

感光体・現像剤の高耐久化による環境負荷低減

Environmental Contribution by High Durable Organic Photoconductor/Developer Technology

稲垣 圭一*
Keiichi INAGAKI

石川 美知昭**
Michiaki ISHIKAWA

要旨

感光体・現像剤の高耐久化は、お客様へのサービスコストの低減のみならず、環境負荷、特に省資源や廃棄物削減の観点から重要な課題である。このような背景を踏まえ、我々は感光体と現像剤の耐久性を向上させる技術検討を行っている。

今回、我々は感光体の高耐久化のために、表面保護層に着目し、また現像剤の高耐久化のために、キャリアのコート層に着目して検討を行った。

その結果、表面保護層にフィラーを添加することにより感光体の高耐久化が図れることを見出し、またキャリアのコート層の誘電率の設計により、劣化に伴う現像剤の変化を抑制できることを見出した。

これらの技術により、感光体は従来の3倍の高耐久化を実現し、現像剤は100万プリントの耐久性能を実現して、省資源化や廃棄物削減などの観点から環境負荷の低減に貢献している。

本稿ではこれらの技術内容について紹介する。

Abstract

We are challenged to produce highly durable organic photoconductors and developers to reduce customer service costs as well as save natural resources and reduce waste. In response, we have focused on the protective overcoat layer of photoconductors to improve their durability and on the coated layer of carriers to improve the durability of developers. We found that high durability of the organic photoconductor can be achieved by adding optimized fillers on the protective overcoat layer. We also learned that changes of developability due to deterioration can be controlled by designing the permittivity of the carriers' coated layer. With these technologies, we achieved a photoconductor three times more durable than Konica Minolta's conventional photoconductor and a developer that will last 1 million prints, both of which reduce the use of natural resources and the production of waste.

* コニカミノルタビジネステクノロジーズ(株)
化成事業本部 化成開発センター 第1開発部
** コニカミノルタビジネステクノロジーズ(株)
化成事業本部 化成開発センター 第2開発部

1 はじめに

地球環境保護への関心が急速に高まりつつある現在、電子写真用感光体や現像剤においても、品質やコストに加えてライフサイクルを考慮した環境負荷低減への取り組みが重要度を増している。複写機分野においては、すでに3R（リデュース、リユース、リサイクル）、消費電力の削減、グリーン調達等の積極的な取り組みが進められており、感光体や現像剤もその例外ではない。

コニカミノルタではこれまでも感光体や現像剤の高耐久化や重合トナーの開発により、製造から使用に至るまでのCO₂排出量を大幅に削減し、地球温暖化防止に貢献してきた。本稿では、このうち感光体と現像剤の高耐久化による環境負荷低減の取り組みについて紹介する。

感光体と現像剤は長期にわたり複写機内に留まり、画像形成を担う重要な資材であるが、耐久ストレスにより品質が低下すると画質劣化を引き起こす。そこで我々は、感光体の表面保護層や現像剤キャリアのコート層に着目して、技術検討を行っている。

2 感光体の高耐久化技術

2.1 高耐久表面保護層の設計

2.1.1 高耐久表面保護層の設計コンセプト

1) 感光体の劣化要因と求められる機能

有機感光体（Organic Photoconductor；以下OPCと記す）は、帯電、露光、現像、クリーニングの各電子写真プロセスから種々の機械的、電気的、化学的なストレスを受けるが、特に繰り返しの画像形成を行う過程で発生する摩耗や傷は、OPCの寿命を決定する重要な劣化要因となっている。特に近年のカラープロセスではクリーニング部材としてのブレードやブラシに加え、中間転写ベルトによる機械的ストレスが加わり、OPCの使用環境はさらに苛酷になっている。このような背景から、OPCには耐摩耗性、耐傷性の向上が強く望まれている。

2) これまでの取り組み

OPCの耐摩耗性、耐傷性を向上させるための手段として、Fig.1のモデル図のような感光層上への表面層保護層の設置が有効である。我々はこれまでにシロキサン

樹脂をベースとする表面保護層を採用したメガOPC¹⁾をデジタル複写機SitiOS7075に搭載し、OPCとしては初めて100万プリントの寿命を達成した。今回は再度、表面保護層に求められる機能を検討し、新しい表面保護層の開発に着手した。

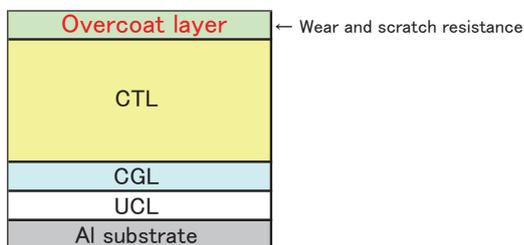


Fig.1 Structure of the durable organic photoconductor

3) 新規表面保護層の設計コンセプト

我々は外部からの機械的ストレスに強く、耐摩耗性、耐傷性に優れた表面保護層の開発に着手した。この設計コンセプトに基づき、一般的な表面保護層への要求機能を踏まえて次のような開発目標を設定した。

- ・機械的なストレスに対して摩耗量が小さいこと
- ・機械的なストレスに対して傷が入りにくいこと
- ・光透過性を確保できること
- ・OPCの静電特性に影響を与えないこと

このような観点から検討を進めた結果、電荷輸送層(CTL)にナノサイズのフィラーを分散した表面保護層をCTL上に設置することで、OPCの静電特性に影響を与えず、且つ機械的なストレスに強いOPCが得られることを見出した。

2.1.2 表面保護層の設計

1) フィラーの選定

フィラーの選定にあたっては、前記の開発目標から保護層の表面硬度が高く、光透過性が確保できるナノサイズの金属酸化物微粒子に着目した。

また、静電特性の観点から、特に帯電性を確保するためにはフィラーの比誘電率は小さい方が望ましく、Fig.2に示すようにシリカ微粒子が好適である。

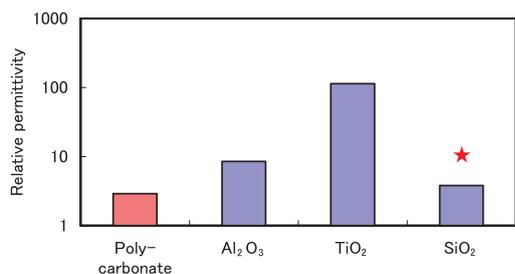


Fig.2 Comparison of relative permittivities of fillers

さらに、製造安定性の観点からは、塗液中のフィラーが沈降しないように比重は小さい方が望ましく、この点からもFig.3に示すようにシリカ微粒子が有利である。

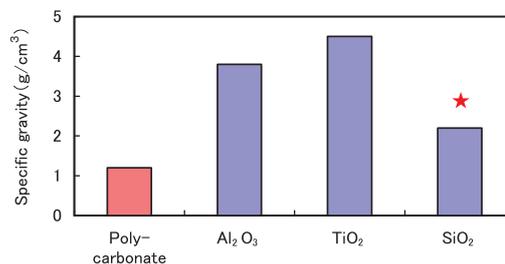


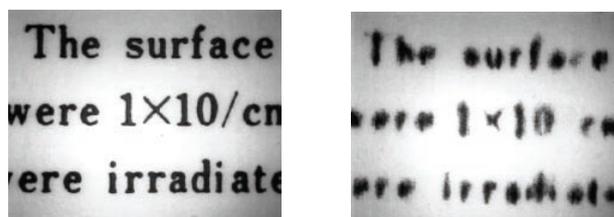
Fig.3 Specific gravities of fillers

以上の観点から、我々は金属酸化物微粒子としてシリカ微粒子を選択した。

我々は分散性、吸湿性、OPCの静電特性の観点から種々のシリカ微粒子のスクリーニングを行った結果、Table 1に示すように要求性能が満足できるシリカ微粒子Aを見出した。シリカ微粒子BではFig.4に示すような画像流れが生じ、シリカ微粒子Cでは画像流れに加え、残留電位の上昇が見られた。

Table 1 Comparison between silica particulates

| | Dispersibility | Hygroscopicity | Residual potential |
|----------------------|----------------|----------------|--------------------|
| Silica particulate A | Excellent | Excellent | Excellent |
| Silica particulate B | Excellent | Poor | Excellent |
| Silica particulate C | Excellent | Acceptable | Poor |



1) Silica particulate A

2) Silica particulate B

Fig.4 The effects on image deterioration of silica particulates A and B

また、機械的強度の面ではシリカ微粒子の粒径が重要なパラメーターとなる。Fig.5に示すように機械的強度を向上させるには粒径は大きい方が有利であるが、逆に光透過性が低下するため適正な粒径を選択することが重要である。そのためには少量の添加でフィラー効果が得られ、多量の添加でも光透過性が低下しにくい適正な粒径範囲を選定することが必要である。

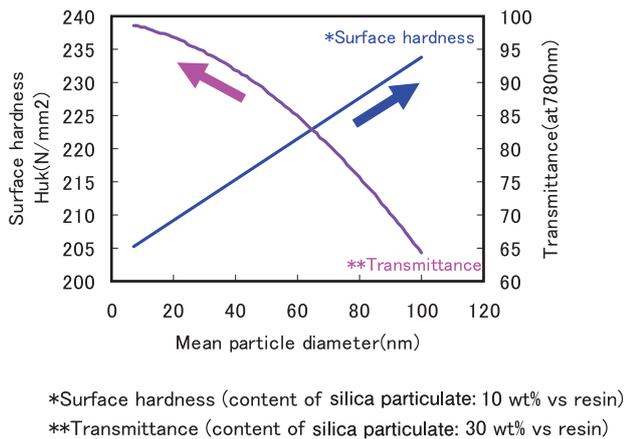


Fig.5 Surface hardness and transmittance of the silica particulate dispersed surface layer

2) 機械的強度のコントロール

Fig.7 は、表面保護層中のシリカ微粒子の添加量と膜強度の関係をプロットしたものである。膜強度の評価指標にはFig.6 に示すスクラッチ試験における傷深さの値を採用した。添加量が少ないとフィラー効果が小さく深い傷が入り、過剰に添加すると膜質が脆くなり部分的に破断が生じている。したがって、フィラー効果で膜強度の向上が可能な適正な範囲で添加量をコントロールすることが重要である。

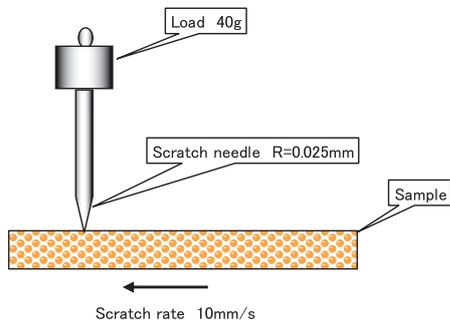


Fig.6 Scratch measuring machine

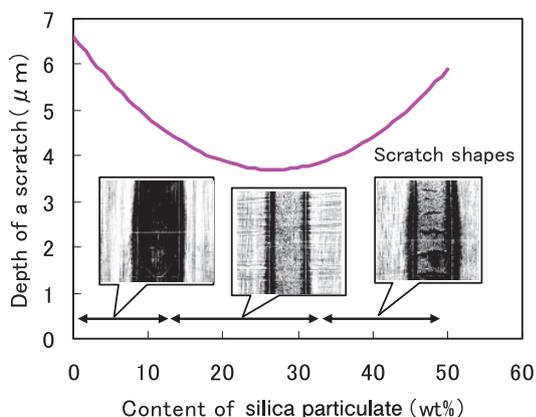


Fig.7 Dependence of filler content on scratch resistance

Fig.8 はシリカ微粒子を20wt%添加した表面保護層を設置したOPCの耐摩耗性を示したものであるが、従来のOPCと比較して、大幅に摩耗量が低減されていることがわかる。

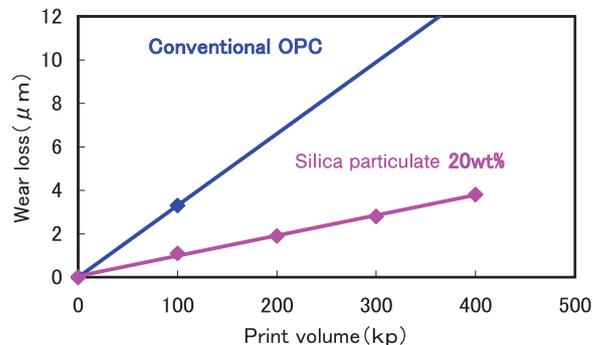


Fig.8 Wear loss : Conventional OPC vs. Overcoated OPC

実際にはプロセスによって機械的ストレスが異なるため、適正な添加量を選択することとなる。Fig.9 に示すように、実際にbizhub PRO C6500を用いた耐久試験においても、表面保護層を設置したOPCは、400kpにわたって良好な電位安定性と画像特性を持続できることを確認している。

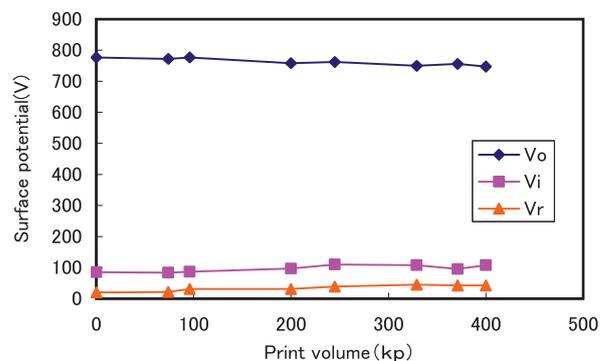


Fig.9 Cyclic stability of an overcoated OPC

2.2 高耐久感光体の製品への展開

シリカ微粒子を添加した表面保護層を設置した新規感光体は、bizhub PRO C6500, bizhub C650等に搭載された。シリカ微粒子の添加量を各プロセス条件に適合させることにより、bizhub C650では従来の3倍の高耐久化を実現し、廃棄物の削減に貢献している。

3 現像剤の高耐久化技術

3.1 高耐久現像剤の設計

3.1.1 高耐久キャリアの設計コンセプト

1) 現像剤の劣化メカニズムと求められる機能

2成分現像剤は、トナーとキャリアとから構成されている。

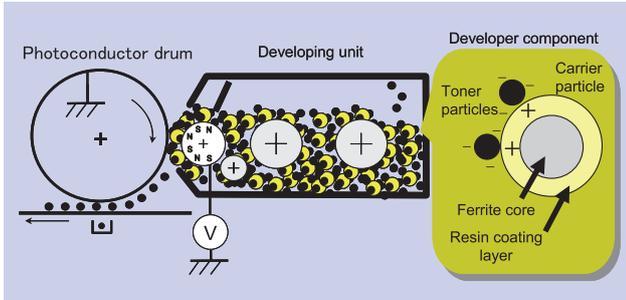


Fig.10 Two-component developing process

トナーは、画像を形成する粒子であり、逐次消費されていく。

キャリアは、現像機内に溜まり、トナーとの混合における摩擦帯電により、トナーに適正な電荷を与える機能、感光体と対向する現像領域にトナーを搬送する機能、感光体上の潜像にトナーが忠実に現像できるよう、適正な現像電界を形成させる機能を持つ。

このキャリアは、磁性を持つフェライト粒子の表面に帯電付与の機能を持つ樹脂をコーティングした構成からなるものが一般的である。

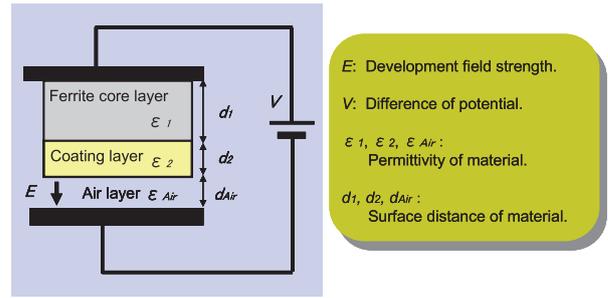
トナーに対し、安定に電荷を与えるためには、このキャリア表面が変化しないことが理想であるが、現像機内で繰り返しトナーと接触し、さらに機械的ストレス、熱的ストレスが加わることで、キャリア表面が次第に汚染されるため、変化が生じているのが現状である。

特に高速機においては、より早いトナーの帯電立ち上がり、高い現像性が要求され、さらに現像剤の長寿命化も必要とされる。

2) 従来の帯電性能の安定化技術

近年、トナーは低温定着化を目的に低温溶融樹脂の使用や、高画質化を目的としたトナーの小径化に伴う流動性付与のために流動化剤が多量に添加されている現状がある。これらのトナーの成分は、キャリアとの摩擦により、キャリア表面を汚染し、帯電付与性能をさらに悪化させていた。

これに対し、我々は、キャリアのフェライト粒子の表面にアクリル系樹脂をコーティングし、使用に従って極微量にコート層の表面を摩耗させ、常にキャリアの表面をリフレッシュすることで帯電付与性能を維持させる技術を用いてきた。



$$E = \frac{V / \epsilon_{Air}}{d_{Air} / \epsilon_{Air} + \underbrace{d_2 / \epsilon_2}_{\text{Coating layer}} + \underbrace{d_1 / \epsilon_1}_{\text{Ferrite core layer}}}$$

Fig.11 The capacitor model at the developing region and an equality expression

この技術は、トナーの帯電量を安定推移させる上では非常に効果は高いものであったが、その一方で、コート層の摩耗に伴う、現像電界の変化が課題であった。

3) 高現像性の確保とその安定化

現像性を高めるためには、現像領域における電界強度を高める必要がある。

Fig.11は、現像領域に存在するキャリアを、キャパシタとして扱ったモデル図と、このモデルにおける現像電界Eを示した式である。

このモデルによれば、現像電界Eを高めるには、コアの誘電率 ϵ_1 、及びコート層の誘電率 ϵ_2 が、それぞれ大きい素材を用いることが、効果があることがわかる。

また、我々が帯電性能の安定化のために行っていた、キャリア表面を微量に摩耗させる技術は、上式における、コート層の厚さ d_2 の減少であり、現像電界Eも使用に従い増加することを示し、現像性の変化に影響することを示している。

この現像性の安定化には、 d_2 / ϵ_2 を定値にすることを目的に、コート層の厚さ d_2 の減少と同時に、コート層の誘電率 ϵ_2 が小さくなるように設計していくことがよいと考えられる。

3.1.2 キャリアの設計

1) 高誘電率化とその制御

我々は、このコート層の誘電率を高めるために、従来のアクリル樹脂のコート層に高誘電率の材料を添加する技術を検討した。

今回は、アクリル樹脂の比誘電率に対し、約40倍の比誘電率を持つ高誘電率材料を用いた。

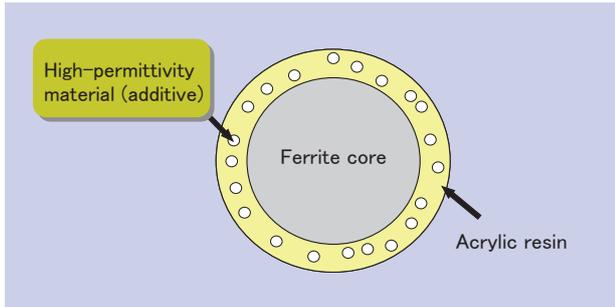


Fig.12 The carrier structural model

Fig.12に、検討したキャリアのモデル図を示す。

コーティング法は環境に配慮した乾式法を使用している。乾式法はコート層を形成する際、完全無溶剤でコーティングするため、溶剤コーティングに比べ、二酸化炭素 (CO₂) 排出量を約60%低減でき、環境負荷の抑制に貢献する。

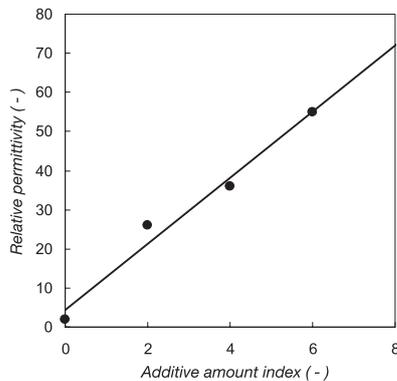


Fig.13 Relationship between relative permittivity and additive amount index

Fig.13に、アクリル樹脂のコート層に高誘電率材料を添加した場合の、コート層の比誘電率の変化を示す。

コート層に高誘電率材料を添加することで直線的に比誘電率が増加することがわかる。今回用いた高誘電率材料の配合技術を用いれば、コート層の従来の比誘電率を、制御性よく高めることが可能である。

2) 現像性の安定化設計と到達レベル

コート層の膜減耗で生じる電界強度の変化は、現像性を大きく変化させてしまう。そのため、その安定化のために、高誘電率材料の濃度を制御し、変化を抑制することとした。

今回は高誘電率材料の濃度制御技術の異なる、3種のキャリア (A, B, C) を試作した。

Fig.14は、これらの構成のキャリアについて平行平板電極下における、キャリア膜厚の減耗に伴う、現像電界強度の変化を指数として示した結果である。

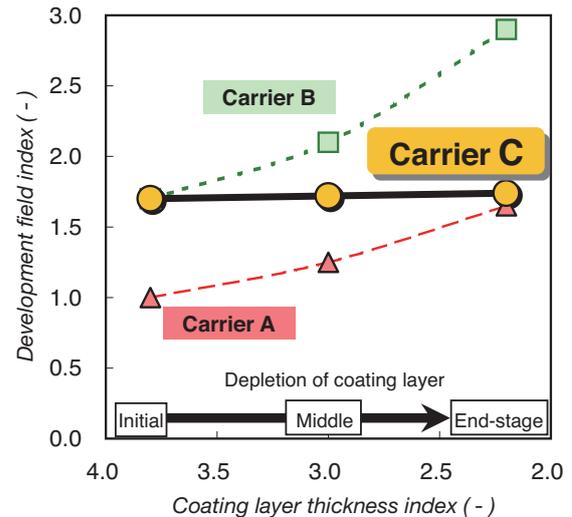


Fig.14 Relationship between development field index and coating layer thickness index

キャリアA, Bは、膜厚変化に伴い現像電界強度が著しく変化してしまうものの、キャリアCに用いた技術は現像電界強度が極めて安定していることがわかる。

Fig.15は、キャリアCのコート層の断層写真である。

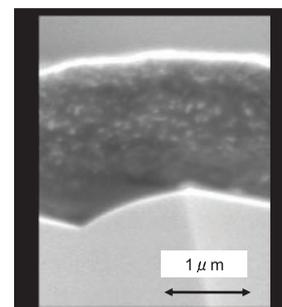


Fig.15 Cross-sectional SEM image of the designed carrier

今回開発した高誘電体材料の濃度制御技術を用いたキャリアは、使用中の電荷付与能の安定性に優れ、高い現像電界強度を維持でき、長期にわたり安定した高い現像性を得ることが可能である。

3.2 高耐久現像剤の製品への展開

本紙面で報告したキャリアの技術は、高速セグメント機である bizhub PRO 1050e (105ppm) /bizhub PRO920 (92ppm) に既に搭載されている。

Fig.16にbizhub PRO 1050eにおけるスタート時と耐久末期のプリント画像を、また、Fig.17にその濃度変化を示す。

| bizhub PRO 1050e | | Competitive machine in same segment |
|---|---|---|
| Initial | After 1million prints | |
|  |  |  |

Fig.16 Image quality with bizhub PRO 1050e

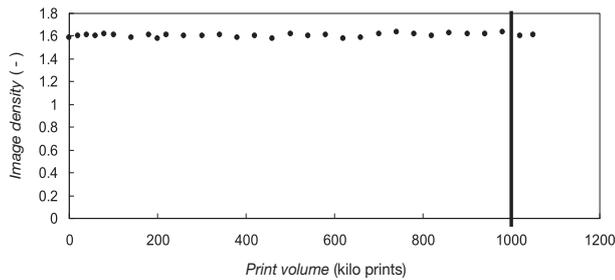


Fig.17 Transitional change of image density

弊社の重合トナーとの組み合わせにより、高画質で、かつ、高画像濃度を維持する安定性を示しており、このクラスとしては、業界トップの100万プリントの耐久性を実現している。

このキャリアの技術は、今後の弊社のモノクロ高速機に展開していく予定である。

4 今後

今後もさらに発展しつづけるオフィス及びライトプロダクションプリント領域などの、新たな市場に投入するマシンに対し、さらなる高画質、高速出力などのキーワードは欠かせないものである。

しかし、その一方で、私たちは感光体と現像剤の高耐久化技術を、省資源、廃棄物低減の視点から、今後の地球環境を考えていく上で、非常に重要な技術と位置づけている。

感光体と現像剤の高耐久化技術を、今後もさらに継続的に発展させて、より一層の環境負荷低減に貢献していきたい。

●参考文献

- 1) Konica Technical Report Vol.14 (2001)
伊丹明彦, 崎村友男, 大柴武雄, 渡辺一雅
- 2) Konica Technical Report Vol.16 (2003)
小林義彰, 西森芳樹, 磯部和也, 田所肇