

高速複写機用トナーの定着特性

Fusing Properties of Electrophotographic Toners for High Speed Copiers

内田雅文

情報機器事業本部

サプライ生産事業部



Abstract:

Paper wrapping which is a major flaw in fusing process in high-speed copiers has been studied. We have prevented paper wrapping through toner design. The key is in choosing the solubility parameters of the resin binders and releasing agents. By controlling the difference between their solubility parameters, an optimum miscibility of the resin and agent is achieved. The optimum miscibility maximizes the exposure of the releasing agent on the surface of the toner. Together with a more readily selected releasing agent's melt viscosity, this can extend the wrap-free temperature range of the hot roll and, thus, prevent paper wrapping in high speed copiers.

Uchida, Masafumi

Supplies Production Division

Business Machines Headquarters

SPSEの諒承の下に、The Proceedings of the 5th International Congress on Advances in Non-Impact Printing technologies (1990) と同等内容を掲載

1

まえがき

電子写真の定着プロセスにおいて、熱ローラー方式は現在もっとも広く採用されている。この方式は熱効率が良好である反面、トナーが熱ローラーに付着し定着画像の後端を汚したり（オフセット）、コピー紙が熱ローラーに巻き付きやすい（コピー紙巻き付き）等の問題をもっている。これらの問題を解決するために、シリコンオイルを熱ローラーに塗布する方法がとられていたが、この方法には、臭いがする、オイルが定着画像に残る等の欠点があった。当社は業界に先駆けて低分子量ポリオレフィンのような離型剤をトナーに添加する方法を採用し¹⁾、オイル補給を行わずにオフセットやコピー紙巻き付きを防止することに成功した。現在、この方法は各社の複写機、プリンターで用いられている。

本報告では、高速複写機のコピー紙巻き付きを防止することを目的に、離型剤のバインダー樹脂への分散、離型剤のトナー表面露出について議論を行う。さらにその結果をもとに、高速複写機に適した離型剤とバインダー樹脂を設計する指針を述べる。

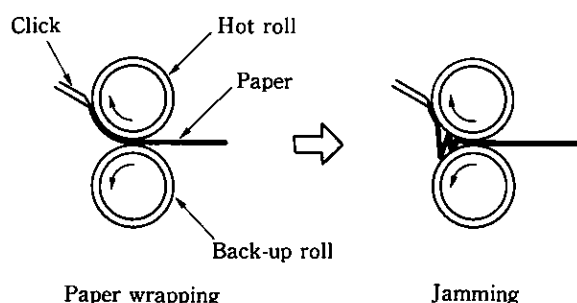


Fig.1 Paper wrapping and jamming

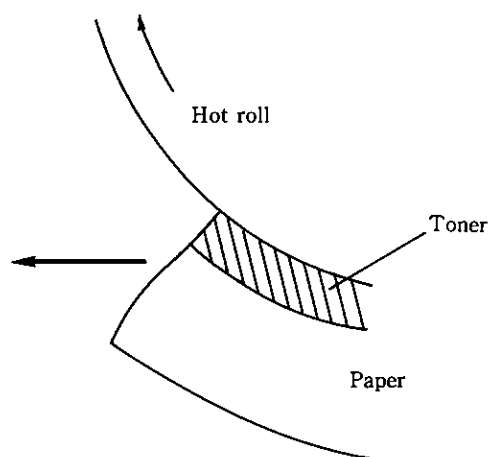


Fig.2 Adhesion between hot roll and toner

2

トナー設計思想

高速複写機の定着プロセスにおける大きな問題は、コピー紙巻き付きから誘発される紙づまりである。Fig.1にコピー紙巻き付きと紙づまりの概略図を示す。高速複写機で連続コピーをすると、通紙間隔がせまいゆえ熱ローラーは紙に熱を奪われやすく、その温度は低下していく傾向にある。熱ローラーの温度がある温度よりも低くなると、トナーが十分に熔融されないためにトナーの熱ローラーからの剥離が妨げられ、コピー紙巻き付きが発生する (Fig.2)。

このような場合、コピー紙巻き付きの防止には、トナー表面へ離型剤をより多く露出させ、トナーと熱ローラー間の接着力を充分低下させることが有効である。我々は、離型剤のバインダー樹脂への分散性がトナー表面の離型剤露出度を支配するという仮説をたて、離型剤とバインダー樹脂の相溶性に着目した。一般に二成分の相溶性はFig.3に記載したようにGibbs自由エネルギーの変化で表される。離型剤／バインダー樹脂二成分の自由エネルギーの変化は、Hildebrandの仮定²⁾によると、最終的には離型剤とバインダー樹脂の溶解度パラメーターの差に依存することになる。つまりこの溶解度パラメーターの差を最適化することによってトナー表面へ離型剤を多く露出させることが可能で、それによってペーパー巻き付きを容易に防止できると考えた。以下、この溶解度パラメーターの差と①離型剤／バインダー樹脂の相溶性②離型剤のトナー表面露出度③コピー紙巻き付き性との相関をそれぞれ実験で求め、仮説の検証を行った。

Change of Gibbs' free energy through mixing

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

where, ΔG_m : Change of Gibbs' free energy through mixing

ΔH_m : Change of enthalpy through mixing

ΔS_m : Change of entropy through mixing

T : Absolute temperature

According to hildebrand's assumption*

$$\Delta H_m = V |SP_1 - SP_2|^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (2)$$

where, V : Molecular volume of mixture
 Φ_1, Φ_2 : Volume fraction of releasing agent and binder resin

SP_1, SP_2 : Solubility parameter of releasing agent and binder resin

$$\Delta H_m \propto \Delta SP^2 \quad (3)$$

where, $\Delta SP = |SP_1 - SP_2|$

$$SP = \sqrt{\frac{\text{molecular evaporation energy}}{\text{molecular volume}}}$$

Fig.3 Change of Gibbs' free energy

3

実験

3.1 試料

組成が異なる3種類の離型剤と2種類のバインダー樹脂（スチレン-アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂）

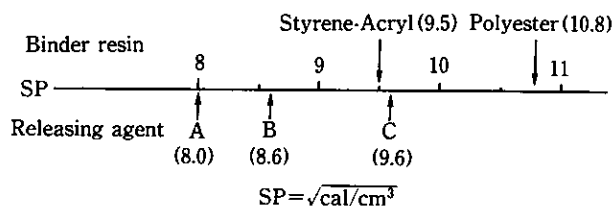


Fig. 4 Sample components

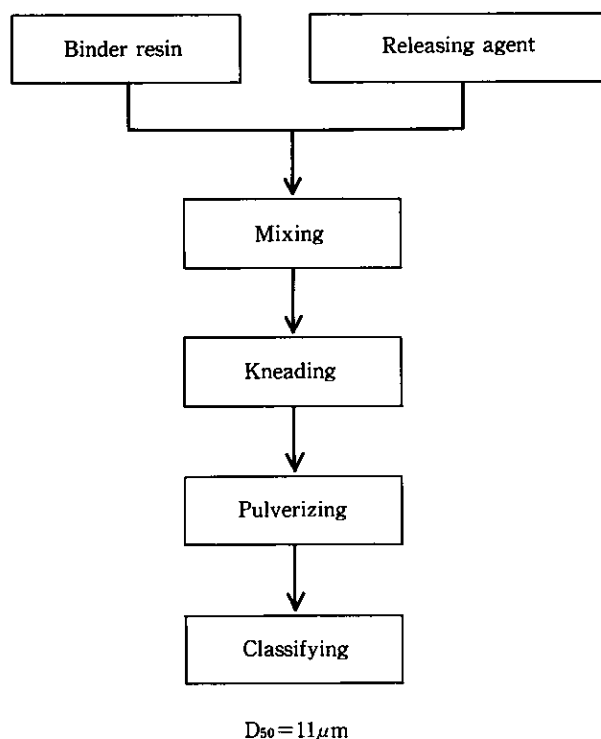


Fig. 5 Sample preparation

Table 1 ΔSP of six toners

Toner sample	Binder resin:SP	Releasing agent*:SP	ΔSP
1	Polyester:10.8	A:8.0	2.8
2		B:8.6	2.2
3		C:9.6	1.2
4	Styrene-Acrylic type resin:9.5	A:8.0	1.5
5		B:8.6	0.9
6		C:9.6	0.1

*Loading 3wt%

を試料として用いた。それらの溶解度パラメーター (SP) をFig.4に示す。離型剤のSPはFedorsの方法³⁾で計算し、バインダー樹脂のSPは濁点滴定法⁴⁾で測定した。次に離型剤とバインダー樹脂を一種類ずつ選び、混合、混練、粉碎、分級をおこなって体積平均粒径11μmのトナーを作製した (Fig.5)。6種類の離型剤/バインダー樹脂の組み合わせによって、相当する6種類の溶解度パラメーターの差 (ΔSP) を得た。得られたΔSPの値をTable 1に示す。尚、離型剤の添加量は3重量%に固定した。

3.2 離型剤の分散状態の観察

離型剤の分散状態の観察は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて行った。前処理として、混練物をウルトラミクロトーム (ダイヤモンドナイフ使用) で厚さ約200nmの超薄切片にした。その後、Cu200グリッドメッシュに積載し、100Å以下のカーボンコーティングを施した。TEMはJEM-2000FX (日本電子製) を加速電圧200kV使用した。なお、離型剤の確認はエネルギー分散型X線分光法 (EDS) による点分析で行った。

3.3 トナー表面の離型剤量の測定

トナー表面の離型剤量は、X線光電子分光法 (XPS) により求めたトナー表面の原子濃度から算出した。XPS装置はPerkin-Elmer社製PHI560 ESCA/SAMを使用し、Mgアノードを用いて測定した。また、原子濃度の定量計算には原子ピークエリア強度を用い、感度係数はPHIハンドブックに従った。

3.4 コピー紙巻き付きテスト

コピー紙巻き付き性は高速複写機用の定着機を用い (Fig.6)、Table 2で示した定着条件でテストした。このテ

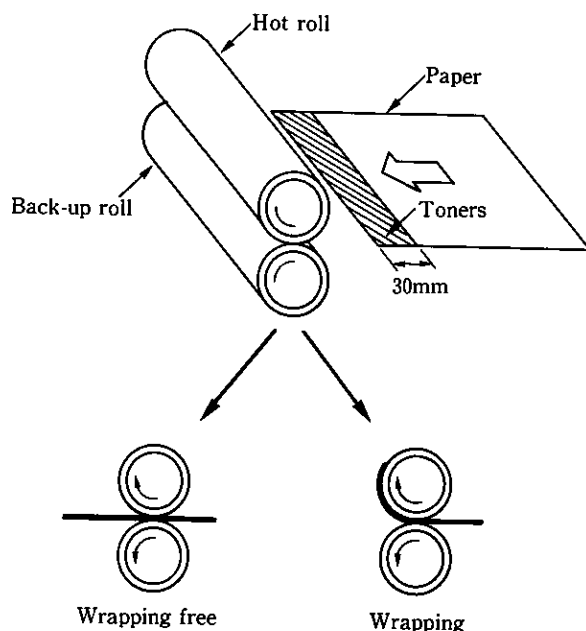


Fig. 6 Method of paper wrapping test

ストでは離型剤／バインダー樹脂に加えてカーボンブラックを添加したトナーを用いた。コピー紙の先端30mm幅にトナーが付着した未定着画像を通常の現像、転写プロセスで作成し、これを定着用サンプルとした。このサンプルを定着機に挿入し、熱ローラーに巻き付くか否かを判定した。熱ローラーの設定温度を160～210℃の範囲で変化させ、5℃毎にテストをおこなった。

4結果および考察

4.1 ΔSPと相溶性

まず離型剤とバインダー樹脂を混合・混練して得られた混練物について検討をおこなった。6種類のトナー混練物のTEM像は大きく二つのパターンに分類できた。ひとつは単一相構造で、もうひとつは不均一二相構造である。Fig.7は代表的な不均一二相構造の例（トナー2）である。0.5～2μmの楕円状のドメインが存在する。このドメインが離型剤であることを確認するために、ドメインと

Table 2 Test condition

Hot roll temperature	160～210℃
Pressure	3.9kgf/cm ²
Nip residence time	25msec.
Hot roll material	PTFE
Back-up roll material	Silicone rubber
Oil providing unit	None
Clicks	None

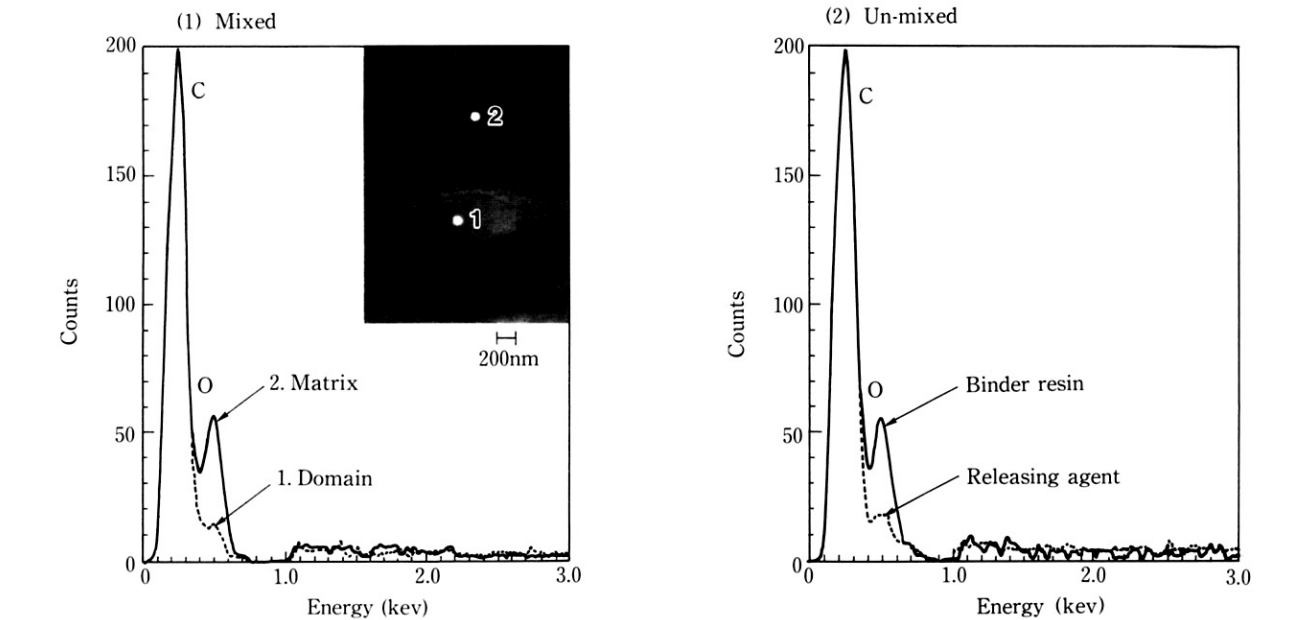
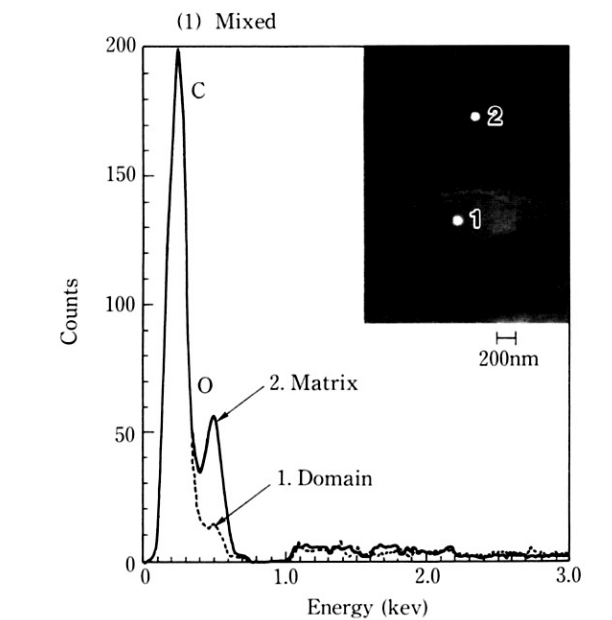


Fig.8 EDS verification
 (1) EDS spectra for matrix and domain
 (2) EDS spectra for resin binder itself and releasing agent itself

マトリックスについてTEM-EDSで点分析をした。Fig.8(1)はその結果である。炭素と酸素に起因するピークが検出された。一方、離型剤及びバインダー樹脂そのもののTEM-EDS点分析も同時におこなった (Fig.8(2))。炭素／

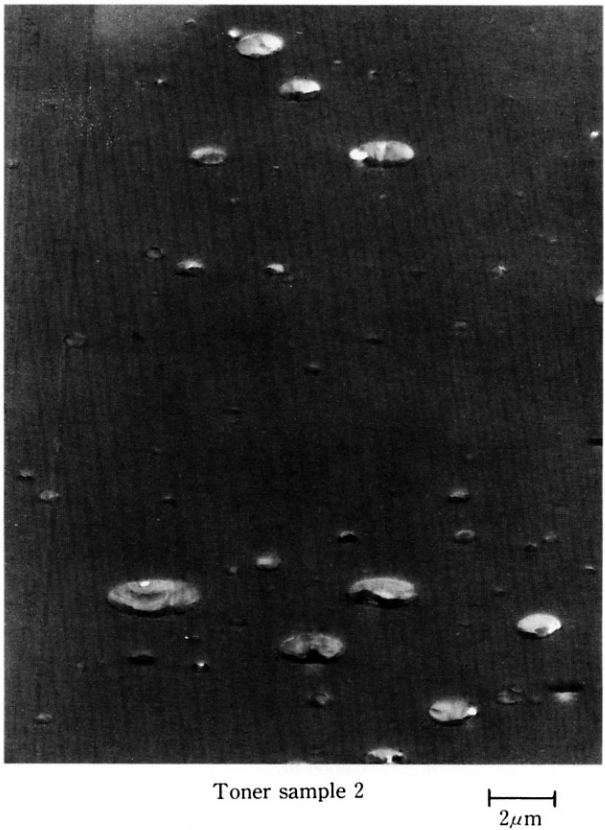


Fig.7 TEM image of toner sample 2

酸素ピーク強度比に注目して(1)と(2)を比較すると、ドメイン、マトリックスのスペクトルはそれぞれ離型剤、バインダー樹脂のそれに相当することがわかる。この結果より、観察されたドメインが離型剤であることが実証された。

ここでの重要な発見は、 ΔSP とTEM像のパターンに相関があるということである。Fig.9に ΔSP とTEM像の関係を示す。 ΔSP がほぼ1.3を越えると突然離型剤ドメインがあらわれ、その後 ΔSP の増加とともにドメイン径が大きくなっている。この結果より、離型剤とバインダー樹脂の相溶性は二者の溶解度パラメーターの差で議論できることがわかる。

4.2 ΔSP とトナー表面の離型剤量

次に、トナー表面の組成について検討をおこなった。トナーとは上記の混練物（本研究では離型剤がバインダー樹脂中に分散したもの）を粉碎・分級して得られたも

のをさす。Fig.10は典型的なトナー表面のXPSワイドスキンスペクトルである（トナー2）。炭素、酸素に帰属されるピークのみが検出された。ピークエリア強度からそれぞれの原子濃度をもとめ、さらに山崎らの方法⁵⁾に従ってトナー表面の離型剤量（重量分率）を計算した。6種類のトナー表面の離型剤量をその ΔSP に対してプロットしたのがFig.11である。 ΔSP が低い時は表面の離型剤量は5 wt%程度と低いが、 ΔSP がほぼ1.3を越えると表面の離型剤量は30wt%のところまでジャンプする。注目すべきことは、ここでみられる ΔSP とトナー表面の離型剤量の関係が、先のTEMによる相溶性の観察結果に非常によく対応していることである。すなわち ΔSP が約1.3に達すると離型剤ドメインが形成され、この時トナー表面の離型剤量が急激に増加する。これらの結果は、離型剤／バインダー樹脂の溶解度パラメーターの差、離型剤ドメインの形成およびトナー表面の離型剤量の三者が密接な関係

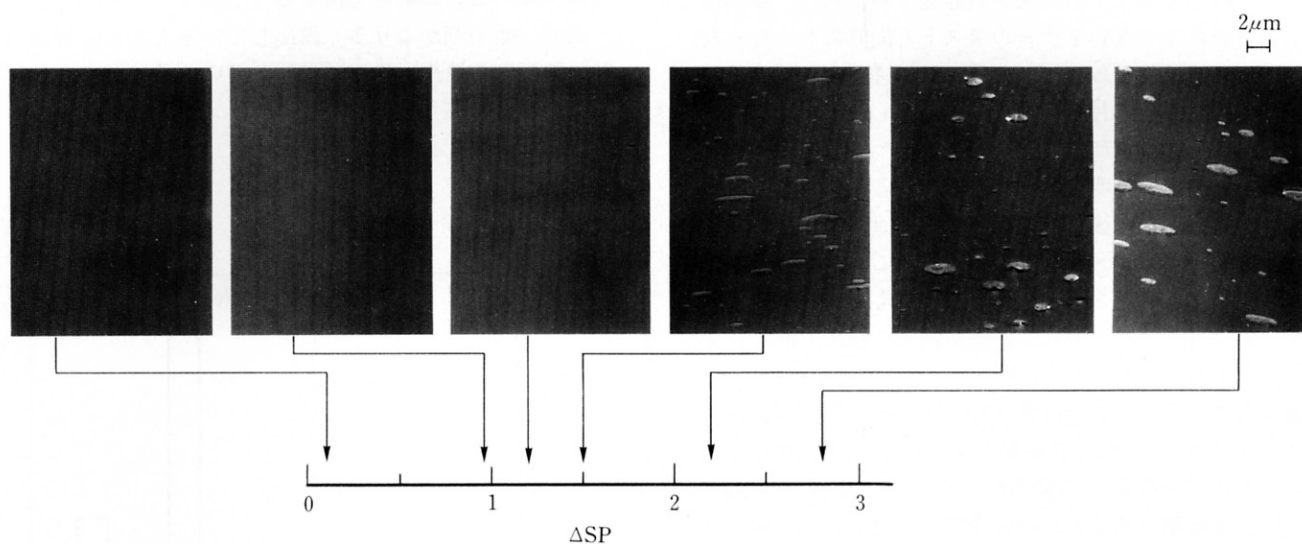


Fig.9 ΔSP and miscibility

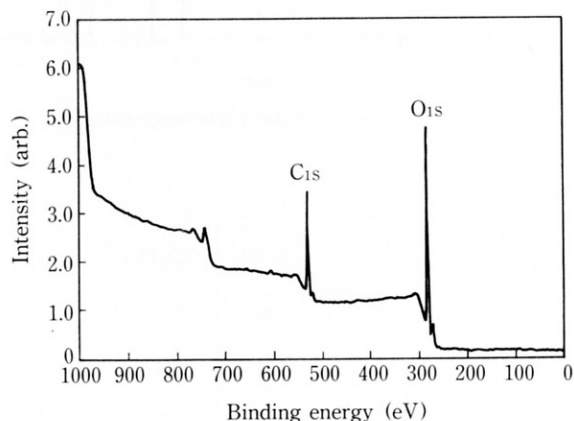


Fig.10 XPS spectrum of toner sample 2

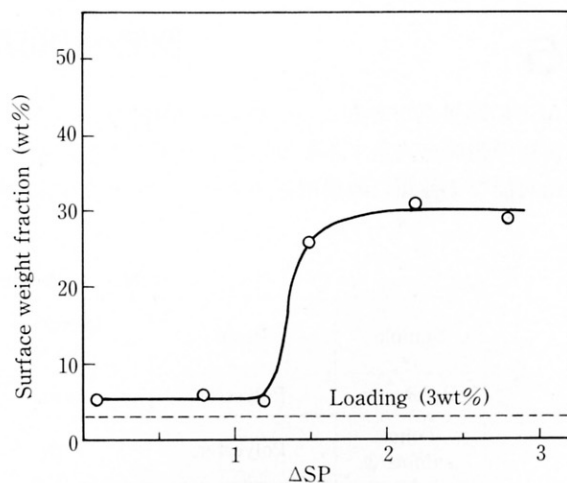


Fig.11 ΔSP and surface weight fraction of releasing agent

にあることを示す。

なお、いずれのトナーも表面の離型剤量は添加量に比べて高い値を示す。特に ΔSP が約1.3を越えると表面の離型剤量は添加量の10倍にも達する。このことは粉碎・分級プロセスの中で離型剤をトナー表面に露出させる因子があることを示唆している。たとえばこの二成分系が離型剤もしくは離型剤/バインダー界面で選択的に破壊されていることが考えられる。この点に関しては今後十分に研究していく必要がある。

4.3 ΔSP とコピー紙巻き付き性

最後に我々の仮説を検証するために、高速複写機用定着機でコピー紙巻き付き性をテストした。Table 3は代表的なテスト結果（トナー2）である。熱ローラーの温度が高い場合にはコピー紙は熱ローラーに巻き付かないが、ある温度（Tp）より下がるとコピー紙は熱ローラーに巻き付く。トナー2のTpは165℃であった。離型剤がコピー紙巻き付きを防止する効果を数値化するために、離型剤が含有されていないトナーのテストも同時におこなった。そのTpは200℃であった。二者のTpの差（ ΔTp ）を離型剤のコピー紙巻き付き防止効果と定義した。つまり、離型剤Bはポリエステルとの組み合わせで、コピー紙巻き付きが発生しない温度領域を35℃分広げる効果があるという意味である。以後この ΔTp で議論を進める。

Fig.12は ΔTp と ΔSP の関係である。ここで最も重要なことは、コピー紙巻き付きテストの結果も再び離型剤ドメイン形成およびトナー表面の離型剤量の結果と同じパターンを示していることである。すなわち ΔSP がほぼ1.3を越えたところでコピー紙巻き付き防止の効果が急激に発揮されている。これらの結果をまとめると、 ΔSP が約1.3より大きくなるように離型剤とバインダー樹脂を設計すれば、離型剤ドメインが形成されるためトナー表面の離型剤量が飛躍的に増加し、コピー紙の巻き付き防止に有効であることがわかる。

5 開発への応用

ΔSP に臨界点があるという知見は、離型剤、バインダー樹脂の組成を決定する際にとっても有用である。Fig.13は実用可能な7種類の離型剤をスチレン-アクリル系樹脂

およびポリエステル系樹脂と組み合わせ、コピー紙巻き付きテストを行った結果である。スチレン-アクリルはそれ自身のSP（=9.5）がポリエステルよりも低いため、離型剤の選択の幅がせまい。それに対してポリエステルは高いSP（=10.5）を持つため、より多くの離型剤との組み合わせが可能である。

高速複写機のコピー紙巻き付きを防止するためには、離型剤自身の離型性能を向上する必要がある。 ΔSP とともに重要な因子として離型剤の溶融粘度がある。Fig.14は離型剤の溶融粘度と ΔTp の関係を表したものである。溶融粘度を低くするとコピー紙巻き付きを防止する効果が大きくなる。離型剤Bは、低い溶融粘度をもつため高速複写機に最適と考えられるが、スチレン-アクリル系樹脂と組み合わせた場合は ΔSP が非常に小さくなるため十分に効果を発揮しない。ところがポリエステル系樹脂と組み合わせると、 ΔSP が高くなるためコピー紙巻き付き防止にすばらしい効果を発揮する（Table 4）。これは、トナー表面に離型剤がより多く露出していることと定着加熱時に離型剤が速やかに溶融拡散していく効果がうまく複合した結果である。

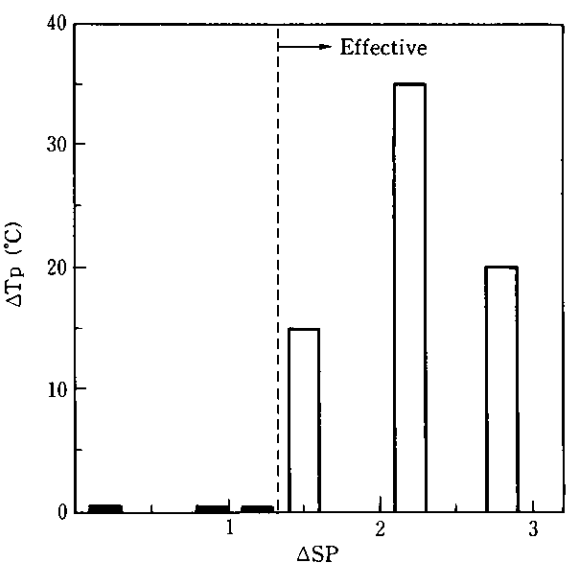


Fig.12 ΔSP and wrapping-free range extension

Table 3 Wrapping-free range extension: ΔTp

Sample	Resin	Releasing agent	Hot roll temperature(°C)					Tp(°C)	ΔTp (°C)
			170	180	190	200	210		
Reference	Polyester	none	—	—	—	—	○	200	—
Toner sample 2	Polyester	B	—	○	○	○	○	165	35

○ Wrapping free
— Wrapping

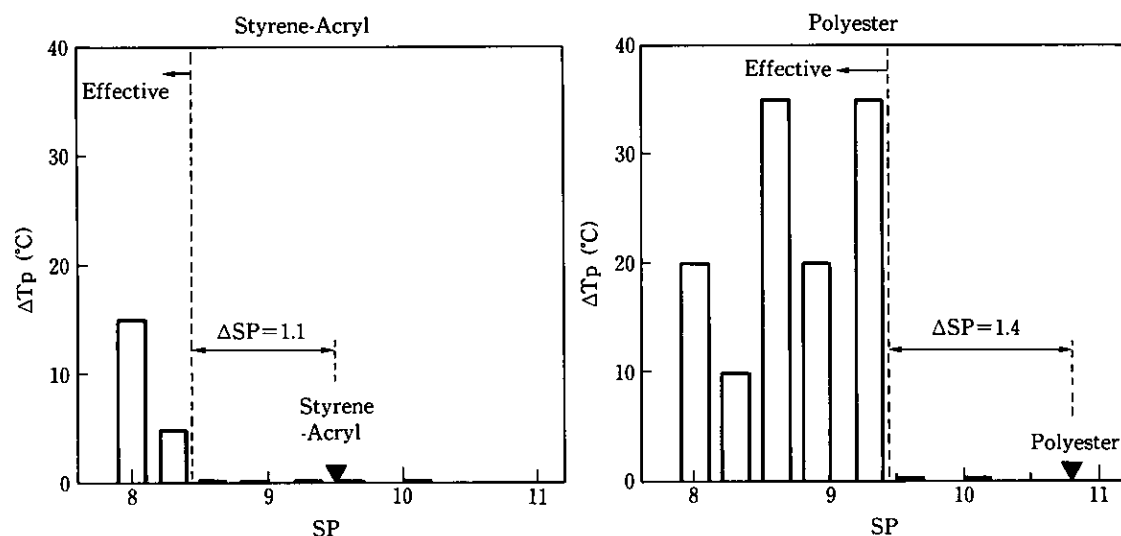


Fig.13 Binder resin choice

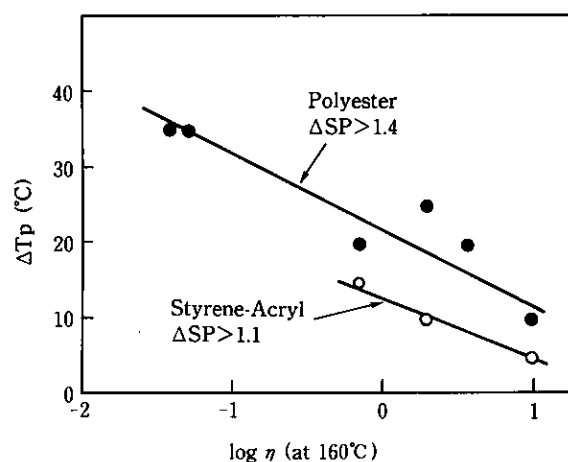


Fig.14 Releasing agent melt viscosity: η

Table 4 Resins compared

Toner		Tp(°C)
Binder resin	Releasing agent	
Polyester	B	165
Styrene-Acryl	A	185

6

まとめ

高速複写機の定着プロセスにおけるコピー紙巻き付きを防止するためのトナーの設計指針は

①離型剤およびバインダー樹脂を、両者の溶解度パラメーターの差がほぼ1.3を超えるような組成に設計する。

②離型剤の溶融粘度を下げる。

ことである。

U-Bix5070に代表される高速複写機のトナーはこの指針に基づいて設計され、優れた離型性能を発揮している。

7

謝辞

本研究を行うにあたって、御指導いただいた東京工業大学・野瀬卓平教授をはじめ、TEM、XPSによる評価に御協力をいただいた分析センターの鳴氏、長沢氏、岩丸氏に深く感謝する。

●参考文献

- 1) 特公昭52-3304
- 2) J.H. Hildebrand, R.L. Scott: The Solubility of Nonelectrolytes, (Reinhold, New York, 1949) 3rd Ed.
- 3) R.F. Fedors: Polym. Eng. Sci., 14(2), 147 (1947)
- 4) K.W. Suh, D.H. Clarke: J. Polym. Sci., Part A-1, 5, 1671 (1967)
- 5) 山崎弘他: Japan Hardcopy'89論文集, 33 (1989)