

(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
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/050559 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 9/13 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074529
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 11 日(11.09.2013)
- (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 2012-212411 2012 年 9 月 26 日(26.09.2012) JP
- (71) 出願人: 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 1 Kyoto (JP). コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宇野 由紀子(UNO, Yukiko); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 松本 聡(MATSUMOTO, Satoshi); 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 吉江 直樹(YOSHIE, Naoki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 堀田 みゆき(HOTTA, Miyuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (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, 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

(54) Title: LIQUID DEVELOPER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 液体現像剤およびその製造方法

(57) Abstract: Provided are: a liquid developer which is obtained by dispersing toner particles in an insulating liquid, and wherein each toner particle has a core/shell structure in which shell particles containing a shell resin adhere to or cover the surface of a core particle containing a core resin that has an acidic group and an acid dissociation constant of from 2.90 to 8.00 (inclusive); and a method for producing the liquid developer. The volume average particle diameter of the toner particles can be set at a value from 0.01 μm to 100 μm (inclusive), and the coefficient of variation of the volume distribution of the toner particles can be set at a value from 1% to 100% (inclusive). This liquid developer has excellent fixability suitable to various recording materials, can be fixed over a wide temperature range, and is extremely suppressed in fixability deterioration after storage.

(57) 要約: トナー粒子が絶縁性液体に分散されてなる液体現像剤であって、トナー粒子は、シェル樹脂を含むシェル粒子がコア樹脂を含むコア粒子の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有し、コア樹脂は、酸性基を有し、かつ酸解離定数が 2.90 以上 8.00 以下である液体現像剤およびその製造方法が提供される。このトナー粒子の体積平均粒径は 0.01 μm 以上 100 μm 以下とすることができ、体積分布の変動係数は、1% 以上 100% 以下とすることができる。この液体現像剤は、各種記録材に適応し得る優れた定着性を有し、幅広い温度範囲において定着可能であり、かつ定着性の保存劣化が極めて少ない。



WO 2014/050559 A1

明 細 書

発明の名称：液体現像剤およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、液体現像剤およびその製造方法に関する。より詳細には、電子写真用液体現像剤、静電記録用液体現像剤、インクジェットプリンタ用油性インク、または電子ペーパー用インクなどの広範な用途に有用な液体現像剤およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液体現像剤を、電子写真用液体現像剤、静電記録用液体現像剤、インクジェットプリンタ用油性インク、または電子ペーパー用インクなどに使用する場合、液体現像剤中に分散されているトナー粒子は、紙に定着させた後は、強固に紙と密着し、容易に剥離しないことが要求される。

[0003] 定着後の紙への密着性（以下、定着性とも記す）を向上させるため、従来からさまざまな試みがなされている。たとえば、特開２００８－２２５４４２号公報（特許文献１）には、非水分散媒体中に脂肪酸モノエステルを添加させると共に樹脂粒子の構成主成分をポリエステル樹脂とする方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００８－２２５４４２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] トナー粒子を記録材に定着する方法としては、高速化、安全性の観点からヒートローラによって定着する方法が主流である。昨今、省エネルギー化の観点から、ヒートローラの温度制御機構を簡略化したり、温度制御する頻度を少なくしたりするなどの取り組みも行なわれている。そのため、従来に比べて、ヒートローラの温度変動は大きくなる傾向があり、それに伴い液体現

像剤には、低温域から高温域まで幅広い温度範囲において定着可能であることが望まれるようになっている。そして、特に、高温オフセット（高温域で定着品質が低下する現象）の発生を防止することが課題となってきた。

[0006] 特許文献1の技術によって、定着性はある程度改善する。しかしながら、特に高い定着性が要求される上質紙などの各種記録材への適応を考慮すると、未だ定着性は十分ではない。また、高温オフセットの防止という観点からも、十分な解決手段を提供するものではなかった。

[0007] さらに、特許文献1の技術は、脂肪酸モノエステルがポリエステル樹脂を可塑化することにより樹脂粒子の紙への定着性を向上させようとしたものであるが、トナー粒子が定着された後、記録材が高温多湿環境で保存されると、トナー粒子が脱落するなど、定着性が劣化することが判明した。

[0008] 本発明は、上記のような事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、各種記録材に適応し得る優れた定着性を有し、幅広い温度範囲において定着可能であり、かつ定着性の保存劣化が極めて少ない液体现像剤およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、液体现像剤に含まれるトナー粒子の構造および物性について鋭意研究を重ねたところ、トナー粒子が、特定の2種の樹脂からなるコア・シェル構造を有し、かつ該樹脂が酸性基を有するとともに酸解離定数が一定の範囲を占めるとき、定着性が飛躍的に改善し、定着後の保存特性も維持されることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明の液体现像剤は、トナー粒子（C）が絶縁性液体（L）に分散されてなる液体现像剤（X）であって、該トナー粒子（C）は、シェル樹脂（a）を含むシェル粒子（A）がコア樹脂（b）を含むコア粒子（B）の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有し、該コア樹脂（b）は、酸性基を有し、かつ酸解離定数が、2.90以上8.00以下であることを特徴とする。

[0011] ここで、該トナー粒子（C）の体積平均粒径は、0.01 μm 以上100

μm 以下であり、該トナー粒子（C）の体積分布の変動係数は、1%以上100%以下であることが好ましい。

[0012] また、該トナー粒子（C）の円形度の平均値は、0.92以上1.0以下であることが好ましい。

[0013] また、該シェル樹脂（a）は、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0014] また、該シェル樹脂（a）は、ビニル樹脂であって、重合性二重結合を有するモノマー由来の構成単位を含む単独重合体または共重合体であることが好ましい。

[0015] また、重合性二重結合を有するモノマーは、分子鎖（k）を有するビニルモノマー（m）であることが好ましい。

[0016] また、該ビニルモノマー（m）は、炭素数が12～27の直鎖状炭化水素鎖を有するビニルモノマー（m1）、炭素数が12～27の分岐状炭化水素鎖を有するビニルモノマー（m2）、炭素数が4～20のフルオロアルキル鎖を有するビニルモノマー（m3）およびポリジメチルシロキサン鎖を有するビニルモノマー（m4）からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0017] また、該コア樹脂（b）は、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0018] また、該コア粒子（B）は、ワックス（c）およびビニルポリマー鎖がワックスにグラフト重合された変性ワックス（d）の少なくとも一方を含有することが好ましい。

[0019] また、該トナー粒子（C）において、該シェル粒子（A）による該コア粒子（B）の表面被覆率は、50%以上であることが好ましい。

[0020] 該液体現像剤（X）は、塗料、電子写真用液体現像剤、静電記録用液体現像剤、インクジェットプリンタ用油性インクまたは電子ペーパー用インクで

あることが好ましい。

[0021] 該コア粒子（B）は、該コア樹脂（b）と着色剤とを含むことが好ましい。

そして、本発明の液体现像剤の製造方法は、絶縁性液体（L）中にシェル樹脂（a）を含有するシェル粒子（A）が分散されてなるシェル粒子（A）の分散液（W）を調製する工程と、有機溶媒（M）中にコア樹脂（b）またはコア樹脂（b）の前駆体（b 0）が溶解されてなるコア粒子（B）形成用溶液を調製する工程と、該シェル粒子（A）の分散液（W）に該コア粒子（B）形成用溶液を分散させることにより、該分散液（W）中に該コア樹脂（b）を含むコア粒子（B）を形成させるとともに、該シェル粒子（A）が該コア粒子（B）の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有するトナー粒子（C）を得る工程と、該トナー粒子（C）を得る工程の後で該有機溶媒（M）を留去させることにより、液体现像剤（X）を得る工程と、を備え、該コア樹脂（b）は酸性基を有し、酸解離定数が、2.90以上8.00以下であることを特徴とする。

[0022] ここで、該有機溶媒（M）の溶解度パラメータは、 $8.5 \sim 20$ （cal / cm³）^{1/2}であることが好ましい。

発明の効果

[0023] 本発明の液体现像剤は、上記のような構成を有することにより、上質紙などにも適応し得る優れた定着性を示し、幅広い温度範囲において定着可能であり、かつ定着後の保存劣化が極めて少ないという優れた効果を有する。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]電子写真方式の画像形成装置の概略概念図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について実施の形態を挙げてさらに詳細に説明する。なお、本発明の液体现像剤は、以下に示す液体现像剤に限定されない。

[0026] [液体现像剤の構成]

本実施の形態に係る液体现像剤（X）は、複写機、プリンタ、デジタル印

刷機、簡易印刷機などの電子写真方式の画像形成装置（後述）において用いられる電子写真用液体现像剤、塗料、静電記録用液体现像剤、インクジェットプリンタ用油性インクまたは電子ペーパー用インクとして有用であり、トナー粒子（C）が絶縁性液体（L）に分散されてなる。トナー粒子（C）は、シェル樹脂（a）を含むシェル粒子（A）がコア樹脂（b）を含むコア粒子（B）の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有する。

[0027] <シェル樹脂（a）>

本実施の形態におけるシェル樹脂（a）は、熱可塑性樹脂であっても良いし、熱硬化性樹脂であっても良い。シェル樹脂（a）としては、たとえば、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、および、ポリカーボネート樹脂などが挙げられる。なお、シェル樹脂（a）として、上記列挙された樹脂の2種以上を併用してもよい。

[0028] 本実施の形態に係る液体现像剤（X）が得られやすいという観点では、シェル樹脂（a）として、好ましくは、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、およびエポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1つを用いることができ、より好ましくは、ポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂の少なくとも1つを用いることができる。

[0029] <ビニル樹脂>

上記ビニル樹脂は、重合性二重結合を有するモノマー由来の構成単位を含む単独重合体であっても良いし、重合性二重結合を有する二種以上のモノマー由来の構成単位を含む共重合体であっても良い。重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、下記（1）～（9）が挙げられる。

[0030] （1） 重合性二重結合を有する炭化水素

重合性二重結合を有する炭化水素は、たとえば、下記（1-1）で示す重合性二重結合を有する脂肪族炭化水素、または、下記（1-2）で示す重合性二重結合を有する芳香族炭化水素などであることが好ましい。

[0031] (1-1) 重合性二重結合を有する脂肪族炭化水素

重合性二重結合を有する脂肪族炭化水素は、たとえば、下記(1-1-1)で示す重合性二重結合を有する鎖状炭化水素、または、下記(1-1-2)で示す重合性二重結合を有する環状炭化水素などであることが好ましい。

[0032] (1-1-1) 重合性二重結合を有する鎖状炭化水素

重合性二重結合を有する鎖状炭化水素としては、たとえば、炭素数が2～30のアルケン(たとえば、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセンまたはオクタデセンなど)；炭素数が4～30のアルカジエン(たとえば、ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエンまたは1,7-オクタジエンなど)などが挙げられる。

[0033] (1-1-2) 重合性二重結合を有する環状炭化水素

重合性二重結合を有する環状炭化水素としては、たとえば、炭素数が6～30のモノまたはジシクロアルケン(たとえば、シクロヘキセン、ビニルシクロヘキセンまたはエチリデンビシクロヘプテンなど)；炭素数が5～30のモノまたはジシクロアルカジエン(たとえば、シクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンなど)などが挙げられる。

[0034] (1-2) 重合性二重結合を有する芳香族炭化水素

重合性二重結合を有する芳香族炭化水素としては、たとえば、スチレン；スチレンのハイドロカーボン(たとえば、炭素数が1～30のアルキル、シクロアルキル、アラルキルおよび／またはアルケニル)置換体(たとえば、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレンまたはトリビニルベンゼンなど)；ビニルナフタレンなどが挙げられる。

[0035] (2) カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマーおよびそれらの塩

カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、炭素数が3～15の不飽和モノカルボン酸〔たとえば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸または桂皮酸など〕；炭素数が3～30の不飽和ジカルボン酸(無水物)〔たとえば、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(無水)シトラコン酸またはメサコン酸など〕；炭素数が3～10の不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数が1～10)エステル(たとえば、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノデシルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノブチルエステルまたはシトラコン酸モノデシルエステルなど)などが挙げられる。本明細書では、「(メタ)アクリル(酸)」は、アクリル(酸)および／またはメタクリル(酸)を意味する。また同様に、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」および／または「メタクリレート」を意味する。

[0036] 上記モノマーの塩としては、たとえば、アルカリ金属塩(たとえば、ナトリウム塩またはカリウム塩など)、アルカリ土類金属塩(たとえば、カルシウム塩またはマグネシウム塩など)、アンモニウム塩、アミン塩、および、4級アンモニウム塩などが挙げられる。

[0037] アミン塩としては、アミン化合物であれば特に限定されず、たとえば、1級アミン塩(たとえば、エチルアミン塩、ブチルアミン塩またはオクチルアミン塩など)；2級アミン塩(たとえば、ジエチルアミン塩またはジブチルアミン塩など)；3級アミン塩(たとえば、トリエチルアミン塩またはトリブチルアミン塩など)などが挙げられる。

[0038] 4級アンモニウム塩としては、たとえば、テトラエチルアンモニウム塩、トリエチルラウリルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩およびトリブチルラウリルアンモニウム塩などが挙げられる。

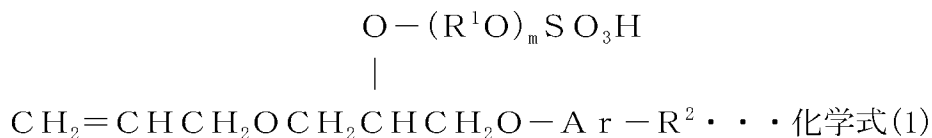
[0039] カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマーの塩としては、たとえば、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、マレイン酸モノナトリウム、マレイン酸ジナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、マレイン酸モノカリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸セシウム

、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸カルシウムおよびアクリル酸アルミニウムなどが挙げられる。

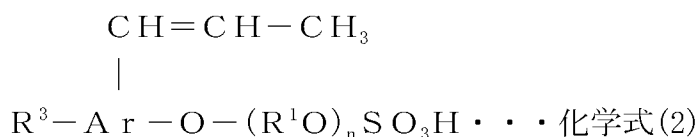
[0040] (3) スルホ基と重合性二重結合を有するモノマーおよびそれらの塩

スルホ基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、炭素数が2～14のアルケンスルホン酸〔たとえば、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸またはメチルビニルスルホン酸など〕；スチレンスルホン酸およびスチレンスルホン酸のアルキル(炭素数が2～24)誘導体(たとえば、 α -メチルスチレンスルホン酸など)；炭素数が5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリレート〔たとえば、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸または3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸など〕；炭素数が5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリルアミド〔たとえば、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸など〕；アルキル(炭素数が3～18)アリルスルホコハク酸(たとえば、プロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸または2-エチルヘキシルアリルスルホコハク酸など)；ポリ〔n(「n」は重合度を表わす。以下同様。)=2～30〕オキシアルキレン(たとえば、オキシエチレン、オキシプロピレンまたはオキシブチレンなど。ポリオキシアルキレンは、オキシアルキレンの単独重合体であっても良いし、オキシアルキレンの共重合体であっても良い。ポリオキシアルキレンがオキシアルキレンの共重合体である場合には、ランダム重合体であっても良いしブロック重合体であっても良い。)；モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル〔たとえば、ポリ(n=5～15)オキシエチレンモノメタクリレート硫酸エステルまたはポリ(n=5～15)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステルなど〕；下記化学式(1)～(3)で表される化合物などが挙げられる。

[0041] [化1]



[0042] [化2]



[0043] [化3]



[0044] 上記化学式(1)～(3)中、 R^1 は炭素数が2～4のアルキレン基を表わす。化学式(1)が2以上の R^1O を含む場合、2以上の R^1O は、同一のアルキレン基を用いて構成されても良いし、二種以上のアルキレン基が併用されて構成されても良い。二種以上のアルキレン基が併用される場合、化学式(1)における R^1 の配列はランダム配列であっても良いしブロック配列であっても良い。 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に炭素数が1～15のアルキル基を表わす。 m および n は、それぞれ独立に1～50の整数である。 Ar はベンゼン環を表わす。 R^4 は、フッ素原子で置換されていても良い炭素数が1～15のアルキル基を表わす。

[0045] スルホ基と重合性二重結合を有するモノマーの塩としては、たとえば、上記「(2)カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマー」において「上記モノマーの塩」として列挙したものと同様に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、および4級アンモニウム塩などが挙げられる。

[0046] (4) ホスホノ基と重合性二重結合を有するモノマーおよびその塩

ホスホノ基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、(メタ)アクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル(アルキル基の炭素数

が1～24) [たとえば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェートまたはフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェートなど] ; (メタ)アクリロイルオキシアルキルホスホン酸(アルキル基の炭素数が1～24)(たとえば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸など)などが挙げられる。

[0047] ホスホノ基と重合性二重結合を有するモノマーの塩としては、たとえば、上記「(2)カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマー」において「上記モノマーの塩」として列挙したものと同様に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、および4級アンモニウム塩などが挙げられる。

[0048] (5) ヒドロキシル基と重合性二重結合を有するモノマー

ヒドロキシル基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルおよび蔗糖アリルエーテルなどが挙げられる。

[0049] (6) 重合性二重結合を有する含窒素モノマー

重合性二重結合を有する含窒素モノマーとしては、たとえば、下記(6-1)～(6-4)で示すモノマーが挙げられる。

[0050] (6-1) アミノ基と重合性二重結合を有するモノマー

アミノ基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2

ービニルピリジン、クロチルアミン、N，N－ジメチルアミノスチレン、メチルー α －アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N－ビニルピロール、N－ビニルチオピロリドン、N－アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾールおよびアミノメルカプトチアゾールなどが挙げられる。

[0051] アミノ基と重合性二重結合を有するモノマーは、上記列挙したモノマーの塩であっても良い。上記列挙したモノマーの塩としては、たとえば、上記「(2) カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマー」において「上記モノマーの塩」として列挙したものと同様に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、および4級アンモニウム塩などが挙げられる。

[0052] (6-2) アミド基と重合性二重結合を有するモノマー

アミド基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、(メタ)アクリルアミド、N－メチル(メタ)アクリルアミド、N－ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N－メチロール(メタ)アクリルアミド、N，N’－メチレンービス(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N－メチルーN－ビニルアセトアミドおよびN－ビニルピロリドンなどが挙げられる。

[0053] (6-3) ニトリル基と重合性二重結合を有する炭素数が3～10のモノマー

ニトリル基と重合性二重結合を有する炭素数が3～10のモノマーとしては、たとえば、(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレンおよびシアノアクリレートなどが挙げられる。

[0054] (6-4) ニトロ基と重合性二重結合を有する炭素数が8～12のモノマー

ニトロ基と重合性二重結合を有する炭素数が8～12のモノマーとしては

、たとえば、ニトロスチレンなどが挙げられる。

[0055] (7) エポキシ基と重合性二重結合を有する炭素数が6～18のモノマー

エポキシ基と重合性二重結合を有する炭素数が6～18のモノマーとしては、たとえば、グリシジル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0056] (8) ハロゲン元素と重合性二重結合を有する炭素数が2～16のモノマー

ハロゲン元素と重合性二重結合を有する炭素数が2～16のモノマーとしては、たとえば、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロロスチレン、ブロムスチレン、ジクロロスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレンおよびクロロprenなどが挙げられる。

[0057] (9) そのほか

重合性二重結合を有するモノマーとしては、上記モノマー以外に、下記（9-1）～（9-4）で示すモノマーが挙げられる。

[0058] (9-1) 重合性二重結合を有する炭素数が4～16のエステル

重合性二重結合を有する炭素数が4～16のエステルとしては、たとえば、酢酸ビニル；プロピオン酸ビニル；酪酸ビニル；ジアリルフタレート；ジアリルアジペート；イソプロペニルアセテート；ビニルメタクリレート；メチルー4-ビニルベンゾエート；シクロヘキシルメタクリレート；ベンジルメタクリレート；フェニル（メタ）アクリレート；ビニルメトキシアセテート；ビニルベンゾエート；エチルー α -エトキシアクリレート；炭素数が1～11のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート〔たとえば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなど〕；ジアルキルフマレート（2個のアルキル基は、炭素数が2～8の直鎖アルキル基、分枝アルキル基または脂環式のアルキル基である）；ジアルキルマレエート（2個のアルキル基は、炭素数が2～8の直鎖アルキル基、分枝アルキル基または脂環式のアルキル基である）；ポリ（

メタ) アリロキシアルカン類 (たとえば、ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタンまたはテトラメタアリロキシエタンなど) ; ポリアルキレングリコール鎖と重合性二重結合を有するモノマー {たとえば、ポリエチレングリコール [数平均分子量 (以下「 M_n 」とも記す) = 300] モノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール ($M_n = 500$) モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド (以下「エチレンオキサイド」を「EO」とも記す) 10モル付加物 (メタ) アクリレートまたはラウリルアルコールEO30モル付加物 (メタ) アクリレートなど} ; ポリ (メタ) アクリレート類 {たとえば、多価アルコール類のポリ (メタ) アクリレート [たとえば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレートまたはポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレートなど] } などが挙げられる。

[0059] (9-2) 重合性二重結合を有する炭素数が3~16のエーテル

重合性二重結合を有する炭素数が3~16のエーテルとしては、たとえば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル-2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル-2-ブトキシエチルエーテル、3,4-ジヒドロ-1,2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、アセトキシスチレンおよびフェノキシスチレンなどが挙げられる。

[0060] (9-3) 重合性二重結合を有する炭素数が4~12のケトン

重合性二重結合を有する炭素数が4~12のケトンとしては、たとえば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトンおよびビニルフェニルケトンなどが挙げられる。

[0061] (9-4) 重合性二重結合を有する炭素数2~16の含硫黄化合物

重合性二重結合を有する炭素数2~16の含硫黄化合物としては、たとえ

ば、ジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホンおよびジビニルスルホキサイドなどが挙げられる。

[0062] 上記ビニル樹脂のうち、共重合体の具体例としては、たとえば、スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー（無水）マレイン酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸ージビニルベンゼン共重合体およびスチレンースチレンスルホン酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。

[0063] 上記シェル樹脂（a）は、上記（1）～（9）の重合性二重結合を有するモノマーの単独重合体または共重合体、すなわち、ビニルモノマー由来の構成単位を含む単独重合体または共重合体であっても良いし、上記（1）～（9）の重合性二重結合を有するモノマーと分子鎖（k）を有する、重合性二重結合を有するビニルモノマー（m）とが重合されたものであっても良い。分子鎖（k）としては、炭素数12～27の直鎖状または分枝状炭化水素鎖、炭素数4～20のフルオロアルキル鎖およびポリジメチルシロキサン鎖などが挙げられる。ビニルモノマー（m）中の分子鎖（k）と絶縁性液体（L）とのSP値の差は2以下であることが好ましい。本明細書では、「SP値」は、Fedorsによる方法[Polym. Eng. Sci. 14（2）152,（1974）]により計算された数値である。

[0064] 分子鎖（k）を有する重合性二重結合を有するビニルモノマー（m）としては、特に限定されないが、たとえば、下記のビニルモノマー（m1）～（m4）などが挙げられる。ビニルモノマー（m）としては、ビニルモノマー（m1）～（m4）の2種以上を併用しても良い。

[0065] 炭素数が12～27（好ましくは16～25）の直鎖状炭化水素鎖とビニルモノマー（m1）

このようなビニルモノマー（m1）としては、たとえば、不飽和モノカル

ボン酸のモノ直鎖状アルキル（アルキルの炭素数が12～27）エステルおよび不飽和ジカルボン酸のモノ直鎖状アルキル（アルキルの炭素数が12～27）エステルなどが挙げられる。上記不飽和モノカルボン酸および不飽和ジカルボン酸としては、たとえば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸およびシトラコン酸などの炭素数が3～24のカルボキシル基含有ビニルモノマーなどが挙げられる。

[0066] ビニルモノマー（m1）の具体例としては、たとえば、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシルおよび（メタ）アクリル酸エイコシルなどが挙げられる。

[0067] 炭素数が12～27（好ましくは16～25）の分岐状炭化水素鎖と重合性二重結合を有するビニルモノマー（m2）

このようなビニルモノマー（m2）としては、たとえば、不飽和モノカルボン酸のモノ分岐状アルキル（アルキルの炭素数が12～27）エステルおよび不飽和ジカルボン酸のモノ分岐状アルキル（アルキルの炭素数が12～27）エステルなどが挙げられる。上記不飽和モノカルボン酸および不飽和ジカルボン酸としては、たとえば、ビニルモノマー（m1）において不飽和モノカルボン酸および不飽和ジカルボン酸の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられる。

[0068] ビニルモノマー（m2）の具体例としては、たとえば、（メタ）アクリル酸2-デシルテトラデシルなどが挙げられる。

[0069] 炭素数が4～20のフルオロアルキル鎖と重合性二重結合を有するビニルモノマー（m3）

このようなビニルモノマー（m3）としては、たとえば、下記化学式（4）で表されるパーフルオロアルキル（アルキル）（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0070] $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_p-(\text{CF}_3)_q-\text{Z}$ ：化学式（4）

上記化学式（4）中、Rは水素原子またはメチル基を表わし、pは0～3

の整数であり、 q は2、4、6、8、10または12のいずれかであり、 Z は水素原子またはフッ素原子を表わす。

[0071] ビニルモノマー (m3) の具体例としては、たとえば、[(2-パーフルオロエチル)エチル] (メタ) アクリル酸エステル、[(2-パーフルオロブチル)エチル] (メタ) アクリル酸エステル、[(2-パーフルオロヘキシル)エチル] (メタ) アクリル酸エステル、[(2-パーフルオロオクチル)エチル] (メタ) アクリル酸エステル、[(2-パーフルオロデシル)エチル] (メタ) アクリル酸エステル、および、[(2-パーフルオロドデシル)エチル] (メタ) アクリル酸エステルなどが挙げられる。

[0072] ポリジメチルシロキサン鎖と重合性二重結合を有するビニルモノマー (m4)

このようなビニルモノマー (m4) としては、たとえば、下記化学式 (5) で表される (メタ) アクリル変性シリコーンなどが挙げられる

$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{COO}-((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 化学式 (5)

上記化学式 (5) 中、 R は水素原子またはメチル基を表わし、 m は平均値で15～45である。

[0073] ビニルモノマー (m4) の具体例としては、たとえば、変性シリコーンオイル (たとえば、製品名: 「X-22-174DX」、 「X-22-2426」、 「X-22-2475」 など、いずれも信越シリコーン (株) 製) などが挙げられる。

[0074] ビニルモノマー (m1) ～ (m4) のうち好ましいモノマーはビニルモノマー (m1) およびビニルモノマー (m2) であり、より好ましいモノマーはビニルモノマー (m2) である。

[0075] ビニルモノマー (m) の含有率は、ビニル樹脂の質量に対して、好ましくは10質量%以上90質量%以下であり、より好ましくは15質量%以上80質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以上60質量%以下である。ビニルモノマー (m) の含有率が上記範囲内であれば、トナー粒子 (C

）同士が合一し難くなる。

[0076] 上記（１）～（９）の重合性二重結合を有するモノマーとビニルモノマー（ m_1 ）とビニルモノマー（ m_2 ）とが重合されてビニル樹脂を構成している場合、ビニルモノマー（ m_1 ）とビニルモノマー（ m_2 ）との質量比〔（ m_1 ）：（ m_2 ）〕は、トナー粒子（ C ）の粒度分布とトナー粒子（ C ）の定着性との観点から、好ましくは $90:10 \sim 10:90$ であり、より好ましくは $80:20 \sim 20:80$ であり、さらに好ましくは $70:30 \sim 30:70$ である。

[0077] <ポリエステル樹脂>

ポリエステル樹脂としては、たとえば、ポリオールと、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の酸無水物またはポリカルボン酸の低級アルキル（アルキル基の炭素数が $1 \sim 4$ ）エステルとの重縮合物などが挙げられる。重縮合反応には、公知の重縮合触媒などが使用できる。

[0078] ポリオールとしては、たとえば、ジオール（ 10 ）、および、 $3 \sim 8$ 価またはそれ以上の価数を有するポリオール（ 11 ）（以下では「ポリオール（ 11 ）」と略記する）などが挙げられる。

[0079] ポリカルボン酸としては、たとえば、ジカルボン酸（ 12 ）、および、 $3 \sim 6$ 価またはそれ以上の価数を有するポリカルボン酸（ 13 ）（以下では「ポリカルボン酸（ 13 ）」と略記する）などが挙げられる。ポリカルボン酸の酸無水物としては、たとえば、ジカルボン酸（ 12 ）の酸無水物およびポリカルボン酸（ 13 ）の酸無水物などが挙げられる。ポリカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、たとえば、ジカルボン酸（ 12 ）の低級アルキルエステルおよびポリカルボン酸（ 13 ）の低級アルキルエステルなどが挙げられる。

[0080] ポリオールとポリカルボン酸との比率は、特に限定されない。水酸基〔 OH 〕とカルボキシル基〔 $COOH$ 〕との当量比（〔 OH 〕／〔 $COOH$ 〕）が好ましくは $2/1 \sim 1/5$ となるように、より好ましくは $1.5/1 \sim 1/4$ となるように、さらに好ましくは $1.3/1 \sim 1/3$ となるように、ポ

リオールとポリカルボン酸との比率を設定すれば良い。

[0081] ジオール（１０）としては、たとえば、炭素数が２～３０のアルキレングリコール（たとえば、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、１，６－ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコールまたは２，２－ジエチル－１，３－プロパンジオールなど）； $M_n = 106$ 以上１００００以下のアルキレンエーテルグリコール（たとえばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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またはポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）；炭素数が６～２４の脂環式ジオール（たとえば１，４－シクロヘキサジメタノールまたは水素添加ビスフェノールＡなど）； $M_n = 100$ 以上１００００以下の上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド（以下「アルキレンオキサイド」を「ＡＯ」とも記す）付加物（付加モル数が２～１００）（たとえば１，４－シクロヘキサジメタノールＥＯ１０モル付加物など）；炭素数が１５～３０のビスフェノール類（たとえば、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦもしくはビスフェノールＳなど）ＡＯ〔たとえば、ＥＯ、プロピレンオキサイド（以下「ＰＯ」とも記す）もしくはブチレンオキサイドなど〕付加物（付加モル数が２～１００）または炭素数が１２～２４のポリフェノール（たとえばカテコール、ハイドロキノンもしくはレゾルシンなど）の上記ＡＯ付加物（たとえば、ビスフェノールＡのＥＯ２～４モル付加物またはビスフェノールＡのＰＯ２～４モル付加物など）；重量平均分子量（以下「 M_w 」とも記す）＝１００以上５０００以下のポリラクトンジオール（たとえばポリ－ ϵ －カプロラクトンジオールなど）； M_w が１０００以上２００００以下のポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

[0082] これらのうちジオール（１０）として好ましいのはアルキレングリコールおよびビスフェノール類のＡＯ付加物であり、より好ましいのはビスフェノール類のＡＯ付加物単体およびビスフェノール類のＡＯ付加物とアルキレン

グリコールとの混合物である。

[0083] ポリオール（１１）としては、たとえば、３～８価またはそれ以上の価数を有し且つ炭素数が３～１０の脂肪族多価アルコール（たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタンまたはソルビトールなど）；炭素数が２５～５０のトリスフェノールのＡＯ（炭素数が２～４）付加物（付加モル数が２～１００）（たとえば、トリスフェノールＥＯ２～４モル付加物またはトリスフェノールポリアミドＰＯ２～４モル付加物など）； $n = 3 \sim 50$ のノボラック樹脂（たとえばフェノールノボラックまたはクレゾールノボラックなど）のＡＯ（炭素数が２～４）付加物（付加モル数が２～１００）（たとえば、フェノールノボラックＰＯ２モル付加物またはフェノールノボラックＥＯ４モル付加物など）；炭素数が６～３０のポリフェノール（たとえばピロガロール、フロログシノールまたは１，２，４－ベンゼントリオールなど）のＡＯ（炭素数が２～４）付加物（付加モル数が２～１００）（たとえば、ピロガロールＥＯ４モル付加物など）； $n = 20 \sim 2000$ のアクリルポリオール（たとえば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと他の重合性二重結合を有するモノマー〔たとえば、スチレン、（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリル酸エステルなど〕との共重合物など）などが挙げられる。

[0084] これらのうちポリオール（１１）として好ましいのは脂肪族多価アルコールおよびノボラック樹脂のＡＯ付加物であり、より好ましいのはノボラック樹脂のＡＯ付加物である。

[0085] ジカルボン酸（１２）としては、たとえば、炭素数が４～３２のアルカンジカルボン酸（たとえば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸またはオクタデカンジカルボン酸など）；炭素数が４～３２のアルケンジカルボン酸（たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸またはメサコン酸など）；炭素数が８～４０の分岐アルケンジカルボン酸〔たとえば、ダイマー酸、または、アルケニルコハク酸（たとえば、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸もしくはオクタデセニルコハ

ク酸など) など] ; 炭素数が 12 ~ 40 の分岐アルカンジカルボン酸 [たとえば、アルキルコハク酸 (たとえば、デシルコハク酸、ドデシルコハク酸またはオクタデシルコハク酸など) など] ; 炭素数が 8 ~ 20 の芳香族ジカルボン酸 (たとえば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸など) などが挙げられる。

[0086] これらのうちジカルボン酸 (12) として好ましいのはアルケンジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸であり、より好ましいのは芳香族ジカルボン酸である。

[0087] ポリカルボン酸 (13) としては、たとえば、炭素数が 9 ~ 20 の芳香族ポリカルボン酸 (たとえばトリメリット酸またはピロメリット酸など) などが挙げられる。

[0088] なお、ジカルボン酸 (12) およびポリカルボン酸 (13) の酸無水物としては、たとえば、トリメリット酸無水物およびピロメリット酸無水物などが挙げられる。また、ジカルボン酸 (12) およびポリカルボン酸 (13) の低級アルキルエステルとしては、たとえば、メチルエステル、エチルエステルおよびイソプロピルエステルなどが挙げられる。

[0089] <ポリウレタン樹脂>

ポリウレタン樹脂としては、たとえば、ポリイソシアネート (14) と活性水素含有化合物 {たとえば、水; ポリオール [たとえば、ジオール (10) (ヒドロキシル基以外の官能基を有するジオールを含む) またはポリオール (11) など] ; ポリカルボン酸 [たとえば、ジカルボン酸 (12) またはポリカルボン酸 (13) など] ; ポリオールとポリカルボン酸との重縮合により得られるポリエステルポリオール; 炭素数が 6 ~ 12 のラク톤の開環重合体; ポリアミン (15) ; ポリチオール (16) ; これらの併用など} との重付加物であっても良いし、ポリイソシアネート (14) と上記活性水素含有化合物とを反応させてなる末端イソシアネート基プレポリマーと、当該末端イソシアネート基プレポリマーのイソシアネート基に対して等量の 1 級および/または 2 級モノアミン (17) とを反応させて得られるアミノ

基含有ポリウレタン樹脂であっても良い。

[0090] ポリウレタン樹脂中のカルボキシル基の含有率は、好ましくは0.1質量%以上10質量%以下である。

[0091] ポリイソシアネート(14)としては、たとえば、炭素数(NCO基中の炭素を除く。以下<ポリウレタン樹脂>においては同様。)が6~20の芳香族ポリイソシアネート；炭素数が2~18の脂肪族ポリイソシアネート；これらのポリイソシアネートの変性物(たとえば、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基またはオキサゾリドン基などを含有する変性物)；これら2種以上の併用などが挙げられる。

[0092] 芳香族ポリイソシアネートとしては、たとえば、1,3-または1,4-フェニレンジイソシアネート；2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート(以下「TDI」とも記す)；粗製TDI；m-またはp-キシリレンジイソシアネート； α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート；2,4'-または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下「MDI」とも記す)；粗製MDI{たとえば、粗製ジアミノフェニルメタン[たとえば、ホルムアルデヒドと芳香族アミン(1種であっても良いし2種以上を併用しても良い)との縮合生成物、もしくは、ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5質量%以上20質量%以下)の3以上のアミン基を有するポリアミンとの混合物など]のホスゲン化物、または、ポリアリルポリイソシアネートなど}；1,5-ナフチレンジイソシアネート；4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート；m-またはp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート；これら2種以上の併用などが挙げられる。

[0093] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、鎖状脂肪族ポリイソシアネートおよび環状脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

[0094] 鎖状脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、エチレンジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネー

ト（以下「HDI」とも記す）；ドデカメチレンジイソシアネート；1，6，11-ウンデカントリイソシアネート；2，2，4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート；リジンイソシアネート；2，6-ジイソシアナトメチルカプロエート；ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート；ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート；2-イソシアナトエチル-2，6-ジイソシアナトヘキサノエート；これら2種以上の併用などが挙げられる。

[0095] 環状脂肪族ポリイソシアネートとしては、たとえば、イソホロンジイソシアネート（以下「IPDI」とも記す）；ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネート（水添MDI）；シクロヘキシレンジイソシアネート；メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）；ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1，2-ジカルボキシレート；2，5-または2，6-ノルボルナンジイソシアネート；これら2種以上の併用などが挙げられる。

[0096] ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基およびオキサゾリドン基の少なくとも1つを含有するポリイソシアネート化合物などが挙げられる。ポリイソシアネートの変性物としては、たとえば、変性MDI（たとえば、ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDIまたはトリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど）；ウレタン変性TDI；これら2種以上の併用〔たとえば、変性MDIとウレタン変性TDI（たとえばイソシアネート含有プレポリマーなど）との併用など〕などが挙げられる。

[0097] これらのうちポリイソシアネート（14）として好ましいのは、炭素数が6～15の芳香族ポリイソシアネートおよび炭素数が4～15の脂肪族ポリイソシアネートであり、更に好ましいのは、TDI、MDI、HDI、水添MDIおよびIPDIである。

[0098] ポリアミン（15）としては、たとえば、炭素数が2～18の脂肪族ポリ

アミン、および、芳香族ポリアミン（たとえば炭素数が6～20）などが挙げられる。

[0099] 炭素数が2～18の脂肪族ポリアミンとしては、たとえば、鎖状脂肪族ポリアミン；鎖状脂肪族ポリアミンのアルキル（炭素数が1～4）置換体；鎖状脂肪族ポリアミンのヒドロキシアルキル（炭素数が2～4）置換体；環状脂肪族ポリアミンなどが挙げられる。

[0100] 鎖状脂肪族ポリアミンとしては、たとえば、炭素数が2～12のアルキレンジアミン（たとえば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミンまたはヘキサメチレンジアミンなど）；ポリアルキレン（炭素数が2～6）ポリアミン〔たとえば、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンまたはペンタエチレンヘキサミンなど〕などが挙げられる。

[0101] 鎖状脂肪族ポリアミンのアルキル（炭素数が1～4）置換体および鎖状脂肪族ポリアミンのヒドロキシアルキル（炭素数が2～4）置換体としては、たとえば、ジアルキル（炭素数が1～3）アミノプロピルアミン；トリメチルヘキサメチレンジアミン；アミノエチルエタノールアミン；2，5-ジメチル-2，5-ヘキサメチレンジアミン；メチルイミノビスプロピルアミンなどが挙げられる。

[0102] 環状脂肪族ポリアミンとしては、たとえば、炭素数が4～15の脂環式ポリアミン〔たとえば、1，3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4，4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン（水添メチレンジアニリン）または3，9-ビス（3-アミノプロピル）-2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカンなど〕；炭素数が4～15の複素環式ポリアミン〔たとえば、ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1，4-ジアミノエチルピペラジンまたは1，4-ビス（2-アミノ-2-メチルプロピル）ピペラジンなど〕などが挙げられる。

[0103] 芳香族ポリアミン（炭素数が6～20）としては、たとえば、非置換芳香

族ポリアミン；アルキル基（たとえば、メチル基、エチル基、*n*-またはイソプロピル基およびブチル基などの炭素数が1～4のアルキル基）を有する芳香族ポリアミン；電子吸引基（たとえば、Cl、Br、IおよびFなどのハロゲン原子、メトキシ基およびエトキシ基などのアルコキシ基、ならびにニトロ基など）を有する芳香族ポリアミン；2級アミノ基を有する芳香族ポリアミンなどが挙げられる。

[0104] 非置換芳香族ポリアミンとしては、たとえば、1, 2-, 1, 3-または1, 4-フェニレンジアミン；2, 4'-または4, 4'-ジフェニルメタンジアミン；クルードジフェニルメタンジアミン（たとえば、ポリフェニルポリメチレンポリアミン）；ジアミノジフェニルスルホン；ベンジジン；チオジアニン；ビス（3, 4-ジアミノフェニル）スルホン；2, 6-ジアミノピリジン；*m*-アミノベンジルアミン；トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリアミン；ナフチレンジアミン；これら2種以上の併用などが挙げられる。

[0105] アルキル基（たとえば、メチル基、エチル基、*n*-またはイソプロピル基およびブチル基などの炭素数が1～4のアルキル基）を有する芳香族ポリアミンとしては、たとえば、2, 4-または2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス（*o*-トルイジン）、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-

ジメチルー1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピルー1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチルー1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチルー4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチルー3'-メチルー2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピルー3'-メチルー2', 4-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチルー2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチルー4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルー4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチルー4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルー4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンおよびこれら2種以上の併用などが挙げられる。

[0106] 電子吸引基（たとえば、C l、B r、I およびFなどのハロゲン原子、メトキシ基およびエトキシ基などのアルコキシ基、ならびにニトロ基など）を有する芳香族ポリアミンとしては、たとえば、メチレンビス-ο-クロロアニリン、4-クロロ-ο-フェニレンジアミン、2-クロロ-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブromo-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロロ-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルー5, 5'-ジブromo-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス（4-アミノ-3-クロロフェニル）オキシド、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）プロパン、ビス（4-アミノ-2-クロロフ

フェニル) スルホン、ビス (4-アミノ-3-メトキシフェニル) デカン、ビス (4-アミノフェニル) スルフィド、ビス (4-アミノフェニル) テルリド、ビス (4-アミノフェニル) セレニド、ビス (4-アミノ-3-メトキシフェニル) ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス (2-ヨードアニリン)、4, 4'-メチレンビス (2-ブロモアニリン)、4, 4'-メチレンビス (2-フルオロアニリン) および4-アミノフェニル-2-クロロアニリンなどが挙げられる。

[0107] 2級アミノ基を有する芳香族ポリアミンとしては、たとえば、上記非置換芳香族ポリアミン、アルキル基を有する芳香族ポリアミンおよび電子吸引基を有する芳香族ポリアミンにおける-NH₂の一部または全部が-NH-R' (R' はアルキル基であり、たとえば、メチル基およびエチル基などの炭素数が1~4の低級アルキル基) で置換されたもの [たとえば、4, 4'-ジ (メチルアミノ) ジフェニルメタンまたは1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど] ; ポリアミドポリアミン; ジカルボン酸 (たとえばダイマー酸など) と過剰 (酸1モル当り2モル以上) のポリアミン類 (たとえば上記アルキレンジアミンまたはポリアルキレンポリアミンなど) との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミン; ポリエーテルポリアミン; ポリエーテルポリオール (たとえばポリアルキレングリコールなど) のシアノエチル化物の水素化物などが挙げられる。

[0108] ポリチオール (16) としては、たとえば、炭素数が2~36のアルカンジチオール (たとえば、エタンジチオール、1, 4-ブタンジチオールおよび1, 6-ヘキサンジチオールなど) などが挙げられる。

[0109] 1級および/または2級モノアミン (17) としては、たとえば、炭素数が2~24のアルキルアミン (たとえば、エチルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、ジエチルアミンまたはn-ブチル-n-ドデシルアミンなど) などが挙げられる。

[0110] <エポキシ樹脂>

エポキシ樹脂としては、たとえば、ポリエポキシド (18) の開環重合物

；ポリエポキシド（１８）と活性水素含有化合物〔たとえば、水、ジオール（１０）、ジカルボン酸（１２）、ポリアミン（１５）またはポリチオール（１６）など〕との重付加物；ポリエポキシド（１８）とジカルボン酸（１２）の酸無水物との硬化物などが挙げられる。

[0111] ポリエポキシド（１８）は、分子中に２個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されない。硬化物の機械的性質の観点から、ポリエポキシド（１８）として好ましいものは分子中にエポキシ基を２個有するものである。ポリエポキシド（１８）のエポキシ当量（エポキシ基１個当たりの分子量）は、好ましくは６５以上１０００以下であり、より好ましくは９０以上５００以下である。エポキシ当量が１０００以下であると、架橋構造が密になり、硬化物の耐水性、耐薬品性および機械的強度などの物性が向上する。一方、エポキシ当量が６５未満であれば、ポリエポキシド（１８）の合成が困難となることがある。

[0112] ポリエポキシド（１８）としては、たとえば、芳香族ポリエポキシ化合物および脂肪族ポリエポキシ化合物などが挙げられる。

[0113] 芳香族ポリエポキシ化合物としては、たとえば、多価フェノールのグリシジルエーテル体、芳香族多価カルボン酸のグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミンおよびアミノフェノールのグリシジル化合物などが挙げられる。

[0114] 多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、たとえば、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル；ビスフェノールＡジグリシジルエーテル；ビスフェノールＢジグリシジルエーテル；ビスフェノールＡＤジグリシジルエーテル；ビスフェノールＳジグリシジルエーテル；ハロゲン化ビスフェノールＡジグリシジル；テトラクロロビスフェノールＡジグリシジルエーテル；カテキンジグリシジルエーテル；レゾルシノールジグリシジルエーテル；ハイドロキノンジグリシジルエーテル；ピロガロールトリグリシジルエーテル；１，５－ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル；ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル；オクタクロロ－４，４’－ジヒドロキシビ

フェニルジグリシジルエーテル；テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル；ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル；トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル；ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル；テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタントトラグリシジルエーテル；p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル；トリスメチルー-tert-ブチルー-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル；9, 9'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フロオレンジグリシジルエーテル；4, 4'-オキシビス（1, 4-フェニルエチル）テトラクレゾールグリシジルエーテル；4, 4'-オキシビス（1, 4-フェニルエチル）フェニルグリシジルエーテル、ビス（ジヒドロキシナフタレン）テトラグリシジルエーテル；フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体；リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体；ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン3モルとの反応から得られるジグリシジルエーテル体；フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体；レゾルシンとアセトンとの縮合反応により得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体などが挙げられる。

[0115] 芳香族多価カルボン酸のグリシジルエステル体としては、たとえば、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステルおよびテレフタル酸ジグリシジルエステルなどが挙げられる。

[0116] グリシジル芳香族ポリアミンとしては、たとえば、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミンおよびN, N, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミンなどが挙げられる。

[0117] 芳香族ポリエポキシ化合物としては、上記列挙した化合物以外に、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル（アミノフェノールのグリシジル化合物の一例）；トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシ

アネートとグリシドールとを反応させて得られるジグリシジルウレタン化合物；トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールとポリオールとを反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン（プレ）ポリマー；ビスフェノールAのAO付加物のジグリシジルエーテル体などが挙げられる。

[0118] 脂肪族ポリエポキシ化合物としては、たとえば、鎖状脂肪族ポリエポキシ化合物および環状脂肪族ポリエポキシ化合物などが挙げられる。

[0119] 脂肪族ポリエポキシ化合物は、ジグリシジルエーテルとグリシジル（メタ）アクリレートとの共重合体であっても良い。

[0120] 鎖状脂肪族ポリエポキシ化合物としては、たとえば、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体およびグリシジル脂肪族アミンなどが挙げられる。

[0121] 多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、たとえば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルおよびポリグリセロールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0122] 多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、たとえば、ジグリシジルのオキサレート、ジグリシジルのマレート、ジグリシジルのスクシネート、ジグリシジルのグルタレート、ジグリシジルのアジペートおよびジグリシジルのピメレートなどが挙げられる。

[0123] グリシジル脂肪族アミンとしては、たとえば、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

[0124] 環状脂肪族ポリエポキシ化合物としては、たとえば、トリスグリシジルメラミン、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、ビス（２，３－エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシ－６’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミンおよびダイマー酸ジグリシジルエステルなどが挙げられる。また、環状脂肪族ポリエポキシ化合物としては、上記芳香族ポリエポキシド化合物の水添化物も挙げられる。

[0125] ＜ポリアミド樹脂＞

ポリアミド樹脂としては、たとえば、ラクタムの開環重合体、アミノカルボン酸の重縮合体およびポリカルボン酸とポリアミンとの重縮合体などが挙げられる。

[0126] ＜ポリイミド樹脂＞

ポリイミド樹脂としては、たとえば、脂肪族ポリイミド樹脂（たとえば、脂肪族カルボン酸二無水物と脂肪族ジアミンとから得られる縮合重合体など）、および、芳香族ポリイミド樹脂（たとえば、芳香族カルボン酸二無水物と脂肪族ジアミンまたは芳香族ジアミンとから得られる縮合重合体など）などが挙げられる。

[0127] ＜ケイ素樹脂＞

ケイ素樹脂としては、たとえば、分子鎖中に、ケイ素－ケイ素結合、ケイ素－炭素結合、シロキサン結合およびケイ素－窒素結合などの少なくとも１つを有する化合物（たとえば、ポリシロキサン、ポリカルボシランまたはポリシラザンなど）などが挙げられる。

[0128] ＜フェノール樹脂＞

フェノール樹脂としては、たとえば、フェノール類（たとえば、フェノール、クレゾール、ノニルフェノール、リグニン、レゾルシンまたはカテコー

ルなど)とアルデヒド類(たとえば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはフルフラールなど)とから得られる縮合重合体などが挙げられる。

[0129] <メラミン樹脂>

メラミン樹脂としては、たとえば、メラミンとホルムアルデヒドとから得られる重縮合体などが挙げられる。

[0130] <ユリア樹脂>

ユリア樹脂としては、たとえば、尿素とホルムアルデヒドとから得られる重縮合体などが挙げられる。

[0131] <アニリン樹脂>

アニリン樹脂としては、たとえば、アニリンとアルデヒド類とを酸性下で反応して得られたものなどが挙げられる。

[0132] <アイオノマー樹脂>

アイオノマー樹脂としては、たとえば、重合性二重結合を有するモノマー(たとえば、 α -オレフィン系モノマーまたはスチレン系モノマーなど)と α 、 β -不飽和カルボン酸(たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、無水マレイン酸またはマレイン酸モノエチルエステルなど)との共重合体で当該共重合体中のカルボン酸の一部または全部がカルボン酸塩(たとえば、カリウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩またはカルシウム塩など)であるものなどが挙げられる。

[0133] <ポリカーボネート樹脂>

ポリカーボネート樹脂としては、たとえば、ビスフェノール類(たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSなど)と、ホスゲンまたは炭酸ジエステルなどとの縮合重合体などが挙げられる。

[0134] <結晶性・非結晶性>

シェル樹脂(a)は、結晶性樹脂(a1)であっても良いし、非結晶性樹脂(a2)であっても良いし、結晶性樹脂(a1)と非結晶性樹脂(a2)とが併用されたものであっても良い。トナー粒子(C)の定着性の観点から

、シェル樹脂（a）は結晶性樹脂（a1）であることが好ましい。

[0135] 本明細書において、「結晶性」とは、樹脂の軟化点（以下「 T_m 」とも記す）と樹脂の融解熱の最大ピーク温度（以下「 T_a 」とも記す）との比（ T_m/T_a ）が0.8以上1.55以下であることを意味し、示差走査熱量計（以下DSCとも記す）により得られた結果は階段状の吸熱量変化を示すのではなく明確な吸熱ピークを有することを意味する。また、本明細書において、「非結晶性」とは、 T_m と T_a との比（ T_m/T_a ）が1.55より大きいことを意味する。 T_m および T_a は以下の方法で測定することができる。

[0136] 高化式フローテスター（たとえば、製品名：「CFT-500D」、（株）島津製作所製）を用いて、 T_m を測定することができる。具体的には、1gの測定試料を昇温速度 $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で加熱しながらプランジャーにより上記測定試料に1.96MPaの荷重を与え、直径1mmおよび長さ1mmのノズルから上記測定試料を押し出す。そして、「プランジャー降下量（流れ値）」と「温度」との関係をグラフに描く。プランジャーの降下量が当該降下量の最大値の $1/2$ であるときの温度をグラフから読み取り、この値（測定試料の半分がノズルから押し出されたときの温度）を T_m とする。

[0137] 示差走査熱量計（たとえば、製品名：「DSC210」、セイコーインスツル（株）製）を用いて T_a を測定することができる。具体的には、まず、 T_a を測定するために用いる試料に対して前処理を行なう。試料を、 130°C で溶融した後、 130°C から 70°C まで $1.0^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温させ、その後、 70°C から 10°C まで $0.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温させる。次に、DSC法により、試料を昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させて当該試料の吸発熱変化を測定し、「吸発熱量」と「温度」との関係をグラフに描く。このとき、 20°C 以上 100°C 以下に観測される吸熱ピークの温度を T_a' とする。吸熱ピークが複数ある場合には最も吸熱量が大きいピークの温度を T_a' とする。そして、試料を、 $(T_a' - 10)^{\circ}\text{C}$ で6時間保管した後、 $(T_a' - 15)^{\circ}\text{C}$ で6時間保管する。

[0138] 次に、DSC法により、上記前処理が施された試料を降温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで冷却してから昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させて吸発熱変化を測定し、「吸発熱量」と「温度」との関係をグラフに描く。そして、吸熱量が最大値をとったときの温度を融解熱の最大ピーク温度 (T_a) とする。

[0139] <融解熱>

シエル樹脂 (a) は、当該シエル樹脂 (a) のDSCによる融解熱が下記式 (1) および (2) を満たす方が望ましい。

$$5 \leq H_1 \leq 70 \cdots (1)$$

$$0.2 \leq H_2 / H_1 \leq 1.0 \cdots (2)$$

式 (1) および (2) 中、 H_1 は、DSCによる初回昇温時の融解熱 (J/g) を示し、 H_2 はDSCによる2回目昇温時の融解熱 (J/g) を示す。

[0140] H_1 は、シエル樹脂 (a) の溶融速度の指標である。一般に、融解熱を有する樹脂は、シャープメルト性を有するため、少ないエネルギーで溶融させることができる。よって、シエル樹脂 (a) として融解熱を有する樹脂を選択すれば、定着時に要するエネルギーを低減させることができる。したがって、シエル樹脂 (a) として融解熱を有する樹脂を選択することが好ましい。しかし、樹脂が有する融解熱が大きすぎる場合には、樹脂を十分に溶融させることが難しい場合がある。好ましくは $6 \leq H_1 \leq 65$ であり、より好ましくは $7 \leq H_1 \leq 65$ である。

[0141] 上記式 (2) における H_2 / H_1 は、シエル樹脂 (a) の結晶化速度の指標である。一般に、樹脂からなる粒子 (樹脂粒子) を溶融させた後に冷却して使用する場合、当該樹脂粒子中の結晶成分が結晶化されていなければ、当該樹脂粒子の抵抗値が下がる、または、当該樹脂粒子が可塑化されるなどという不具合が生じる。このような不具合が発生すると、冷却により得られた樹脂粒子の性能が当初設計した性能と異なることがある。以上のことから、樹脂粒子中の結晶成分を速やかに結晶化させ、樹脂粒子の性能に影響を与えないようにする必要がある。 H_2 / H_1 は、より好ましくは 0.3 以上であ

り、さらに好ましくは0.4以上である。また、シェル樹脂(a)の結晶化速度が速ければ、 $H2/H1$ は1.0に近づくため、 $H2/H1$ は、1.0に近い値を取ることが好ましい。

[0142] なお、上記式(2)における $H2/H1$ は、理論的には1.0を超えないが、DSCによる実測値では1.0を超えることがある。DSCによる実測値($H2/H1$)が1.0を超えた場合も、上記式(2)を満たすものとする。

[0143] $H1$ および $H2$ は、JIS-K7122(1987)「プラスチックの転移熱測定方法」に準拠して測定することができる。具体的には、まず、シェル樹脂(a)を5mg採取して、アルミパンに入れる。示差走査熱量測定装置(たとえば、製品名:「RDC220」、エスアイアイナノテクノロジー(株)製、または製品名:「DSC20」、セイコーインスツル(株)など)を用いて、昇温速度を毎分10℃として、溶融によるシェル樹脂(a)の吸熱ピークにおける温度(融点)を測定し、吸熱ピークの面積 $S1$ を求める。そして、求められた吸熱ピークの面積 $S1$ から、 $H1$ を算出することができる。 $H1$ を算出してから、冷却速度を90℃/分として0℃まで冷却した後、昇温速度を毎分10℃として、溶融によるシェル樹脂(a)の吸熱ピークにおける温度(融点)を測定し、吸熱ピークの面積 $S2$ を求める。そして、求められた吸熱ピークの面積 $S2$ から、 $H2$ を算出することができる。

[0144] <融点>

シェル樹脂(a)の融点は、好ましくは0℃以上220℃以下であり、より好ましくは30℃以上200℃以下であり、さらに好ましくは40℃以上80℃以下である。トナー粒子(C)の粒度分布、ならびに、液体现像剤(X)の粉体流動性、耐熱保管安定性および耐ストレス性などの観点から、シェル樹脂(a)の融点は液体现像剤(X)を製造するときの温度以上であることが好ましい。シェル樹脂の融点が液体现像剤を製造するときの温度よりも低いと、トナー粒子同士が合一することを防止し難くなることがあり、トナー粒子が分裂することを防止し難くなることがある。それだけでなく、ト

ナー粒子の粒度分布における分布幅が狭くなり難い、別の言い方をすると、トナー粒子の粒径のバラツキが大きくなるおそれがある。

[0145] 本明細書において、融点は、示差走査熱量測定装置（製品名：「DSC 20」または「SSC/580」など、セイコーインスツル（株）製）を用いてASTM D3418-82に規定の方法に準拠して測定されたものである。

[0146] <M_n（数平均分子量）およびM_w（重量平均分子量）>

シェル樹脂（a）のM_n〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」とも記す）で測定して得られたもの〕は、好ましくは100以上5000000以下であり、好ましくは200以上5000000以下であり、より好ましくは500以上500000以下である。

[0147] 本明細書において、樹脂（ポリウレタン樹脂を除く）のM_nおよびM_wは、テトラヒドロフラン（以下「THF」とも記す）の可溶分について、GPCを用いて、以下の条件で測定されたものである。

[0148] 測定装置：「HLC-8120」（製品名、東ソー（株）製）

カラム：「TSK gel GMHXL」（製品名、東ソー（株）製）（2本）と「TSK gel Multipore HXL-M」（製品名、東ソー（株）製）（1本）

試料溶液：0.25質量%のTHF溶液

カラムへのTHF溶液の注入量：100μl

流速：1ml/分

測定温度：40℃

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリスチレン（製品名：TSK standard POLYSTYRENE、東ソー（株）製）12点（分子量：500、1050、2800、5970、9100、18100、37900、96400、190000、355000、1090000、2890000）。

[0149] 本明細書において、ポリウレタン樹脂のM_nおよびM_wは、GPCを用い

て、以下の条件で測定されたものである。

[0150] 測定装置：「HLC-8220GPC」（製品名、東ソー（株）製）

カラム：「Guardcolumn α 」（1本）と「TSKgel α -M」（1本）

試料溶液：0.125質量%のジメチルホルムアミド溶液

カラムへのジメチルホルムアミド溶液の注入量：100 μ l

流速：1 ml / 分

測定温度：40℃

検出装置：屈折率検出器

基準物質：標準ポリスチレン（製品名：TSK standard POLYSTYRENE、東ソー（株）製）12点（分子量：500、1050、2800、5970、9100、18100、37900、96400、190000、355000、1090000、2890000）。

[0151] <SP値>

本明細書において、溶解度パラメータをSP値と記す。

[0152] シェル樹脂（a）のSP値は、好ましくは7（cal / cm³）^{1/2}以上18（cal / cm³）^{1/2}以下であり、より好ましくは8（cal / cm³）^{1/2}以上14（cal / cm³）^{1/2}以下である。

[0153] <シェル粒子（A）>

本実施の形態におけるシェル粒子（A）は、シェル樹脂（a）を含む。シェル粒子（A）の製造方法は、公知のいかなる方法も採用することができ、特に限定されない。たとえば、以下の[1]～[7]のような方法を挙げることができる。

[1]：ジェットミルなどの公知の乾式粉砕機を用いて、シェル樹脂（a）を乾式で粉砕させる。

[2]：シェル樹脂（a）の粉末を有機溶剤中に分散させ、ビーズミルまたはロールミルなどの公知の湿式分散機を用いて湿式で粉砕させる。

[3]：スプレードライヤーなどを用いてシェル樹脂（a）の溶液を噴霧し

、乾燥させる。

[4] : シェル樹脂 (a) の溶液に対して貧溶媒の添加または冷却を行なって、シェル樹脂 (a) を過飽和させて析出させる。

[5] : シェル樹脂 (a) の溶液を水または有機溶剤中に分散させる。

[6] : シェル樹脂 (a) の前駆体を水中で乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、シード重合法、または、懸濁重合法などにより重合させる。

[7] : シェル樹脂 (a) の前駆体を有機溶剤中で分散重合などにより重合させる。

[0154] これらの方法のうち、シェル粒子 (A) の製造のしやすさの観点から、[4]、[6] および [7] の方法が好ましく、より好ましくは、[6] および [7] の方法が好適である。

[0155] <コア樹脂 (b)>

本実施の形態におけるコア樹脂 (b) は、酸性基を有し、かつ酸解離定数 (以下 pK_a とも記す) が、2.90 以上 8.00 以下であることを要する。

[0156] コア樹脂 (b) の分子構造において、酸性基の位置は特に限定されないが、好ましくはコア樹脂 (b) の末端である。ここで、本明細書において、コア樹脂 (b) の末端とは、分子内の構成単位の繰り返し構造のうち、最も長い繰り返し構造 (主鎖) の始端部および終端部を示す。

[0157] コア樹脂 (b) の pK_a が 2.90 未満であると、シェル樹脂 (a) またはコア樹脂 (b) の加水分解が促進されることがあり、その場合はトナー粒子 (C) の耐熱安定性が低下するため好ましくない。

[0158] 一方、コア樹脂 (b) の pK_a が 8.00 を超過すると、定着性が低下するため、電子写真などの用途への適応性を考慮すると好ましくない。

[0159] したがって、本実施の形態における樹脂 (b) の pK_a は、2.90 以上 8.00 以下であることを要し、好ましくは 2.90 以上 6.00 以下であり、より好ましくは 2.92 以上 5.50 以下であることが好適である。

[0160] 本実施の形態におけるコア樹脂 (b) としては、上記でシェル樹脂 (a)

として例示したもののうち、酸性基を有するものを用いることができ、たとえば、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂およびポリカーボネート樹脂などを挙げることができる。そして、これらのうち、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、もしくはポリエステル樹脂およびポリウレタン樹脂を併用したものを好適に用いることができる。

[0161] (1) 酸性基を有するポリエステル樹脂

酸性基を有するポリエステル樹脂としては、たとえば、ジオールとジカルボン酸との重縮合体に、後述の酸無水物でカルボン酸を導入したものなどが挙げられる。

[0162] ここで、ジオールは、ジオール(10)として上記で例示したもののうち、たとえば、炭素数が2～30のアルキレングリコール(たとえば、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、1,6-ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオール、ネオペンチルグリコールまたは2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなど)、炭素数が15～30のビスフェノール類(たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールFもしくはビスフェノールSなど)AO[たとえば、EO、プロピレンオキサイド(以下「PO」とも記す)もしくはブチレンオキサイドなど]付加物(付加モル数が2～100)、およびアルキレングリコールとビスフェノール類のAO付加物の混合物などが挙げられる。

[0163] また、ジカルボン酸は、ジカルボン酸(12)として上記で例示したもののうち、たとえば、炭素数が4～32のアルカンジカルボン酸(たとえば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジカルボン酸またはオクタデカンジカルボン酸など)、炭素数が8～20の芳香族ジカルボン酸(たとえば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。

[0164] (2) 酸性基を有するポリウレタン樹脂

酸性基を有するポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート（１４）と活性水素含有化合物〔たとえば、水；ポリオール〔たとえば、ジオール（１０）（ヒドロキシル基以外の官能基を有するジオールを含む）、ならびに３～８価およびそれ以上のポリオール（１１）など〕；ポリカルボン酸〔たとえば、ジカルボン酸（１２）、ならびに３～６価およびそれ以上のポリカルボン酸（１３）など〕；ポリオールとポリカルボン酸との重縮合により得られるポリエステルポリオール；炭素数が６～１２のラク톤の開環重合体；ポリアミン（１５）；ポリチオール（１６）；これらの併用など〕との重付加物、ならびにポリイソシアネート（１４）と上記活性水素含有化合物とを反応させてなる末端イソシアネート基プレポリマーと、当該末端イソシアネート基プレポリマーのイソシアネート基に対して等量の１級および／または２級モノアミン（１７）とを反応させて得られるアミノ基含有ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

[0165] （３） 酸性基を有するビニル樹脂

酸性基を有するビニル樹脂としては、下記に示すカルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマー、スルホ基と重合性二重結合を有するモノマー、ホスホノ基と重合性二重結合を有するモノマーなどの単独重合体および共重合体などが挙げられる。

[0166] （３－１） カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマー

カルボキシル基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、炭素数が３～１５の不飽和モノカルボン酸〔たとえば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸または桂皮酸など〕；炭素数が３～３０の不飽和ジカルボン酸（無水物）〔たとえば、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、（無水）シトラコン酸またはメサコン酸など〕；炭素数が３～１０の不飽和ジカルボン酸のモノアルキル（炭素数が１～１０）エステル（たとえば、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノデシルエステル、フマル酸モノエチルエステル、イタコン酸モノブチルエステルまたはシトラコン酸モノデシルエステルなど）などが挙げられる。

[0167] (3-2) スルホ基と重合性二重結合を有するモノマー

スルホ基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、炭素数が2～14のアルケンスルホン酸〔たとえば、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸またはメチルビニルスルホン酸など〕；スチレンスルホン酸およびスチレンスルホン酸のアルキル(炭素数が2～24)誘導体(たとえば、 α -メチルスチレンスルホン酸など)；炭素数が5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリレート〔たとえば、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸または3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸など〕；炭素数が5～18のスルホ(ヒドロキシ)アルキル(メタ)アクリルアミド〔たとえば、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸または3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸など〕；アルキル(炭素数が3～18)アリルスルホコハク酸(たとえば、プロピルアリルスルホコハク酸、ブチルアリルスルホコハク酸または2-エチルヘキシルアリルスルホコハク酸など)；ポリ〔 $n=2\sim30$ 〕オキシアルキレン(たとえば、オキシエチレン、オキシプロピレンまたはオキシブチレンなど。ポリオキシアルキレンは、オキシアルキレンの単独重合体であっても良いし、オキシアルキレンの共重合体であっても良い。ポリオキシアルキレンがオキシアルキレンの共重合体である場合には、ランダム重合体であっても良いしブロック重合体であっても良い。)；モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル〔たとえば、ポリ($n=5\sim15$)オキシエチレンモノメタクリレート硫酸エステルまたはポリ($n=5\sim15$)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステルなど〕；上記化学式(1)～(3)で表される化合物などが挙げられる。

[0168] (3-3) ホスホ基と重合性二重結合を有するモノマー

ホスホ基と重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、(メ

タ) アクリロイルオキシアルキルリン酸モノエステル (アルキル基の炭素数が1~24) [たとえば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロイルホスフェートまたはフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェートなど] ; (メタ) アクリロイルオキシアルキルホスホン酸 (アルキル基の炭素数が1~24) (たとえば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸など) などが挙げられる。

[0169] (4) 酸性基を有するポリアミド樹脂

酸性基を有するポリアミド樹脂としては、ラクタムの開環重合体、アミノカルボン酸の重縮合体およびポリカルボン酸とポリアミンの重縮合体などが挙げられる。

[0170] (5) 酸性基を有するポリイミド樹脂

酸性基を有するポリイミド樹脂としては、脂肪酸ポリイミド樹脂 (脂肪酸カルボン酸二無水物と脂肪酸ジアミンとから得られる重合体など) および芳香族ポリイミド樹脂 (芳香族カルボン酸二無水物と、脂肪族ジアミンまたは芳香族ジアミンと、から得られる重合体など) などが挙げられる。

[0171] (6) 酸性基を有するフェノール樹脂

酸性基を有するフェノール樹脂としては、フェノール類 (フェノール、クレゾール、ノニルフェノール、リグニン、レゾルシンおよびカテコールなど) と、アルデヒド類 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびフルフラールなど) との縮合によって得られる重合体などが挙げられる。

[0172] (7) 酸性基を有するポリカーボネート樹脂

酸性基を有するポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノールSなど) と、ホスゲンまたは炭酸ジエステルなどとの縮合によって得られる重合体などが挙げられる。

[0173] 酸性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、スルフィン基、ホスホン酸基およびホスフィン基などを挙げることができる。コア樹脂 (b) の pK_a は、酸性基の種類を適宜選択することで調整可能である。また、酸価を

付与する樹脂としては、Mnが2000以上10000以下であるものが好ましく、酸価は2以上35以下であることが好ましい。

[0174] 上記した酸性基のうち、酸無水物によって分子内への導入が容易であるとの観点から、カルボキシル基を好適に用いることができる。

[0175] このような酸無水物としては、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、水素化メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセリンビス（アンヒドロトリメリテート）モノアセテート、ドデセニル無水コハク酸、クロセンド酸無水物などをあげることができる。これらのうち、酸性基導入の反応速度が速いことから、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸を好適に用いることができ、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸であれば、さらに好適である。

[0176] <コア樹脂（b）のpKa>

コア樹脂（b）のpKaは、下記式（3）によって算出できる。

$$pK_a = -\log \{ [H_3O^+] [(b^-)] / [(b)] \} \cdots (3)$$

式（3）中、 $[H_3O^+]$ はコア樹脂（b）を水中に分散したときの水素イオン濃度（mol/L）を示し、 $[(b^-)]$ はコア樹脂（b）を水中に分散したときの共役塩基濃度（mol/L）を示し、 $[(b)]$ はコア樹脂（b）を水中に分散したときのコア樹脂（b）の濃度（mol/L）を示す。

[0177] なお、本実施の形態において、コア樹脂（b）から酸が多段階に解離する場合は、pKaは第1段階目の酸解離定数とする。

[0178] コア樹脂（b）の M_n 、融点、ガラス転移温度（以下 T_g とも記す）、および SP 値は、用途に応じて、好適な範囲に調整することができる。

[0179] たとえば、本実施の形態の液体现像剤（X）を、電子写真用、静電記録用などに用いる場合は、 M_n は、1000以上500000以下であることが好ましく、より好ましくは2000以上500000以下であることが好適である。また、この場合、融点は、20℃以上300℃以下であることが好ましく、より好ましくは80℃以上250℃以下である。また、この場合、 T_g は、20℃以上200℃以下であることが好ましく、より好ましくは40℃以上150℃以下である。さらに、この場合、 SP 値は、8（cal/cm³）^{1/2}以上16（cal/cm³）^{1/2}以下であることが好ましく、より好ましくは9（cal/cm³）^{1/2}以上14（cal/cm³）^{1/2}以下である。

[0180] ＜ T_g の測定方法＞

ここで、 T_g は、DSC法により測定しても良いし、フローテスターを用いて測定しても良い。DSC法により T_g を測定する場合には、たとえば、示差走査熱量測定装置（製品名：「DSC20」または「SSC/580」など、いずれもセイコーインスツル（株）製）を用いてASTM D3418-82に規定の方法に準拠して T_g を測定することが好ましい。

[0181] フローテスターを用いて T_g を測定する場合には、高化式フローテスター（たとえば、製品名：「CFT500型」など、（株）島津製作所製）を用いることが好ましい。この場合の T_g の測定条件の一例を以下に示す。

[0182] 荷重：3MPa

昇温速度：3.0℃/min

ダイ口径：0.50mm

ダイ長さ：10.0mm。

[0183] ＜コア粒子（B）＞

本実施の形態におけるコア粒子（B）は、コア樹脂（b）を含む。コア粒子（B）は、上記コア樹脂（b）から、上記シェル粒子（A）の製造方法と同様な方法によって、製造することができる。

[0184] <トナー粒子 (C)>

本実施の形態に係るトナー粒子 (C) は、コア・シェル構造をとっており、シェル樹脂 (a) を含有するシェル粒子 (A) がコア樹脂 (b) を含有するコア粒子 (B) の表面に付着されていても良いし、シェル粒子 (A) がコア粒子 (B) の表面に被覆されていても良い。ここで、被覆とはシェル粒子 (A) が連続して付着し、被膜のようになっているものをいう。

[0185] シェル粒子 (A) の粒径は、コア粒子 (B) の粒径よりも小さいことが好ましい。トナー粒子 (C) の粒径均一性の観点から、粒径比 $\left[\left(\text{シェル粒子 (A) の体積平均粒径} \right) / \left(\text{コア粒子 (B) の体積平均粒径} \right) \right]$ は 0.001 以上 0.3 以下の範囲内にあることが好ましい。より好ましくは、粒径比の下限は 0.003 であり、上限は 0.25 である。粒径比が 0.3 より大きいと、シェル粒子 (A) がコア粒子 (B) の表面に効率良く吸着し難くなり、よって、得られるトナー粒子 (C) の粒度分布における分布幅が広くなる傾向がある。一方、粒径比が 0.001 より小さいと、シェル粒子 (A) の製造が困難となることがある。

[0186] シェル粒子 (A) の体積平均粒径は、所望の粒径のトナー粒子 (C) を得るのに適した粒径になるように、且つ、上記粒径比が上記好ましい範囲内に収まるように、適宜調整することができる。シェル粒子 (A) の体積平均粒径は、好ましくは 0.0005 μm 以上 30 μm 以下である。シェル粒子 (A) の体積平均粒径の上限は、より好ましくは 20 μm であり、さらに好ましくは 10 μm である。シェル粒子 (A) の体積平均粒径の下限は、より好ましくは 0.01 μm であり、さらに好ましくは 0.02 μm であり、最も好ましくは 0.04 μm である。たとえば体積平均粒径が 1 μm のトナー粒子 (C) を得たい場合には、シェル粒子 (A) の体積平均粒径は、好ましくは 0.0005 μm 以上 0.3 μm 以下であり、より好ましくは 0.001 μm 以上 0.2 μm 以下である。たとえば体積平均粒径が 10 μm のトナー粒子 (C) を得たい場合には、シェル粒子 (A) の体積平均粒径は、好ましくは 0.005 μm 以上 3 μm 以下であり、より好ましくは 0.05 μm 以

上 $2\ \mu\text{m}$ 以下である。たとえば体積平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ のトナー粒子 (C) を得たい場合には、シェル粒子 (A) の体積平均粒径は、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0187] 上記粒径比を上記好ましい範囲内に制御し易いという観点から、コア粒子 (B) の体積平均粒径は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $250\ \mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0188] <体積平均粒径の測定方法>

本明細書では、「体積平均粒径」は、レーザー式粒度分布測定装置（たとえば、製品名：「LA-920」、(株)堀場製作所製、または製品名「マルチサイザー111」、コールター社製）；光学系としてレーザードップラー法を用いる測定装置（製品名：「ELS-800」、大塚電子(株)製）；フロー式粒子像分析装置（たとえば、製品名：「FPIA-3000S」、シスメックス社製）などを用いて測定可能である。異なる測定装置で体積平均粒径を測定したときにその測定値に差が生じた場合には、「ELS-800」での測定値を採用する。

[0189] シェル粒子 (A) とコア粒子 (B) との質量比 [(A) : (B)] は、好ましくは $1 : 99 \sim 70 : 30$ である。トナー粒子 (C) の粒径の均一性および液体现像剤 (X) の耐熱安定性などの観点から、上記比率 [(A) : (B)] は、より好ましくは $2 : 98 \sim 50 : 50$ であり、さらに好ましくは $3 : 97 \sim 35 : 65$ である。シェル粒子の含有率（質量比）が低すぎると、トナー粒子の耐ブロッキング性が低下することがある。また、コア粒子の含有率（質量比）が高すぎると、低温における定着性が悪化することがある。

[0190] トナー粒子 (C) の形状は、液体现像剤 (X) の流動性およびその溶融レベリング性などの観点から、好ましくは球状である。具体的には、トナー粒子 (C) の円形度の平均値（平均円形度）は、好ましくは 0.92 以上 1 。

0以下であり、より好ましくは0.97以上1.0以下であり、さらに好ましくは0.98以上1.0以下である。なお、トナー粒子(C)の平均円形度が1.0に近ければ近いほど、トナー粒子(C)は球状に近い形状を有することとなる。コア粒子(B)が球状であればトナー粒子(C)が球状になりやすいため、コア粒子(B)は球状であることが好ましい。

[0191] <平均円形度の測定方法>

本明細書において、平均円形度は、トナー粒子(C)を光学的に検知し、トナー粒子(C)の投影面積と等しい面積を有する円の周囲長を検知されたトナー粒子(C)の周囲長さで除した値である。具体的には、フロー式粒子像分析装置(たとえば、製品名:「FPIA-3000」、シスメックス(株)製)を用いて平均円形度を測定する。詳細には、所定の容器に、あらかじめ不純固形物を除去した水100mL以上150mL以下を入れ、分散剤として界面活性剤(たとえば、製品名:「ドライウエル」、富士写真フイルム(株)製)0.1mL以上0.5mL以下を加え、測定試料0.1g以上9.5g以下程度をさらに加える。このようにして測定試料が分散された懸濁液に対して、超音波分散器(たとえば、製品名:「ウルトラソニッククリーナ モデル VS-150」、ウエルボクリア社製)を用いて、約1分間以上3分間以下、分散処理を行なう。これにより、分散濃度を3000個/ μ L以上10000個/ μ L以下にする。そして、分散処理後の試料溶液を用いて、測定試料の形状および粒度分布を測定する。

[0192] トナー粒子(C)の体積平均粒径は、用途により適宜決定されることが好ましいが、一般的には0.01 μ m以上100 μ m以下であることが好ましい。トナー粒子(C)の体積平均粒径の上限は、より好ましくは40 μ mであり、さらに好ましくは30 μ mであり、最も好ましくは20 μ mである。トナー粒子(C)の体積平均粒径の下限は、より好ましくは0.3 μ mであり、さらに好ましくは0.5 μ mである。

[0193] トナー粒子(C)の粒径均一性の観点から、トナー粒子(C)の体積分布の変動係数は、好ましくは1%以上100%以下であり、より好ましくは1

%以上50%以下であり、さらに好ましくは1%以上30%以下であり、最も好ましくは1%以上25%以下である。本明細書では、体積分布の変動係数は、レーザー式粒度分布測定装置（たとえば、製品名：「LA-920」、（株）堀場製作所製）などの粒度分布測定装置を用いて測定される。

[0194] <表面被覆率>

トナー粒子（C）の粒径均一性、液体现像剤（X）の流動性および液体现像剤（X）の耐熱安定性の観点から、トナー粒子（C）においてシェル粒子（A）によるコア粒子（B）の表面被覆率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは80%以上である。なお、シェル粒子（A）によるコア粒子（B）の表面被覆とは、コア・シェル構造を有するトナー粒子（C）において、シェル粒子（A）がコア粒子（B）の最表面に付着している状態や、シェル粒子（A）がコア粒子（B）の表面近傍に濃縮されている状態を意味する。トナー粒子（C）におけるシェル粒子（A）およびコア粒子（B）の存在状態（在り方）については、シェル樹脂（a）およびコア樹脂（b）の組成やトナー粒子（C）の製造方法によって異なるが、シェル樹脂（a）の一部がコア樹脂（b）中に存在していてもよく、シェル樹脂（a）の一部がコア粒子（B）の表面に存在していてもよい。また、シェル粒子（A）によるコア粒子（B）の表面被覆率は、たとえば、走査型電子顕微鏡（SEM）で得られる像の画像解析から下記式（4）に基づいて求めることができる。そして、下記式（4）で求められる表面被覆率を変えることにより、トナー粒子（C）の形状を制御することができる。

$$\text{表面被覆率 (\%)} = \{S1 / (S1 + S2)\} \times 100 \cdots (4)$$

（式（4）中、S1はシェル粒子（A）に覆われているコア粒子（B）の面積を示し、S2はシェル粒子（A）が付着または被覆していないコア粒子（B）の面積を示す。）

なお、本明細書において、表面被覆率は、粒子50個について測定した結果の平均値とする。

[0195] トナー粒子（C）の表面平均中心線粗さ（Ra）は、液体现像剤（X）の

流動性の観点から、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。表面平均中心線粗さ (R_a) は、粗さ曲線と当該粗さ曲線の中心線との偏差の絶対値を算術平均して得られた値であり、走査型プローブ顕微鏡システム（たとえば、東陽テクニカ（株）製）などを用いて測定される。

[0196] トナー粒子（C）の粒度分布および液体现像剤（X）の耐熱安定性の観点から、トナー粒子（C）のコア・シェル構造は、トナー粒子（C）の質量に対して、1質量%以上70質量%以下（より好ましくは5質量%以上50質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上35質量%以下）の膜状のシェル粒子（A）と、30質量%以上99質量%以下（より好ましくは50質量%以上95質量%以下、さらに好ましくは65質量%以上90質量%以下）のコア粒子（B）とで構成されることが好ましい。

[0197] トナー粒子（C）の定着性と液体现像剤（X）の耐熱安定性の観点から、液体现像剤（X）におけるトナー粒子（C）の含有率は、好ましくは10質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは15質量%以上45質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以上40質量%以下である。

[0198] <添加剤>

本実施の形態におけるトナー粒子（C）は、シェル粒子（A）およびコア粒子（B）の少なくとも一方に、着色剤を含んでいることが好ましく、さらに好ましくは、コア粒子（B）がコア樹脂（b）と着色剤とを含む。また、トナー粒子（C）は、シェル粒子（A）およびコア粒子（B）の少なくとも一方に、着色剤以外の添加剤（たとえば、ワックス、充填剤、帯電防止剤、離型剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤および難燃剤など）をさらに含んでも良い。

[0199] <着色剤>

着色剤としては、公知の顔料を特に限定することなく使用することができるが、コスト、耐光性および着色性などの観点から、以下に示す着色剤を使用することが好ましい。なお、色彩構成上、以下に示す着色剤は、通常、ブラック顔料、イエロー顔料、マゼンタ顔料およびシアン顔料に分類され、ブ

ラック以外の色彩（カラー画像）は基本的にイエロー顔料、マゼンタ顔料およびシアン顔料の減法混色により調色される。また、着色剤としては、以下に示す顔料に対して酸性または塩基性などの溶剤を用いて表面処理を行なったものを使用しても良く、たとえば以下に示す顔料に酸性または塩基性のシナジストを併用しても良い。

[0200] ブラック顔料としては、たとえば、カーボンブラックなどが挙げられる。

イエロー顔料としては、たとえば、C.I.（カラーインデックス）Pigment Yellow 12、同13、同14、同17、同55、同81、同83、同180および同185などのジスアゾ系イエロー顔料などが挙げられる。

[0201] マゼンタ顔料としては、たとえば、C.I. Pigment Red 48、同57（カーミン6B）、同5、同23、同60、同114、同146および同186などのアゾレーキ系マゼンタ顔料；不溶性アゾ系マゼンタ顔料；C.I. Pigment Red 88、C.I. Pigment Violet 36および同38などのチオインジゴ系マゼンタ顔料；C.I. Pigment Red 122および同209などのキナクリドン系マゼンタ顔料；C.I. Pigment Red 269などのナフトール系マゼンタ顔料などが挙げられる。なお、マゼンタ顔料としては、これらのうちキナクリドン系顔料、カーミン系顔料およびナフトール系顔料のうち少なくとも1つが含まれていることが好ましく、より好ましくはこれら3種の顔料のうち2種類または3種類が含まれていることが好適である。

[0202] シアン顔料としては、たとえば、C.I. Pigment Blue 15 : 1、同15 : 3などの銅フタロシアニンブルー系シアン顔料；フタロシアニングリーン系顔料などが挙げられる。

[0203] ＜ワックス＞

上記コア粒子（B）は、ワックス（c）およびビニルポリマー鎖がワックスにグラフト重合された変性ワックス（d）の少なくとも一方を含有することが好ましい。ただし、上記シェル粒子（A）が、ワックス（c）および変性ワックス（d）の少なくとも一方を含んでいても良い。

[0204] そして、液体現像剤（X）の耐熱安定性などの観点から、添加剤として、

ワックス（c）およびビニルポリマー鎖がワックスにグラフト重合された変性ワックス（d）の少なくとも一方がコア粒子（B）（コア層）内に含まれていることが好ましい。

[0205] ワックス（c）の含有率は、コア粒子（B）の質量に対して、好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは1質量%以上15質量%以下である。変性ワックス（d）の含有率は、コア粒子（B）の質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以上8質量%以下である。ワックス（c）と変性ワックス（d）の両者を含む場合のワックス（c）と変性ワックス（d）との合計含有率は、コア粒子（B）の質量に対して、好ましくは25質量%以下であり、より好ましくは1質量%以上20質量%以下である。

[0206] ワックス（c）としては、たとえば、合成ワックス（たとえばポリオレフィンワックスなど）；天然ワックス（たとえばパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバワックス、カルボニル基含有ワックスまたはこれらの併用など）などが挙げられる。これらのうちワックス（c）として好ましいのは、パラフィンワックスおよびカルナウバワックスである。パラフィンワックスとしては、たとえば、融点が50℃以上90℃以下で炭素数が20～36の直鎖飽和炭化水素を主成分とする石油系ワックスなどが挙げられる。カルナウバワックスとしては、たとえば、融点が50℃以上90℃以下で炭素数が16～36の動植物ワックスなどが挙げられる。

[0207] ワックス（c）のM_nは、離型性の観点から、好ましくは400以上5000以下であり、より好ましくは1000以上3000以下であり、さらに好ましくは1500以上2000以下である。本明細書において、ワックス（c）のM_nは、GPCを用いて測定される。ワックス（c）のM_nの測定時、溶媒としては、たとえばo-ジクロロベンゼンを用いることができ、基準物質としては、たとえばポリスチレンを用いることができる。

[0208] ワックス（c）と変性ワックス（d）とを併用する場合には、ワックス（c）は、変性ワックス（d）と共に、無溶剤下での溶融混練処理および有機

溶剤存在下での加熱溶解混合処理の少なくとも一方の処理の後に、コア樹脂 (b) 中に分散されることが好ましい。このようにワックスの分散処理時に変性ワックス (d) を共存させることにより、変性ワックス (d) のワックス基部分が効率良くワックス (c) の表面に吸着する、または、変性ワックス (d) のワックス基部分の一部が効率良くワックス (c) のマトリクス構造内に絡みあう。これにより、ワックス (c) の表面とコア樹脂 (b) との親和性が良好になり、ワックス (c) をより均一にコア粒子 (B) 中に内包させることができる。よって、ワックス (c) の分散状態の制御が容易になる。

[0209] 変性ワックス (d) に用いられるワックスとしては、たとえば上記ワックス (c) の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられ、変性ワックス (d) に用いられるワックスの好ましい材料についても、上記ワックス (c) の好ましい材料として列挙したものと同様のものが挙げられる。重合性二重結合を有するモノマーとしては、たとえば、上記のビニル樹脂を構成する重合性二重結合を有するモノマー (1) ~ (9) と同様のものが挙げられるが、これらのうち好ましいのは、上記モノマー (1)、上記モノマー (2) および上記モノマー (6) である。重合性二重結合を有するモノマーとしては、上記モノマー (1) ~ (9) のいずれかを単独で用いても良いし、二種以上を併用しても良い。

[0210] 変性ワックス (d) におけるワックス成分の量 (未反応ワックスを含む) は、好ましくは 0.5 質量%以上 99.5 質量%以下であり、より好ましくは 1 質量%以上 80 質量%以下であり、さらに好ましくは 5 質量%以上 50 質量%以下であり、最も好ましくは 10 質量%以上 30 質量%以下である。

[0211] 液体現像剤 (X) の耐熱安定性の観点から、変性ワックス (d) の T_g は、好ましくは 40℃以上 90℃以下であり、より好ましくは 50℃以上 80℃以下である。

[0212] 変性ワックス (d) の M_n は、好ましくは 1500 以上 10000 以下であり、より好ましくは 1800 以上 9000 以下である。変性ワックス (d)

）のMnが1500以上10000以下であれば、トナー粒子（C）の機械強度が良好となる。

[0213] このような変性ワックス（d）の製造方法は特に限定されない。たとえば、ワックス（c）を溶剤（たとえばトルエンまたはキシレンなど）に溶解または分散させて100℃以上200℃以下に加熱した後、重合性二重結合を有するモノマーを重合させてから溶剤を留去することにより変性ワックス（d）を得ることができる。

[0214] ワックス（c）と変性ワックス（d）とを混合する方法としては、たとえば、下記[i]～[iii]に記載の方法を挙げることができる。下記[i]～[iii]のうち下記[ii]を用いることが好ましい。

[i]：それぞれの融点以上の温度でワックス（c）と変性ワックス（d）とを溶融させて混練させる。

[ii]：ワックス（c）と変性ワックス（d）とを後述の有機溶剤（u）中に溶解または懸濁させた後、冷却晶析もしくは溶剤晶析などにより液中に析出させる、または、スプレードライなどにより気体中に析出させる。

[iii]：ワックス（c）と変性ワックス（d）とを後述の有機溶剤（u）中に溶解または懸濁させた後、分散機などを用いて機械的に湿式で粉碎させる。

[0215] ワックス（c）および／または変性ワックス（d）をコア樹脂（b）中に分散させる方法としては、たとえば、ワックス（c）および／または変性ワックス（d）と、コア樹脂（b）とをそれぞれ溶剤に溶解または分散させてから、これらを混合する方法などが挙げられる。

[0216] ＜絶縁性液体（L）＞

絶縁性液体（L）としては、たとえば脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ポリシロキサン等を挙げることができる。具体的には、たとえば、ヘキサン、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシ

チレンなどを挙げることができ、より具体的には、たとえば、アイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL（アイソパー：エクソン社の商品名）、シェルゾール70、シェルゾール71（シェルゾール：シェルオイル社の商品名）、アムスコOMS、アムスコ460（アムスコ：スピリッツ社の商品名）、IPソルベント2028（出光興産の商品名）、シリコンオイルおよび流動パラフィンなどが挙げられる。これらを単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0217] 臭気の観点から、これらのうち絶縁性液体（L）として好ましいのは、沸点が100℃以上の溶剤であり、より好ましいのは、炭素数が10以上の炭化水素系溶剤（たとえば、ドデカン、イソドデカンおよび流動パラフィンなど）およびシリコンオイルであり、さらに好ましいのは、流動パラフィンである。

[0218] 絶縁性液体（L）の比誘電率は20℃において1以上4以下であることが好ましい。これにより、液体现像剤の帯電維持性を高めることができる。絶縁性液体（L）の比誘電率は、ブリッジ法（JIS C2101-1999）により求められた絶縁性液体（L）の誘電率を用いて算出される。具体的には、絶縁性液体（L）を充填する前の空の状態の静電容量 C_0 （pF）と、絶縁性液体（L）を充填した状態の等価並列静電容量 C_x （pF）とを測定し、下記式（5）に代入して絶縁性液体（L）の誘電率 ε を算出する。絶縁性液体（L）の比誘電率は、算出された ε と空気の比誘電率1.000585との比で求められる。

$$\varepsilon = C_x / C_0 \cdots (5)$$

本実施の形態に係る液体现像剤（X）に含まれる溶剤としては、実質的に絶縁性液体（L）のみであることが好ましいが、液体现像剤は、好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下の範囲で他の有機溶剤を含有しても良い。

[0219] <液体现像剤の製造方法>

本実施の形態にかかる液体现像剤（X）の製造方法は、特に限定されない

が、本実施の形態の製造方法によって、製造した場合は、液体现像剤（X）中のトナー粒子（C）の粒度分布を狭くできるため、特に好ましい。

[0220] 本実施の形態の製造方法は、以下の工程〔I〕～〔IV〕を備える。

工程〔I〕：絶縁性液体（L）中にシェル樹脂（a）を含有するシェル粒子（A）が分散されてなるシェル粒子（A）の分散液（W）を調製する。

工程〔II〕：有機溶媒（M）中にコア樹脂（b）またはコア樹脂（b）の前駆体（b₀）が溶解されてなるコア粒子（B）形成用溶液を調製する。

工程〔III〕：該シェル粒子（A）の分散液（W）に該コア粒子（B）形成用溶液を分散させることにより、該分散液（W）中に該コア樹脂（b）を含むコア粒子（B）を形成させるとともに、該シェル粒子（A）が該コア粒子（B）の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有するトナー粒子（C）を得る。

工程〔IV〕：該トナー粒子（C）を得る工程の後で該有機溶媒（M）を除去させることにより、液体现像剤（X）を得る。

[0221] そして、該コア樹脂（b）は、酸性基を有し、酸解離定数が2.90以上8.00以下である。

[0222] また、本実施の形態にかかる液体现像剤の製造方法は、好ましくは、以下の工程〔V〕を備える。

工程〔V〕：着色剤が分散された分散液（着色剤の分散液）を調製する。

[0223] さらに、工程〔I〕を省略し、かつ工程〔III〕において分散液（W）に該コア粒子（B）形成用溶液を分散させる替りに、あらかじめ工程〔II〕で調整したコア粒子（B）形成用溶液中にシェル樹脂（a）を加えた混合液を、絶縁性液体（L）中で分散させることにより、コア樹脂（b）を含むコア粒子（B）を形成させるとともに、該シェル粒子（A）が該コア粒子（B）の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有するトナー粒子（C）を得ることができる。

[0224] 以下、工程ごとに詳しく説明する。

<工程〔I〕>

工程〔１〕において、分散液（Ｗ）は、シェル粒子（Ａ）を製造してから当該シェル粒子（Ａ）を絶縁性液体（Ｌ）に分散させて製造することができるが、その方法は特に限定されない。

[0225] シェル粒子（Ａ）を製造してから当該シェル粒子（Ａ）を絶縁性液体（Ｌ）に分散させる場合には、下記〔４〕～〔６〕のいずれかの方法を用いることが好ましく、下記〔６〕を用いることがより好ましい。また、絶縁性液体（Ｌ）中において重合反応などによりシェル粒子（Ａ）を製造する場合には、下記〔１〕～〔３〕のいずれかの方法を用いることが好ましく、下記〔１〕を用いることがより好ましい。

〔１〕：シェル樹脂（ａ）がビニル樹脂である場合は、モノマーを、絶縁性液体（Ｌ）を含む溶剤中で分散重合法などにより重合させる。これにより、シェル粒子（Ａ）の分散液（Ｗ１）が直接製造される。必要に応じて、絶縁性液体（Ｌ）以外の溶剤をシェル粒子（Ａ）の分散液（Ｗ）から留去させる。なお、絶縁性液体（Ｌ）以外の溶剤を留去するとき、絶縁性液体（Ｌ）のうち低沸点成分が留去されても良い。このことは、以下に示す絶縁性液体（Ｌ）以外の溶剤を留去させる工程において同様である。

〔２〕：シェル樹脂（ａ）がポリエステル樹脂もしくはポリウレタン樹脂などの重付加樹脂または縮合系樹脂である場合は、前駆体（モノマーもしくはオリゴマーなど）または前駆体の溶液を必要であれば適当な分散剤の存在下で絶縁性液体（Ｌ）に分散させ、その後、加熱または硬化剤の添加などにより前駆体を硬化させる。必要に応じて、絶縁性液体（Ｌ）以外の溶剤を留去させる。

〔３〕：シェル樹脂（ａ）がポリエステル樹脂もしくはポリウレタン樹脂などの重付加樹脂または縮合系樹脂である場合は、前駆体（モノマーもしくはオリゴマーなど）または前駆体の溶液（出発物質は、液体であることが好ましいが、加熱により液状化するものであっても良い）中に適当な乳化剤を溶解させた後、貧溶媒となる絶縁性液体（Ｌ）を加えて前駆体を再沈殿させる。その後、硬化剤の添加などにより前駆体を硬化させ、必要に応じて絶縁性

液体（L）以外の溶剤を留去させる。

〔4〕：あらかじめ重合反応（付加重合、開環重合、重付加、付加縮合および縮合重合などのいずれの重合反応であってもよい。下記〔5〕および〔6〕においても同様。）により得られたシェル樹脂（a）を機械回転式またはジェット式などの微粉碎機を用いて粉碎し、その後分級する。これにより、シェル粒子（A）が得られる。得られたシェル粒子（A）を適当な分散剤の存在下で絶縁性液体（L）に分散させる。

〔5〕：あらかじめ重合反応により得られたシェル樹脂（a）が溶解された樹脂溶液（この樹脂溶液は、シェル樹脂（a）を溶剤中で重合させることにより得られたものであっても良い）を霧状に噴霧する。これにより、シェル粒子（A）が得られる。得られたシェル粒子（A）を適当な分散剤の存在下で絶縁性液体（L）に分散させる。

〔6〕：あらかじめ重合反応により得られたシェル樹脂（a）が溶解された樹脂溶液（この樹脂溶液は、シェル樹脂（a）を溶剤中で重合させることにより得られたものであっても良い）に貧溶媒（絶縁性液体（L）であることが好ましい。）を添加する、または、あらかじめシェル樹脂（a）が加熱溶解されて得られた樹脂溶液を冷却することにより、さらには適当な分散剤を存在させることにより、シェル粒子（A）を析出させる。必要に応じて、絶縁性液体（L）以外の溶剤を留去させる。

[0226] シェル粒子（A）を製造してから当該シェル粒子（A）を絶縁性液体（L）に分散させる場合、シェル粒子（A）の製造方法は特に限定されず、下記〔7〕に示す乾式でシェル粒子（A）を製造する方法であっても良いし、下記〔8〕～〔13〕で示す湿式でシェル粒子（A）を製造する方法であっても良い。シェル粒子（A）の製造し易さの観点から、シェル粒子（A）の製造方法は、好ましくは湿式であり、より好ましくは下記〔10〕、下記〔12〕または下記〔13〕であり、さらに好ましくは下記〔12〕または〔13〕である。

〔7〕：ジェットミルなどの公知の乾式粉碎機を用いて、シェル樹脂（a）

を乾式で粉砕させる。

[8] : シェル樹脂 (a) の粉末を有機溶剤中に分散させ、ビーズミルまたはロールミルなどの公知の湿式分散機を用いて湿式で粉砕させる。

[9] : スプレードライヤーなどを用いてシェル樹脂 (a) の溶液を噴霧し、乾燥させる。

[1 0] : シェル樹脂 (a) の溶液に対して貧溶媒の添加または冷却を行なって、シェル樹脂 (a) を過飽和させて析出させる。

[1 1] : シェル樹脂 (a) の溶液を水または有機溶剤中に分散させる。

[1 2] : シェル樹脂 (a) の前駆体を水中で乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、シード重合法、または、懸濁重合法などにより重合させる。

[1 3] : シェル樹脂 (a) の前駆体を有機溶剤中で分散重合などにより重合させる。

[0227] 上記 [2] および [4] ~ [6] における分散剤としては、たとえば、公知の界面活性剤 (s) および油溶性ポリマー (t) などが挙げられる。また、分散助剤として、たとえば有機溶剤 (u) および可塑剤 (v) などを併用することができる。

[0228] 界面活性剤 (s) としては、たとえば、アニオン性界面活性剤 (s - 1) 、カチオン性界面活性剤 (s - 2) 、両性界面活性剤 (s - 3) および非イオン性界面活性剤 (s - 4) などが挙げられる。なお、界面活性剤 (s) として、2 種以上の界面活性剤を併用しても良い。

[0229] アニオン性界面活性剤 (s - 1) としては、たとえば、炭素数が 8 ~ 2 4 のアルキル基を有するエーテルカルボン酸 (塩) [たとえば (ポリ) オキシエチレン (繰り返し単位数が 1 ~ 1 0 0) ラウリルエーテル酢酸ナトリウム など] ; 炭素数が 8 ~ 2 4 のアルキル基を有するエーテル硫酸エステル塩 [たとえば (ポリ) オキシエチレン (繰り返し単位数が 1 ~ 1 0 0) ラウリル硫酸ナトリウム など] ; 炭素数が 8 ~ 2 4 のアルキル基を有するスルホコハク酸エステル塩 [たとえば、モノもしくはジアルキルスルホコハク酸エステルナトリウム、モノもしくはジアルキルスルホコハク酸エステルジナトリウ

ム、（ポリ）オキシエチレン（繰り返し単位数が1～100）モノもしくはジアルキルスルホコハク酸エステルナトリウム、または、（ポリ）オキシエチレン（繰り返し単位数が1～100）モノもしくはジアルキルスルホコハク酸エステルジナトリウムなど]；（ポリ）オキシエチレン（繰り返し単位数が1～100）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム；炭素数が8～24のアルキル基を有するスルホン酸塩（たとえばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなど）；炭素数が8～24のアルキル基を有するリン酸エステル塩[たとえば、ラウリルリン酸ナトリウム、または、（ポリ）オキシエチレン（繰り返し単位数が1～100）ラウリルエーテルリン酸ナトリウムなど]；脂肪酸塩（たとえば、ラウリン酸ナトリウムまたはラウリン酸トリエタノールアミンなど）；アシル化アミノ酸塩（たとえばヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウムなど）などが挙げられる。

[0230] カチオン性界面活性剤（s-2）としては、たとえば、4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤およびアミン塩型のカチオン界面活性剤などが挙げられる。4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤としては、たとえば、3級アミン類と4級化剤（たとえば、メチルクロライド、メチルブロマイド、エチルクロライドおよびベンジルクロライド等のハロゲン化アルキル、ジメチル硫酸、ジメチルカーボネート、または、エチレンオキサイドなど）との反応で得られる化合物などが挙げられる。4級アンモニウム塩型のカチオン界面活性剤の具体例としては、たとえば、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライドおよびステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

[0231] アミン塩型のカチオン界面活性剤としては、たとえば、1～3級アミン類を無機酸（たとえば、塩酸、硝酸、硫酸もしくはヨウ化水素酸など）または有機酸（たとえば、酢酸、ギ酸、シュウ酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸もしくはアルキルリン酸など）で中和することにより得られる化合物などが

挙げられる。1級アミン塩型のカチオン界面活性剤としては、たとえば、脂肪族高級アミン（たとえば、ラウリルアミン、ステアリルアミン、硬化牛脂アミンもしくはロジンアミンなどの高級アミン）の無機酸塩またはその有機酸塩；低級アミン類の高級脂肪酸（たとえば、ステアリン酸またはオレイン酸など）塩などが挙げられる。2級アミン塩型のカチオン界面活性剤としては、たとえば、脂肪族アミンのエチレンオキサイド付加物などの脂肪族アミンの無機酸塩またはその有機酸塩などが挙げられる。

[0232] 両性界面活性剤（s-3）としては、たとえば、カルボキシベタイン型両性界面活性剤〔たとえば、炭素数が10～18の脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン（たとえばヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタインなど）、アルキル（炭素数が10～18）ジメチルアミノ酢酸ベタイン（たとえばラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインなど）、または、イミダゾリニウム型カルボキシベタイン（たとえば2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなど）など〕；スルホベタイン型両性界面活性剤〔たとえば、炭素数が10～18の脂肪酸アミドプロピルヒドロキシエチルスルホベタイン（たとえばヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルヒドロキシエチルスルホベタインなど）、または、ジメチルアルキル（炭素数が10～18）ジメチルヒドロキシエチルスルホベタイン（たとえばラウリルヒドロキシスルホベタインなど）など〕；アミノ酸型両性界面活性剤（たとえば β -ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムなど）などが挙げられる。

[0233] 非イオン性界面活性剤（s-4）としては、たとえば、AO付加型非イオン性界面活性剤および多価アルコール型非イオン性界面活性剤などが挙げられる。

[0234] AO付加型非イオン性界面活性剤としては、たとえば、高級アルコール（炭素数が8～18）のAO（炭素数が2～4、好ましくは2）付加物（活性水素1個当たりの付加モル数が1～30）；アルキル（炭素数が1～12）フェノールEO付加物（付加モル数が1～30）；高級アミン（炭素数が8

～22) AO (炭素数が2～4、好ましくは2) 付加物 (活性水素1個当たりの付加モル数が1～40) ; 脂肪酸 (炭素数が8～18) のEO付加物 (活性水素1個当たりの付加モル数が1～60) ; ポリプロピレングリコール ($M_n = 200 \sim 4000$) EO付加物 (活性水素1個当たりの付加モル数が1～50) ; ポリオキシエチレン (繰返し単位数が3～30) アルキル (炭素数が6～20) アリルエーテル; ソルビタンモノラウレートEO付加物 (活性水素1個当たりの付加モル数が1～30) およびソルビタンモノオレートEO付加物 (活性水素1個当たりの付加モル数が1～30) などの多価 (2～8価またはそれ以上の価数) アルコール (炭素数が2～30) の脂肪酸 (炭素数が8～24) エステルEO付加物 (活性水素1個当たりの付加モル数が1～30) などが挙げられる。

[0235] 多価アルコール型非イオン性界面活性剤としては、たとえば、グリセリンモノオレート、ソルビタンモノラウレートおよびソルビタンモノオレートなどの多価 (2～8価またはそれ以上の価数) アルコール (炭素数が2～30) の脂肪酸 (炭素数が8～24) エステル; ラウリン酸モノエタノールアミドおよびラウリン酸ジエタノールアミドなどの脂肪酸 (炭素数が10～18) アルカノールアミドなどが挙げられる。

[0236] 油溶性ポリマー (t) としては、たとえば、炭素数が4以上のアルキル基、ジメチルシロキサン基およびフッ素原子を有する官能基の少なくとも一つの基を有する重合体などが挙げられる。より好ましくは、油溶性ポリマー (t) は、絶縁性液体 (L) に親和性を有するアルキル基、ジメチルシロキサン基およびフッ素原子を有する官能基の少なくとも一つの基を有すると共に、コア樹脂 (b) に親和性を有する化学構造を有する。

[0237] 油溶性ポリマー (t) は、上記重合性二重結合を有するモノマー (1) ～(9) のうち、炭素数が4以上のアルキル基を有するモノマー、ジメチルシロキサン基を有するモノマー (または反応性オリゴマー) およびフッ素原子を有するモノマーの少なくとも一つのモノマーが重合または共重合されたものであることがより好ましい。

[0238] 有機溶剤（u）としては、絶縁性液体（L）であっても良いし、絶縁性液体（L）以外の有機溶剤（たとえば、後述の有機溶媒（M）のうち絶縁性液体（L）以外の溶剤など）であっても良い。絶縁性液体（L）以外の溶剤は、シェル粒子（A）の分散液（W）の調製後に留去されるため、容易に留去されるものであることが好ましく、たとえば絶縁性液体（L）よりも低沸点であることが好ましい。

[0239] 可塑剤（v）は、シェル粒子（A）を分散させる際に必要に応じて絶縁性液体（L）に加えられても良いし、コア樹脂（b）などを含む溶剤に加えられても良い。

[0240] 可塑剤（v）としては、特に限定されず、下記可塑剤（v 1）～（v 6）に示すものが挙げられる。

[0241] 可塑剤（v 1）としては、たとえば、フタル酸エステル（たとえば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジルまたはフタル酸ジイソデシルなど）などが挙げられる。

[0242] 可塑剤（v 2）としては、たとえば、脂肪族 2 塩基酸エステル（たとえば、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルまたはセバシン酸 2-エチルヘキシルなど）などが挙げられる。

[0243] 可塑剤（v 3）としては、たとえば、トリメリット酸エステル（たとえば、トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシルまたはトリメリット酸トリオクチルなど）などが挙げられる。

[0244] 可塑剤（v 4）としては、たとえば、リン酸エステル（たとえば、リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシルまたはリン酸トリクレジルなど）などが挙げられる。

[0245] 可塑剤（v 5）としては、たとえば、脂肪酸エステル（たとえばオレイン酸ブチルなど）などが挙げられる。

[0246] 可塑剤（v 6）としては、上記可塑剤（v 1）～（v 5）に列挙された材料の併用が挙げられる。

[0247] <工程 [11]>

工程 [11] において、コア粒子 (B) 形成用溶液は、コア樹脂 (b) またはコア樹脂 (b) の前駆体 (b0) を有機溶媒 (M) に溶解させることで調製される。

[0248] コア樹脂 (b) またはコア樹脂 (b) の前駆体 (b0) を有機溶媒 (M) に溶解させる方法としては、いかなる方法でも良く、公知の方法を用いることができる。たとえば、有機溶媒 (M) にコア樹脂 (b) またはコア樹脂 (b) の前駆体 (b0) を入れてから攪拌する方法、および、有機溶媒 (M) にコア樹脂 (b) またはコア樹脂 (b) の前駆体 (b0) を入れてから加熱する方法などが挙げられる。

[0249] 有機溶媒 (M) は、コア樹脂 (b) を常温または加熱下で溶解し得る溶剤であれば特に限定されないが、有機溶媒 (M) の S P 値は、好ましくは 8.5 (cal/cm³)^{1/2} 以上 20 (cal/cm³)^{1/2} 以下であり、より好ましくは 10 (cal/cm³)^{1/2} 以上 19 (cal/cm³)^{1/2} 以下である。有機溶媒 (M) として混合溶剤を使用する場合、加成性が成立すると仮定して各々の溶剤の S P 値から計算した S P 値の加重平均値が上記範囲内にあれば良い。有機溶媒 (M) の S P 値が上記範囲外であれば、コア樹脂 (b) またはコア樹脂 (b) の前駆体 (b0) の溶解性が不足することがある。

[0250] 有機溶媒 (M) は、上記範囲内の S P 値を有することが好ましく、コア樹脂 (b) の材料またはコア樹脂 (b) の前駆体 (b0) の材料に応じて適宜選択されることが好ましい。有機溶媒 (M) としては、たとえば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンおよびテトラリンなどの芳香族炭化水素系溶剤；n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリットおよびシクロヘキサンなどの脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンなどのハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテートおよびエチルセロソルブアセテートなどのエステル系またはエステルエーテル系溶剤；ジエチルエーテル、THF、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブおよび

プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケトンおよびシクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコールおよびベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤；N-メチルピロリドンなどの複素環式化合物系溶剤；上記溶剤のうちの2種以上が混合された混合溶剤などが挙げられる。

[0251] 臭気の観点および留去のし易さという観点から、有機溶媒（M）の沸点は、好ましくは100℃以下であり、より好ましくは90℃以下である。

[0252] コア樹脂（b）としてポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂を選択した場合、好ましい有機溶媒（M）としては、たとえば、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンおよびこれら2種以上の混合溶剤などが挙げられる。

[0253] トナー粒子（C）の粒度分布の観点から、コア粒子（B）形成用溶液（Y）の粘度は、好ましくは10 mPa・s以上50000 mPa・s以下であり、より好ましくは100 mPa・s以上10000 mPa・s以下である。ここで、コア粒子（B）形成用溶液（Y）の粘度は、たとえばB型粘度計を用いて測定されることが好ましい。コア粒子（B）形成用溶液（Y）の粘度が上記範囲内となるように有機溶媒（M）を選択することが好ましい。

[0254] コア樹脂（b）の前駆体（b0）としては、化学反応によりコア樹脂（b）になり得るものであれば特に限定されない。たとえば、コア樹脂（b）がビニル樹脂である場合には、コア樹脂（b）の前駆体（b0）としては、上記重合性二重結合を有するモノマー（1）～（9）（単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い）が挙げられる。

[0255] コア樹脂（b）の前駆体（b0）として上記重合性二重結合を有するモノマー（1）～（9）を用いた場合、コア樹脂（b）の前駆体（b0）を反応

させてコア樹脂（b）にする方法としては、たとえば、油溶性開始剤およびモノマーを含有する油相を有機溶剤（M）中に分散且つ懸濁させ、得られた懸濁液を加熱によりラジカル重合反応させるという方法などが挙げられる。

[0256] 上記油溶性開始剤としては、たとえば、油溶性パーオキサイド系重合開始剤（I）、および、油溶性アゾ系重合開始剤（II）などが挙げられる。また、油溶性パーオキサイド系重合開始剤（I）に還元剤を併用して得られたレドックス系重合開始剤（III）を用いても良い。さらに、油溶性パーオキサイド系重合開始剤（I）、油溶性アゾ系重合開始剤（II）およびレドックス系重合開始剤（III）のうちの2種以上を併用しても良い。

[0257] 油溶性パーオキサイド系重合開始剤（I）としては、たとえば、アセチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキサイド、パラクロロベンゾイルパーオキサイドおよびクメンパーオキサイドなどが挙げられる。

[0258] 油溶性アゾ系重合開始剤（II）としては、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）および2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）などが挙げられる。

[0259] 非水系レドックス系重合開始剤（III）としては、たとえば、ヒドロペルオキシド、過酸化ジアルキルまたは過酸化ジアシルなどの油溶性過酸化物に、3級アミン、ナフテン酸塩、メルカプタン類または有機金属化合物（たとえばトリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素またはジエチル亜鉛など）などの油溶性還元剤を併用して得られたものなどが挙げられる。

[0260] コア樹脂（b）が縮合系樹脂（たとえば、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂またはポリエステル樹脂など）である場合は、コア樹脂（b）の前駆体（b0）としては、反応性基を有するプレポリマー（ α ）（以下では「プレポリマー（ α ）」と略記する）と硬化剤（ β ）との組み合わせなどが挙げられる。

[0261] プレポリマー (α) が有する「反応性基」とは、硬化剤 (β) と反応可能な基のことをいう。この場合、コア樹脂 (b) の前駆体 (b 0) を反応させてコア樹脂 (b) を得る方法としては、プレポリマー (α) および硬化剤 (β) を絶縁性液体 (L) に分散させてから加熱することによりプレポリマー (α) と硬化剤 (β) とを反応させるという方法などが挙げられる。

[0262] プレポリマー (α) が有する反応性基と硬化剤 (β) との組み合わせとしては、下記 [1 4] ~ [1 5] などが挙げられる。

[1 4] : プレポリマー (α) が有する反応性基は、活性水素化合物と反応可能な官能基 ($\alpha 1$) であり、硬化剤 (β) は、活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) である。

[1 5] : プレポリマー (α) が有する反応性基は、活性水素含有基 ($\alpha 2$) であり、硬化剤 (β) は、活性水素含有基と反応可能な化合物 ($\beta 2$) である。

[0263] 上記の組合せ [1 4] において、活性水素化合物と反応可能な官能基 ($\alpha 1$) としては、たとえば、イソシアネート基 ($\alpha 1 a$)、ブロック化イソシアネート基 ($\alpha 1 b$)、エポキシ基 ($\alpha 1 c$)、酸無水物基 ($\alpha 1 d$) および酸ハライド基 ($\alpha 1 e$) などが挙げられる。これらのうち官能基 ($\alpha 1$) として好ましいのは、イソシアネート基 ($\alpha 1 a$)、ブロック化イソシアネート基 ($\alpha 1 b$) およびエポキシ基 ($\alpha 1 c$) であり、これらのうち官能基 ($\alpha 1$) としてより好ましいのは、イソシアネート基 ($\alpha 1 a$) およびブロック化イソシアネート基 ($\alpha 1 b$) である。

[0264] ブロック化イソシアネート基 ($\alpha 1 b$) は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。ブロック化剤としては、たとえば、オキシム類 (たとえば、アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシムまたはメチルエチルケトオキシムなど) ; ラクタム類 (たとえば、 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタムまたは γ -バレロラクタムなど) ; 炭素数が1~20の脂肪族アルコール類 (たとえば、エタノール、メタノール

またはオクタノールなど) ; フェノール類 (たとえば、フェノール、*m*-クレゾール、キシレノールまたはノニルフェノールなど) ; 活性メチレン化合物 (たとえば、アセチルアセトン、マロン酸エチルまたはアセト酢酸エチルなど) ; 塩基性窒素含有化合物 (たとえば、*N,N*-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジン*N*-オキサイドまたは2-メルカプトピリジンなど) ; これらの併用などが挙げられる。これらのうちブロック化イソシアネート基 ($\alpha 1 b$) として好ましいのはオキシム類であり、より好ましいのはメチルエチルケトオキシムである。

[0265] 反応性基を有するプレポリマー (α) の構成単位としては、たとえば、ポリエーテル (αw)、ポリエステル (αx)、エポキシ樹脂 (αy) およびポリウレタン (αz) などが挙げられる。これらのうちプレポリマー (α) の構成単位として好ましいのは、ポリエステル (αx)、エポキシ樹脂 (αy) およびポリウレタン (αz) であり、より好ましいのは、ポリエステル (αx) およびポリウレタン (αz) である。

[0266] ポリエーテル (αw) としては、たとえば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイドおよびポリテトラメチレンオキサイドなどが挙げられる。

[0267] ポリエステル (αx) としては、たとえば、上記ジオール (11) と上記ジカルボン酸 (13) との重縮合物、および、ポリラクトン (たとえば ϵ -カプロラクトンの開環重合物など) などが挙げられる。

[0268] エポキシ樹脂 (αy) としては、たとえば、ビスフェノール類 (たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSなど) とエピクロルヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。

[0269] ポリウレタン (αz) としては、たとえば、上記ジオール (11) と上記ポリイソシアネート (15) との重付加物、および、上記ポリエステル (αx) と上記ポリイソシアネート (15) との重付加物などが挙げられる。

[0270] ポリエステル (αx)、エポキシ樹脂 (αy) およびポリウレタン (αz) などに反応性基を含有させる方法としては、下記 [16] ~ [17] に示

す方法が挙げられる。

[16] : 2以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで、構成成分の官能基を末端に残存させる。

[17] : 2以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させ（プレポリマーが得られる）、残存した官能基と当該官能基と反応可能な官能基とを反応させる、または、残存した官能基と当該官能基と反応可能な官能基含有する化合物とを反応させる。

[0271] 上記[16]の方法では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマーおよびイソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーなどが得られる。

[0272] たとえば水酸基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]との当量比([OH]/[COOH])が、好ましくは2/1~1/1となるように、より好ましくは1.5/1~1/1となるように、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1となるように、ポリオール成分とポリカルボン酸成分との比率を設定すればよい。骨格が変わっても、または、末端基を有するプレポリマーを得る場合であっても、構成成分が変わるだけで構成成分の比率は上記記載と同様であることが好ましい。

[0273] 上記[17]の方法では、上記方法[16]で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。

[0274] たとえば水酸基含有ポリエステルプレポリマーにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、イソ

シアネート基 $[\text{NCO}]$ と水酸基含有ポリエステルの水酸基 $[\text{OH}]$ との当量比 ($[\text{NCO}] / [\text{OH}]$) が、好ましくは $5/1 \sim 1/1$ となるように、より好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ となるように、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ となるように、水酸基含有ポリエステルプレポリマーに対するポリイソシアネートの比率を設定すればよい。骨格が変わっても、または、末端基を有するプレポリマーを得る場合であっても、構成成分が変わるだけで構成成分の比率は上記記載と同様であることが好ましい。

[0275] プレポリマー (α) の1分子あたりに含まれる反応性基の個数は、好ましくは1個以上であり、より好ましくは平均1.5個以上3個以下であり、さらに好ましくは平均1.8個以上2.5個以下ある。プレポリマー (α) の1分子あたりに含まれる反応性基の個数が上記範囲内であれば、硬化剤 (β) と反応させて得られる硬化物の分子量が大きくなる。

[0276] プレポリマー (α) の M_n は、好ましくは500以上30000以下であり、より好ましくは1000以上20000以下であり、さらに好ましくは2000以上10000以下である。

[0277] プレポリマー (α) の M_w は、好ましくは1000以上50000以下であり、より好ましくは2000以上40000以下であり、さらに好ましくは4000以上20000以下である。

[0278] プレポリマー (α) の粘度は、100℃において、好ましくは200 Pa $\cdot$ s以下であり、より好ましくは100 Pa $\cdot$ s以下である。プレポリマー (α) の粘度を200 Pa $\cdot$ s以下にすることにより、粒度分布における分布幅の狭いコア粒子 (B) が得られる。

[0279] 上記の組合せ [14] における活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) としては、たとえば、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン ($\beta 1 a$) (以下「ポリアミン ($\beta 1 a$) 」と略記する) ; ポリオール ($\beta 1 b$) ; ポリメルカプタン ($\beta 1 c$) ; 水などが挙げられる。これらのうち活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) として好ましいのは、ポリアミン ($\beta 1 a$) および水であり、さらに好ましいのは、ブロック化されたポリアミン類および水

である。

[0280] ポリアミン ($\beta 1 a$) としては、たとえば、上記ポリアミン (15) の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられる。ポリアミン ($\beta 1 a$) は、好ましくは、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンまたはこれらの混合物などである。

[0281] ポリアミン ($\beta 1 a$) が脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンである場合には、当該ポリアミンとしては、たとえば、上記ポリアミン類と炭素数が3~8のケトン類（たとえば、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトンなど）とから得られるケチミン化合物；炭素数が2~8のアルデヒド化合物（たとえば、ホルムアルデヒドまたはアセトアルデヒドなど）から得られるアルジミン化合物；エナミン化合物；オキサゾリジン化合物などが挙げられる。

[0282] ポリオール ($\beta 1 b$) としては、たとえば、上記ジオール (10) および上記ポリオール (11) の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられる。これらのうちポリオール ($\beta 1 b$) として好ましいのは、上記ジオール (10) 単体および上記ジオール (10) と少量のポリオール (11) との混合物である。

[0283] ポリメルカプタン ($\beta 1 c$) としては、たとえば、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオールおよび1, 6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

[0284] 必要に応じて、活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) と共に反応停止剤 (βs) を用いることができる。一定の比率で反応停止剤 (βs) を活性水素基含有化合物 ($\beta 1$) と併用することにより、樹脂 (b) の分子量を所定の値に調整することが可能である。同様の理由から、上記の組合せ [15] における活性水素含有基と反応可能な化合物 ($\beta 2$) とともに反応停止剤 (βs) を用いることもできる。

[0285] 反応停止剤 (βs) としては、たとえば、モノアミン（たとえば、ジエチ

ルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミンまたはジエタノールアミンなど) ; モノアミンをブロックしたもの (たとえばケチミン化合物など) ; モノオール (たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールまたはフェノールなど) ; モノメルカプタン (たとえば、ブチルメルカプタンまたはラウリルメルカプタンなど) ; モノイソシアネート (たとえば、ラウリルイソシアネートまたはフェニルイソシアネートなど) ; モノエポキシド (たとえばブチルグリシジルエーテルなど) などが挙げられる。

[0286] 上記の組合せ [15] におけるプレポリマー (α) が有する活性水素含有基 ($\alpha 2$) としては、たとえば、アミノ基 ($\alpha 2 a$)、水酸基 (たとえば、アルコール性水酸基またはフェノール性水酸基など) ($\alpha 2 b$)、メルカプト基 ($\alpha 2 c$)、カルボキシル基 ($\alpha 2 d$)、および、それらが脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ($\alpha 2 e$) などが挙げられる。これらのうち好ましいのは、アミノ基 ($\alpha 2 a$)、水酸基 ($\alpha 2 b$) および有機基 ($\alpha 2 e$) であり、より好ましいのは、水酸基 ($\alpha 2 b$) である。

[0287] アミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ($\alpha 2 e$) としては、上記ポリアミン ($\beta 1 a$) の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられる。

[0288] 上記の組合せ [15] における活性水素含有基と反応可能な化合物 ($\beta 2$) としては、たとえば、ポリイソシアネート ($\beta 2 a$)、ポリエポキシド ($\beta 2 b$)、ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$)、ポリ酸無水物 ($\beta 2 d$) およびポリ酸ハライド ($\beta 2 e$) などが挙げられる。これらのうち化合物 ($\beta 2$) として好ましいのは、ポリイソシアネート ($\beta 2 a$) およびポリエポキシド ($\beta 2 b$) であり、より好ましいのは、ポリイソシアネート ($\beta 2 a$) である。

[0289] ポリイソシアネート ($\beta 2 a$) としては、たとえば、上記ポリイソシアネート (14) の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられ、ポリイソシアネート ($\beta 2 a$) として好ましいものも上記ポリイソシアネート (14) の好ましい具体例として列挙したものと同様である。

- [0290] ポリエポキシド ($\beta 2 b$) としては、たとえば、上記ポリエポキシド (18) の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられ、ポリエポキシド ($\beta 2 b$) として好ましいものも上記ポリエポキシド (18) の好ましい具体例として列挙したものと同様である。
- [0291] ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$) としては、たとえば、ジカルボン酸 ($\beta 2 c-1$) および3価以上のポリカルボン酸 ($\beta 2 c-2$) などが挙げられ、これらのうちポリカルボン酸 ($\beta 2 c$) として好ましいのは、ジカルボン酸 ($\beta 2 c-1$) 単体およびジカルボン酸 ($\beta 2 c-1$) と少量のポリカルボン酸 ($\beta 2 c-2$) との混合物である。
- [0292] ジカルボン酸 ($\beta 2 c-1$) としては、たとえば、上記ジカルボン酸 (12) および上記ポリカルボン酸 (13) の具体例として列挙したものと同様のものが挙げられ、ジカルボン酸 ($\beta 2 c-1$) として好ましいものも上記ジカルボン酸 (12) および上記ポリカルボン酸 (13) の好ましい具体例として列挙したものと同様である。
- [0293] ポリカルボン酸無水物 ($\beta 2 d$) としては、たとえばピロメリット酸無水物などが挙げられる。
- [0294] ポリ酸ハライド類 ($\beta 2 e$) としては、たとえば、上記ポリカルボン酸 ($\beta 2 c$) の酸ハライド (たとえば、酸クロライド、酸ブロマイドまたは酸アイオダイドなど) などが挙げられる。
- [0295] コア樹脂 (b) の前駆体 (b0) における硬化剤 (β) の比率は、特に限定されない。プレポリマー (α) 中の反応性基の当量 [α] と硬化剤 (β) 中の活性水素含有基の当量 [β] との比 ($[\alpha] / [\beta]$) が、好ましくは $1 / 2 \sim 2 / 1$ となるように、より好ましくは $1.5 / 1 \sim 1 / 1.5$ となるように、さらに好ましくは $1.2 / 1 \sim 1 / 1.2$ となるように、コア樹脂 (b) の前駆体 (b0) における硬化剤 (β) の比率を設定すればよい。なお、硬化剤 (β) が水である場合には、水は2価の活性水素化合物として取り扱う。

[0296] <工程 [111]>

工程 [I I I] において、コア粒子 (B) 形成用溶液をシェル粒子 (A) の分散液 (W) に分散させることによって、絶縁性液体 (L) 中においてコア樹脂 (b) を含むコア粒子 (B) が形成されるとともに、該シェル粒子 (A) が該コア粒子 (B) の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有するトナー粒子 (C) が形成される。

[0297] コア粒子 (B) 形成用溶液をシェル粒子 (A) の分散液 (W) に分散させる方法は特に限定されないが、分散装置を用いてコア粒子 (B) 形成用溶液をシェル粒子 (A) の分散液 (W) に分散させることが好ましい。

[0298] 分散装置としては、一般に、乳化機または分散機などとして市販されているものであれば特に限定されずに使用することができる。分散装置としては、たとえば、ホモジナイザー (I K A 社製) 、ポリトロン (製品名、キネマティカ社製) および T K オートホモミキサー (製品名、特殊機化工業 (株) 製) などのバッチ式乳化機；エバラマイルダー (製品名、(株) 荏原製作所製) 、 T K フィルミックス、 T K パイプラインホモミキサー (いずれも製品名、特殊機化工業 (株) 製) 、コロイドミル (神鋼パンテック (株) 製) 、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機 (三井三池化工機 (株) 製) 、キャピトロン (ユーロテック社製) およびファインフローミル (太平洋機工 (株) 製) などの連続式乳化機；マイクロフルイダイザー (製品名、みずほ工業 (株) 製) 、ナノマイザー (製品名、ナノマイザー社製) および A P V ガウリン (製品名、ガウリン社製) などの高圧乳化機；膜乳化機 (冷化工業 (株) 製) などの膜乳化機；バイブロミキサー (冷化工業 (株) 製) などの振動式乳化機；超音波ホモジナイザー (ブランソン社製) などの超音波乳化機などが挙げられる。これらの装置のうちトナー粒子の粒度分布の観点から好ましいのは、 A P V ガウリン、ホモジナイザー、 T K オートホモミキサー、エバラマイルダー、 T K フィルミックスおよび T K パイプラインホモミキサーである。

[0299] コア粒子 (B) 形成用溶液をシェル粒子 (A) の分散液 (W) に分散させるときの温度は、特に限定されないが、好ましくは 0 ° C 以上 1 5 0 ° C 以下 (

加圧下)であり、より好ましくは5℃以上98℃以下である。コア粒子(B)形成用溶液をシェル粒子(A)の分散液(W)に分散させて得られた溶液(以下、樹脂粒子分散液(X')とも記す)の粘度が高い場合には、コア粒子(B)形成用溶液(Y)をシェル粒子(A)の分散液(W)に分散させる際の温度を上げることによりコア粒子(B)形成用溶液の粘度を好ましい範囲にまで低下させることが好ましい。コア粒子(B)形成用溶液の粘度の好ましい範囲とは、上記の工程[11]の説明で記載したとおりであり、10 mPa・s以上50000 mPa・s以下(B型粘度計で測定された粘度)である。

[0300] シェル粒子(A)の分散液(W)とコア粒子(B)形成用溶液との混合比率については、特に限定されない。しかし、シェル粒子(A)の分散液(W)は、コア粒子(B)形成用溶液(Y)に溶解されているコア樹脂(b)またはコア樹脂(b)の前駆体(b0)100質量部に対して、50質量部以上2000質量部以下含まれていることが好ましく、100質量部以上1000質量部以下含まれていることがより好ましい。コア樹脂(b)またはコア樹脂(b)の前駆体(b0)100質量部に対してシェル粒子(A)の分散液(W)が50質量部以上含まれていれば、樹脂粒子分散液(X')におけるコア樹脂(b)またはコア樹脂(b)の前駆体(b0)の分散状態が良好になる。コア樹脂(b)またはコア樹脂(b)の前駆体(b0)100質量部に対してシェル粒子(A)の分散液(W)が2000質量部以下含まれていれば、経済的である。

[0301] コア粒子(B)形成用溶液をシェル粒子(A)の分散液(W)に分散させることによりコア・シェル構造が形成されるが、コア粒子(B)に対するシェル粒子(A)の吸着力は下記[18]～[20]に示す方法にしたがって制御されることが好ましい。

[18]: シェル粒子(A)とコア粒子(B)とに極性が逆の電荷を持たせる。このとき、シェル粒子(A)およびコア粒子(B)のそれぞれの電荷を大きくすればするほど、コア粒子(B)に対するシェル粒子(A)の吸着力

が強くなり、よって、コア粒子（B）の表面に対するシェル粒子（A）の被覆率が高くなる。

[19]：シェル粒子（A）とコア粒子（B）とに同じ極の電荷を持たせると、コア粒子（B）の表面に対するシェル粒子（A）の被覆率は低くなる。このとき、上記界面活性剤（s）および上記油性ポリマー（t）の少なくとも一方（特にシェル粒子（A）とコア粒子（B）とで極性が逆となるもの）を使用すると、コア粒子（B）に対するシェル粒子（A）の吸着力が強くなり、よって、コア粒子（B）の表面に対するシェル粒子（A）の被覆率が高くなる。

[20]：シェル粒子（A）の分散液（W）とコア粒子（B）形成用溶液（Y）とでSP値差を小さくすると、コア粒子（B）に対するシェル粒子（A）の吸着力が強くなり、よって、コア粒子（B）の表面に対するシェル粒子（A）の被覆率が高くなる。

[0302] シェル粒子（A）がコア粒子（B）の表面に付着されてなるコア・シェル構造が形成されるか、または、シェル粒子（A）がコア粒子（B）の表面に被覆されてなるコア・シェル構造が形成されるかは、コア粒子（B）形成用溶液（Y）に含まれる有機溶媒（M）の物性、具体的には有機溶媒（M）に対するシェル粒子（A）および／またはコア樹脂（b）の溶解性に依存する。

[0303] 詳細には、有機溶媒（M）としてコア樹脂（b）を溶解するがシェル粒子（A）を溶解しないものを選択すれば、シェル粒子（A）がコア粒子（B）の表面に付着される。

[0304] 一方、有機溶媒（M）としてシェル粒子（A）およびコア樹脂（b）の双方を溶解するものを選択すると、シェル粒子（A）は、有機溶媒（M）に溶解した状態でコア粒子（B）の表面に付着する。そのため、後の工程において有機溶媒（M）を留去すると、コア粒子（B）の表面に付着している有機溶媒（M）も留去され、よって、コア粒子（B）の表面にはシェル粒子（A）が膜状に形成される。以下では、コア粒子（B）の表面にシェル粒子（A）

）を膜状に形成することを「被膜化处理」と記す。

[0305] 被膜化处理を行なうためには、有機溶媒（M）として、THF、トルエン、アセトン、メチルエチルケトンまたは酢酸エチルなどを選択することが好ましく、アセトンまたは酢酸エチルなどを選択することがより好ましい。

[0306] 被膜化处理を行なうとき、樹脂粒子分散液（X'）における有機溶媒（M）の含有率は、好ましくは10質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは20質量%以上40質量%以下である。そして、被膜化处理の後に有機溶媒（M）を留去するときには、40℃以下の温度において、樹脂粒子分散液（X'）における有機溶媒（M）の含有率が好ましくは1質量%以下、より好ましくは0.5質量%以下となるまで有機溶媒（M）を除去すれば良い。これにより、コア粒子（B）で構成されるコア層の表面に、有機溶媒（M）に溶解していたシェル粒子（A）からなるシェル層が形成される。

[0307] 被膜化处理が行なわれるときに、当該被膜化处理で使用される有機溶剤を樹脂粒子分散液（X'）に添加することができる。しかし、コア粒子（B）形成用溶液（Y）に含まれている有機溶媒（M）を、コア粒子（B）の形成後に除去せずに被膜化处理用有機溶剤として用いる方が好ましい。なぜならば、有機溶媒（M）がコア粒子（B）に含まれているため、シェル粒子（A）を有機溶媒（M）に容易に溶解させることができ、よって、コア粒子（B）の凝集が起こりにくくなるからである。

[0308] シェル粒子（A）を有機溶媒（M）に溶解させるときには、樹脂粒子分散液（X'）における有機溶媒（M）の濃度は、好ましくは3質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは10質量%以上40質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以上30質量%以下である。また、樹脂粒子分散液（X'）をたとえば1時間以上10時間以下で攪拌することが好ましい。さらには、シェル粒子（A）を有機溶媒（M）に溶解させるときの温度は、15℃以上45℃以下であることが好ましく、15℃以上30℃以下であることがより好ましい。

[0309] シェル粒子（A）を有機溶媒（M）に溶解させてコア粒子（B）の表面に

被膜させるとき、樹脂粒子分散液（X'）における固形分の含量率（溶剤以外の成分の含有率）は、好ましくは1質量%以上50質量%以下であり、より好ましくは5質量%以上30質量%以下である。また、トナー粒子（C）の成形時における有機溶媒（M）の含有率は、好ましくは2質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下であり、さらに好ましくは0.5質量%以下である。樹脂粒子分散液（X'）における固形分の含量率が高い場合、および、トナー粒子（C）の成形時における有機溶媒（M）の含有率が2質量%を越える場合には、樹脂粒子分散液（X'）を60℃以上に昇温すると凝集物が発生することがある。また、シェル粒子（A）の溶融方法は、特に限定されず、たとえば、攪拌下において、好ましくは40℃以上100℃以下、より好ましくは60℃以上90℃以下、さらに好ましくは60℃以上80℃以下で、好ましくは1分間以上300分間以下で加熱する方法などが挙げられる。

[0310] 被膜化処理を行なうとき、トナー粒子（C）の成形時における有機溶媒（M）の含有率が2質量%以下の樹脂粒子分散液（X'）を加熱してシェル粒子（A）をコア粒子（B）の表面上で溶融させることが好ましい。これにより、表面がより平滑なトナー粒子（C）を得ることができる。このときの加熱温度は、シェル樹脂（a）のT_g以上であることが好ましく、80℃以下であることがより好ましい。加熱温度がシェル樹脂のT_g未満であれば、加熱により得られる効果（つまり、トナー粒子の表面がさらに平滑となるという効果）が得られないことがある。一方、加熱温度が80℃を越えると、シェル層がコア層から剥がれることがある。

[0311] 被膜化処理として好ましい方法は、シェル粒子（A）を溶融させる方法、および、シェル粒子（A）を溶解させる方法とシェル粒子（A）を溶融させる方法との併用である。

[0312] さらに、工程〔I〕を経て分散液（W）を作製するのではなく、シェル樹脂（a）を作製した後、工程〔III〕において分散液（W）に該コア粒子（B）形成用溶液を分散させる代わりに、あらかじめ工程〔II〕で調整し

たコア粒子（B）形成用溶液中にシェル樹脂（a）の溶液を加えて混合液を作製した後、絶縁性液体（L）中で分散させることによりコア樹脂（b）を含むコア粒子（B）を形成させるとともに、シェル樹脂（a）をコア粒子（B）の表面に移動させることにより、該シェル粒子（A）が該コア粒子（B）の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有するトナー粒子（C）を得ることができる。この場合、シェル樹脂（a）のSP値をコア樹脂（b）のそれよりも小さくするか、もしくは絶縁性液体（L）のSP値に相当するほどにSP値が小さい骨格を有するようにシェル樹脂（a）を組成設計するとよい。

[0313] <工程 [IV]>

工程 [IV] では、コア粒子（B）形成用溶液に含まれていた有機溶媒（M）を、樹脂粒子分散液（X'）から留去させる。

[0314] 樹脂粒子分散液（X'）から有機溶媒（M）を留去させる方法としては、特に限定されないが、たとえば0.02MPa以上0.066MPa以下の減圧下で、20℃以上有機溶媒（M）の沸点以下の温度で、当該有機溶媒（M）を留去させるという方法などが挙げられる。

[0315] 有機溶媒（M）の留去後の分散液における有機溶媒（M）の含有率は、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは0.5質量%以下である。なお、有機溶媒（M）と共に絶縁性液体（L）の一部（たとえば絶縁性液体（L）のうち低沸点成分）も留去されても良い。

[0316] このようにして得られた液体現像剤（X）に含まれるトナー粒子（C）の形状およびトナー粒子（C）の表面の平滑性は、シェル樹脂（a）とコア樹脂（b）とのSP値差、および、コア樹脂（a）の分子量の少なくとも一方を制御することにより、制御される。上記SP値差が小さすぎると、形状は歪だが表面は平滑なトナー粒子が得られやすい。逆に、上記SP値差が大きすぎると、形状は球形だが表面にザラつきのあるトナー粒子が得られやすい。シェル樹脂（a）の分子量が大きすぎると、表面にザラつきのあるトナー粒子が得られやすく、シェル樹脂（a）の分子量が小さすぎると、表面が平

滑なトナー粒子が得られやすい。また、上記SP値差が小さすぎても大きすぎても、造粒困難を招く。また、シェル樹脂(a)の分子量が小さすぎても、造粒困難を招く。以上のことから、上記SP値差は、好ましくは0.01以上5.0以下であり、より好ましくは0.1以上3.0以下であり、さらに好ましくは0.2以上2.0以下である。また、シェル樹脂(a)のMwは、好ましくは100以上1000000以下であり、より好ましくは1000以上500000以下であり、さらに好ましくは2000以上200000以下であり、最も好ましくは3000以上100000以下である。

[0317] なお、本実施の形態におけるコア・シェル構造を製造するとき、上記[7]～[13]のいずれかの製造方法に倣ってコア粒子(B)を製造してから、当該コア粒子(B)の表面にシェル粒子(A)を付着または被覆させても良い。

[0318] また、本実施の形態に係る液体现像剤(X)の製造方法では、着色剤以外の添加剤(たとえば、ワックス、充填剤、帯電防止剤、離型剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤および難燃剤など)を添加してシェル粒子(A)の分散液(W)、コア粒子(B)形成用溶液(Y)および着色剤の分散液の少なくとも一つを調製しても良い。この場合も、着色剤以外の添加剤が溶解または分散された溶液をシェル粒子(A)の分散液(W)などに添加することにより当該添加剤をシェル粒子(A)の分散液(W)などに添加することができる。これにより、着色剤以外の添加剤もコア層およびシェル層の少なくとも一方の層に含まれたトナー粒子(C)を得ることができる。

[0319] <工程[V]>

本実施の形態におけるコア粒子(B)は、コア樹脂(b)と着色剤とを含むことが好ましい。該着色剤は、シェル粒子(A)の分散液(W)およびコア粒子(B)形成用溶液のうちの少なくとも一方に着色剤を分散させておいても良いし、所定の有機溶媒に着色剤を分散させてから当該分散液をシェル粒子(A)の分散液(W)およびコア粒子(B)形成用溶液のうちの少なく

とも一方に混合させておいても良い。

- [0320] 着色剤としては、上記の着色剤の説明で列挙した顔料の少なくとも一つを用いることができる。着色剤を溶解または分散する溶液としては、たとえば、アセトンなどの有機溶媒を用いることができる。

実施例

- [0321] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0322] <製造例 1>

[シェル粒子 (A) の分散液 (W) の製造]

以下の製造例および実施例において、シェル粒子 (A) の種類を、たとえば、シェル粒子 (A 1)、シェル粒子 (A 2) などと記す。また、シェル粒子 (A 1) が分散されてなる分散液を、たとえば、分散液 (W 1) などと記す。

- [0323] <製造例 1-1>

[シェル粒子 (A 1) の分散液 (W 1) の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、滴下ロートと、脱溶剤装置と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、THF 195 質量部を投入した。ガラス製ビーカーに、アクリル酸 2-デシルテトラデシル 100 質量部と、メタクリル酸 30 質量部と、メタクリル酸ヒドロキシエチルとフェニルイソシアネートの等モル反応物 70 質量部と、アゾビスメトキシジメチルバレロニトリル 0.5 質量部と、からなる混合液を投入し、20℃で攪拌、混合してモノマー溶液を調整し、滴下ロートに投入した。上記反応容器の気相部の窒素置換を行なった後、密閉下 70℃で 1 時間かけてモノマー溶液を滴下した。滴下終了から 3 時間後、アゾビスメトキシジメチルバレロニトリル 0.05 質量部と、THF 5 質量部と、を混合したものを添加し、70℃で 3 時間反応した後室温まで冷却して、シェル粒子 (A 1) である共重合体の溶液を得た。このシェル粒子 (A 1) である共重合体の溶液 400 質量部を攪拌しながらアイソパー L (エクソンモービル社製) 600 質量部に滴下し、0.0

3.9 MPaの減圧下に40℃でTHFを留去して、シェル粒子(A1)の分散液(W1)を得た。「LA-920」を用いて測定した分散液(W1)に含まれるシェル粒子(A1)の体積平均粒径は0.12 μmであった。

[0324] <製造例1-2>

[ポリエステル樹脂の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、冷却管と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、ドデカン二酸286質量部、1,6-ヘキサンジオール190質量部と、縮合触媒としてチタニウムジヒドロキシビス(トリエタノールアミネート)1質量部と、を投入し、180℃で窒素気流下において、生成する水を留去しながら8時間反応させた。次いで220℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下に、生成する水を留去しながら4時間反応させ、さらに0.007 MPa以上0.026 MPa以下の減圧下に1時間反応させ、ポリエステル樹脂を得た。このようにして得たポリエステル樹脂の融点は68℃、Mnは4900、Mwは10000であった。

[0325] [シェル粒子(A2)の分散液(W2)の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、滴下ロートと、脱溶剤装置と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、THF195質量部を投入した。ガラス製ビーカーに、アクリル酸2-デシルテトラデシル80質量部、メタクリル酸メチル10質量部、メタクリル酸10質量部、イソシアネート基含有モノマー(製品名:カレンズMOI、昭和電工(株)製)と上記で得られたポリエステル樹脂の等モル反応物10質量部と、アゾビスメトキシジメチルバレロニトリル0.5質量部と、からなる混合液を投入し、20℃で攪拌、混合してモノマー溶液を調整し、滴下ロートに投入した。上記反応容器の気相部の窒素置換を行なった後、密閉下70℃で1時間かけてモノマー溶液を滴下した。滴下終了から3時間後、アゾビスメトキシジメチルバレロニトリル0.05質量部と、THF5質量部と、を混合したものを添加し、70℃で3時間反応した後室温まで冷却して、シェル粒子(A2)である共重合体の溶液を得た。このシェル粒子(A2)である共重合体の溶液400質量部を

、攪拌しながらアイソパーL（エクソンモービル社製）600質量部に滴下し、0.039MPaの減圧下に40℃でTHFを留去して、シェル粒子（A2）の分散液（W2）を得た。「LA-920」を用いて測定した分散液（W2）に含まれるシェル粒子（A2）の体積平均粒径は0.13μmであった。

[0326] <製造例2>

[コア樹脂（b）のコア粒子（B）形成用溶液の製造]

以下の製造例および実施例において、コア樹脂（b）の種類を、たとえば、コア樹脂（b1）、コア樹脂（b2）などと記す。そして、コア樹脂（b1）を含むコア粒子を、たとえば、コア粒子（B1）などと記す。また、コア樹脂（b1）またはその前駆体が溶解されてなるコア粒子（B）形成用溶液を、たとえば、コア粒子（B1）形成用溶液などと記す。

[0327] <製造例2-1>

[コア樹脂（b1）のコア粒子（B1）形成用溶液の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、エチレングリコール746質量部（6.3モル部）と、セバシン酸288質量部（1.7モル部）と、縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3質量部と、を投入した。常圧下、230℃で6時間重縮合した後、系内を減圧して、酸価が1.0になった時点で常圧に戻し、180℃に冷却した。180℃で無水フタル酸28質量部（0.1モル部）を投入し、同温度で1時間反応させて、ポリエステル樹脂であるコア樹脂（b1）を得た。このようにして得られたコア樹脂（b1）は、末端に酸性基であるカルボキシル基を有しており、pKaは2.94、Tgは72℃、Mnは2400、水酸基価は40、酸価は15であった。次いで、ビーカーにコア樹脂（b1）1000質量部と、アセトン1000質量部と、を投入し、攪拌して均一に溶解させ、コア粒子（B1）形成用溶液を得た。

[0328] <製造例2-2>

[コア樹脂（b2）のコア粒子（B2）形成用溶液の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、脱溶剤装置と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、1, 2-プロピレングリコール（以下PGとも記す）701質量部（18.8モル部）と、テレフタル酸ジメチルエステル716質量部（7.5モル部）と、アジピン酸180質量部（2.5モル部）と、縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3質量部と、を投入した。180℃、窒素気流下において、メタノールを留去しながら8時間反応させた後、230℃まで徐々に昇温しながら、窒素気流下において、PGおよび水を留去しながら4時間反応させた。さらに0.007MPa以上0.026MPa以下の減圧下で反応させて、軟化点が150℃になった時点で取り出し、ポリエステル樹脂であるコア樹脂（b2）を得た。このとき、回収されたPGは316質量部（8.5モル部）であった。このようにして得られたコア樹脂（b2）は、末端に酸性基を有しておらず、Tgは64℃、Mnは8800、水酸基価は13、酸価は0.2であった。次いで、ビーカーにコア樹脂（b2）1000質量部と、アセトン1000質量部と、を投入し、攪拌して均一に溶解させ、コア粒子（B2）形成用溶液を得た。

[0329] <製造例2-3>

[コア樹脂（b3）のコア粒子（B3）形成用溶液の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、エチレングリコール746質量部（6.3モル部）と、セバシン酸288質量部（1.7モル部）と、縮合触媒としてテトラブトキシチタネート3質量部と、を投入した。常圧下、230℃で6時間重縮合した後、系内を減圧して、酸価が1.0になった時点で常圧に戻し、180℃に冷却した。180℃で無水トリメリット酸28質量部（0.1モル部）を投入し、同温度で1時間反応させて、ポリエステル樹脂であるコア樹脂（b3）を得た。このようにして得られたコア樹脂（b3）は、末端に酸性基であるカルボキシル基を有しており、pKaは2.52、Tgは72℃、Mnは2400、水酸基価は40、酸価は15であった。次いで、ビーカーにコア樹脂（b3）1000質量部と、アセトン1000質量部と、を投入し、攪拌して均一

に溶解させ、コア粒子（B 3）形成用溶液を得た。

[0330] <製造例 2-4>

[コア樹脂（b 4）のコア粒子（B 4）形成用溶液の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、ビスフェノール A の P O 2 モル付加物 7 4 6 質量部（2. 1 モル部）と、テレフタル酸 2 8 8 質量部（1. 7 モル部）と、縮合触媒としてテトラブトキシチタネート 3 質量部と、を投入した。常圧下、2 3 0℃で 6 時間重縮合した後、系内を減圧して、酸価が 1. 0 になった時点で常圧に戻し、1 8 0℃に冷却した。1 8 0℃で無水トリメリット酸 2 8 質量部（0. 1 モル部）を投入し、同温度で 1 時間反応させて、ポリエステル樹脂であるコア樹脂（b 4）を得た。このようにして得たコア樹脂（b 4）は、末端に酸性基であるカルボキシル基を有しており、p K a は 2. 5 2、T g は 7 2℃、M n は 2 4 0 0、水酸基価は 4 0、酸価は 1 5 であった。次いで、ビーカーにコア樹脂（b 4）1 0 0 0 質量部と、アセトン 1 0 0 0 質量部と、を投入し、攪拌して均一に溶解させ、コア粒子（B 4）形成用溶液を得た。

[0331] <製造例 2-5>

[コア樹脂（b 5）のコア粒子（B 5）形成用溶液の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、ビスフェノール A の P O 2 モル付加物 7 4 6 質量部（2. 1 モル部）と、テレフタル酸 2 8 8 質量部（1. 7 モル部）と、縮合触媒としてテトラブトキシチタネート 3 質量部と、を投入した。常圧下、2 3 0℃で 6 時間重縮合した後、系内を減圧して、酸価が 1. 0 になった時点で常圧に戻し、1 8 0℃に冷却した。1 8 0℃でメチルヘキサヒドロ無水フタル酸 6 0 質量部（0. 1 モル部）を投入し、同温度で 1 時間反応させて、ポリエステル樹脂であるコア樹脂（b 5）を得た。このようにして得たコア樹脂（b 5）は、末端に酸性基であるカルボキシル基を有しており、p K a は 5. 6 1、T g は 7 2℃、M n は 2 4 0 0、水酸基価は 5 1、酸価は 3 1 であった。次いで、ビーカーにコア樹脂（b 5）1 0 0 0 質量部と、アセトン 1 0 0 0 質量部

と、を投入し、攪拌して均一に溶解させ、コア粒子（B 5）形成用溶液を得た。

[0332] <製造例 2 - 6>

[コア樹脂（b 6）のコア粒子（B 6）形成用溶液の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、窒素導入管と、を備えた反応容器に、エチレングリコール 7 4 6 質量部（6. 3 モル部）と、セバシン酸 2 8 8 質量部（1. 7 モル部）と、縮合触媒としてテトラブトキシチタネート 3 質量部と、を投入した。常圧下、2 3 0℃で 6 時間重縮合した後、系内を減圧して、酸価が 1. 0 になった時点で常圧に戻し、1 8 0℃に冷却した。1 8 0℃でカテコール 2 8 質量部（0. 1 モル部）を投入し、同温度で 1 時間反応させて、ポリエステル樹脂であるコア樹脂（b 6）を得た。このようにして得たコア樹脂（b 6）は、末端に酸性基であるカルボキシル基を有しており、p K a は 9. 5 0、T g は 7 2℃、M n は 2, 4 0 0、水酸基価は 4 0、酸価は 8 であった。次いで、ビーカーにコア樹脂（b 6）1 0 0 0 質量部と、アセトン 1 0 0 0 質量部と、を投入し、攪拌して均一に溶解させ、コア粒子（B 6）形成用溶液を得た。

[0333] <製造例 3>

[ウレタンプレポリマーの製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、脱水装置と、温度計と、を備えた反応容器に、水酸基価が 5 6 のポリカプロラクトンジオール（製品名：「プラクセル L 2 2 0 A L」、ダイセル化学工業（株）製）2 0 0 0 質量部を投入し、1 1 0℃に加熱して 0. 0 2 6 M P a の減圧下で 1 時間脱水を行なった。次いで I P D I 4 5 7 質量部を投入し、1 1 0℃で 1 0 時間反応を行ない、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。ウレタンプレポリマーの N C O 含量は 3. 6 質量%であった。

[0334] <製造例 4>

[硬化剤の製造]

攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、を備えた反応容器に、エチレン

ジアミン50質量部と、メチルイソブチルケトン300質量部と、を投入し、50℃で5時間反応を行ない、ケチミン化合物である硬化剤を得た。

[0335] <製造例5>

[着色剤分散液の製造]

ビーカーに、銅フタロシアニン25質量部、着色剤分散剤（製品名：「アジスパーPB-821」、味の素ファインテクノ（株）製）4質量部と、アセトン75質量部と、を投入し、攪拌して均一に分散させた後、ビーズミルによって銅フタロシアニンを微分散して、着色剤分散液を得た。着色剤分散液に含まれる着色剤の体積平均粒径は0.2μmであった。

[0336] <製造例6>

[コア樹脂（b7）のコア粒子（B7）形成用溶液の製造]

攪拌装置、加熱冷却装置および温度計を備えた反応容器に、セバシン酸、アジピン酸およびエチレングリコール（モル比0.8：0.2：1）から得られたポリエステル（Mn：5000）937質量部およびアセトン300質量部を投入し、攪拌して均一に溶解した。この溶液にイソホロンジイソシアネート（IPDI）63質量部を投入し、80℃で6時間反応させた。NCO価が0になったところで、無水トリメリット酸28質量部（0.1モル部）を投入し、180℃で1時間反応させて、ウレタン樹脂であるコア樹脂（b7）を得た。コア樹脂（b7）は、Mnが25000であり、ウレタン基濃度が2.00であった。このようにして得たコア樹脂（b7）は、末端に酸性基であるカルボキシル基を有しており、pKaは6.20であった。次いで、ビーカーにコア樹脂（b7）1300質量部と、アセトン700質量部を投入し、攪拌して均一に溶解させ、コア粒子（B7）形成用溶液を得た。なお、「ウレタン基濃度（質量%）」とは、樹脂に含まれるウレタン基の質量を、同樹脂の質量で除した値に100を乗じた値を意味している。

[0337] 以下の実施例の説明において、たとえば、実施例1の液体现像剤を液体现像剤（X-1）、実施例2の液体现像剤を液体现像剤（X-2）などと記す。同様に、比較例においては、たとえば、比較例1の液体现像剤を液体现像

剤（Z-1）などと記す。

[0338] <実施例1>

ビーカーに、製造例2-1で得たコア粒子（B1）形成用溶液45質量部と、製造例4で得た着色剤分散液15質量部と、を投入し、25℃でTKオートホモミキサー（製品名、特殊機化工業（株）製）を用いて8000rpmで攪拌し、均一に分散させてコア粒子（B1）形成用溶液と着色剤分散液との混合溶液を得た。

[0339] 別のビーカーに、流動パラフィン67質量部と、製造例1-1で得た分散液（W1）6質量部と、を投入して均一に分散した。次いで、25℃でTKオートホモミキサーを用いて10000rpmで攪拌しながら、コア粒子（B1）形成用溶液と着色剤分散液との混合溶液60質量部を投入して2分間攪拌した。次いでこの混合液を、攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、脱溶剤装置と、を備えた反応容器に投入し、35℃に昇温後、同温度で0.039MPaの減圧下で、アセトン濃度が0.5質量%以下になるまでアセトンを留去し、液体現像剤（X-1）を得た。なお、液体現像剤（X-1）中のアセトンの濃度は、水素炎イオン検出方式（以下「FID方式」とも記す）のガスクロマトグラフィー（製品名：「GC2010」、（株）島津製作所製）で定量した。

[0340] 上記のようにして得られた、液体現像剤（X-1）中のシェル樹脂（a）の25℃における絶縁性液体（L）への溶解度を以下のようにして測定した。

[0341] 液体現像剤（X-1）10gを、25℃、10000rpmで30分間遠心分離し、上澄み液を全量回収した。残った固形分に10mlの絶縁性液体（L）を加え、トナー粒子（C）を再度分散させた。その後、25℃、10000rpmで30分間遠心分離し、上澄み液を全量回収した。この操作をさらに繰り返し、計3回上澄み液を回収した。上澄み液を、減圧乾燥機で、20mmHgの減圧下、絶縁性液体（L）の沸点と同じ温度で、1時間乾燥させ、残渣の質量を秤量した。このときの残渣の質量Y〔単位：g〕と液体

現像剤 10 g 中のシェル樹脂 (a) の質量 y [単位: g] とを下記式 (6) へ代入して、液体现像剤 (X-1) における絶縁性液体 (L) へのシェル樹脂 (a) の溶解度 (25℃) を算出した。

$$\text{溶解度 (質量\%)} = (Y/y) \times 100 \cdots (6)$$

上記のようにして測定した結果、液体现像剤 (X-1) 中のシェル樹脂 (a) の 25℃ における (L) への溶解度は 3 質量%であった。結果を表 1 に示す。

[0342] <実施例 2～5>

表 1 に示したコア粒子 (B) 形成用溶液、ウレタンプレポリマー、硬化剤、着色剤分散液、流動パラフィン、および分散液を使用する以外は実施例 1 と同様にして、本実施の形態の液体现像剤 (X-2) ～ (X-5) を得た。

[0343] なお、表 1 中、シェル粒子 (A) の分散液 (W) の欄は、使用した分散液の種類を示す。たとえば、「W1」とは、上記の製造例 1 で説明したシェル粒子 (A1) の分散液 (W1) を使用したことを示す。

[0344] コア粒子 (B) 形成用溶液の種類欄は、使用したコア粒子形成用溶液の種類を示す。たとえば、「B1」とは、上記の製造例 2 で説明したコア粒子 (B1) 形成用溶液を使用したことを示す。

[0345] また、ウレタンプレポリマー、硬化剤、着色剤分散液、流動パラフィンの欄の数値はいずれも使用量 (質量部) を示す。

[0346] <実施例 6>

ビーカーに、製造例 1-1 でシェル粒子 (A1) の分散液 (W1) を製造する過程で得られたシェル粒子 (A1) である共重合体の溶液 8 質量部と、コア粒子 (B1) 形成用溶液 45 質量部と、製造例 4 で得た着色剤分散液 15 質量部とを投入し、25℃で TK オートホモミキサー (製品名、特殊機化工業 (株) 製) を用いて 8000 rpm で攪拌し、均一に分散させてシェル粒子 (A1) である共重合体の溶液とコア粒子 (B1) 形成用溶液と着色剤分散液との混合溶液を得た。

[0347] 別のビーカーに、流動パラフィン 67 質量部を投入し、次いで、25℃で

TKオートホモミキサーを用いて10000rpmで攪拌しながら、シェル粒子(A1)である共重合体の溶液とコア粒子(B1)形成用溶液と着色剤分散液との混合溶液60質量部を投入して2分間攪拌した。次いでこの混合液を、攪拌装置と、加熱冷却装置と、温度計と、脱溶剤装置と、を備えた反応容器に投入し、35℃に昇温後、同温度で0.039MPaの減圧下で、アセトン濃度が0.5質量%以下になるまでアセトンを留去し、液体现像剤(X-6)を得た。

[0348] <比較例1～4>

表1に示したコア粒子(B)形成用溶液、着色剤分散液、流動パラフィン、および分散液を使用する以外は実施例1と同様にして、比較例の液体现像剤(Z-1)～(Z-4)を得た。

[0349] <評価>

実施例1～6、および比較例1～4で得られた液体现像剤(X-1)～(X-6)、および(Z-1)～(Z-4)を、それぞれを流動パラフィンに希釈して、「LA-920」を用いてトナー粒子(C)の体積平均粒径および体積分布の変動係数を測定した。また、トナー粒子(C)におけるシェル粒子(A)の状態を以下の方法で観察した。そして、トナー粒子(C)におけるコア粒子(B)のシェル粒子(A)による表面被覆率を上記の方法で測定した。さらに、液体现像剤について以下の方法で定着性、耐熱安定性を評価した。結果を表1に示す。

[0350] <トナー粒子(C)におけるシェル粒子(A)の状態評価>

トナー粒子(C)50個の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、シェル粒子(A)がコア粒子(B)の表面に付着しているか、または被膜化しているかを判定した。

[0351] <画像形成装置>

図1に、本実施の形態の液体现像剤の定着性評価に用いる電子写真方式の画像形成装置の概略概念図を示す。画像形成装置1において、液体现像剤2は、供給ローラ3により、汲み上げられ、規制ブレード4によって、擦りき

られて、供給ローラ 3 上で、所定厚みの液体现像剤 2 の薄層が形成される。なお、アニロックスローラの場合は、ローラの彫り込みに液体现像剤が充填されており、規制ローラによって規定量が計量される。次いで、供給ローラ 3 から現像ローラ 5 上に液体现像剤 2 の薄層が移動し、現像ローラ 5 と感光体 6 とのニップによって、トナー粒子により感光体 6 上にトナー画像が形成される。その後、感光体 6 とバックアップローラ 10 とのニップによって記録材 11 上にトナー画像が転写され、ヒートローラ 12 によって画像が定着される。なお、画像形成装置 1 は、上記した以外にも、現像ローラクリーニングブレード 8、荷電装置 9 を備えている。

[0352] <定着強度評価>

図 1 に示した画像形成装置を用いて、実施例および比較例の各液体现像剤のベタパターン（ $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 、付着量： $2\text{ mg}/\text{m}^2$ ）を $128\text{ g}/\text{cm}^2$ のコート紙（製品名：「OK トップコートプラス」、王子製紙社製）上に形成し、ヒートローラで定着させた（ $180^\circ\text{C} \times$ ニップ時間 30 msec ）。

[0353] その後、消しゴム（商品名：砂消し「L I O N 26111」、ライオン事務器社製）を押圧荷重 1 kg f で 2 回擦り、画像濃度の残存率を反射濃度計（製品名：「X-R i t e m o d e l 404」、X-R i t e 社製）を用いて測定し、以下の 3 段階のランク評価を行なった。結果を表 1 の保存前定着強度の欄に示す。

[0354] 定着強度 A：画像濃度残存率が 90% 以上

定着強度 B：画像濃度残存率が 80% 以上 90% 未満

定着強度 C：画像濃度残存率が 80% 未満

表 1 中、定着強度 A が最も定着性に優れ、次いで定着強度 B が優れ、定着強度 C は定着性が最も劣ることを示している。

[0355] <高温オフセット評価>

また、同時にローラ汚れ（高温オフセット）を測定した。高温オフセットは、画像形成装置にコート紙を通紙して、コート紙上に画像を形成した直後

に、白紙を通し、白紙の汚れを目視で評価した。白紙にトナー汚れが確認されたものを「B」、確認されなかったものを「A」とした。結果を表1の保存前オフセットの欄に示す。

[0356] 表1中、「A」のものは、高温オフセット性能が良好である。

＜保存特性評価＞

さらに、実施例および比較例の各液体现像剤を、温度50℃／湿度50％環境下で7日間静置保存した後、上記と同様にして、定着強度および高温オフセットの評価を行なった。結果を表1の保存後定着強度および保存後オフセットの欄にそれぞれ示す。

[0357]

[表1]

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
		X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4
コア粒子(B) 形成用溶液	種類	B1	B1	B5	B1	B7	B1	B3	B4	B2	B6
	使用量	45	45	45	40	45	40	45	45	45	45
	ウレタンブレポリマー	-	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-
	硬化剤	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
着色剤分散液 流動パラフィン	着色剤分散液	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	流動パラフィン	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67
	シエル粒子(A)の 種類	W1	W2	W1	W1	W1	-	W1	W1	W1	W1
	使用量	6	6	6	6	6	-	6	6	6	6
シエル粒子(A1)である共重合体の 溶液の使用量		-	-	-	-	-	8				
コア樹脂(b)のpKa		2.94	2.94	5.61	2.94	6.20	2.94	2.52	2.52	-	9.50
シエル樹脂(a)の絶縁性液体(L)への溶解 度(質量%)		3	3	1	3	1	3	3	3	3	3
トナー粒子(C)の 体積平均粒径(μm)		1.2	1.3	1.3	1.6	1.0	1.5	1.2	1.8	1.2	1.2
トナー粒子(C)の 体積分布の変動係数		50	40	40	35	40	40	50	30	50	50
トナー粒子(C)における シエル粒子(A)の状態		被膜化	被膜化	被膜化	被膜化	被膜化	被膜化	被膜化	被膜化	被膜化	被膜化
コア粒子(B)のシエル粒子(A)による表面 被覆率(%)		85	90	85	90	85	60	90	85	90	90
保存前	定着強度	A	A	B	B	A	A	A	B	C	C
	オフセット	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
保存後	定着強度	A	A	B	B	A	A	A	B	C	C
	オフセット	A	A	A	A	A	B	B	B	A	A

[0358] 表 1 から明らかなように、本実施の形態の液体现像剤は、トナー粒子（C）が絶縁性液体（L）に分散されてなる液体现像剤（X）であって、該トナー粒子（C）は、シェル樹脂（a）を含むシェル粒子（A）がコア樹脂（b）を含むコア粒子（B）の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有し、該コア樹脂（b）は、酸性基を有し、かつ酸解離定数が、2.90以上8.00以下であることを以って、優れた定着性を示し、幅広い温度範囲において定着可能であり、かつ定着後の保存劣化が極めて少ないという優れた効果を有することが確認できた。

[0359] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0360] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0361] 本発明の液体现像剤（X）は、塗料、電子写真用液体现像剤、静電記録用液体现像剤、インクジェットプリンタ用油性インクまたは電子ペーパー用インクなどの用途において極めて有用である。また、その他の用途として、化粧品用、電子部品製造用スプレー、電気粘性流体用などの用途においても高い利用価値を有する。

符号の説明

[0362] 1 画像形成装置、2 液体现像剤、3 供給ローラ、4 規制ブレード、5 現像ローラ、6 感光体、7, 8 クリーニングブレード、9 荷電装置、10 バックアップローラ、11 記録材、12 ヒートローラ。

請求の範囲

- [請求項1] トナー粒子が絶縁性液体に分散されてなる液体現像剤であって、
前記トナー粒子は、シェル樹脂を含むシェル粒子がコア樹脂を含むコア粒子の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有し、
前記コア樹脂は、酸性基を有し、かつ酸解離定数が2.90以上8.00以下である、液体現像剤。
- [請求項2] 前記トナー粒子の体積平均粒径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、
前記トナー粒子の体積分布の変動係数は、1%以上100%以下である、請求項1に記載の液体現像剤。
- [請求項3] 前記トナー粒子の円形度の平均値は、0.92以上1.0以下である、請求項1または2に記載の液体現像剤。
- [請求項4] 前記シェル樹脂は、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂およびエポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項1～3のいずれか1項に記載の液体現像剤。
- [請求項5] 前記シェル樹脂は、ビニル樹脂を含み、重合性二重結合を有するモノマー由来の構成単位を含む単独重合体または共重合体である、請求項1～4のいずれか1項に記載の液体現像剤。
- [請求項6] 前記重合性二重結合を有するモノマーは、分子鎖を有するビニルモノマーである、請求項5に記載の液体現像剤（X）。
- [請求項7] 前記ビニルモノマーは、炭素数が12～27の直鎖状炭化水素鎖を有するビニルモノマー、炭素数が12～27の分岐状炭化水素鎖を有するビニルモノマー、炭素数が4～20のフルオロアルキル鎖を有するビニルモノマーおよびポリジメチルシロキサン鎖を有するビニルモノマーからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載の液体現像剤。
- [請求項8] 前記コア樹脂は、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂

脂およびエポキシ樹脂からなる群より選ばれる少なくとも一種である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の液体现像剤。

[請求項9] 前記コア粒子は、ワックスおよびビニルポリマー鎖がワックスにグラフト重合された変性ワックスの少なくとも一方を含有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の液体现像剤。

[請求項10] 前記トナー粒子において、前記シェル粒子による前記コア粒子の表面被覆率は、50%以上である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の液体现像剤。

[請求項11] 前記液体现像剤は、塗料、電子写真用液体现像剤、静電記録用液体现像剤、インクジェットプリンタ用油性インクまたは電子ペーパー用インクである、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の液体现像剤。

[請求項12] 前記コア粒子は、前記コア樹脂と着色剤とを含む、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の液体现像剤。

[請求項13] 絶縁性液体中にシェル樹脂を含有するシェル粒子が分散されてなる前記シェル粒子の分散液を調製する工程と、

有機溶媒中にコア樹脂または前記コア樹脂の前駆体が溶解されてなるコア粒子形成用溶液を調製する工程と、

前記シェル粒子の前記分散液に前記コア粒子形成用溶液を分散させることにより、前記分散液中に前記コア樹脂を含むコア粒子を形成させるとともに、前記シェル粒子が前記コア粒子の表面に付着または被覆されてなるコア・シェル構造を有するトナー粒子を得る工程と、

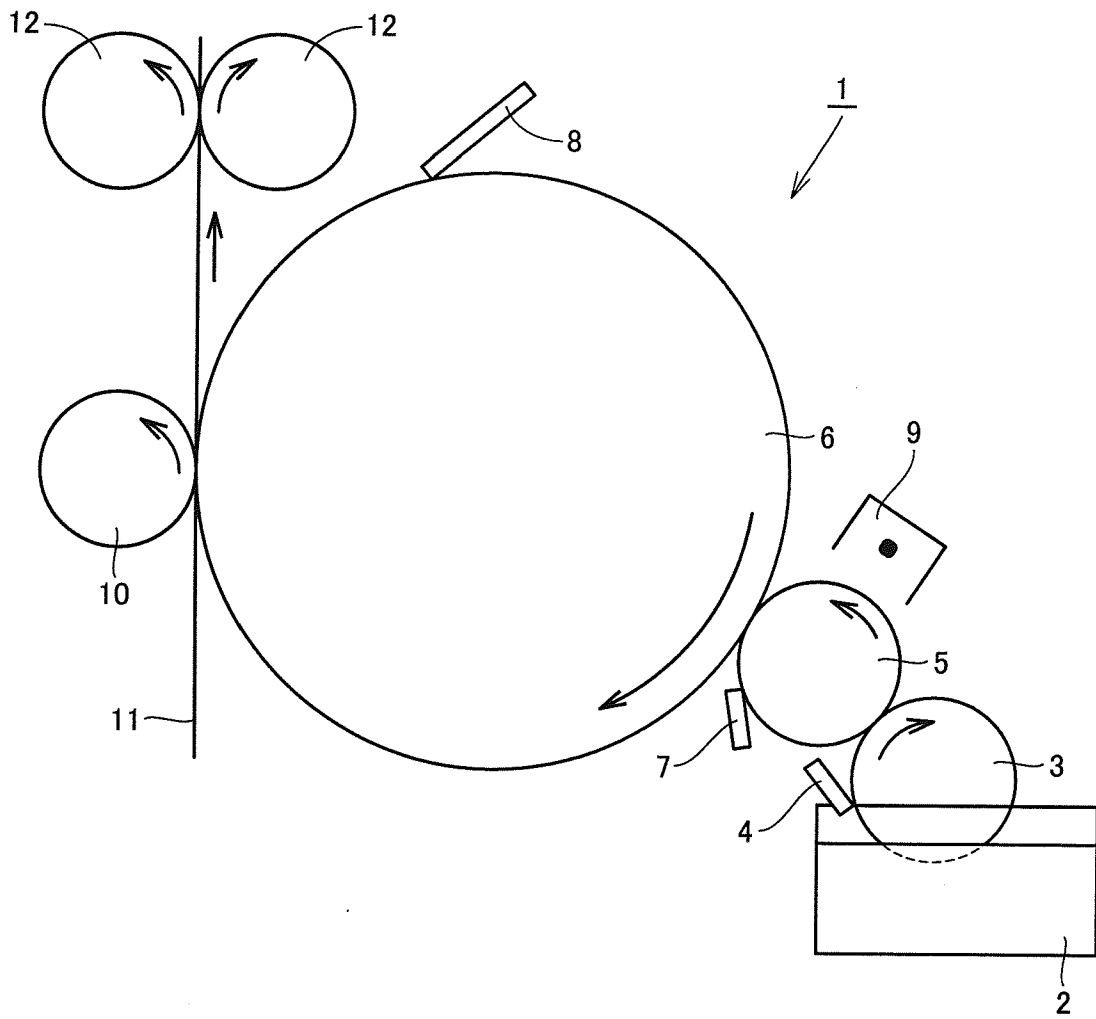
前記トナー粒子を得る工程の後で前記有機溶媒を留去させることにより、液体现像剤を得る工程と、を備え、

前記コア樹脂は酸性基を有し、かつ酸解離定数が 2.90 以上 8.00 以下である、液体现像剤の製造方法。

[請求項14] 前記有機溶媒の溶解度パラメータは、 $8.5 \sim 20$ (cal/cm³)^{1/2}である、請求項 13 に記載の液体现像剤の製造方法。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/13(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)

G03G9/13

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-218540 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 19 August 1997 (19.08.1997), claim 1; paragraphs [0022] to [0025], [0048], [0053], [0063] to [0065], [0069] & US 5789133 A & EP 789282 A2	1-8, 11, 12
X	JP 1-285955 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 November 1989 (16.11.1989), claims; page 3, upper left column; page 4, upper right column (Family: none)	1-8, 11, 12
X	JP 8-220813 A (Minolta Co., Ltd.), 30 August 1996 (30.08.1996), paragraphs [0007], [0010], [0019] to [0022], [0033], [0036], [0037], [0073] & US 5843613 A	1-8, 11, 12

☒ 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
29 November, 2013 (29.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/129058 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), claims 1 to 12; paragraphs [0067], [0069], [0075], [0099] & US 2013/0034809 A1 & EP 2559724 A1 & WO 2011/129058 A & WO 2011/129058 A1 & CN 103097438 A	1-14
X	JP 2009-096994 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims 1 to 13; paragraphs [0013] to [0016], [0035], [0100], [0103], [0138] to [0141], [0143], [0144] & JP 2012-197446 A	1-14
A	JP 2009-175670 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 06 August 2009 (06.08.2009), paragraphs [0051] to [0096] (Family: none)	1-14
A	JP 59-213428 A (Ricoh Co., Ltd.), 03 December 1984 (03.12.1984), claims; page 2, lower right column to page 3, upper left column; page 5, lower right column (Effects) (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G9/13(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. G03G9/13

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

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	JP 9-218540 A（日本ペイント株式会社）1997.08.19, 【請求項1】, 【0022】～【0025】, 【0048】, 【0053】, 【0063】～【0065】, 【0069】 & US 5789133 A & EP 789282 A2	1 - 8, 1 1, 1 2
X	JP 1-285955 A（富士写真フイルム株式会社）1989.11.16, 特許請求の範囲、p 3 左上欄、p 4 右上欄（ファミリーなし）	1 - 8, 1 1, 1 2
X	JP 8-220813 A（ミノルタ株式会社）1996.08.30, 【0007】, 【0010】, 【0019】～【0022】, 【0033】, 【0036】, 【0037】, 【0073】 & US 5843613	1 - 8, 1 1, 1 2

☒ 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

2 9 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

中村 直子

2 H

4 4 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
	A	
X	WO 2011/129058 A1 (三洋化成工業株式会社) 2011. 10. 20, 【請求項 1】～【請求項 1 2】, 【0067】, 【0069】, 【0075】, 【0099】 & US 2013/0034809 A1 & EP 2559724 A1 & WO 2011/129058 A & WO 2011/129058 A1 & CN 103097438 A	1 - 1 4
X	JP 2009-096994 A (三洋化成工業株式会社) 2009. 05. 07, 【請求項 1】～【請求項 1 3】, 【0013】～【0016】, 【0035】, 【0100】, 【0103】, 【0138】～【0141】, 【0143】, 【0144】 & JP 2012-197446 A	1 - 1 4
A	JP 2009-175670 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2009. 08. 06, 【0051】～【0096】 (ファミリーなし)	1 - 1 4
A	JP 59-213428 A (株式会社リコー) 1984. 12. 03, 特許請求の範囲、p 2 右下欄～p 3 左上欄、p 5 右下欄 (効果)、(ファミリーなし)	1 - 1 4