

環境対応現像剤の開発

— 高耐久化及び低温定着技術 —

Development of environmentally friendly developer

山根 健二*
Yamane, Kenji

丸川 雄二**
Marukawa, Yuji

The environmental protection is getting concern recently. Konica has been applying the toner recycle process to the copiers in order to reduce waste toner and minimize the environmental affect. As for developer (toner and carrier), longer developer life and lower temperature fusibility are important to minimize the environmental affect because the former leads to reducing waste amount and the latter leads to saving energy.

The key points for longer life are in choosing carrier shell which consists of a cross linking silicone resin and in choosing carrier core which consists of a smooth-shaped ferrite.

The key points for lower temperature fusibility is St/Ac binder resin which has a wider bimodal molecular weight distribution and a phase separation structure. These technologies have been applied to toner and carrier, and used in Konica U-Bix 3240 and 3230.

1 はじめに

近年、種々の分野において地球環境に関わる問題が注目されてきており、複写機市場においても廃棄物抑制や省エネルギーといった、地球環境保護を重視した商品が増加してきている。複写機における廃棄物としては、紙等の支持体に転写されずに回収されたトナーが代表的である。近年ではこの転写残トナーを、現像部に戻すトナーリサイクルシステムを採用することで廃棄物を大幅に削減することが可能となっている。

当社では、業界に先駆けて、このトナーリサイクルシステムを、Fig. 1 に示すように低速複写機から高速複写機まで搭載し、地球環境保護に重点をおいた設計を行ってきた。¹⁾

我々は、この流れを引き継ぎ、より環境に優しい技術として更なる廃棄物抑制、省エネルギー対応をキーワードに現像剤の開発を行った。その結果、新規現像剤をKonica U-Bix 3230 及び 3240 に搭載し、市場に展開するに至った。

本稿では、その開発の中から廃棄物抑制技術としてキャリアの高耐久化技術、省エネ対策としての低温定着バインダー樹脂の設計について取り上げ報告する。

2 キャリアの高耐久化技術

現像剤は摩擦帯電電荷を利用して感光体上の静電潜像を現像する役割を担っていることから、現像剤の耐久性は、その帯電性能の変化度合いによってほぼ決定される。

* 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
** KONICA SUPPLIES MANUFACTURING U.S.A., INC

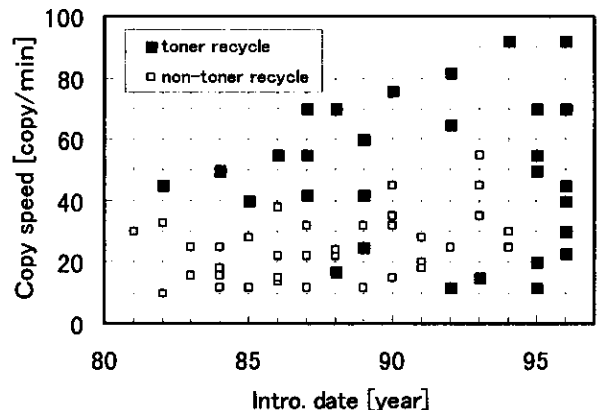


Fig. 1 History of toner recycle process in the Konica's copiers

言い換えれば、現像剤の高耐久化は、いかに帯電性能を長期にわたり安定に維持できるかという技術課題に集約されることになる。この現像剤の帯電性能の変化は、その構成成分であるトナー、キャリアの状態変化によって生じるが、当然ながら消費材であるトナーの変化よりも、耐久材であるキャリアの状態変化がより大きく寄与することとなる。

上記キャリアの状態変化、すなわち劣化は、攪拌等の機械的ストレスによるコート膜の摩耗と、トナーによるキャリア表面の汚染（外添剤汚染、トナーズペント）が主因である。Fig. 2 にこれら劣化現象が生じたキャリア表面のSEM像を示す。

我々は、これらの劣化現象に対し、各々メカニズムを解析することにより、高耐久設計の思想を明確化し、その実現手段を確立することを試みた。

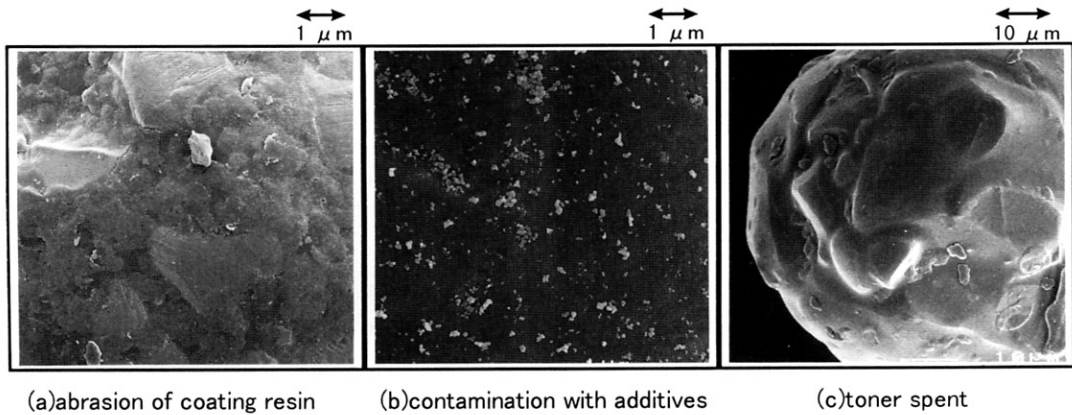


Fig. 2 SEM photographs of carrier surfaces

2.1 膜摩耗の防止

膜摩耗は Fig. 3 の模式図に示したように、現像器内でキャリア同士或いはキャリア／トナーとの摩擦によりコート樹脂層が引っ張られ破断する現象である。従って、膜摩耗を防止するには、接触点での外力を低減する方法と、コート膜自身の破断強度を向上する方法が有効である。

前者の外力低減の観点からは、その手段としてコート膜の低表面エネルギー化を検討した。Table 1 に各種コート樹脂をプレートに塗布し、水に対する接触角と動摩擦係数を測定した結果と、各コート樹脂を被覆したキャリアを現像器に入れ起動トルクを測定した結果を示す。コート樹脂の表面エネルギーを下げることにより動摩擦係数が低下し、その結果として起動トルクの低減、すなわちキャリアにかかる外力が低減されていることがわかる。この結果から、コート膜の低表面エネルギー化は外力低減の手段として有効であると考えられる。

次に後者のコート膜の破断強度向上について検討を加えた。高分子樹脂の破断は分子構造に支配される。非架橋樹脂すなわち線状構造を持つ樹脂は「分子間の滑り」が、一方架橋構造を持つ樹脂においては「共有結合の切断」が破断を支配することとなる。従って、結合強度の高い共有結合が破断を支配する架橋樹脂は、より大きな破断強度を期待することができる。²⁾

そこで我々は低表面エネルギーでかつ高次の架橋構造を持たせることができ、更にキャリアへの成膜加工が容易な架橋型シリコン樹脂に着目した。

Fig. 4 は架橋型シリコン樹脂をはじめとする各種樹脂をコートしたキャリアを、現像器中で連続攪拌する強制摩耗テストを行った際の、コート膜残存率の推移を示したグラフである。高次の架橋構造を持たせたシリコン樹脂では、予想通り耐摩耗性が大幅に向上していることを確認することができた。

2.2 トナーによるキャリア表面汚染の防止

トナーによるキャリアの表面汚染は、トナーに添加されている外添剤が移行、埋没して生じる外添剤汚染と、

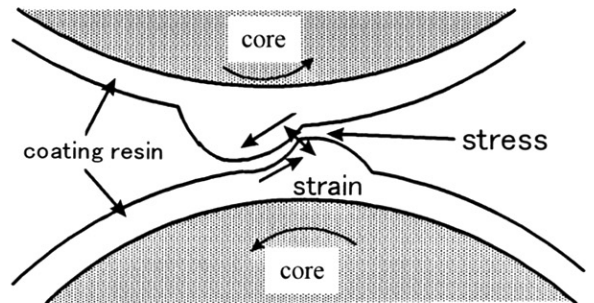


Fig. 3 Schema of abrasion on the carrier surface

Table 1 Relationship between surface properties and coating resin types

	plate		carrier
	contact angle	kinetic friction coefficient	torque [kgf/cm]
Acrylic resin	88°	0.370	2.1
Fluorine-contained resin	93°	0.235	2.1
Silicon resin	98°	0.138	1.9

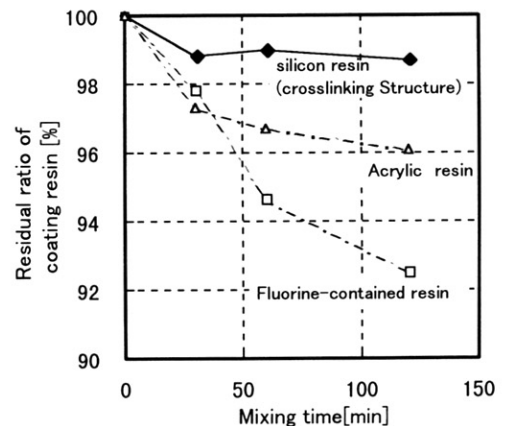


Fig. 4 Residual ratio of coating resin vs. mixing time

トナー自身がキャリア表面に融着して生じるトナースペントの2つによって引き起こされる。

前者は外添剤がトナーからキャリアに移行する第1ステップと、移行した外添剤がキャリア表面に埋没固定化される第2ステップとからなる。第1ステップの段階では外添剤は常にトナー、キャリア双方からの引き合いにさらされているため、汚染は早期に平衡状態となるが、第2ステップまで進行した汚染は永続的なものとなり、その蓄積がキャリアの帯電性を大きく低下させることになる。そこで我々は第2ステップに着目し、外添剤の埋没固定化を防止することで、キャリアの帯電性を安定に保つことを試みた。

Fig. 5は外添剤汚染の模式図である。トナーから脱離し、キャリア表面に移行した外添剤は、外部からのストレスにより、コート膜に押し込まれる。この際、コート膜が永久変形しやすい性質を有しているならば、外添剤は埋没固定化されるが、コート膜が永久変形を生じにくい弾性体であれば、いったん押し込まれた外添剤のストレスが解放されるとともに、元の状態に復元することが可能と考えられる。

Fig. 6はコート膜を形成する種々の樹脂の永久変形量と、過剰に外添剤を添加したトナーを用いた強制汚染テストにおける外添剤汚染量の関係を示したグラフである。永久変形量は角錐圧子を樹脂に押し込むことによって測定した。永久変形量の小さい樹脂は予想通り汚染量を少なく保つことが可能であり、中でも高次の架橋構造を有するシリコン樹脂は、その構造から永久変形量を大幅に低減でき、結果として外添剤汚染を有効に防止できる結果を得た。

次にトナースペント防止技術について報告する。トナースペントはキャリア上の微粒トナーがストレスと局所的な摩擦熱によってキャリア表面に融着する現象である。

Fig. 7はトナースペントの進行を模式的に表したものである。キャリア表面の凹部に付着した微粒トナーは外部からストレスを受けた際に、そのストレスを逃がすことができず、表面上に融着していく。実際にトナースペントの進行したキャリア表面を観察すると (Fig. 2 (c))、スペントが凹部に優先的に発生していることがわかる。そこで我々は、コア形状をよりスムーズにすることで、トナーの移動の自由度を高めることにより、ストレスを受けた際にもそれを運動エネルギーとして解放することで、スペントに至らないと考え、コア形状の改良に着手した。

形状の改良にあたっては、形状をマクロな丸さを表現する球形度: eq. 1 と、表面のミクロな平滑さを表現する表面性: eq. 2 に分けて、その効果を確認した。

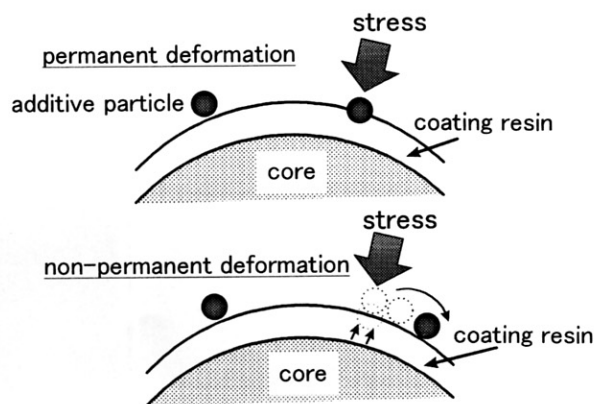


Fig. 5 Schema of contamination with additives

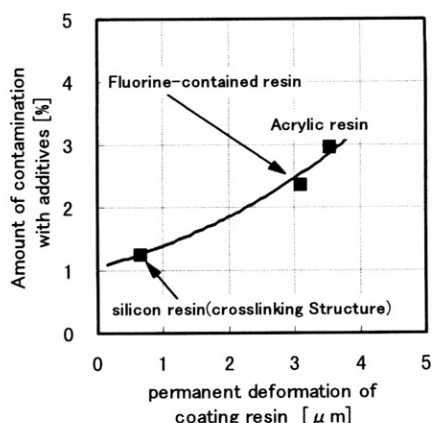


Fig. 6 Amount of contamination with additives vs. permanent deformation of coating resin

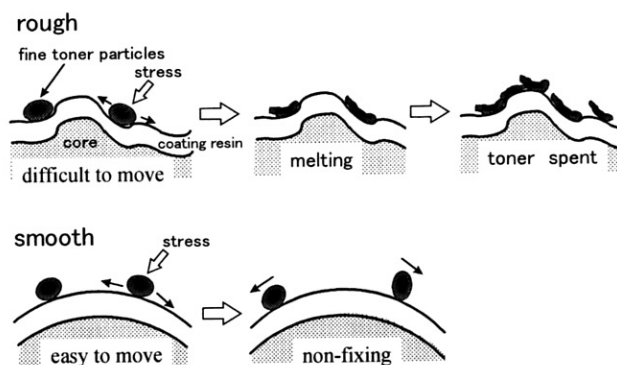


Fig. 7 Schema of toner spent

$$\text{球形度} = (L/2)^2 \cdot \pi / S \quad (\text{eq. 1})$$

L: 粒子投影像の最大径

S: 粒子投影像の面積

(1に近いほど真球である。)

$$\text{表面性} = S_{\text{BET}} / S' \quad (\text{eq. 2})$$

S_{BET} : 粒子の BET 比表面積

S' : 真球相当比表面積

(1に近いほどスムーズである。)

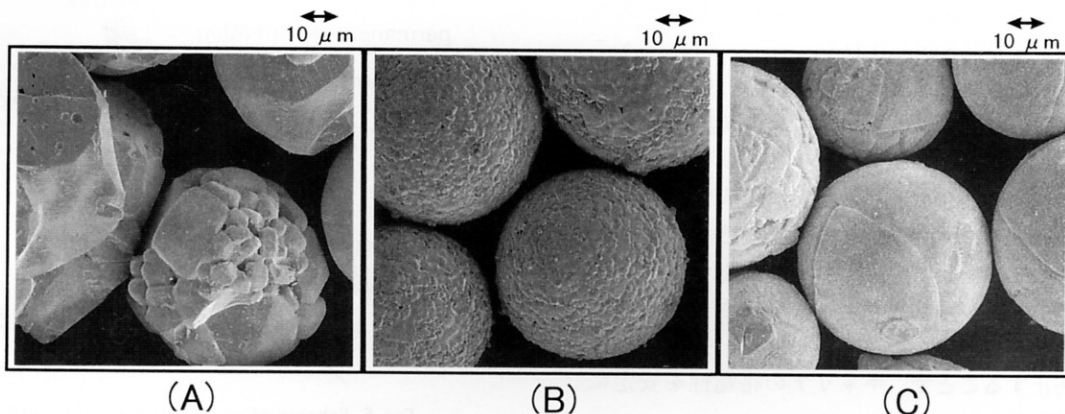


Fig. 8 SEM photographs of several ferrite cores

球形度を上げる手段としてはキャリアコアのフェライト組成を従来のCu-Zn系からLi系に変更する手段を選択し、Fig. 8に示すような真球に近い形状（球形度：1.39→1.19）のコアBを得ることができた。

また、表面性を上げる手段としては、キャリア製造のフェライト化工程における焼成温度を上げることで、コアの表面性を大幅に向上させたコアC（表面性：3.51→2.33）を得た。

以上のようにして得たコアに、前述の架橋型シリコン樹脂をコートしたキャリアのトナースペント改善効果をFig. 9に示した。球形度を上げることにより、スペント指数は従来の1/4に抑制され、更に表面性の改良によってスペント指数の低減が図られており、最終的にはトータルのコア形状の改良によりトナースペントを従来の1/5以下に低減できることを確認した。

以上の検討結果から、我々はコート膜として高架橋型のシリコン樹脂を採用し、コアに形状のスムーズなフェライトを用いることで、大幅な耐久性向上が達成できる見通しを得た。

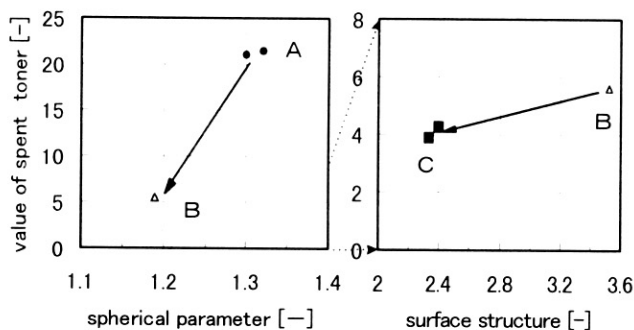


Fig. 9 Value of spent toner vs. shape of core

2.3 耐久性能

以上述べた形状のスムーズなフェライトコアに高架橋型シリコン樹脂をコートしたキャリアを用いた新規現像剤について、膜摩耗量、外添剤汚染量及びトナースペント量推移を、従来キャリアの現像剤と比較した結果をFig. 10に示す。

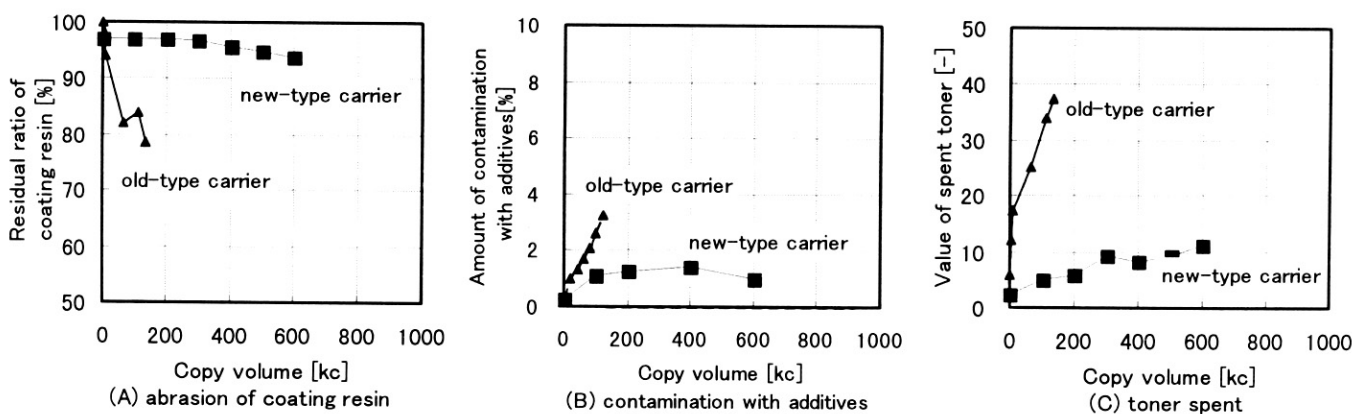


Fig. 10 Comparison of the deterioration of the new type carrier and the old-type carrier

新規現像剤では膜摩耗速度、外添剤汚染増加速度及びトナースペント増加速度が共に小さくなっており、高架橋型シリコン樹脂、コア形状のスムーズ化が膜摩耗、外添剤汚染及びトナースペントの進行を抑制していることがわかる。

また、この新規現像剤を、トナーリサイクルシステムを持つ Konica U-Bix 3240 に搭載し、耐久性評価を行った結果を Fig. 11 に示す。現像剤の帯電量は 200 kc を通じて安定した推移を示しており、耐久性は大幅に改善されていることが確認された。

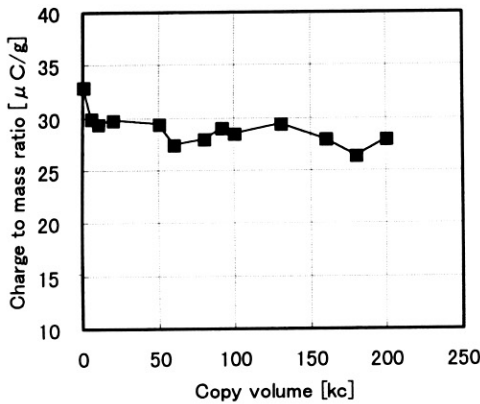


Fig. 11 Charge to mass ratio vs. copy volume

3 低温定着バインダーの設計

3.1 定着性能とトナーのレオロジー特性

省エネルギー対応の技術として、低温定着が可能なバインダー樹脂の設計について報告する。

定着性能とトナーのレオロジー特性とは密接な関係にある。定着の各段階でトナーに要求されるレオロジー特性は、概念として次のようなものである。定着領域にトナーが進出し、変形が開始される段階では、温度の上昇に従ってトナーの弾性及び粘性が急激に低下し、早期にトナーの変形を生ずることが好ましい。また、トナーが定着ニップを通過し、ローラから離れる段階では、高温状態にあるトナーが適度な弾性を維持し、ホットオフセットを防止する必要がある。

よってトナーの弾性率の温度依存性は Fig. 12 に示すように、ある温度以上で急激に低下し、高温領域ではある一定以上の値を維持するプロフィールを持つことである。従来、我々はこの理想的なプロフィールに近づける手段として2山の分子量分布を有するスチレン-アクリル (St/Ac) 樹脂を用い、低分子量成分 (LP) に低温領域での変形促進の効果を、高分子量成分 (HP) に高温領域での弾性確保の機能を持たせ、定着領域を広げる設計を行ってきたが、未だ理想的なプロフィールを実現するまでには至っていない。

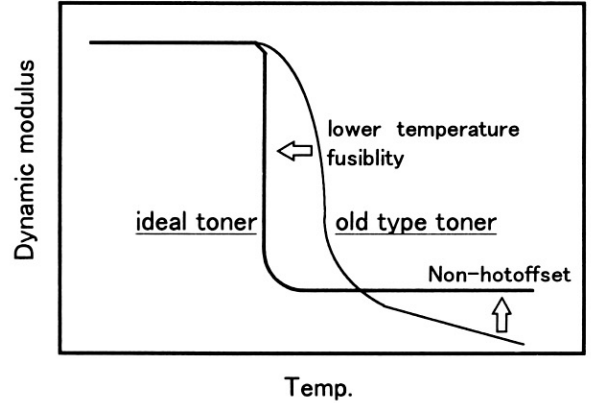


Fig. 12 Model of the dynamic modulus curve of the lower temperature fusibility toner

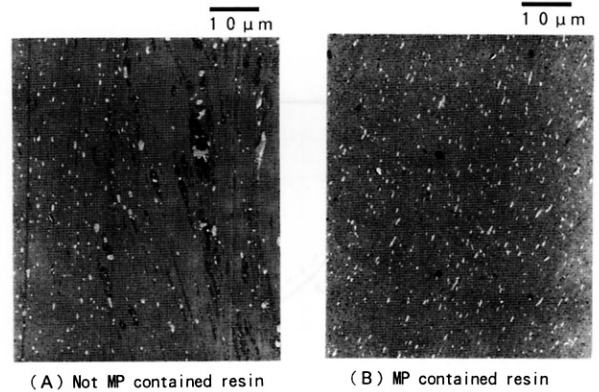


Fig. 13 Difference of C.B. dispersion between the not MP contained resin and the MP contained resin

3.2 分子量分布の2極化、非相溶化と中間分子量体の導入

この理想的なプロフィールにより近づけるための技術手段として、我々は2山分布の低分子量成分をより低分子化し、高分子量成分ををより高分子化する2極化と、低/高分子量成分のミクロな非相溶化を試みた。

ミクロな非相溶状態を実現する手段は、樹脂組成を変え、溶解性パラメーターを適度にずらした両成分を溶液状態でブレンドすることにより達成可能である。

2極化とミクロな非相溶化は、いずれも低/高分子量成分の機能分離を促進させ、弾性率のプロフィールをより理想状態へ近づけることが期待できる。

しかしながら、このような2極化及び非相溶化はトナー製造時の混練工程においてシェアのかかり方が不均一となり、着色剤等の内部添加剤の分散不良を生じやすくなる欠点を合わせ持っている。前述の理想的な弾性率プロフィールを損なわずに、この欠点を解消するための手段として、我々は新たに中間分子量成分 (MP) の添加という技術を付加することとした。中間分子量成分が低/

高分子量成分のつなぎ的な役割を果たすことにより、混練時のシェアの均一化が期待できる。

Fig. 13 は中間分子量成分未添加の樹脂と添加した樹脂の着色剤の分散状態を比較したものである。中間分子量成分を添加した系では、着色剤の分散性が大幅に向上していることが確認できる。

以上の検討結果から得られたバインダー樹脂を用いたトナーの弾性率カーブを従来樹脂のトナーと比較した結果を Fig. 14 に示す。従来樹脂トナーに比較し、理想的な弾性率のプロフィールにより近づけることができ、定着領域の拡大が期待できる結果となっている。

この新規開発トナーの定着性評価の結果を Fig. 15 に示す。従来設計のトナーに比較して、飛躍的に定着性が向上し、かつオフセット発生温度も従来トナーに比較して、10°C以上の改善が図られていることが確認された。

4 むすび

廃棄物抑制及び省エネルギー対応の現像剤技術として、トナーリサイクルシステムに加え現像剤の耐久性向上及び低温定着化の設計思想を明確化した。そして、その実現手段として高架橋型シリコン樹脂をコートしたスムーズな球形キャリア及び新規な分子量分布を有する低温定着バインダー樹脂の開発を行い、その製品化を実現することができた。

この技術は Konica U-Bix 3230 及び 3240 に搭載され、市場に展開されつつある。

今後も、更なる高耐久化及び低温定着化等の環境対応を意識した技術、製品開発を継続して行っていきたいと考えている。

●参考文献

- 1) 内田：Konica Tech. Rep.、7、(1994)
- 2) 西島、岡野：高分子論文集、49(1)、(1992)

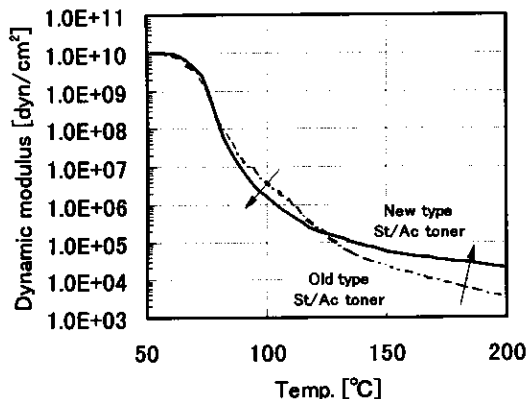


Fig. 14 Comparison of the dynamic modulus curve of the new-type St/Ac toner and that of the old-type toner

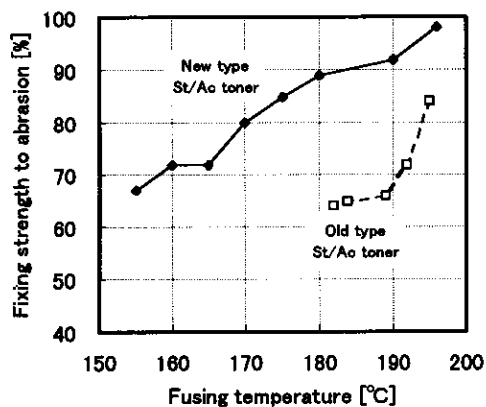


Fig. 15 Comparison of the fusibility of the new-type St/Ac toner and the old-type St/Ac toner