

# 非球形重合トナーの開発

Development of Non-spherical Toner by Polymerization Method

林 健 司\* 菊 地 智 江\* 神 山 幹 夫\*  
Hayashi, Kenji Kikuchi, Tomoe Koyama, Mikio

Recently electrophotographic copiers and printers are desired to obtain high resolution and fine image quality. To attain these objects, toner particle size and its distribution are required to be fine and narrow, respectively. Our strategy for these objects was preparation of non-spherical toner particles, and the particle size is less than  $7\ \mu\text{m}$ . we selected a method. The method was on the basis of coagulation of polymer particles produced by an emulsion polymerization method. As a result, we succeeded in preparing non-spherical  $5\ \mu\text{m}$  toner, and the new method for controlling toner particle size, its distribution and toner shape was developed.

## 1 はじめに

近年、電子写真は文字画像複写から写真画像、更にはデジタル技術の進歩によるフルカラーコピー、フルカラープリンターの出現に伴いより一層の高画質、高解像度の要求が高まっている。<sup>1) 2) 3)</sup> このような高画質、高解像度を実現するためには、プロセスと材料の両面から改良を行う必要があり、いままで様々な改良がなされてきた。我々はその中で材料からの改良として、使用されるトナー粒子の微粒化に取り組んだ。

現在使用されているトナーは $7\sim 10\ \mu\text{m}$ の粒径が主流であり混練粉砕法で製造されている。更に微粒化を行うためには、混練粉砕法では粉砕効率、分級精度・効率の低下による生産性の低下があり製造コストの面で問題があるとされている。このような問題を解決しトナー粒子を微粒化する新たな方法として重合法によるトナーの製造が注目されている。<sup>4)</sup>

そこで我々は、重合法を用いたトナーの生成に着手し、トナーの微粒化を行う新たな方法を見いだした。

## 2 開発目標

重合によるトナーの新たな生成法を開発するにあたって達成しなければならない目標として、

- ①微粒化の達成 (平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ )
- ②分級操作を行わないで狭い粒度分布を持った粒子の生成 (標準偏差/平均粒径 $\leq 0.5$ )
- ③ブレードクリーニングを行うことが可能な非球形粒子の生成

の3項目が挙げられる。これらの目標を達成するために開発を行った。

## 3 トナー粒子生成技術

### 3.1 重合トナー生成法

トナーの生成は、通常溶融させた樹脂にトナーの内添

\* 情報機器事業本部 機器サプライ生産事業部 第2開発グループ

剤を分散混練し、生成された内添剤含有樹脂を機械的に粉砕して所望の粒径を持った粒子を生成する乾式法が用いられている。我々は、このような方法とは異なり水中で粒子を生成する湿式法を採用した。その方法の概略をFig. 1に示した。本法によるトナーの生成は、大きく分けて4つの工程より成り立っている。その工程は、

- ①トナーの内添剤を水中に分散する分散工程
- ②内添剤とトナー樹脂とを複合化する重合工程
- ③重合体粒子を凝集させてトナー粒子まで成長させる会合工程
- ④トナー粒子をろ過、洗浄、乾燥する後処理工程

である。

これらの4工程の中からトナー特性を決定する重合工程と会合工程に関して検討を行った。

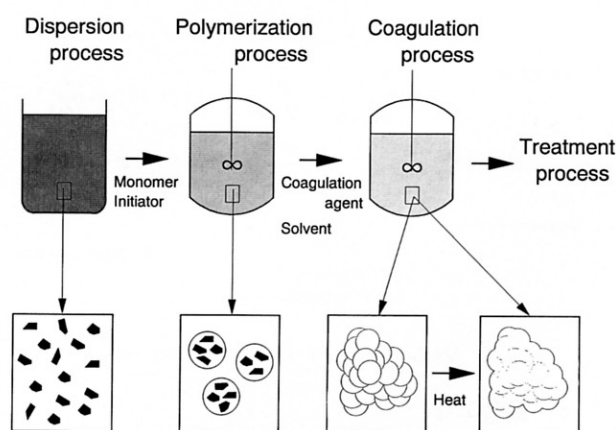


Fig. 1 Schema of production process

### 3.2 重合工程

重合法にも様々な方法がありそれぞれ長所・短所がある。そのためトナー粒子に要求される性能の何を重視するかにより重合法が選択される。我々は電子写真プロセスで重要であるクリーニング性に着目し、ブレードクリーニング可能な非球形のトナー粒子を生成するために形状の制御性に重点をおいた。そこで、トナー粒子を非球形

にするために、重合体粒子の凝集を利用して形状を制御する方法を選択し、種々ある重合体の中から生成される重合体粒子の粒径がサブミクロン以下である乳化重合体を選択した。

乳化重合でトナーを生成する方法は、生成されるサブミクロン以下の粒径を持った重合体粒子をトナー粒子の粒径まで成長させなければならない。粒子の成長法として選択した粒子凝集法は、生成される粒子の形状を真球状から非球形までと自由に変わることができるためクリーニング性に対しては有効である。しかし、トナー内添剤を凝集時に導入するためにトナー粒子中の内添剤の存在位置によるトナー特性への影響を考慮しなければならない。

トナー内添剤をトナー粒子中に均一に含有させるために内添剤を乳化重合粒子中に含有させることを試みた。方法は、Fig. 2 に示した様に、内添剤を界面活性剤を用いて水系に分散させ、内添剤表面に疎水場を形成させる。そこにモノマーと重合開始剤を添加し着色剤表面の疎水場で重合を行うことで複合化した。このような方法で生成された内添剤を含有した重合体粒子を使用しトナー粒子を生成すると、トナー粒子表面への着色剤の存在がなくなり耐環境性が改善され、更に融着面の不均一化が軽減されるため機械的強度の向上が改善される。この方法はどの着色剤にも適用できるためカラートナーへの対応も可能であり、また、樹脂の分子量或いは分子量分布の制御も可能である。

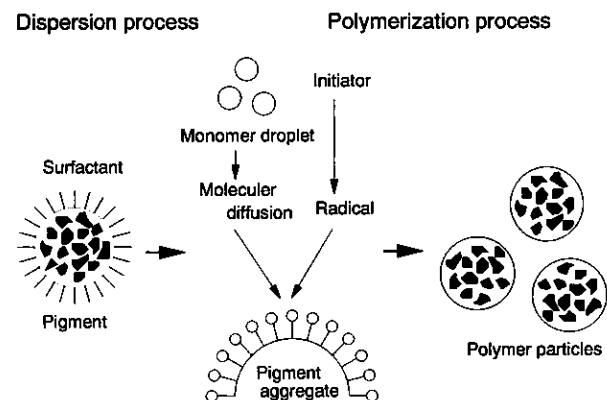


Fig. 2 Mechanism of emulsion polymerization

### 3.3 会合工程

一般的に重合体粒子を凝集させるためには電解質の様な凝集剤を系内に添加することで可能であるが、トナーとしてのある所望の粒径を持つ粒子を生成するためには重合体粒子の安定性を制御しながら凝集させる必要がある。凝集の制御は、Fig. 3 に示したような粒子間に働く引力 ( $V_A$ ) と斥力 ( $V_R$ ) の関係を示したポテンシャル曲線を用いて説明できる。通常の安定したコロイド系は、粒子間にエネルギー障壁  $V_{max}$  が存在するために安定性を保っている (Case-1)。重合工程で生成された重合体粒

子はこのような状態で存在する。安定したコロイド系に凝集剤を添加すると、 $V_{max}$  が消失し粒子間同士の引力のみが働き急速凝集を発生する (Case-3)。このために粒径や粒度分布の制御は困難である。系としてある程度凝集を発生させるが急凝集は抑制する状態、即ち緩慢凝集状態 (Case-2) を制御することにより粒径と粒度分布の制御が可能であると考えられる。この様な状態を作り出すために、凝集剤の凝集力の他に、重合体粒子表面に反発力を発生させ緩慢凝集の領域に移行させた。この結果、粒径・粒度分布の制御が可能となった。このように凝集を起こさせた重合体粒子は最終的に樹脂のガラス転移温度以上に加熱を行い粒子間の融着を行うことで重合トナーを生成した。会合工程のフローを Fig. 4 に示した。

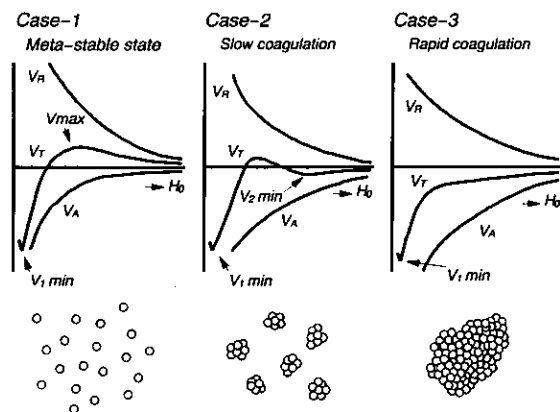


Fig. 3 Potential energy curve and coagulation condition

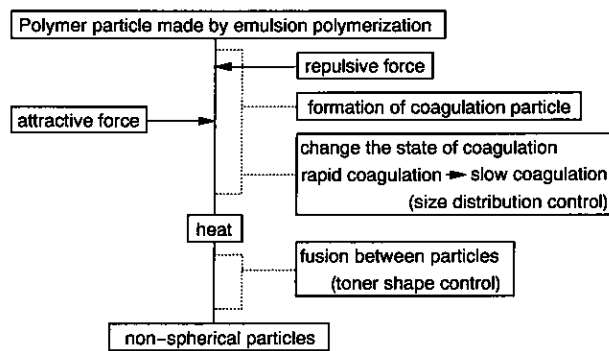


Fig. 4 Control method for coagulation

## 4 トナー粒子特性

### 4.1 トナー粒子

乳化重合で生成した内添剤複合粒子を会合させて生成したトナー粒子の粒度分布とSEM写真、TEM写真をFig. 5 に示した。これより、粒度分布の狭い  $5\mu\text{m}$  の非球形粒子を分級操作無しで生成可能であることが判る。トナー内添剤は、粒子表面には存在せずに、粒子内部に均一の存在している様子が判る。また、サブミクロン粒

子を複数個凝集させて生成しているにも関わらず粒子内部にはサブミクロン粒子の境界面は全く見られず完全に融着している。

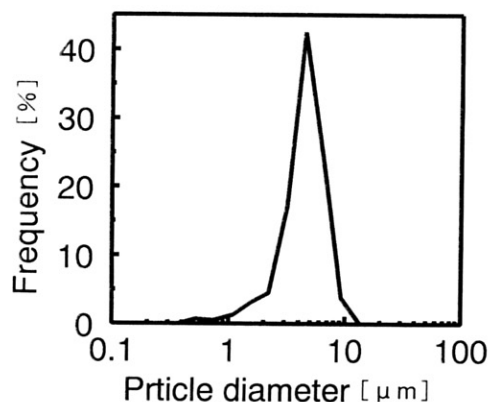


Fig. 5 Particle distribution of polymerization toner

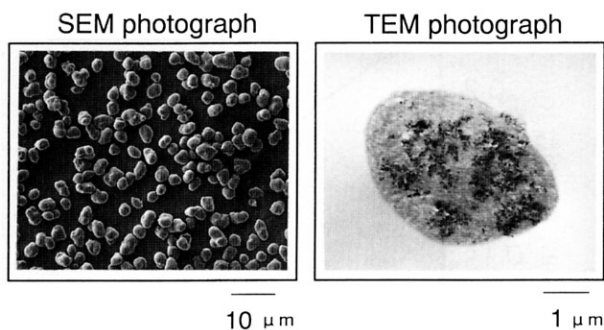


Fig. 6 SEM and TEM photographs of polymerization toner

#### 4. 2 粒径・粒度分布制御

トナー粒子の粒径と粒度分布は、重合体粒子の引力と斥力のバランスを取ることにより制御可能である。即ち、粒子に均一に斥力を与えた状態で凝集剤による引力を与えると粒度分布の狭い粒子が生成される。また、凝集剤の濃度を変化させることにより、凝集粒子の粒径を制御できると考えられる。

Fig. 7 に均一に斥力を与えた粒子に対して凝集剤の添加量を変化させた時に生成される粒子の粒径と粒度分布の広がりを示した。粒度分布の広がり、標準偏差を平均粒径で割った変動係数 (CV 値) で示した。この結果より、凝集剤の添加量を変えることにより凝集粒子の粒径を任意に変化させることが可能であることが判る。また、どの粒径の粒子に於いても CV 値が 0.5 以下の狭い粒度分布を持った粒子が生成されている。

#### 4. 3 トナー粒子帯電量制御

粉砕トナーの帯電量は、トナー粒子中に荷電制御剤を添加することにより制御している。重合トナーの帯電量

制御は荷電制御剤を使用せずに、重合体粒子表面に存在する官能基で行っている。重合体粒子表面に存在する官能基量は、重合時のモノマー添加量で決定される。Fig. 8 に重合体粒子表面の単位表面積当たりのカルボキシル基量と帯電量の関係を示した。重合法で生成するトナーは、表面カルボキシル基量を変化させることによりトナー粒子の帯電量を制御することができる。

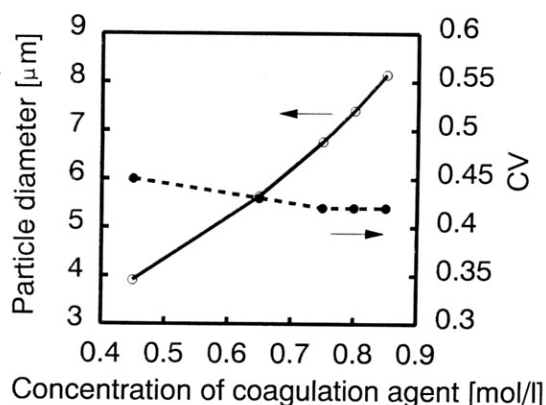


Fig. 7 Concentration of coagulation agent VS d50 and CV

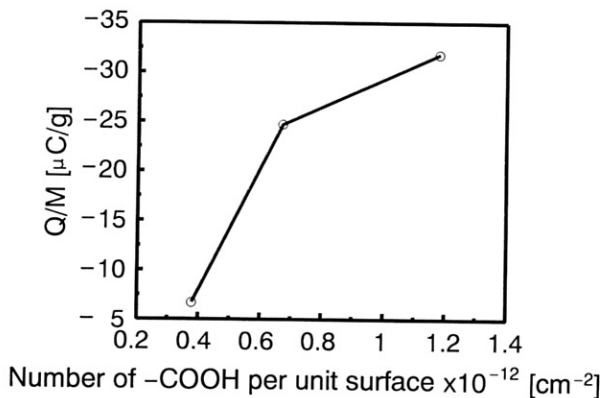


Fig. 8 The number of -COOH on toner surface VS triboelectric charge

#### 4. 4 トナー形状制御

Fig. 9 に反応条件を変化させた時の粒子形状の SEM 写真と形状係数を示した。ここで形状係数は(1)式で示される値を使用した。

$$L/2\pi(A/\pi)^{1/2} \quad (1)$$

L : 粒子投影像の周囲長 [ $\mu\text{m}$ ]

A : 粒子投影像の面積 [ $\mu\text{m}^2$ ]

SEM 写真と形状係数より判るように、反応条件を制御することでトナー粒子の形状を真球状からラズベリー状の非球形粒子まで自由に制御することが可能である。

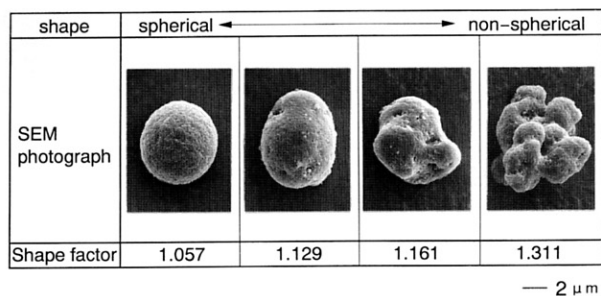
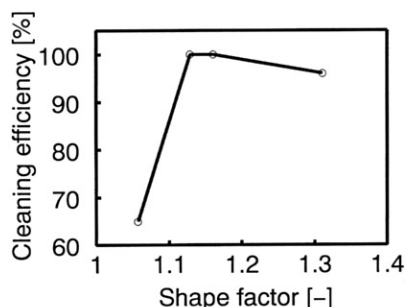


Fig. 9 SEM photographs of toner particle

#### 4.5 トナー形状とクリーニング性

ブレードによるクリーニング性はトナー粒子の形状により大きく影響されると言われている。特に、重合法で生成したトナーは球状になり易いため問題となる。そこで形状を変えた重合トナーを用いてブレードによるクリーニング性を評価した。結果は、Fig. 10 に示したように形状が真球状（形状係数=1.057）になるとクリーニング性は低下し、形状を非球形にすることによりクリーニング率がほぼ100%まで向上する。これよりブレードクリーニングを行うためには、形状を真球よりある程度非球形にする必要があることが判る。粒子凝集を利用した乳化重合によるトナー生成は、形状を任意に制御することが可能であるためブレードによるクリーニングに関しては有効な手段であることが判る。



Shape factor	1.057	1.129	1.161	1.311
Cleaning efficiency	65%	100%	100%	96%

Fig. 10 Shape factor VS cleaning efficiency

#### 4.6 トナー粒子の流動性

トナー粒子の流動性は、電子写真において重要な特性である。トナー粒子の流動性が低いと帯電媒体であるキャリアとの混合性が低下するため個々の粒子が均一に帯電しない状態になり画像に悪影響を及ぼす。現在、トナー粒子の流動性は、トナー粒子より小さい粒子（外添剤）を添加することにより与えられている。しかし、トナー粒子自体に流動性があれば外添剤量を減少させることが可能になる。Fig. 11 に粉砕法トナーと重合法トナーのSEM写真を示した。これより重合法トナーは、粉砕法とは生成法の異なるため粒子が丸みを帯びている。Fig. 12

に重合トナーの形状を変化させた時の流動性を示した。流動性はトナーの見かけ密度で評価した。図中の●は粉砕法で生成されたトナーの流動性である。これより、重合法で生成されたトナーは、粉砕法で生成されたトナーと比べて、同一形状係数で約20%流動性が向上することが判る。また、形状を任意に変化させられるため流動性も自由に変化させられる。

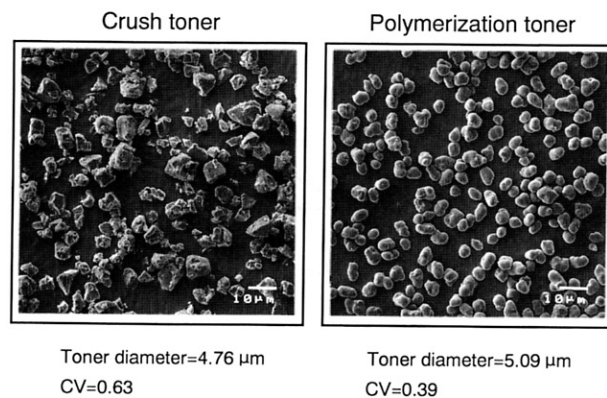


Fig. 11 SEM photographs of Crush toner and Polymerization toner

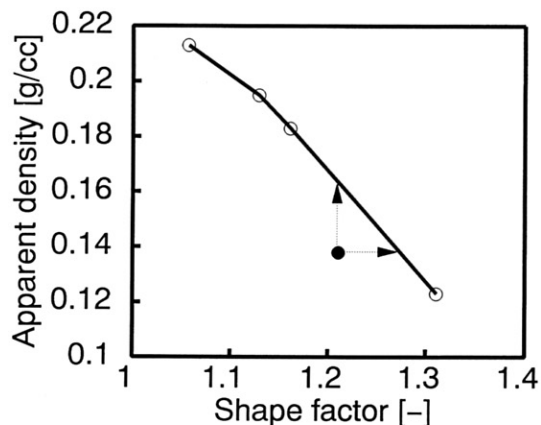


Fig. 12 Shape factor VS apparent density

## 5 まとめ

高画質、高解像度を実現するための1つの方法として、トナー粒子の微粒化の検討を開始し、乳化重合法によるトナーの生成を行った。乳化重合粒子を凝集させて粒子を生成する方法を採用し、反応条件を変えることで粒径、粒度分布、トナー形状等を制御することができた。

#### ●参考文献

- 1) 安藤 祐二郎、日本写真学会誌、48 (6)、433 (1985)
- 2) 義村 尚光、電子写真学会誌、31 (1)、82 (1992)
- 3) K.Shigehiro, K.Arai, Y.Fukuhara, Y.Hirose and K.Takiguchi, IST/SEP The 9th International Congress on Advances in Non-Impact printing Technologies/Japan Hardcopy '93, P.97 (1993)
- 4) 石川 清勝、Japan Hard-copy '91 論文集、P.17 (1991)