

微粒子トナー

Fine Toner

白勢明三
石川美知昭
高際裕幸
情報機器事業本部
サプライ生産事業部



1世代目



3世代目

Shirose, Meizo
Ishikawa, Michiaki
Takagiwa, Hiroyuki
Supplies production Division
Business Machines Headquarters

Abstract:

Small toner particle size is most important element for a high quality image of hardcopy. But, it causes toner impaction, and increases the problem of deterioration of developer durability, We developed a toner to achieve a high quality image and high durability of developer even with size reduction of toner particles. The key points are in choosing a binder resin which has thermal stability and a possitive static electric charge, and an additive which has a possitive static electric charge, and is highly abrasive. These findings have been applied to toner design, and used practically in Konica 3035, 4045 copiers.

1

まえがき

近年、電子写真技術は複写機のみならずプリンター、ファクシミリとその適応範囲は拡大されており、デジタル化・カラー化を含めた周辺技術の進展と共に高信頼化、高画質化の要求はますます高まってきた。

高画質化の必要因子としては従来からトナーの小径化があげられており、我々の実験事実からもトナーの小径化により画像の解像度、世代コピーにおける線幅の変化が改良される事が明らかとなっている。(Fig.1,2)

しかしながら、このトナーの小径化はキャリアへのトナースペントを生じせしめ、現像剤の耐久性を低下させる因子となる。従ってトナーの小径化による画質向上と信頼性向上の両立を図るためには、現像剤の耐久性を向上させる手段が必要となる。

そこで、我々は新たな樹脂設計及び外添剤設計を行うことで、キャリアへのトナースペントの抑止、スペントトナーによるキャリアの有効帯電面積の減少をカバーできる帯電速度の付与を行い、現像剤の耐久性を大幅に向上しトナーの小径化による高画質化を実現した。

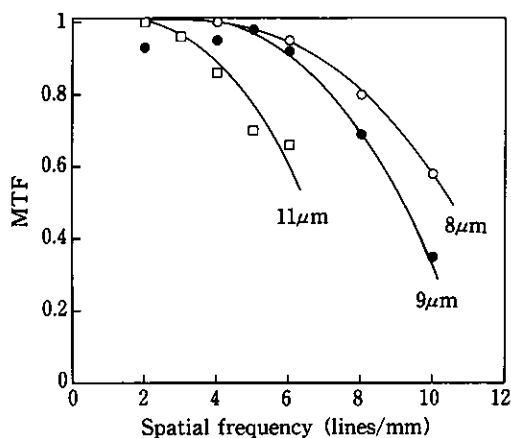


Fig.1 MTF Curves

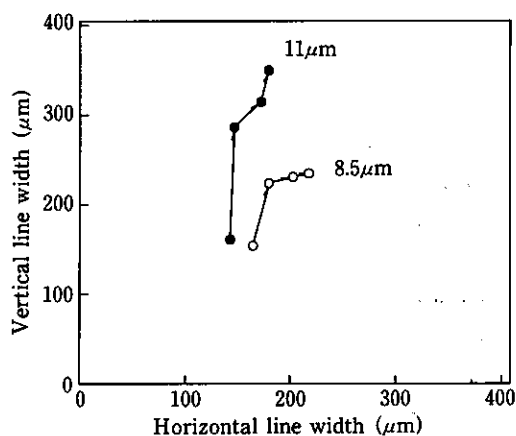


Fig.2 Change of vertical and horizontal line width in copy generation

2

耐久性向上の基本的考え方

Fig.3.4はポリエステル樹脂と負帯電性の流動化剤をトナーの構成成分とする従来型の現像剤の、スペントトナーの増加挙動及びスペントトナーによる現像剤の帯電量の低下挙動を示したものである。

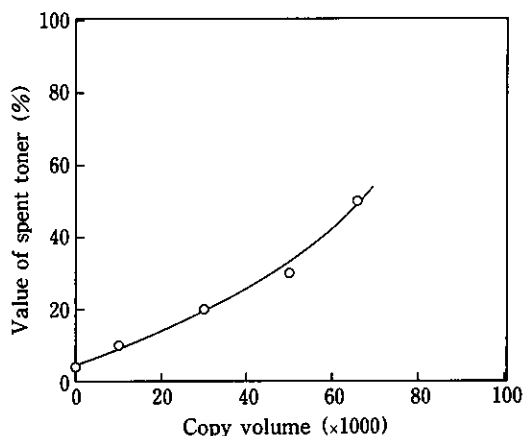


Fig.3 Value of spent toner vs. copy volume

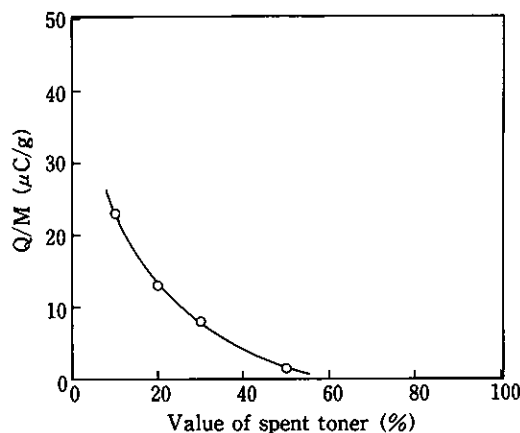


Fig.4 Charge-to-mass ratio vs. value of spent toner

この現像剤ではコピー数の増加とともに急激にトナースペントが進行し、またトナースペントの進行とともに帯電量が急激に低下している。従ってこの現像剤の劣化を軽減し、耐久性の向上を図るためには、スペントトナー生成の抑止及びスペントトナーによる帯電量低下の軽減の2つの手段をとる必要がある。

トナースペントは現像器内で受ける局所的な熱的・機械的なストレスによりトナーが軟化・変形しキャリア上に半永久的に固着する現象であり、その抑制には

- ① バインダー樹脂の熱的安定性の向上
- ② 添加剤によるスペントトナー除去機能の付与を行う事が必要である。

またスペントトナーによる帯電量低下はキャリア表面の一部をスペントトナーが被覆することで、キャリア上

の有効帯電面積が減少し、トナーに十分な電荷を与え得なくなる現象であり、その軽減のためには

- ① トナーの各素材(樹脂・流動化剤)の正帯電性化による帯電速度の向上を行う必要がある。

以上の考え方に基づき、我々は新規なバインダー樹脂、流動化剤の設計を行った。

3

バインダー樹脂設計

高耐久化のためにバインダー樹脂に要求される特性は上記の考え方から、正の帯電性と熱的安定性である。

これまで用いられてきたポリエステル樹脂は、主鎖にリジッドな構造単位を持ち、更に多官能性モノマー単位の導入により3次元架橋構造を持たせた熱的安定性の高い樹脂であるが、構造中に電子吸引性のカルボニル基を多く有しているため非常に負帯電性の高い樹脂である。

一方、一般に用いられているスチレン系樹脂は主鎖がビニル結合であり電子吸引性基を持たないため、熱的安定性には劣るが、正帯電性を付与するには好適な樹脂といえる。

Fig.5に両樹脂を用いたトナーのフッ素系樹脂コートキャ

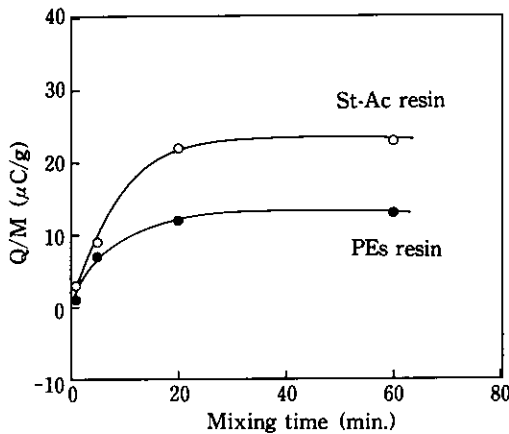


Fig. 5 Dependence of charge-to-mass ratio on mixing time

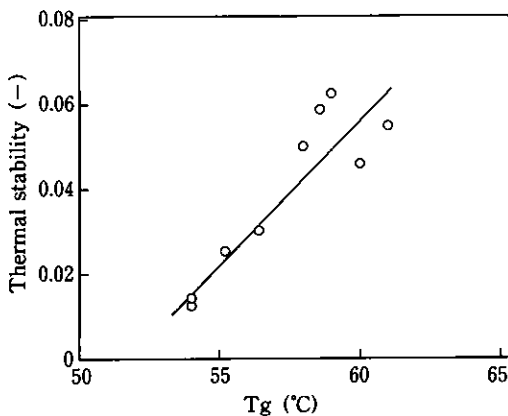


Fig. 6 Dependence of thermal stability on Tg

リアに対する帯電挙動を示す。スチレン系樹脂を用いることでトナーはより正に帯電し得ることがわかる。

そこでバインダー樹脂としてはスチレン系樹脂をベースとし、ポリエステル樹脂と同等の熱的安定性を有する樹脂の設計を行う事とした。

樹脂の熱的安定性はFig.6に示すように樹脂のTg(ガラス転移温度)により決定される。この結果はO'R-eillyらの報告とも一致する。従って高Tg化する事で熱的安定性の向上を図ることができるが、スチレン系樹脂の場合、単なる高分子量化、或いは共有結合性の架橋構造の導入による高Tg化は、Fig.7に示すように高温側の粘性率の上昇をまねき、定着性能に悪影響をおよぼす結果となる。

そこで定着性能を損なうことなく高Tg化を図る手段としてイオン架橋構造の導入を行った。

Fig.8,9にイオン架橋構造の導入によるTg及び粘弾性の変化を示す。イオン架橋構造は低温域ではその構造を保持しておりTgを高温側へシフトさせるが、高温域ではイオン結合が解離するため粘性率は非架橋の樹脂とほぼ同じ値を示す。

従って、このスチレン系樹脂へのイオン架橋構造の導入を行う事で、熱的安定性、定着性を損なうことなくト

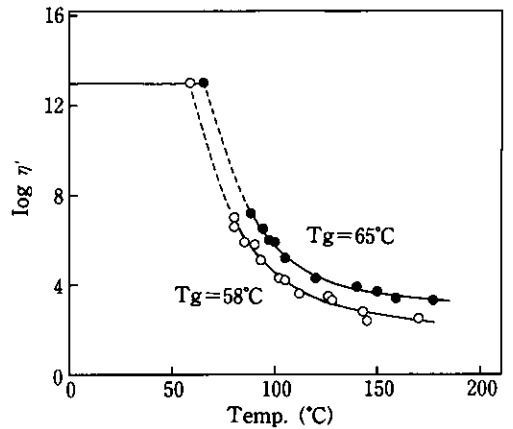


Fig. 7 Influence of Tg on relationship between η' and temperature in cross-linked polymer

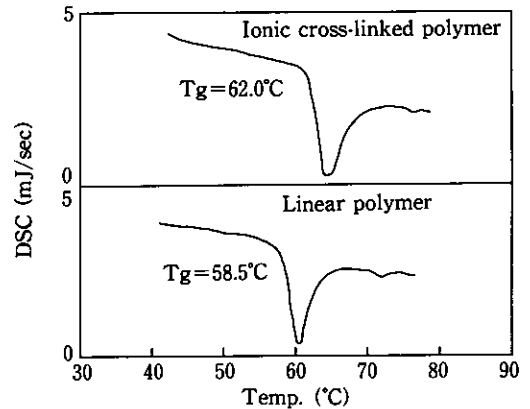


Fig. 8 Influence of ionic cross-linkage on Tg

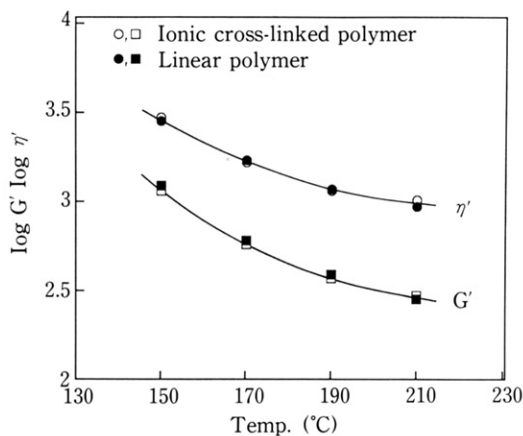


Fig. 9 Influence of ionic cross-linkage on G' and η' in softening temperature range

ナーの正帯電性を図り得ることが期待される。

4

流動化剤設計

高耐久化のために、流動化剤に要求される性能は、正の帯電性とスペント除去機能の付与である。トナーのスペント除去の機能はトナーの持つ研磨力に相関しており、またトナーの研磨力はFig.10に示すように、添加した流動化剤としての無機微粒子の粒子径に相関する。

これまで用いられてきた流動化剤は、12~16nmのシリカ粒子をアルキル化シランにより疎水化処理したものであり、流動化効果は大きいが高帯電性が高く、またそれを添加したトナーの研磨力も小さく、スペント除去の機能は低いものである。(Fig.10)

そこで上記要求性能を満足する流動化剤の設計として

- ①窒素含有の表面処理剤を用いることで正帯電性を付与する。
- ②流動化剤の粒子径分布を広くし、大径粒子を混在させることで流動化効果と研磨力の付与との両立を図ることとし、新規流動化剤を採用した。

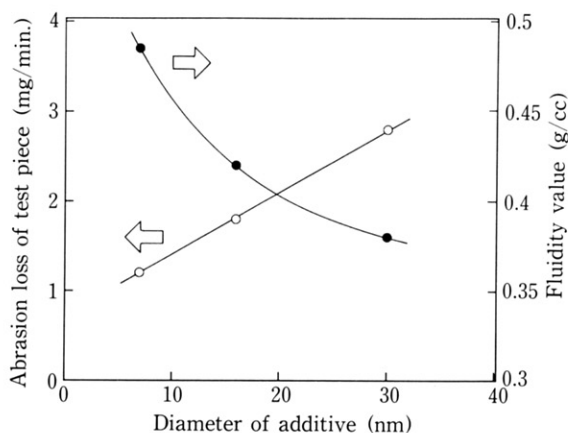


Fig. 10 Abrasion loss of test piece and fluidity value vs. additive particle size

Fig.11に流動化剤として従来の疎水性シリカ、及び窒素含有の表面処理剤で処理した新規シリカを用いたトナーのフッ素系樹脂コートキャリアに対する帯電挙動を示す。新規流動化剤を用いたトナーは帯電の立ち上がりが速く、かつ正帯電性が高くなっていることがわかる。

また、Fig.12に各トナー表面を走査型電子顕微鏡により

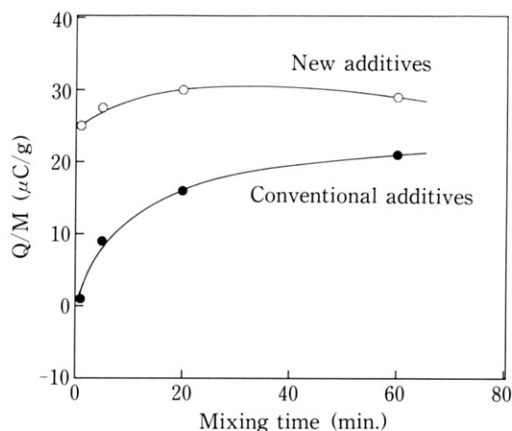


Fig. 11 Dependence of charge-to-mass ratio on mixing time

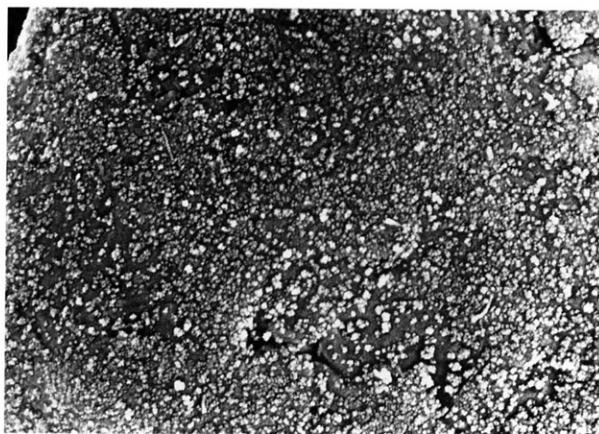


Fig. 12(a) Conventional additives on toner particle

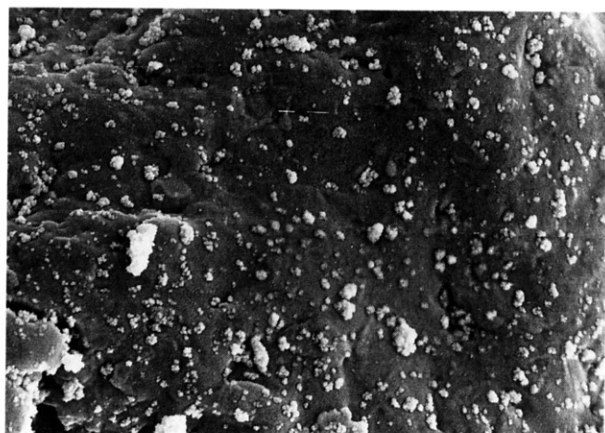


Fig. 12(b) New additives on toner particle

5

1500倍で観察した結果を示す。表面上に白く点在しているものがシリカ粒子である。

従来の疎水性シリカを用いたトナーでは、シリカが非常に小さな粒子径で表面に存在しているのに対して、新規流動化剤を用いたトナーでは、小さな粒子径のシリカと2次乃至3次凝集した大径のシリカ粒子とが混在していることがわかる。

この凝集体は、窒素含有の表面処理剤として一般的なカップリング剤系ではなく、シロキサンポリマー系を用いることで適度に形成されるものである。

このように、小径と大径のシリカ粒子が混在した系においては、Fig.10から流動性と研磨性とを両立させ得ることが期待される。

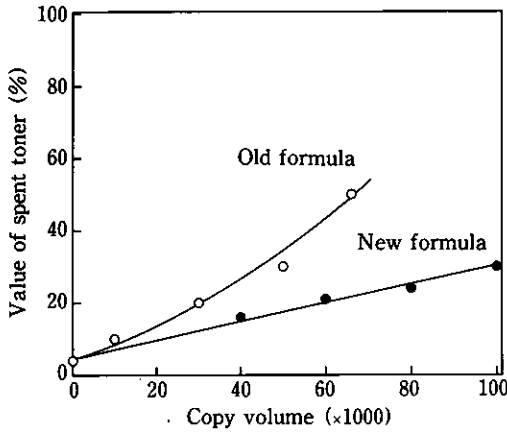


Fig. 13 Value of spent toner vs. copy volume

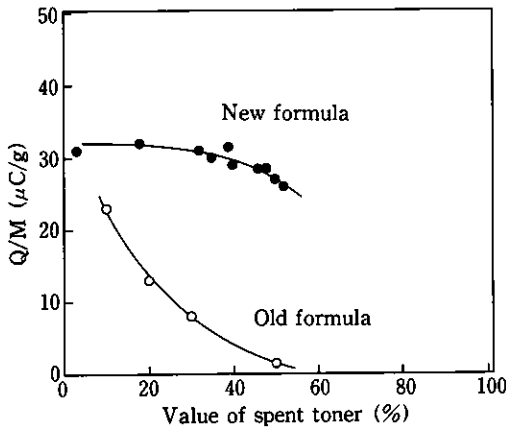


Fig. 14 Charge-to-mass ratio vs. value of spent toner

以上述べた新規樹脂、流動化剤を用いた現像剤について、スペントトナーの増加挙動及びスペントトナーによる現像剤の帯電量の低下挙動を、従来型の現像剤と比較した結果をFig.13,14に示す。

新規現像剤ではスペントトナーの増加速度が小さくなっており、樹脂の熱的安定性の向上、トナーの研磨力の向上がトナーペーストの進行を抑制していることがわかる。

また、スペントトナーによる現像剤の帯電量の低下度も、従来型の現像剤に比較して非常に小さいものとなっている。

これは、樹脂及び流動化剤の正帯電性化により帯電速度が向上し、スペントトナーによるキャリア上の有効帯電面積の減少をトナー側で補償し得た結果である。

このように新たな樹脂設計、外添剤設計を行った新規現像剤により、小径トナーを用いた場合においても5～10万コピーの耐久性能を実現することが可能となった。

6

トナーの小径化による高画質化を実現するための、正帯電性現像剤の耐久性能向上の考え方を明らかにし、新規バインダー樹脂、流動化剤の開発により大幅な高耐久性能を実現した。この現像剤技術はKonica U-Bix3035,4045において実用化されている。

●参考文献

- 1) J.M.O'Reilly et al:
2nd Int. Conf. on Electrophotography,95(1974)