られるポリエステルの結晶性指数と、他の物性とを考慮して、適宜調整

されることが好ましい。なお、非晶性ポリエステル樹脂は単独で使用されてもよく、２種以上を組み合わせて使用されてもよい。

【００５４】

非晶性ポリエステル樹脂の軟化点Ｔｍは、液体現像剤の低温定着性及び保存安定性を向上させるためには、１１０℃以上１４５℃以下であることが好ましい。非晶性ポリエステル樹脂の軟化点Ｔｍは、例えば、高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「ＣＦＴ－５００Ｄ」）を用いて求めることができる。非晶性ポリエステル樹脂の軟化点Ｔｍの測定方法の詳細は後述する。

【００５５】

非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点Ｔｇは、液体現像剤の低温定着性及び保存安定性を向上させるためには、５５℃以上６５℃以下であることが好ましい。非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点Ｔｇは、示差走査熱量分析装置（例えば、セイコーインスツル株式会社製「ＤＳＣ－６２２０」）で測定される第１回目の昇温時の吸熱曲線において、最大吸熱ピークの低温側で観測されるショルダーの外挿線の交点での温度である。非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点Ｔｇの測定方法の詳細は、後述する。

【００５６】

（１－１－２．着色剤）

着色剤は、トナーの色に合わせて公知の顔料又は染料を用いることができる。着色剤としては、例えば、黒色着色剤、又はカラー着色剤が挙げられる。着色剤の使用量は、１００質量部の結着樹脂に対して、１質量部以上２０質量部以下であることが好ましく、３質量部以上１０質量部以下であることがより好ましい。

【００５７】

（黒色着色剤）

黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、又はアニリンブラックが挙げられる。黒色着色剤は、高い絶縁性を有する材料で被覆される黒色着色剤を用いてもよい。黒色着色剤は、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、及びシアン着色剤を用いて黒色に調色された着色剤であってもよい。

【００５８】

（カラー着色剤）

カラー着色剤としては、例えば、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤、又はシアン着色剤が挙げられる。

【００５９】

イエロー着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アントラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、及びアリールアミド化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を使用できる。イエロー着色剤としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー（３、１２、１３、１４、１５、１７、６２、７４、８３、９３、９４、９５、９７、１０９、１１０、１１１、１２０、１２７、１２８、１２９、１４７、１５１、１５４、１５５、１６８、１７４、１７５、１７６、１８０、１８１、１９１又は１９４）、ナフトールイエローＳ、ハンザイエローＧ又はＣ．Ｉ．バットイエローが挙げられる。

【００６０】

マゼンタ着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン化合物、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、及びペリレン化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を使用できる。マゼンタ着色剤としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド（２、３、５、６、７、１９、２３、４８：２、４８：３、４８：４、５７：１、８１：１、１２２、１４４、１４６、１５０、１６６、１６９、１７７、１８４、１８５、２０２、２０６、２２０、２２１又は２５４）が挙げられる。

【００６１】

シアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物、アントラキノン化合物、及び塩基染料レーキ化合物からなる群より選択される１種以上の化合物を使用できる。シアン着色剤としては、例えば、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー（１、７、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、６０、６２又は６６）、フタロシアニンブルー、Ｃ．Ｉ．バットブルー又はＣ．Ｉ．アシッドブルーが挙げられる。

【００６２】

（１－１－３．離型剤）

離型剤は、液体現像剤に含まれるトナーの定着性及び耐オフセット性を向上させる目的で使用される。液体現像剤に含まれるトナーの定着性及び耐オフセット性を向上させるためには、離型剤の使用量は、１００質量部の結着樹脂に対して、１質量部以上３０質量部以下であることが好ましく、５質量部以上２０質量部以下であることがより好ましい。

【００６３】

離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、ポリオレフィン共重合物、ポリオレフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、又はフィッシャートロプシュワックスのような脂肪族炭化水素ワックス；酸化ポリエチレンワックス又は酸化ポリエチレンワックスのブロック共重合体のような脂肪族炭化水素ワックスの酸化物；キャンデリラワックス、カルナバワックス、木ろう、ホホバろう、又はライスワックスのような植物性ワックス；みつろう、ラノリン、又は鯨ろうのような動物性ワックス；オゾケライト、セレシン、又はペトロラタムのような鉱物性ワックス；モンタン酸エステルワックス又はカスターワックスのような脂肪酸エステルを主成分とするワックス類；又は、脱酸カルナバワックスのような脂肪酸エステルの一部又は全部を脱酸化したワックスが挙げられる。

【００６４】

（１－２．シェル層）

シェル層は、液体現像剤の保存安定性を向上させるために、熱硬化性樹脂を含有することが好ましい。シェル層に含有される熱硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂のモノマーを重合又は共重合させることにより得られる。

【００６５】

シェル層に含有される熱硬化性樹脂は、カチオン性の基を有することが好ましい。カチオン性の基を有する熱硬化性樹脂は、カチオン性の基を有する熱硬化性樹脂のモノマーを重合又は共重合させることにより得られる。ここで、結着樹脂としてアニオン性を有する樹脂（例えばエステル結合又は水酸基を有する樹脂）を使用する場合、トナーコアは水性媒体中でアニオン性を示す傾向が強くなる。

【００６６】

熱硬化性樹脂が有するカチオン性の基の例としては、窒素含有基（例えば－ＮＨ－又は－Ｎ＝）が挙げられる。カチオン性の基を有する熱硬化性樹脂としては、例えば窒素含有熱硬化性樹脂が挙げられる。窒素含有熱硬化性樹脂の例としては、メラミン樹脂、尿素樹脂又はグリオキザール樹脂が挙げられ、メラミン樹脂が好ましい。

【００６７】

メラミン樹脂は、メラミンとホルムアルデヒドとの重縮合物である。メラミン樹脂の形成に使用されるモノマーは、メラミン及びホルムアルデヒドである。尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドとの重縮合物である。尿素樹脂の形成に使用されるモノマーは、尿素及びホルムアルデヒドである。グリオキザール樹脂は、グリオキサールと尿素との反応生成物と、ホルムアルデヒドとの重縮合物である。グリオキザール樹脂の形成に使用されるモノマーは、グリオキサールと尿素との反応生成物及びホルムアルデヒドである。

【００６８】

熱硬化性樹脂のプレポリマーを使用して、シェル層を形成してもよい。例えば、メラミン、尿素又はグリオキサールと尿素との反応生成物を、プレポリマー（以下、初期重合体と記載することがある）の形態で使用してもよい。ここで、プレポリマーとは、モノマーの重縮合反応を、その重合度がポリマーの重合度に到達する前の段階で停止することによ

り得られる中間生成物を意味する。

【００６９】

誘導体化された熱硬化性樹脂のモノマーを使用して、シェル層を形成してもよい。例えば、メラミン、尿素及びグリオキサールと反応させる尿素は、公知の変性を受けていてもよい。例えば、熱硬化性樹脂のモノマーを、熱可塑性樹脂と反応させる前に、ホルムアルデヒドによりメチロール化してもよい。

【００７０】

既に述べた熱硬化性樹脂のモノマー、熱硬化性樹脂のプレポリマー及び誘導体化された熱硬化性樹脂のモノマーを、包括的に「熱硬化性樹脂の材料」と記載することがある。熱硬化性樹脂の材料は、カチオン性の基を有することが好ましく、窒素含有基（例えば－ＮＨ－又は－Ｎ＝）を有することがより好ましい。熱硬化性樹脂の材料がカチオン性の基を有することにより、水性媒体中で正極性に帯電する熱硬化性樹脂の材料が、水性媒体中で負極性に帯電するトナーコアに電気的に引き寄せられ易くなる。

【００７１】

熱硬化性樹脂の材料は、トナーコアが含有する結着樹脂の官能基と反応し得る官能基を有することが好ましい。例えば、結着樹脂がポリエステル樹脂である場合、熱硬化性樹脂の材料は、ポリエステル樹脂が有する水酸基及びカルボキシル基と反応し得る水酸基を有することが好ましい。

【００７２】

シェル層の膜厚は、１５ｎｍ以上２０ｎｍ以下であることが好ましい。走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「ＪＳＭ－６７００Ｆ」）を用いて撮影した、トナー粒子の断面のＴＥＭ撮影像（倍率５，０００倍）から得る。帯電性粒子の粒子径の測定方法は、後述する。シェル層の膜厚の測定方法は、後述する。

【００７３】

（１－３．帯電性粒子）

帯電性粒子は、液体現像剤に含まれるトナーに帯電性を付与する。帯電性粒子は、帯電制御剤と樹脂とを含む粒子、又は帯電性樹脂を含む粒子が挙げられる。また、帯電制御剤としては、例えば、正帯電性の帯電制御剤、又は負帯電性の帯電制御剤が挙げられる。所望のトナーの帯電極性により帯電制御剤の帯電極性を選択することができる。

【００７４】

正帯電性の帯電制御剤としては、例えば、アジン化合物、アジン化合物から実質的に構成される直接染料、ニグロシン化合物、ニグロシン化合物から実質的に構成される酸性染料、４級アンモニウム塩、ナフテン酸又は高級脂肪酸の金属塩類、アルコキシル化アミン、又はアルキルアミドが挙げられる。アジン化合物としては、例えば、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、１，２－オキサジン、１，３－オキサジン、１，４－オキサジン、１，２－チアジン、１，３－チアジン、１，４－チアジン、１，２，３－トリアジン、１，２，４－トリアジン、１，３，５－トリアジン、１，２，４－オキサジアジン、１，３，４－オキサジアジン、１，２，６－オキサジアジン、１，３，４－チアジアジン、１，３，５－チアジアジン、１，２，３，４－テトラジン、１，２，４，５－テトラジン、１，２，３，５－テトラジン、１，２，４，６－オキサトリアジン、１，３，４，５－オキサトリアジン、フタラジン、キナゾリン、又はキノキサリンが挙げられる。アジン化合物から実質的に構成される直接染料としては、例えば、アジンファストレッドＦＣ、アジンファストレッド１２ＢＫ、アジンバイオレットＢＯ、アジンブラウン３Ｇ、アジンライトブラウンＧＲ、アジンダークグリーンＢＨ／Ｃ、アジンディープブラックＥＷ、又はアジンディープブラック３ＲＬが挙げられる。ニグロシン化合物としては、例えば、ニグロシン、ニグロシン塩、又はニグロシン誘導体が挙げられる。ニグロシン化合物から実質的に構成される酸性染料としては、例えば、ニグロシンＢＫ、ニグロシンＮＢ、又はニグロシンＺが挙げられる。４級アンモニウム塩としては、例えば、ベンジルデシルヘキシルメチルアンモニウムクロライド、又はデシルトリメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。これらの帯電制御剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよ

い。
【００７５】
負帯電性の帯電制御剤としては、例えば、有機金属錯体、又はキレート化合物が挙げられる。より具体的には、アルミニウムアセチルアセトナート、鉄（ＩＩ）アセチルアセトナート、又は３，５－ジｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸クロムが挙げられる。
【００７６】
樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。このような熱可塑性樹脂は、トナーコアの結着樹脂で説明した熱可塑性樹脂と同義であり、メタクリル酸２－ヒドロキシエチルが好ましい。
【００７７】
帯電性樹脂としては、帯電性の官能基を有する樹脂が挙げられる。正帯電性の官能基としては、例えば、４級アンモニウム基、又はカルボキシル基が挙げられる。また、樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。このような熱可塑性樹脂は、トナーコアの結着樹脂で説明した熱可塑性樹脂と同義である。
【００７８】
帯電性粒子の粒子径は、１０ｎｍ以上２０ｎｍ以下であることが好ましい。帯電性粒子の粒子径（数平均粒子径）は、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「ＪＳＭ－６７００Ｆ」）を用いて撮影した、トナー粒子の断面のＴＥＭ撮影像（倍率５，０００倍）から得る。帯電性粒子の粒子径の測定方法は、後述する。
【００７９】
＜２．液体キャリア＞
本実施形態に係る液体現像剤は、液体キャリアを含有する。液体キャリアは電気絶縁性を有する。液体キャリアには、複数のトナー粒子が分散している。
【００８０】
液体キャリアとしては、例えば、キャリアオイルを用いることができる。キャリアオイルとしては、脂肪族炭化水素のノルマルパラフィン系オイル又は脂肪族炭化水素のイソパラフィン系オイルが挙げられる。高い電気絶縁性を有する有機溶剤も、キャリアオイルとして用いることができる。
【００８１】
本実施形態に係る液体現像剤に含有される液体キャリアは、電気絶縁性を有する。得られる液体現像剤の電気絶縁性を損なわないために、液体キャリアの２５℃における体積抵抗は10^{10}Ω・ｃｍ以上（換言すれば、電気伝導度が１００ｐＳ／ｃｍ以下）であることが好ましい。
【００８２】
液体キャリアは主に、電気絶縁性の有機溶剤から構成されることが好ましい。液体キャリアを構成する有機溶剤としては、常温で液体として存在する脂肪族炭化水素（より具体的には、ｎ－パラフィン系炭化水素、ｉｓｏ－パラフィン系炭化水素、又はこれらの混合物等）が好ましい。常温で液体として存在する直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素の具体例としては、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、シクロヘキサン、パークロロエチレン、又はトリクロロエタンが挙げられる。
【００８３】
液体キャリアとして好適な市販品を以下に示す。液体キャリアの市販品の具体例としては、株式会社ＭＯＲＥＳＣＯ製の「モレスコホワイトＰ－４０」、「モレスコホワイトＰ－５５」、又は「モレスコホワイトＰ－７０」のような流動パラフィンが挙げられる。また、液体キャリアの市販品の具体例としては、更にコスモ石油株式会社製の「コスモホワイトＰ－６０」、「コスモホワイトＰ－７０」、又は「コスモホワイトＰ－１２０」のような流動パラフィンが挙げられる。また、液体キャリアの市販品の具体例としては、更に出光興産株式会社製の「ＩＰソルベント１６２０」、又は「ＩＰソルベント２０２８」のようなイソパラフィン系炭化水素が挙げられる。液体キャリアとしては、比較的分子量が

高く、不揮発性のパラフィンオイルが好ましい。
【００８４】
＜３．分散剤＞
液体キャリアに添加される分散剤としては、例えば、水酸基含有カルボン酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート、シリコーン系活性剤、脂肪酸ポリエステルアミン重合体又はポリビニルピロリドンが挙げられる。これらの分散剤のうち、脂肪酸ポリエステルアミン重合体又はポリビニルピロリドンが挙げられる。
【００８５】
液体キャリアに添加される分散剤として脂肪酸ポリエステルアミン重合体を用いる場合、脂肪酸ポリエステルアミン重合体の質量平均分子量は、例えば、５００以上２０，０００以下であることが好ましく、１，０００以上１０，０００以下であることがより好ましく、２，０００以上８，０００以下であることが更に好ましい。脂肪酸ポリエステルアミン重合体は、直鎖型又は分岐型（櫛型）の重合体であってもよい。分岐型の脂肪酸ポリエステルアミン重合体は、分岐した炭素鎖を有するポリエステル及び分岐したポリアルキレンイミン化合物の少なくとも１種を用いて合成することができる。脂肪酸ポリエステルアミン重合体は、ポリエステルの末端のカルボキシル基（末端カルボン酸）をポリアルキレンイミン化合物又はアミン化合物と反応させることにより合成することができる。脂肪酸ポリエステルアミン重合体の合成に用いられるポリエステルは、脂肪族多価カルボン酸と脂肪族多価アルコールとの重合、又は分子内に水酸基及びカルボキシル基を有する脂肪族ヒドロキシカルボン酸（例えば、１２－ヒドロキシステアリン酸）の縮重合によって得られる。また、ポリアルキレンイミン化合物としては、炭素原子数１以上４以下のアルキレンイミン化合物の重合体が好ましい。
【００８６】
液体キャリアに添加される分散剤として好適な市販品を以下に示す。分散剤の市販品の具体例としては、日本ルーブリゾール株式会社製の「ソルスパース（登録商標）９０００」、「ソルスパース（登録商標）１１２００」、「ソルスパース（登録商標）１３９４０」、「ソルスパース（登録商標）１６０００」、「ソルスパース１７０００」、又は「ソルスパース（登録商標）１８０００」；Ａｓｈｌａｎｄ株式会社製の「Ａｎｔａｒｏｎ Ｖ－２１６」、「Ａｎｔａｒｏｎ Ｖ－２２０」、又は「Ａｎｔａｒｏｎ Ｗ－６６０」（「Ａｎｔａｒｏｎ」は登録商標）；ＢＹＫ Ｃｈｅｍｉｅ社製の「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１０９」又は「Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１３０」が挙げられる。なお、「ソルスパース（登録商標）１３９４０」の質量平均分子量は約３，０００である。
【００８７】
＜４．液体現像剤の製造方法＞
液体現像剤の製造方法は、トナー粒子準備工程、トナー粒子分散工程を含む。以下、トナー粒子準備工程、及びトナー粒子分散工程を説明する。
【００８８】
（４－１．トナー粒子準備工程）
トナー粒子準備工程では、例えば、トナーコア作製工程と、シェル層形成工程とを含む。トナーコア作製工程では、例えば、トナーコアを作製する。トナーコアは、
例えば、粉砕法、又は凝集法を用いて調製することができる。粉砕法では、結着樹脂と、内添剤（例えば、着色剤又は離型剤）とを混合する。続けて、得られた混合物を溶融し、混練する。続けて、得られた混練物を粉砕する。続けて、得られた粉砕物を分級する。その結果、所望の粒子径を有するトナーコアが得られる。粉砕法によれば、比較的容易にトナーコアを調製できる。トナーコアは粉砕法で作製することが好ましい。粉砕法は、凝集法に比べ、分散剤（例えば、界面活性剤）の使用量を低減できるため、トナー粒子の内部の分散剤の含有量を低減することができる。

【００８９】
凝集法は、例えば、凝集工程と、合一化工程と含む。凝集工程では、トナーコアを構成する成分（より具体的には、結着樹脂、離型剤及び着色剤等）ごとに微粒子化された複数種の微粒子を水性媒体中で凝集させて、複数種のトナーコア成分を含む凝集粒子を形成する。合一化工程では、凝集粒子に含まれる成分を水性媒体中で合一化させてトナーコアを得る。合一化工程では、凝集粒子を加熱してもよい。凝集法によれば、形状が均一であり、粒子径の揃ったトナーコアを得やすい。凝集法において、分散剤を用いてもよい。
【００９０】
シェル層形成工程では、例えば、トナーコアの表面にシェル層を形成する。以下、複数の帯電性粒子を含むシェル層を形成する工程を説明する。シェル形成工程では、まず、水性媒体に、トナーコア作製工程で得られたトナーコアと、シェル材料と、複数の帯電性粒子と、分散剤とを添加し、トナーコア分散液を調製する。シェル材料としては、例えば、熱可塑性樹脂粒子を添加する。水性媒体中では、熱可塑性樹脂粒子がトナーコアの表面に付着する。その結果、複数のトナー粒子（トナー）を得る。以下、シェル層形成工程を詳細に説明する。
【００９１】
トナーコア分散液の調製では、水系媒体（例えば、イオン交換水）を準備する。続けて、酸（例えば、塩酸）を用いて液のｐＨを所定のｐＨ（以下、シェル材料重合ｐＨと記載する）に調整する。シェル層の形成を促進するためには、シェル材料重合ｐＨは、３以上５以下（弱酸性）であることが好ましく、４であることが特に好ましい。続けて、ｐＨが調整された液（例えば、酸性のイオン交換水）に、トナーコアと、帯電制御剤（例えば、帯電性粒子を含む液）と、シェル材料（例えば、シェル材料を含む液）とを添加する。上記シェル材料等は、常温の液に添加してもよい。ただし、液の温度を管理することでシェル層を構成する樹脂の分子量をコントロールすることができる。シェル材料の適切な添加量は、トナーコアの比表面積に基づいて算出できる。また、上記シェル材料等に加えて、重合促進剤を液中に添加してもよい。
【００９２】
トナーコアの表面に均一にシェル材料を付着させるためには、シェル材料を含む液中にトナーコアを高度に分散させることが好ましい。液中にトナーコアを高度に分散させるために、液中に分散剤を含ませてもよいし、強力な攪拌装置（例えば、プライミクス株式会社製「ハイビスディスパーミックス」）を用いて液を攪拌してもよい。
【００９３】
続けて、上記シェル材料等を含む液を攪拌しながら液の温度を所定の速度（例えば、０．１℃／分以上３℃／分以下から選ばれる速度）で所定のシェル材料重合温度（例えば、５０℃以上８５℃以下から選ばれる温度）まで上昇させる。更に、液を攪拌しながら液の温度をシェル材料重合温度に所定の時間（例えば、３０分間以上４時間以下から選ばれる時間）保つ。液の温度を高温に保っている間に、トナーコアの表面にシェル材料が付着し、付着したシェル材料が重合反応する。加熱によりシェル材料が重合反応し、トナーコアの表面で、実質的に樹脂から構成されるシェル層が硬化する。粒子状のシェル材料は、液中で溶けて、層状の形態で硬化する。シェル層と帯電性粒子とは同時に膜化（一体化）すると考えられる。シェル層帯電性粒子は、シェル層に固定される。液中でトナーコアの表面にシェル層が形成されることで、トナー母粒子の分散液が得られる。
【００９４】
帯電性粒子がシェル層に固定される態様は、シェル材料の添加量と、帯電性粒子の粒子径とを用いて制御することができる。シェル層の膜厚が帯電性粒子の粒子径よりも小さくするようにシェル材料の添加量と帯電性粒子の粒子径を調整すれば、例えば、図１（ａ）に示すように、帯電性粒子がシェル層の表面から突出しているシェル層を形成することができる。シェル層の膜厚が帯電性粒子の粒子径と同程度となるようにシェル層の添加量と帯電性粒子の粒子径とを調整すれば、例えば、図１（ｂ）に示すように、シェル層に内包された帯電性粒子により突起部が形成されたシェル層が形成される。シェル層の膜厚が帯

電性粒子の粒子径よりも大きくなるようにシェル材料の添加量と帯電性粒子の粒子径とを調整すれば、例えば、図１（ｃ）に示すように、帯電性粒子を内包するシェル層が形成される。

【００９５】

トナーコア成分の溶出又はトナーコアの変形を抑制するためには、シェル材料重合温度（シェル層硬化時における液の温度）は、トナーコアのガラス転移点（Ｔｇ）未満であることが好ましい。しかし、シェル材料重合温度をトナーコアのガラス転移点（Ｔｇ）以上にして、あえてトナーコアを変形させてもよい。シェル材料重合温度を高くすると、トナーコアの変形が促進され、コアシェルトナー形状が真球に近づく傾向がある。コアシェルトナーが所望の形状になるようにシェル材料重合温度を調整することが望ましい。また、高温でシェル材料を反応させると、シェル層が硬くなり易い。シェル材料重合温度に基づいて、シェル層の分子量を制御することもできる。

【００９６】

上記のようにしてシェル層を硬化させた後、例えば水酸化ナトリウムを用いてトナー母粒子の分散液を中和する。続けて、コアシェルトナーの分散液を、例えば常温まで冷却する。続けて、例えばブフナー漏斗を用いて、コアシェルトナーの分散液をろ過する。これにより、コアシェルトナーが液から分離（固液分離）され、ウェットケーキ状のコアシェルトナーが得られる。続けて、得られたウェットケーキ状のコアシェルトナーを洗浄する。続けて、洗浄されたコアシェルトナーを乾燥する。

【００９７】

なお、上記トナーの製造方法の内容及び順序はそれぞれ、要求されるトナーの構成又は特性等に応じて任意に変更することができる。例えば、液（例えば、水系媒体）のｐＨを調整するタイミングは、前述のシェル材料等（シェル材料、トナーコア、及び帯電性粒子）を液に添加する前でも後でもよい。シェル材料等は、まとめて同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。また、液にシェル材料等を添加する工程よりも前に、液をシェル材料重合温度まで加熱する工程を行うようにしてもよい。また、液中で材料（例えば、シェル材料）を反応させる場合、液に材料を添加した後、所定の時間、液中で材料を反応させてもよいし、長時間かけて液に材料を添加して、液に材料を添加しながら液中で材料を反応させてもよい。また、シェル材料を、一度に液に添加してもよいし、複数回に分けて液に添加してもよい。シェル層の形成方法は任意である。例えば、ｉｎ－ｓｉｔｕ重合法、液中硬化被膜法、及びコアセルベーション法のいずれの方法を用いて、シェル層を形成してもよい。

【００９８】

（４－２．トナー粒子分散工程）

トナー粒子分散工程では、複数のトナー粒子を液体キャリア中に分散させる。トナー粒子が水性媒体に懸濁した状態（懸濁液）で液体キャリア中への分散に用いられる場合には、トナー粒子を含む懸濁液を乾燥させて、完全に水性媒体を除去した後、乾燥したトナー粒子を液体キャリアに分散させることにより、液体現像剤を得ることができる。また、トナー粒子が上述の凝集法で調製される場合には、トナー粒子を含む懸濁液をドライアップ又はフラッシングすることにより、液体キャリアに分散させることができる。ドライアップは、トナー粒子を含む懸濁液を完全に乾燥させ、乾燥したトナー粒子を液体キャリアに分散させる方法である。フラッシングは、以下の方法で行われる。まず、トナー粒子を含む懸濁液を濾過して水分を除去し、ウェットケーキ状のトナー粒子（含水率１０質量％程度）を得る。得られたウェットケーキ状のトナー粒子を液体キャリアに分散し、攪拌しながら減圧留去する。これにより、ウェットケーキ状のトナー粒子に含まれる水性溶媒を、液体キャリアで置換する。トナー粒子の液体キャリア中への分散では、分散剤を使用してもよい。

【実施例】

【００９９】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は実施例の範囲に何ら限定され

ず、本発明の目的の範囲内で、適宜変更を加えて実施できる。説明が重複する箇所については、適宜説明を省略する場合があるが、発明の要旨を限定するものではない。

【０１００】

＜１．結晶性ポリエステル樹脂の作製＞

（１－１．結晶性樹脂Ａの作製）

４つ口フラスコを反応容器として用いた。この反応容器は、窒素導入管、脱水管、攪拌器、加熱器、及び熱電対を備え、容量５Ｌの４つ口フラスコであった。反応容器に、アルコール成分として１，４－ブタンジオール９９０質量部及び１，６－ヘキサンジオール２４２質量部と、カルボン酸成分としてフマル酸１，４８０質量部と、ハイドロキノン２．５質量部とを投入した。常圧（大気圧）下で反応容器内の温度を１７０℃に昇温した。反応容器内の温度を１７０℃に維持し、内容物を５時間反応させた。続けて、反応容器内の温度を２１０℃に昇温した。反応容器内の温度を２１０℃に維持し、内容物を１．５時間反応させた。続けて、反応容器内の圧力を８．０ｋＰａとした。反応容器内の圧力を８．０ｋＰａに維持し、内容物を１時間反応させた。反応容器内の圧力を常圧に戻した。

【０１０１】

続けて、スチレン－アクリル酸系成分としてスチレン６９質量部及びメタクリル酸ブチル５４質量部を反応容器内に投入した。反応容器内の圧力を８．０ｋＰａとした。反応容器の圧力を８．０ｋＰａに維持し、内容物を１時間反応させ、結晶性ポリエステル樹脂（結晶性樹脂Ａ）を得た。

【０１０２】

（１－２．結晶性樹脂Ｂ～Ｃの作製）

モノマー（１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、フマル酸、スチレン、及びメタクリル酸ブチル）の含有量を、それぞれ表１に示すモノマーの含有量に変更した以外は、結晶性樹脂Ａと同様にして、結晶性ポリエステル樹脂（結晶性樹脂Ｂ～Ｃ）を得た。表１に結晶性樹脂Ａ～Ｃの融点、酸価、水酸基価、質量平均分子量及び数平均分子量を示す。表１中、「部」は質量部を表す。

【０１０３】

【表１】

	モノマー	結晶性樹脂 A	結晶性樹脂 B	結晶性樹脂 C
アルコール成分	1,4-ブタンジオール	990 部	960 部	901 部
	1,6-ヘキサンジオール	242 部	187 部	77 部
酸成分	フマル酸	1480 部	1480 部	1480 部
スチレンアクリル成分	スチレン	69 部	138 部	428 部
	メタクリル酸 n-ブチル	54 部	108 部	309 部
融点[℃]		82	78.5	70.5
酸価[mgKOH/g]		3.1	3	3.9
水酸基価[mgKOH/g]		19	7	14
質量平均分子量		27500	53600	73800
数平均分子量		3620	3590	3490

【０１０４】

＜２．非晶性ポリエステル樹脂の作製＞

（２－１．非晶性樹脂Ａの作製）

４つ口フラスコを反応容器として用いた。この反応容器は、窒素導入管、脱水管、攪拌器、及び熱電対を備えた、容量５Ｌの４つ口フラスコであった。反応容器内に、アルコー

ル成分としてポリオキシプロピレンビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物（ＢＰＡ－ＰＯ）１，７００質量部及びポリオキシエチレンビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物（ＢＰＡ－ＥＯ）６５０質量部と、カルボン酸成分としてドデセニル無水コハク酸５００質量部及びテレフタル酸４００質量部と、酸化ジブチル錫４質量部とを反応容器に投入した。反応容器内の温度を２２０℃に昇温した。反応容器内の温度を２２０℃に維持し、内容物を９時間反応させた後、反応容器内の圧力を８．０ｋＰａとした。反応容器内の温度２２０℃及び反応容器内の圧力８．０ｋＰａを維持し、内容物を２時間反応させ、非晶性ポリエステル樹脂（非晶性樹脂Ａ）を得た。

【０１０５】

（２－２．非晶性樹脂Ｂ～Ｃの作製）

モノマー（ＢＰＡ－ＰＯ、ＢＰＡ－ＥＯ、ドデセニル無水コハク酸、及びテレフタル酸）の含有量を、それぞれ表２に示すモノマーの含有量に変更した以外は、非晶性樹脂Ａと同様にして、非晶性ポリエステル樹脂（非晶性樹脂Ｂ～Ｃ）を得た。表２に非晶性樹脂Ａ～Ｃの軟化点、ガラス転移温度、酸価、水酸基価、質量平均分子量及び数平均分子量を示す。また、表２中「－」は０質量部を示す。「部」は質量部を示す。

【０１０６】

【表２】

	ﾓﾉﾏｰ	非晶性樹脂 A	非晶性樹脂 B	非晶性樹脂 C
ｱﾙｺｰﾙ成分	BPA-PO	1700 部	1900 部	1500 部
	BPA-EO	650 部	700 部	300 部
酸成分	ﾄﾞﾃﾞｾﾆﾙ無水ｺﾊｸ酸	500 部	300 部	－
	ﾃﾚﾌﾀﾙ酸	400 部	500 部	800 部
軟化点[℃]		124.8	142.2	111.6
ｶﾞﾗｽ転移温度[℃]		57.2	58	64.2
酸価[mgKOH/g]		6.0	14	15
水酸基価[mgKOH/g]		41	34.5	14
質量平均分子量		109475	75190	18733
数平均分子量		3737	2153	2641

【０１０７】

＜３．トナーコアの作製＞

（３－１．トナーコア１の作製）

結着樹脂として結晶性樹脂Ａ（結晶性ポリエステル樹脂）１８０質量部及び非晶性樹脂Ａ（非晶性ポリエステル樹脂）１６８０質量部と、離型剤としてエステルワックス（日油株式会社製「ニッサンエレクトール（登録商標）ＷＥＰ－９」）２０質量部、着色剤として黒色顔料（三菱化学株式会社製「ＭＡ－１０」カーボンブラック）１２０質量部を投入し、ＦＭミキサー（日本コークス株式会社製「２０Ｂ」）を用いて混合した。得られた混合物を、二軸押出機（株式会社池貝製「ＰＣＭ－３０」）を用いて、材料供給速度６ｋｇ／時、軸回転数１６０ｒｐｍ、及びシリンダー温度９０℃の条件で溶融して混練した。その後、冷却して混練物を得た。得られた混練物を粉砕機（株式会社ホソカワミクロン製「ロートプレックス（登録商標）」）で粗粉砕した。粉砕機（フロイント・ターボ株式会社製「ターボミルＲＳ」）を用いて、粗粉砕物を微粉砕し、微粉砕物を得た。

【０１０８】

得られた微粉砕物３０質量部、イオン交換水６０質量部、トリエタノールアミン５０質量部、及び１０質量％アニオン界面活性剤（花王株式会社製「エマール（登録商標）０」

）水溶液６０質量部の混合液を、常温（２５℃）で容器に加えた。容器の内容物を６０℃で２時間保持した。その後、ジルコニアボール（φ１ｍｍ）及びロッキングミル（株式会社セイワ技研製「ＲＭ－７０」）を用いて、駆動周波数６０ｋＨｚで、容器の内容物の固形分を１時間湿式粉砕し、体積中位径（D_{50}）が０．２μｍのコア形成用微粒子分散液を得た。得られたコア形成用微粒子分散液にイオン交換水１００質量部を加えた後、２５℃で５質量％塩化マグネシウム水溶液１０．５質量部を加え、昇温速度２℃／分にて６０℃まで加熱することによって、コア形成用微粒子の凝集及び合一化を行った。その結果、体積中位径（D_{50}）が２．０μｍのトナーコア１の分散液を得た。

【０１０９】

続いて、精密濾過膜（ＭＦ膜）モジュール（マイクロダイン・ナディア社「ＭＤ０２０－ＣＰ２Ｎ」）を用いて、トナーコア１の分散液の電気伝導度が１０μＳ／ｃｍになるまで洗浄を繰り返した。その結果、トナーコア分散液１（３００質量部）を得た。

【０１１０】

（３－２．トナーコア２～７の作製）

結着樹脂の種類及び含有量を、それぞれ表３に示す結着樹脂の種類及び含有量に変更した以外は、トナーコア分散液１と同様にして、トナーコア分散液２～７を得た。得られたトナーコア２～７の体積中位径（D_{50}）はいずれも、２．０μｍであった。表３にトナーコア１～７の組成を示す。表３中、結晶性ポリエステル樹脂の種類欄のＡ～Ｃはそれぞれ結晶性樹脂Ａ～Ｃを示す。非晶性ポリエステル樹脂の種類欄のＡ～Ｃはそれぞれ非晶性樹脂Ａ～Ｃを示す。着色剤の種類欄の「ＭＡ－１０」は、黒色顔料（三菱化学株式会社製「ＭＡ－１０」カーボンブラック）を示す。離型剤の種類欄の「ＷＥＰ－９」は、エステルワックス（日油株式会社製「ニッサンエレクトール（登録商標）ＷＥＰ－９」）を示す。「－」は０質量部を示す。

【０１１１】

【表３】

トナーコアNo	結着樹脂				着色剤		離型剤	
	結晶性ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ樹脂		非晶性ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ樹脂					
	種類	含有量[質量部]	種類	含有量[質量部]	種類	含有量[質量部]	種類	含有量[質量部]
1	A	180	A	1680	MA-10	120	WEP-9	20
2	B	180	B	1680	MA-10	120	WEP-9	20
3	C	180	C	1680	MA-10	120	WEP-9	20
4	A	-	B	1860	MA-10	120	WEP-9	20
5	B	300	C	1560	MA-10	120	WEP-9	20
6	A	180	C	1680	MA-10	120	WEP-9	20
7	A	160	C	1700	MA-10	120	WEP-9	15

【０１１２】

＜４．トナーの作製＞

（４－１．トナー１の作製）

３つ口フラスコを反応容器として用いた。この反応容器は、温度計及び攪拌羽根を備えた容量１Ｌの３つ口フラスコであった。この反応容器をウォーターバスにセットした。続けて、反応容器内にイオン交換水３００ｍＬを入れて、ウォーターバスを用いて反応容器内の温度を３０℃に保った。続けて、反応容器内に希塩酸を加えて、反応容器内の水系媒体（イオン交換水）のｐＨを４に調整した。

【０１１３】
続けて、反応容器内に、メチロールメラミン水溶液（昭和電工株式会社製「ミルベン（登録商標）レジンＳＭ－６０７」、固形分濃度８０質量％）２ｍＬと、水溶性メタクリル酸ポリマーＡ　０．５質量部とを添加し、フラスコ内容物を攪拌してシェル材料（メチロールメラミン等）を水系媒体に溶解させた。水溶性メタクリル酸ポリマーＡは、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（ＨＥＭＡ）及びスルホン酸ナトリウムを含む水溶性メタクリル酸ポリマーであった。
【０１１４】
続けて、反応容器内に、前述の手順で作製したトナーコア分散液１を添加し、反応容器の内容物を十分攪拌した。続けて、反応容器内にイオン交換水５００ｍＬを追加し、反応容器の内容物を回転速度１００ｒｐｍで攪拌しながら反応容器内の温度を６５℃まで上げて、温度６５℃（シェル層硬化温度）かつ回転速度１００ｒｐｍの条件で反応容器の内容物を１時間攪拌した。その結果、トナーコア１の表面にシェル層が形成され、コアシェルトナーの分散液が得られた。その後、水酸化ナトリウムを用いてコアシェルトナーの分散液のｐＨを７に調整（中和）し、コアシェルトナーの分散液を常温まで冷却した。
【０１１５】
上記のようにして得られたコアシェルトナー分散液をろ過（固液分離）して、コアシェルトナーを得た。その後、得られたコアシェルトナーをイオン交換水に再分散させ、分散とろ過とを繰り返して、コアシェルトナーを洗浄した。その後、洗浄されたコアシェルトナーを乾燥することによって、体積中位径（D_{50}）２．０μｍのトナー１を得た。
【０１１６】
（４－２．トナー２～１０の作製）
トナーコア分散液の種類を、それぞれ表４に示すトナーコアの種類に変更した以外は、トナー１と同様にして、体積中位径（D_{50}）２．０μｍのトナー２～７を得た。
【０１１７】
シェル層硬化温度を６５℃から６０℃に変更した以外は、トナー１と同様にして、体積中位径（D_{50}）２．０μｍのトナー１－１を得た。
【０１１８】
シェル層硬化温度を６５℃から５０℃に変更した以外は、トナー１と同様にして、体積中位径（D_{50}）２．０μｍのトナー１－２を得た。
【０１１９】
メチロールメラミン水溶液（ミルベンレジンＳＭ－６０７）の添加量を２ｍＬから８ｍＬに変更した以外は、トナー１と同様にして、体積中位径（D_{50}）２．０μｍのトナー８を得た。
【０１２０】
メチロールメラミン水溶液（ミルベンレジンＳＭ－６０７）の添加量を２ｍＬから１４ｍＬに変更した以外は、トナー１と同様にして、体積中位径（D_{50}）２．０μｍのトナー９を得た。
【０１２１】
また、シェル層を形成しなかった以外は、トナー１と同様にして、トナー１０を得た。トナー１０の作製では、トナーコア分散液１をろ過（固液分離）して、固形物（トナー）を得た。その後、得られた固形物を、イオン交換水に再分散させ、分散とろ過とを繰り返して、固形物を洗浄した。その後、洗浄された固形物を乾燥することによって、体積中位径（D_{50}）２．０μｍのトナー１０を得た。得られたトナー１０はシェル層を有していなかった。
【０１２２】
表４にトナーの組成を示す。なお、表４中、シェル層欄は、トナー粒子におけるシェル層の存在を示す。シェル層の存在の確認方法は、後述する。
【０１２３】

【表４】

ﾄﾅｰNo	ﾄﾅｰｺｱNo	ｼｪﾙ層
1	1	あり
1-1	1	あり
1-2	1	あり
2	2	あり
3	3	あり
4	4	あり
5	5	あり
6	6	あり
7	7	あり
8	1	あり
9	1	あり
10	1	なし

【０１２４】
＜５．液体現像剤の作製＞
（５－１．液体現像剤１の作製）
実施例１
分散機（プライミクス株式会社製「ホモミクサーＭＡＲＫＩＩ」）を用いて、コアシェルトナー１：３０質量部と、液体キャリア（株式会社ＭＯＲＥＳＣＯ製「モレスコホワイト（登録商標）Ｐ－７０」）１２０質量部と、帯電制御剤（ＩＳＰジャパン株式会社製「アンタロンＶ－２１６」）０．３質量部との混合物に、回転数１００００ｒｐｍの条件で２分間の分散処理を行った。その結果、コアシェルトナーを含む液体現像剤１を得た。
【０１２５】
（５－２．液体現像剤２～１４の作製）
実施例２～４及び比較例１～１０
コアシェルトナーの種類、液体キャリアの含有量、及び帯電制御剤の含有量を、それぞれ表５に示すトナーの種類、液体キャリアの含有量、及び帯電制御剤の含有量に変更した以外は、液体現像剤１と同様にして、液体現像剤２～１４を得た。表５に液体現像剤の組成を示す。
【０１２６】

【表５】

	液体現像剤	トナー		帯電制御剤
	No	No	硬化温度[℃]	含有量[質量部]
実施例１	1	1	65	0.3
実施例２	2	2	65	0.3
実施例３	3	3	65	0.3
実施例４	4	8	65	0.3
比較例１	5	4	65	0.3
比較例２	6	5	65	0.3
比較例３	7	6	65	1.0
比較例４	8	7	65	0.1
比較例５	9	1-1	60	0.5
比較例６	10	1-2	50	0.3
比較例７	11	1	65	0.3
比較例８	12	1	65	1.0
比較例９	13	9	65	0.5
比較例10	14	10	―	0.3

【０１２７】

＜６．評価＞

実施例及び比較例に係る液体現像剤、トナー、及び樹脂の物性の測定方法について説明する。

【０１２８】

（６－１．トナーの表面吸着力）

評価機として、走査型プローブ顕微鏡（株式会社日立ハイテクサイエンス製「Ｓ多機能型ユニットＡＦＭ５２００Ｓ」）を備えたＳＰＭプローブステーション（株式会社日立ハイテクサイエンス製「ＮａｎｏＮａｖｉＲｅａｌ」）を用いた。また、評価機のカンチレバーとしては、カンチレバー（株式会社日立ハイテクサイエンス製「ＳＩ－ＤＦ３－Ｒ」）を使用した。測定に先立ち、標準ポリマー（東ソー株式会社製「ＴＳＫｇｅｌ標準ポリスチレン　Ｆ－４５０」、質量平均分子量Ｍｗ：４．４８×10^6）をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解させて、校正用試料を得た。得られた校正用試料をガラス基板上にドロップキャストして、ガラス基板上の校正用試料の表面吸着力を測定しつつ、測定される表面吸着力が１０．５ｎＮになるように、カンチレバーのバネ定数を校正した。

【０１２９】

試料（液体現像剤）から評価用試料（トナー）を取り出した。校正後の評価機を用いて、常温常湿（温度２５℃、湿度５０％ＲＨ）環境下で、トナー粒子のシェル層の表面（トナーコアが露出していない部分）のフォースカーブを測定した。そして、測定されたフォースカーブに基づいて、トナー粒子の表面吸着力（カンチレバーがシェル層の表面から離れるために必要な力）を求めた。詳しくは、評価用試料（トナー）に含まれる５個のトナー粒子について、１個につき１０箇所の表面吸着力を測定し、１つの評価用試料（トナー）につき５０個の測定値を得た。そして、５０個の測定値の個数平均を、その評価用試料（トナー）の評価値とした。

【０１３０】

（６－２．トナーの溶融粘度η）

試料（液体現像剤）からトナーを取出した。トナー１．８ｇを秤量し、円柱状の孔が形成された型に入れた。孔の中に円柱状のプランジャーを挿し込み、プランジャーの上から加圧機にて４ＭＰａの圧力を加えた。型の孔から、ペレットを取り出した。ペレットを測定用試料とした。このペレットは実質的にトナーからなり、ペレットの体積は約１．９ｃｍ^{3}であり、ペレットの形状は円柱状であった。高化式フローテスター（株式会社島津製作所製「ＣＦＴ－５００Ｄ」）を用い、ペレットを、昇温速度４℃／分で加熱しながら、プランジャーにより３０ｋｇ／ｃｍ^{2}の荷重を与え、直径１ｍｍ、厚さ１ｍｍのノズルからペレット状トナーを押し出した。この際、プランジャー降下量－温度曲線を作成し、曲線からせん断応力及びせん断速度を計算し、トナーの７５℃における溶融粘度ηを求めた。

【０１３１】

（６－３．液体現像剤のＣａｓｓｏｎ降伏値）

液体現像剤のＣａｓｓｏｎ降伏値は、レオメーター（アントンパール社製「Ｐｈｙｓｉｃａ　ＭＣＲ　３０１」）を用いて求めた。レオメーターはコーンプレート型であり、コーンプレート（アントンパール社製「ＣＰ２５－１」、コーン角度１°、直径２．５ｃｍ）を用いた。試料（液体現像剤）をレオメーターにセットし、ギャップを１ｍｍ設定した。常温常湿（温度：２５℃、湿度：５０％ＲＨ）環境下で、せん断速度Ｓにおけるせん断応力Ｄを測定した。せん断速度Ｓは２０００（１／ｓ）、１０００（１／ｓ）、１００（１／ｓ）、及び１０（１／ｓ）であった。数式（１）を用いて、得られたＳ及びＤをＣａｓｓｏｎプロットすることで、Ｃａｓｓｏｎ降伏値を求めた。

$$\sqrt{S} = a\sqrt{D} + b \quad \cdots (1)$$

詳しくは、得られたＳ及びＤから、数式（１）を用いて、係数ｂを算出した。得られた係数ｂを二乗した値をＣａｓｓｏｎ降伏値とした。なお、数式（１）中ａ及びｂはそれぞれ係数を示す。

【０１３２】

（６－４．シェル層の確認、シェル層の膜厚の測定）

トナー粒子におけるシェル層の存在は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて、トナー粒子の断面を得たＳＥＭ撮影像（倍率５０，０００倍）で確認した。まず、評価用試料を調製した。液体現像剤から取り出したトナーと、樹脂（常温硬化性のエポキシ樹脂）とを混合して、トナーが十分に分散した混合物を調製した。トナーが十分に分散した状態を維持し、得られた混合物を４０℃で２日間放置した。その結果、トナーが樹脂に包埋した硬化物を得た。得られた硬化物を四酸化オスミウムで染色した。染色した硬化物から、ミクロトーム（ライカ株式会社製「ＥＭＵＣ６」）を用いて、薄片状試料を調製した。

【０１３３】

続いて、走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「ＪＳＭ－６７００Ｆ」）を用いて、薄片状試料のＳＥＭ撮影像を得た。図２に、実施例１の液体現像剤に含まれるトナー粒子の断面のＳＥＭ撮影像を示す。トナー粒子１はトナーコア２とトナーコア２を被覆するシェル層３とを含有することが確認された。また、シェル層の膜厚は、市販の画像解析ソフトウェア（例えば、三谷商事株式会社製「ＷｉｎＲＯＯＦ」）を用いて、ＳＥＭ画像を解析することにより測定した。

【０１３４】

（６－５．帯電性粒子）

トナー粒子における帯電性粒子とシェル層との包含関係を、既に説明したトナー粒子の断面のＳＥＭ撮影像を観察して確認した。更に、トナー粒子の表面のＴＥＭ撮影像を観察することで帯電性粒子とシェル層との包含関係を確認した。以下、ＴＥＭ撮影像による確認方法を説明する。液体現像剤からトナーを取り出した。走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製「ＪＳＭ－６７００Ｆ」）を用いて、トナー粒子の表面のＴＥＭ撮影像（倍率５，０００倍）を得た。図３に実施例１の液体現像剤に含まれるトナー粒子の表面のＴＥＭ撮影像を示す。ＴＥＭ画像中、海島構造の海部がシェル層３を示し、島部が帯電性粒子４を示す。帯電性粒子４は、シェル層３から突出していることが確認された。

【０１３５】
（６－６．結着樹脂の酸価及び水酸基価）
結着樹脂の水酸基価（ＯＨＶ値）及び酸価（ＡＶ値）は、ＪＩＳ（日本工業規格）Ｋ００７０－１９９２に記載の方法に準拠して測定した。
【０１３６】
（６－７．トナー粒子の体積中位径D_{50}）
トナー粒子の体積中位径（D_{50}）は、粒度分布測定装置（マルバーン社製「マスターサイザー（登録商標）２０００」）を用いて測定した。
【０１３７】
（６－８．結着樹脂の質量平均分子量Ｍｗ及び数平均分子量Ｍｎ）
数平均分子量Ｍｎ及び質量平均分子量Ｍｗは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定した。テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶媒として用いた。結着樹脂（結晶性ポリエステル樹脂、又は非晶性ポリエステル樹脂）を、３．０ｍｇ／ｍＬの濃度となるようにＴＨＦに投入し、１時間静置させてＴＨＦ中に溶解させた。得られたＴＨＦ溶液を処理用フィルター（倉敷紡績株式会社製「クロマトディスク２５Ｎ」、非水系、ポアサイズ：０．４５μｍ）で濾過して、測定用試料溶液を調製した。Ｍｗ及びＭｎの測定は、下記の条件で行われた。具体的には、ＧＰＣ（東ソー株式会社製「ＨＬＣ－８２２０」）を用いて４０℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させた。その後、温度４０℃及び流速１ｍＬ／分でＴＨＦ溶液をカラムに流した。次いで、測定試料溶液をカラムに注入して、Ｍｗ及びＭｎを測定した。
【０１３８】
装置：ＨＬＣ－８２２０（東ソー株式会社製）
溶離液：ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）
カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨＸＬ（東ソー株式会社製）
カラム本数：２本
検出器：ＲＩ
溶出液流速：１ｍＬ／分
試料溶液濃度：３．０ｍｇ／ｍＬ
カラム温度：４０℃
試料溶液量：１００μＬ
検量線：標準ポリスチレンを用いて作製
【０１３９】
（６－９．非晶性ポリエステル樹脂の軟化点Ｔｍ）
高化式フローテスター（例えば、株式会社島津製作所製「ＣＦＴ－５００Ｄ」）を用いて非晶性ポリエステル樹脂の軟化点Ｔｍの測定を行った。測定用試料（非晶性ポリステル樹脂）を高化式フローテスターにセットし、ダイス細孔径１ｍｍ、プランジャー荷重２０ｋｇ／ｃｍ^2、昇温速度６℃／分の条件で、１ｃｍ^{3}の測定用試料を溶融流出させて、温度（℃）／ストローク（ｍｍ）に関するＳ字カーブを得た。得られたＳ字カーブからＴｍを読み取る。詳しくは、Ｓ字カーブ中のストロークの最大値をS_1とし、低温側のベースラインのストローク値をS_2とする。Ｓ字カーブ中のストロークの値が（S_1＋S_2）／２となる温度を、測定用試料の軟化点Ｔｍとした。
【０１４０】
（６－１０．非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点Ｔｇ）
非晶性ポリエステル樹脂のガラス転移点Ｔｇは、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、非晶性ポリエステル樹脂の比熱の変化点から求めた。より具体的には、測定装置として示差走査熱量計（セイコーインスツル株式会社製「ＤＳＣ－６２２０」）を用いた。測定試料（非晶性ポリエステル樹脂）１０ｍｇを測定装置のアルミパン中に入れた。リファレンスとして空のアルミパンを使用した。測定温度範囲２５℃以上２００℃以下、及び昇温速度１０℃／分の条件で測定し、測定試料の吸熱曲線を得た。得られた測定試料の吸熱曲線から、測定試料のガラス転移点を求めた。ガラス転移点が多段階で観測される場合には、

最も低温で観測される点をガラス転移点とした。

【０１４１】

実施例１～４に係る液体現像剤１～４及び比較例１～１０に係る液体現像剤５～１４における、シェル層の有無、帯電性粒子の存在、トナーの表面吸着力、トナーの溶融粘度η及び液体現像剤の降伏値を表６に示す。

【０１４２】

【表６】

	液体現像剤 No	ｼｪﾙ層	帯電性粒子	表面吸着力 [nN]	溶融粘度 [Pa･s]	降伏値 [mPa]
実施例 1	1	あり	突出	15.4	113,000	32
実施例 2	2	あり	突出	5.2	148,000	421
実施例 3	3	あり	突出	29.8	102,000	547
実施例 4	4	あり	突出なし	7.3	144,000	695
比較例 1	5	あり	突出	7.3	153,000	238
比較例 2	6	あり	突出	8.5	99,000	697
比較例 3	7	あり	突出	10.3	180,000	28
比較例 4	8	あり	突出	9.5	220,000	703
比較例 5	9	あり	突出	30.3	143,000	864
比較例 6	10	あり	突出	40.6	138,000	690
比較例 7	11	あり	突出	4.8	143,000	692
比較例 8	12	あり	突出	4.2	137,000	29
比較例 9	13	あり	突出なし	7.5	120,000	28
比較例 10	14	なし	無添加	44.6	99,000	947

【０１４３】

＜７．評価方法＞

得られた液体現像剤１～１４の、低温定着性、保存安定性、転写性及び現像性の評価方法について説明する。

【０１４４】

（７－１．低温定着性）

評価機として、液体現像式画像形成装置（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製）を用いた。調製した液体現像剤を、評価機の現像装置及び液体現像剤用コンテナに投入した。評価機の線速を５００ｍｍ／秒に設定した。評価機の現像ローラー上に形成されるトナー層厚を５μｍに設定した。低温定着性の評価方法は、５つの工程（画像形成工程、画像へのストレス付与工程、はがれ観察工程、判定工程及び評価工程）からなる。画像形成工程では、評価機を用いて、被記録媒体に未定着のソリッド画像を形成した。そして、定着温度７０℃で未定着のソリッド画像を定着させた。画像へのストレス付与工程では、ソリッド画像を定着させた被記録媒体上の画像が内側となるように半分に折り曲げた。そして布帛で覆った１ｋｇの分銅を用いて、折り目上を５往復摩擦した。はがれ観察工程では、被記録媒体を広げ、折り曲げ部のトナーの剥がれ具合を観察した。判定工程では、トナーの剥がれ部分の幅が１ｍｍ以下の場合を合格と判定し、１ｍｍ超の場合を不合格と判定した。判定結果が「不合格」であった場合には、定着温度を更に５℃上げたこと以外は同様にして上記４つの工程を実行した。「合格」との判断結果が出るまで、上記４つの工程を繰り返した。判断結果が「合格」となった定着温度のうち、最低の定着温度を最

低定着温度とした。評価工程では、得られた最低定着温度から、下記の基準に基づいて液体現像剤の低温定着性を評価した。なお、トナーの降伏値が低過ぎたり高過ぎたりして、現像ローラー上に形成されたトナー層厚に乱れが生じた場合には、「評価不可」とした（表７参照）。また、トナーの溶融粘度が低過ぎたり高過ぎたりして、溶融したトナーがローラー又はベルトを汚したり、紙の巻き付きが生じたりした場合にも、「評価不可」とした（表７参照）。

◎（非常に良い）：最低定着温度が１１０℃未満であった。
○（良い）：最低定着温度が１１０℃以上１２０℃未満であった。
×（悪い）：最低定着温度が１２０℃以上又は評価不可であった。

【０１４５】

（７－２．保存安定性）

作製した液体現像剤を、熱時保存前の評価用試料とした。粒度分布測定装置（マルバーン社製「マスターサイザー（登録商標）２０００」）を用いて、熱時保存前の評価用試料中のトナーの体積中位径を測定した。試料（液体現像剤）５ｇを、容量２０ｍＬのガラス容器に秤量した。秤量後にガラス容器を密封した。密閉したガラス容器を、４５℃に設定した恒温器内に３時間静置した。静置後の液体現像剤を、熱時保存後の評価用試料とした。粒度分布測定装置（マルバーン社製「マスターサイザー（登録商標）２０００」）を用いて、熱時保存後の評価用試料に含まれたトナーの体積中位径を測定した。測定したトナーの体積中位径から、下記の数式（２）を用いて、凝集度を求めた。得られた凝集度から、下記の基準に基づいて保存安定性を評価した。○（良い）及び◎（非常に良い）を合格とした。

凝集度（％）＝（熱時保存後の体積中位径／熱時保存前の体積中位径）×１００・・・（２）

◎（非常に良い）：凝集度が１１０％未満であった。
○（良い）　　：凝集度が１１０％以上１３０％以下であった。
×（悪い）　　：凝集度が１３０％超であった。

【０１４６】

（７－３．転写性及び現像性）

評価機として、液体現像式画像形成装置（京セラドキュメントソリューションズ株式会社製）を用いた。調製した液体現像剤を、評価機の現像装置及び液体現像剤用コンテナに投入した。評価機の線速を５００ｍｍ／秒に設定した。評価機の現像ローラー上に形成される液体現像剤層の膜厚を５μｍに設定した。

【０１４７】

＜プロセス条件＞
システム速度：５００ｍｍ／秒
感光体：アモルファスシリコン製　正帯電性
感光体電位：暗電位＋５５０Ｖ　／　明電位０Ｖ
現像電圧（現像ローラー印加電圧）：＋４００Ｖ
１次転写電圧（転写ローラー印加電圧）：＋３００Ｖ
２次転写電流：－２０μＡ
定着ローラー温度：７０℃以上１３０℃以下

【０１４８】

被記録媒体として、上質普通紙（三菱製紙株式会社製「ＥＰ－Ｌ紙」）を用いた。評価機を用いて、トナー載り量０．０２６ｍｇ／ｃｍ^{2}で被記録媒体上に評価用画像を形成した。評価用画像は、正方形（５ｃｍ×５ｃｍ）のパターンでソリッド画像（画像濃度１００％）の画像であった。反射型濃度測定器（ＳＡＫＵＲＡ社製「Ｓデンシトメーター ＰＤＭ５」）を用いて、評価用画像の中心部の反射濃度を測定した。得られた画像濃度に基づいて、以下の基準で、液体現像剤の転写性及び現像性を評価した。なお、トナーの降伏値が低過ぎたり高過ぎたりして、現像ローラー上に形成されたトナー層厚に乱れが生じた場合には、「評価不可」とした（表７参照）。また、トナーの溶融粘度が低過ぎたり高過ぎ

たりして、溶融したトナーがローラー又はベルトを汚したり、紙の巻き付きが生じたりした場合にも、「評価不可」とした（表７参照）。

○（良い）：画像濃度は、１．３以上であった。

×（悪い）：画像濃度は、１．３未満又は評価不可であった。

【０１４９】

実施例１～４に係る液体現像剤１～４、及び比較例１～１０に係る液体現像剤５～１４の各々に関して、最低定着温度（低温定着性）、凝集度（保存安定性）、及び画像濃度（転写性及び現像性）の評価結果を表７にまとめた。

【０１５０】

【表７】

	液体現像剤No.	低温定着性		保存安定性		転写性及び現像性	
		最低定着温度[℃]	判定	凝集度[%]	判定	画像濃度	判定
実施例１	1	100	◎	106	◎	1.3	○
実施例２	2	100	◎	107	◎	1.3	○
実施例３	3	105	◎	105	◎	1.4	○
実施例４	4	110	○	105	◎	1.3	○
比較例１	5	120	×	116	○	1.3	○
比較例２	6	評価不可	×	118	○	評価不可	×
比較例３	7	評価不可	×	115	○	評価不可	×
比較例４	8	評価不可	×	116	○	評価不可	×
比較例５	9	評価不可	×	144	×	評価不可	×
比較例６	10	110	○	112	○	1.2	×
比較例７	11	110	○	105	◎	1.2	×
比較例８	12	評価不可	×	108	◎	評価不可	×
比較例９	13	評価不可	×	105	◎	評価不可	×
比較例１０	14	評価不可	×	144	×	評価不可	×

【０１５１】

液体現像剤１～４（実施例１～４に係る液体現像剤）はそれぞれ、前述の構成（１）、（２）及び（３）を有する液体現像剤であった。詳しくは、表６に示すように、液体現像剤１～４は、複数の帯電性粒子を含み、トナーの溶融粘度（詳しくは、高化式フローテスターを用いて測定される、トナーの７５℃における溶融粘度η）が１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下の範囲に属し、トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．０ｎＮ以下の範囲に属し、２５℃におけるＣａｓｓｏｎ降伏値が３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下の範囲に属した。なお、液体現像剤１～４の各々に含まれるトナーは、正帯電性トナーであった。すなわち、液体現像剤１～４の各々では、正に帯電した状態のトナー粒子が、液体キャリア中に分散していた。液体現像剤１～４の各々の製造では、トナーが過剰に正帯電することを抑制するために、負帯電性の水溶性メタクリル酸ポリマーＡをシェル材料として使用した。

【０１５２】

表７に示すように、実施例１～４に係る液体現像剤に関しては、低温定着性、転写性及び現像性の評価結果がすべて○（良い）又は◎（非常に良い）であった。液体現像剤の保

存安定性の評価結果は、◎（非常に良い）であった。

【０１５３】

表６に示すように、液体現像剤５～１４（比較例１～１０に係る液体現像剤）は、前述の構成（１）、（２）及び（３）のうち、少なくとも１つを有しない液体現像剤であった。詳しくは、液体現像剤５～６（比較例１～２に係る液体現像剤）では、トナーの溶融粘度が１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下の範囲に属さなかった。液体現像剤７～８（比較例３～４に係る液体現像剤）では、トナーの溶融粘度が１００，０００Ｐａ・ｓ以上１５０，０００Ｐａ・ｓ以下の範囲に属さず、Ｃａｓｓｏｎ降伏値が３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下の範囲に属さなかった。液体現像剤９、１２、及び１４（比較例５、８、及び１０に係る液体現像剤）では、トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．０ｎＮ以下の範囲に属さず、Ｃａｓｓｏｎ降伏値が３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下の範囲に属さなかった。液体現像剤１０及び１１（比較例６及び７に係る液体現像剤）では、トナーの表面吸着力が５．０ｎＮ以上３０．０ｎＮ以下の範囲に属さなかった。液体現像剤１３（比較例９に係る液体現像剤）では、Ｃａｓｓｏｎ降伏値が３０ｍＰａ以上７００ｍＰａ以下の範囲に属さなかった。

【０１５４】

表７に示すように、比較例１～１０に係る液体現像剤に関しては、低温定着性、保存安定性、転写性及び現像性の評価結果のうち少なくとも一つが、×（悪い）であった。

【０１５５】

表７に示すように、比較例２～５及び８～１０に係る液体現像剤に関しては、低温定着性、転写性及び現像性の評価結果は、いずれも評価不可であった。詳しくは、比較例３及び８～９に係る液体現像剤では、現像ローラー上及び感光体上で液体現像剤層を維持できず、液体現像剤が垂れた。比較例２、４、５、及び１０に係る液体現像剤を使用した場合は、クリーニング不良が生じ、評価用画像を形成することができなかった。また、比較例４、５、及び１０に係る液体現像剤では、感光体と現像ローラーとの間に形成されるニップ領域の近傍（詳しくは、ニップ領域よりも現像ローラーの回転方向の手前側の位置）から、液体現像剤が垂れた。

【０１５６】

実施例１～４に係る液体現像剤は、比較例１～１０に係る液体現像剤に比べ、低温定着性、保存安定性、転写性及び現像性に優れていた。

【産業上の利用可能性】

【０１５７】

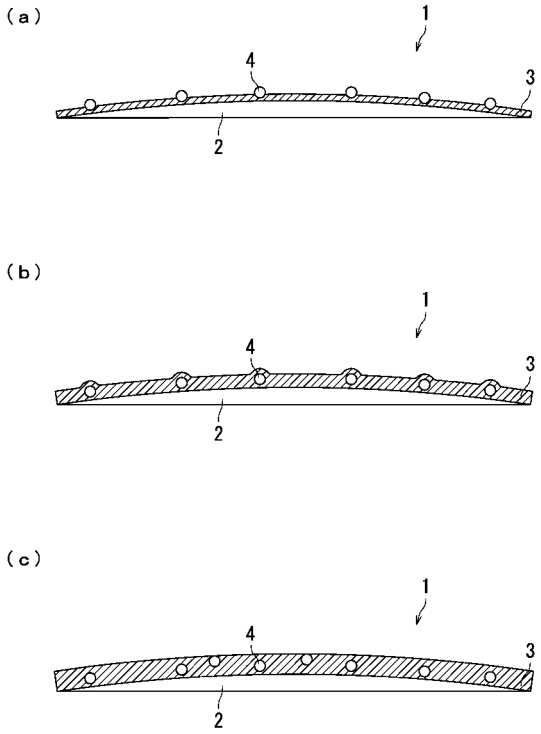
本発明に係る液体現像剤は、静電潜像の現像による画像形成に適している。

【符号の説明】

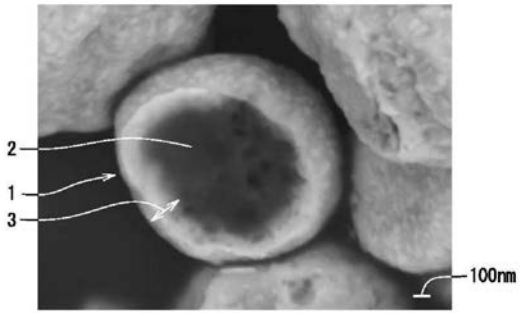
【０１５８】

１　トナー粒子
２　トナーコア
３　シェル層
４　帯電性粒子

【図１】



【図２】



【図３】

