

# カラープリンター用現像剤の設計

—高画質化、画像安定化技術の開発—

Design of Developer for Color Printer

小林 義彰\*

Kobayashi, Yoshiaki

白勢 明三\*

Shirose, Meizo

High stability of color tone and high transparency of OHP image are increasingly required for the electrophotographic laser color printer. To achieve these requirements we have studied toner and carrier materials and obtained following results.

- 1) To stabilize the color tone, it is necessary to stabilize the developed toner mass, and it is effective to fix large size additives on the toner surface and control the moisture absorption of the carrier surface.
- 2) To get high transparency, it is necessary to smooth the image surface without toner offset, and it is effective to use immiscible polymer blend for toner binder.

## 1 はじめに

近年、文書のカラー化が急速に進みつつあり、カラープリンター市場は拡大の傾向を示している。この流れの中で、カラープリンター市場では熱転写、インクジェット方式が主流となっており、装置の小型化、色調の安定性、透過画像の品質に於いて欠点を有する電子写真方式はほとんど実用化されていない。しかし、電子写真方式は高解像度の実現、高速化、画像光沢制御が可能であるというメリットを有しており、当社では、装置の小型化に対して有利なKNCプロセスを母体としたカラープリンターの開発が進められている。KNCプロセスとは、現像剤をドラムに摺擦させずに現像する方式を用いることで、ドラム上での複数の色重ねを可能とし、転写ドラムを不要としたプロセスである。

この電子写真方式を優位に展開するためには、他方式と比較して劣っている色調の安定性及び透過画像品質の向上が重要であり、前者に対しては色調を決定する付着トナー量を安定に制御すること、後者に対しては獨りの原因となる光の散乱を抑えることが課題となる。

そこで我々は、(1)付着トナー量安定化を目的とした外添剤及びキャリアの設計、(2)光の散乱低減を目的とした非相溶ブレンド型樹脂の設計という観点で検討し、カラープリンター用現像剤の設計指針を明確化した。

## 2 付着トナー量安定化技術

付着トナー量は、トナーの現像量により決定される。eq. 1に現像部に於いてトナーに作用する力を、Fig. 1に模式図を示した。トナーに作用する力Fは、電界による力 $F_E$ 、キャリアとのクーロン力 $F_q$ 、感光体との接触により生じる物理的付着力 $F_{v1}$ 、キャリアとの接触により生じる物理的付着力 $F_{v2}$ である。 $F_E$ 、 $F_q$ は電気的な

力で、トナーの帶電量により決定される。一方、 $F_{v1}$ 、 $F_{v2}$ は、帶電量によらない力である。Fig. 1で示した従来の接触現像系では、物理的付着力、 $F_{v1}$ 、 $F_{v2}$ がともに存在するためほぼ相殺され、物理的付着力は小さくなり、帶電量に起因する力のみとなる。一方、非接触現像系では $F_{v1}$ が存在しないこと、広いエアーギャップによる対向電極効果の減少で $F_E$ が小さくなることから $F_{v2}$ が現像に大きく寄与し始める。即ち、非接触現像の系では、付着トナー量の安定化に対して、トナーの帶電量とトナーとキャリア間の物理的付着力を安定化させることが重要と考えられる。

Fig. 2は実機内で連続攪拌したときの帶電量と付着トナー量の推移を示したグラフである。帶電量はほぼフラットに推移しているが、付着トナー量は、経時に低下していることがわかる。つまり、eq. 1で帶電量の影響しない物理的付着力が変化していると判断できる。

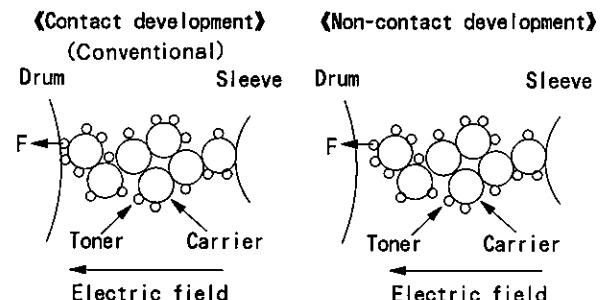


Fig. 1 Schema of developing model

$$F = F_E - F_q + F_{v1} - F_{v2} \quad (1, 2)$$
 eq. 1

$F_E$  : 電界の力

$F_q$  : トナー-キャリア間のクーロン力

$F_{v1}$  : トナー-感光体間の物理的付着力

$F_{v2}$  : トナー-キャリア間の物理的付着力

\* 機器開発統括部第一開発センター

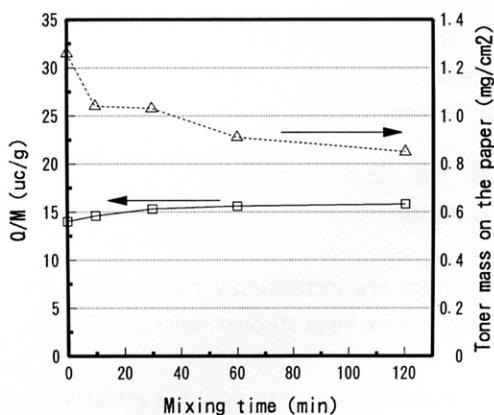


Fig. 2 Toner mass on the paper and  $Q/M$  vs. mixing time

## 2.1 物理的付着力安定化技術

そこで、先ず、物理的付着力変化のメカニズムについて考察した。一般に、トナーには流動性確保の観点から、外添剤を表面に付着させている。その結果、トナーとキャリアとは外添剤を介して、点接触している。しかし、現像剤の使用により、外部からストレスが加わるとトナー内部に埋没し、トナー、キャリア間は面接触するようになる。Fig. 3は、初期と連続攪拌後のトナー表面のSEM像であるが、攪拌後の表面には外添剤は観察されず、埋没していることがわかる。一方、物理的付着力は数nm以下の近接力として働くため、トナー、キャリア間の接触総面積に比例する。これらのことから、物理的付着力の変化は、トナー表面の外添剤の埋没により、トナー、キャリア間の接触面積が増大した結果と予想される。

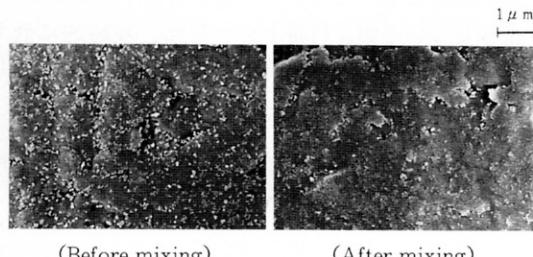


Fig. 3 Additives on the toner surface

そこで、物理的付着力の安定化に対し、外添剤の埋没を防止するという観点から外添剤の大粒径化を試みた。Fig. 4は、外添剤埋没状況の模式図である。同じ大きさのストレスがかかったとき、トナーと外添剤の接触面が大きい外添剤の方が、埋没に対する効力も大きくなり埋没しにくくなると考えられる。Fig. 5は、従来使用していた小粒径外添剤と今回検討した直徑約4倍の大粒径外添剤を添加したトナーを用いて実機内で連続攪拌実験を行い、付着トナー量の推移を確認したグラフである。大粒径外添剤を用いることにより付着トナー量が安定に推移していることがわかる。Fig. 6、7は、攪拌前後に於け

るトナー表面のSEM像である。大粒径外添剤を用いた場合、攪拌後も表面に多くの外添剤が確認できる。

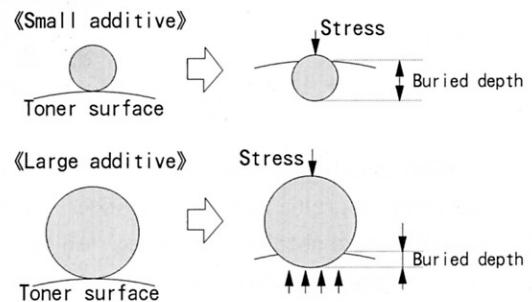


Fig. 4 Schema of additives on the toner surface

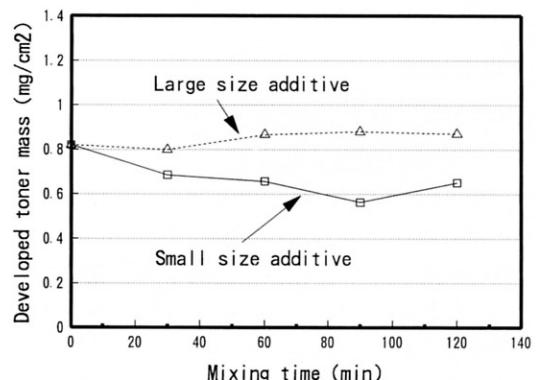
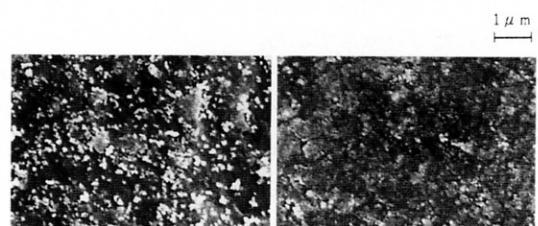
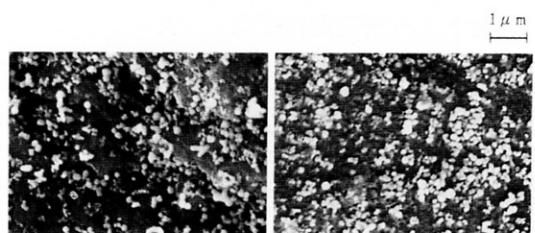


Fig. 5 Developed toner mass vs. mixing time



(Before mixing) (After mixing)

Fig. 6 Small size additives on the toner surface



(Before mixing) (After mixing)

Fig. 7 Large size additives on the toner surface

## 2.2 帯電量安定化技術

帶電量変化の原因には、経時劣化によるものと環境変動によるものがあるが、特に、環境変動による変化は大きく、その低減が重要となる。

現像剤の帶電量は、トナーとキャリアの摩擦帶電序列の差により決定される。キャリアはプラス側に、トナーはマイナス側に位置し、両者の差が大きいほど、帶電量は高くなる。環境差が生ずる理由は、環境によりこの関係が変化するためと考えられる。現像剤を高湿下に放置すると表面に水分子を吸着するが、吸着量を測定するとトナーが、 $0.45 \text{ (mg/cm²)}$ 、キャリアが $0.075 \text{ (mg/cm²)}$ となり、トナーの吸着量が多くなる。ここで、水分子は電子供与性が強く、プラス帶電性を示すため、水分を多く吸着するトナーほど帶電性がプラスに変化する。その結果、高湿下での帶電量は小さくなる。そこで、キャリアの水分吸着性をトナーに近づけることで、帶電量の環境差を低減することができた。(Fig. 8)

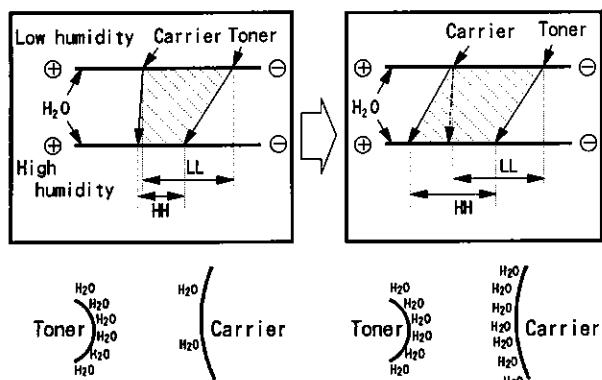


Fig. 8 Reduction of the change of  $Q/M$

トナーとキャリアの水分吸着性の差は、トナー表面に付着させている外添剤に起因する。外添剤として一般に用いられるシリカは、表面を疏水化処理されているものの多くの水酸基が残っており、これが強い極性基として働く。これに対してキャリア表面は、樹脂でコーティングされており、フェニル基、メチル基、エステル基を有しているが、いずれも極性は弱い。一方、水分子は強く分極して存在するため、シリカ表面の水酸基との双極子相互作用により、トナー表面に多量に吸着する。この水分吸着メカニズムをキャリアにも応用し、キャリアのコーティング樹脂中へ極性を有する金属酸化物の導入を試みた。(Fig. 9)

Fig. 10 に、金属酸化物導入量に対する吸着水分量及び帶電量環境差を示した。添加量とともにキャリアの吸着水分量はトナー吸着水分量に近づき、環境差は小さくなっている。コーティング性能から、実用添加量を決定し、環境差を確認したところ、従来の約  $1/2$  に低減できることがわかった。

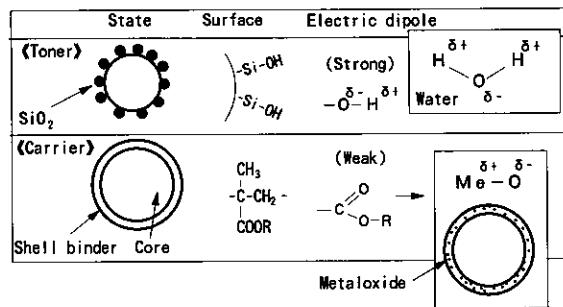


Fig. 9 Mechanism of the difference of moisture absorption between toner and carrier

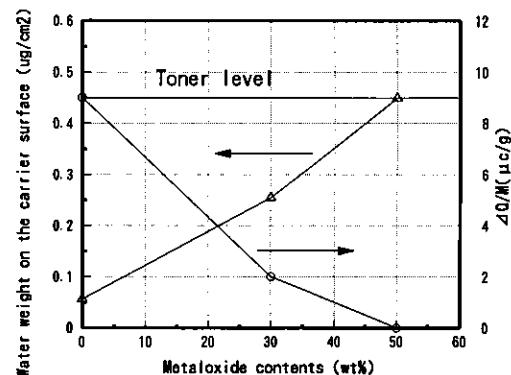


Fig. 10 Weight of water on the carrier surface and change of  $Q/M$  vs. metaloxide contents

## 3 透明性向上技術

透過画像の品質は、透過光の明るさと彩度で決定され、一般に、非吸収波長に於ける光の透過率を指標とする。その阻害因子は、着色剤粒子による透過光の散乱と画像表面の凹凸による入射光の散乱が考えられる。Fig. 11 は、現在使用している各構成色のトナーと着色剤を含有しないトナーを用いた画像の表面平滑性 (Gloss) と透過率の関係を示したものである。いづれも着色剤を含有しないトナーと同一の傾向を示し、画像の表面平滑性で透過率は支配されている。即ち、透過画像の品質の向上には画像表面の平滑性を向上させることが必要となる。

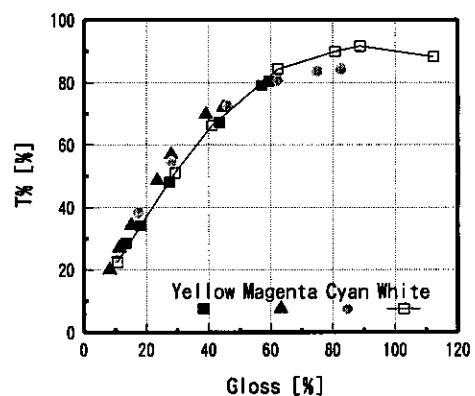


Fig. 11 Gloss vs. transparency

平滑性向上のポイントは、トナーが、定着時に容易に変形し、元の状態に復元しにくくすることであり、定着時のトナーの粘弾性を低くすることである。そのためには、定着温度を上げ、粘弾性を低くして定着するか、トナーの粘弾性を低くする必要がある。一方、重要な定着性能として耐オフセット性能がある。オフセットとはローラからの剥離時にトナーの一部が分離してローラに付着する現象であるが、このオフセットを防止するには、トナー内部の凝集力をトナー定着ローラ間の接着力よりも大きくする必要があり、ある程度高い弾性を保持することが必要である。つまり、平滑性と耐オフセット性は相反するトナー特性を要求している (Fig. 12)。

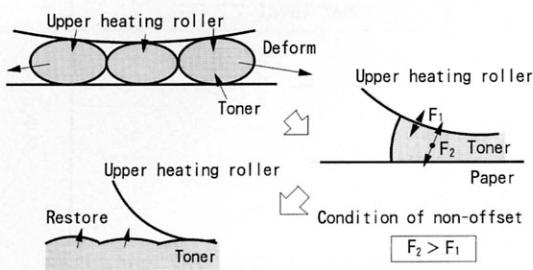


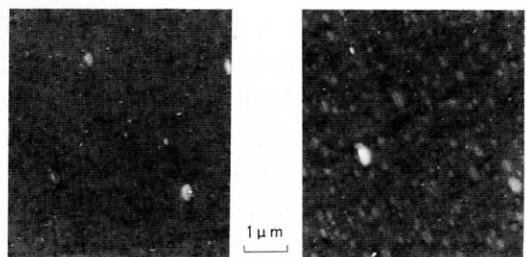
Fig. 12 Schema of the fusing process

そこで、この両性能の両立領域を拡大し、平滑性を向上させるバインダー樹脂の可能性について検討した。

まず、定着時の変形挙動を理論的に計算によると、定着時のトナーの変形速度は、 $0.19 \text{ mm/sec}$  と緩やかな変形であるのに対して、ローラからの剥離時は変形速度  $7.8 \text{ mm/sec}$  となり、大きく瞬間的な変形となる。従って、緩やかな変形時には、低粘弾性を示し、瞬間変形時には、高弾性を示すバインダーを実現できれば、両立が可能となる。ここで、バインダー樹脂を分類すると、単一樹脂系とブレンド樹脂系に分類でき、ブレンド樹脂系は均一系、不均一系に分類できる。この中で、高弾性樹脂の中に低粘弾性の樹脂を非相溶でブレンドした樹脂を用いた場合、緩やかな変形の定着時は、変形しやすい低粘弾性樹脂が先に変形し、徐々に、全体への変形に変わることに對して、瞬間変形の剥離時は、メイン樹脂の高弾性特性によりオフセットが発生しにくくなると考えた。非相溶状態の実現には、溶解性の異なる樹脂をブレンドすることが必要であり、メイン樹脂の PEs 樹脂へ低い粘弾性を有する St/Ac 樹脂をブレンドした。

Fig. 13 は、粉碎前のトナー母体断面の TEM 像である。サブミクロンのオーダーで存在している。Fig. 14 に結果を示す。低い粘弾性の樹脂をブレンドしたものは相溶、非相溶に関わらず、単一樹脂系に対し、平滑性は向上する。一方、オフセット発生温度は、相溶ブレンド樹脂が  $220^\circ\text{C}$  で発生したのに対して、非相溶ブレンド樹脂は單一

樹脂と同じく  $230^\circ\text{C}$  まで未発生であり、非相溶ブレンド系の樹脂のみ耐オフセット性と表面平滑性の両立が可能となることが確認された。



(Homogenous polymer) (immiscible polymer blend)

Fig. 13 Cross sections of the toner

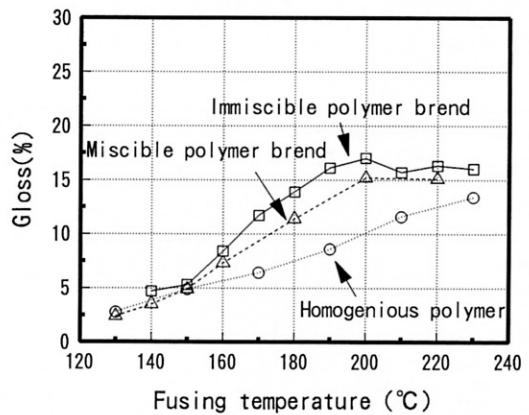


Fig. 14 Gloss vs. fusing temperature

#### 4 むすび

電子写真方式を採用したカラープリンターに於ける色調安定性の確保及び画像品質の向上に對して、支配因子を明確化し、外添剤、キャリア、バインダー樹脂の開発により大幅に性能を向上できる見通しを得た。今後製品化に向けて検討を継続していきたい。

##### ●参考文献

- 1) 長谷部：第 17 回電子写真学会講習会、42(1984)
- 2) 小林、白勢、他：電子写真学会誌、33(1)、(1994)
- 3) 高分子学会編：ポリマー・アロイ基礎と応用