

外添剤挙動を考慮した2成分現像剤の荷電劣化現象の研究

Study of Charge Degradation on Two-component Developer in Consideration of Additive Behavior

峯 岸 なつ子*

Natsuko MINEGISHI

板 垣 整 子*

Seiko ITAGAKI

服 部 好 弘*

Yoshihiro HATTORI

要旨

電子写真2成分現像方式の現像剤は、現像器中での長期の攪拌により外添剤がトナー母体へ埋没されることによる荷電劣化が生じることが知られている。劣化トナーの一部を現像工程により消費させた後、同量の新トナーに入れ替える実験を行ったところ、荷電は回復せず、より一層の荷電劣化現象が観察された。本研究では、この現象を説明するため、新トナーから離脱した外添剤の影響を検討に加えた。補給された新トナーから分離してキャリア表面へ移行する外添剤を「遊離外添剤」と定義し、その生成モデルを提案した。Andersonの荷電モデルを適用し、新トナー、劣化トナー、キャリア、遊離外添剤の4成分からなる荷電方程式を解いた。提案した遊離外添剤生成モデルに基づく計算結果は実験結果との間で整合が見られた。

Abstract

In two-component developer of electrophotography, toner charge degradation is observed after long-time mixing in a developing unit because additive particles are buried in the toner resin surface. In our examination, further toner charge degradation was observed when some of the above aged toner was exchanged for the same amount of new toner after exhausting aged toner by developing process. In this study, released additive behavior from the new toner has been considered to explicate the phenomena. Deposited additive from the supplied new toner to the carrier surface has been defined "free additive" and its generation model has been proposed. Anderson's charging model has been applied to solve four-component charging equations including new toner, aged toner, carrier and free additive. The calculated results on the above model have been coincident with the experimental results.

1 はじめに

電子写真プロセスではトナーの帯電量の変化が画像再現に影響するため、トナー帯電量を安定に維持することが求められる。2成分現像方式において、現像剤は現像器中での攪拌に伴い劣化し、トナー帯電量が低下する。トナーの帯電量低下を引き起こす劣化現象として主たるものの一つはトナー外添剤の挙動である¹⁾。例としてトナー外添剤のトナー表面への埋没、トナーからの離脱、キャリア表面への付着が挙げられる。

1成分現像剤において、現像剤から所定量の劣化トナーを排出し、排出量と同量の新トナーを残っている劣化トナーと混合すると、混合した後の帯電量が混合する前の帯電量より低下するという現象が村内らによって報告されている²⁾。2成分現像剤について著者らが調べたところ、同様に混合後の帯電量が混合前より低下する現象が確認された。

本研究では2成分現像剤の劣化トナーと新トナーを混合した後の帯電量低下メカニズムの解明を目的とし、混合前後の外添剤挙動に着目した。新トナー上の外添剤の一部は混合中に劣化トナーに移行し、一部は独立した荷電粒子として挙動すると考えた。この関係を説明するために、Andersonが表面状態理論を発展させて提示した荷電モデル³⁾を応用した。

帯電理論には諸説あり^{3) 4)} 外添剤を考慮した研究^{1) 2)}も報告されているが、多くは外添剤を独立した荷電粒子ではなく、トナーあるいはキャリア表面の荷電レベルを変化させる因子として扱っている。Andersonの荷電モデルでは、複数種のトナーと複数種のキャリアを混合した多成分系において、これらの混合比と各成分の平均帯電量との関係式を示している。本研究では劣化トナー、新トナー、キャリア、一部の遊離した外添剤の4成分に同モデルに基づく関係式を適用し、劣化トナー及び新トナーの混合率と全トナーの平均帯電量との関係を考察した。本稿では外添剤挙動の予測、即ち遊離外添剤の生成モデルとその発生量の定義を示す。加えて、劣化トナーと新トナーの混合比とトナーの平均帯電量について上記の仮説から得られた計算値と実験値とが整合したこと、及び外添剤挙動に関する解釈を示す。

* コニカミノルタビジネステクノロジーズ(株)
開発本部 要素技術開発センター 作像技術開発部

2 劣化トナーと新トナーの混合に関する仮説

本研究では、トナーが負極性に帯電する様設計された2成分現像剤を扱い、現像剤はカラー出力機器用として要求される均一性の高い画質を得るために流動性を高める処方が施されているものとする。外添剤としては、シリカに代表される負帯電性の強い物質が比較的少量に用いられている場合を想定する。

2.1 遊離外添剤の生成モデル

2成分現像剤を長時間攪拌すると、攪拌前にトナー表面やキャリア表面上に付着していた外添粒子の殆どは、トナー表面に埋没し、独立した粒子としては存在しなくなる (Fig.1(a)-(b))。劣化現像剤から所定量の劣化トナーを排出し、排出量と同量の新トナーを混合すると、混合した新トナーの表面に付着していた外添粒子の一部が劣化トナー表面とキャリア表面に移行する (Fig.1(c)-(d))。この時、キャリア表面に付着する外添剤を遊離外添剤と定義する。遊離外添剤の発生は劣化トナーと新トナーの混合によって誘発されるとする。現像剤中のトナーが全て新トナーである初期現像剤においてキャリア上に存在する外添粒子は、従来の2成分混合系ではキャリアの状態変化の一部と見なしていたので、ここでは遊離外添剤とは扱わない。

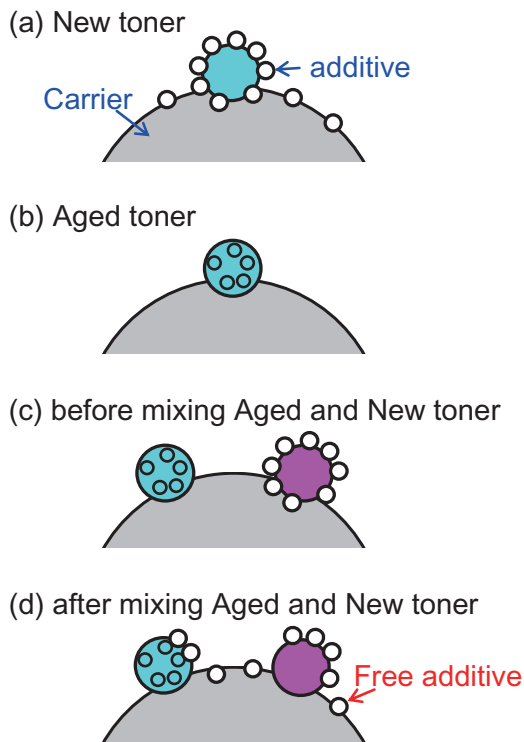


Fig.1 Model of generating Free additive

2.2 Andersonの荷電モデル

本研究に適用したAndersonの荷電モデルにおいて、混合された成分のうち第*j*成分の帯電量 (q/m)_{*j*}は次の式で表される。

$$(q/m)_j = -\frac{3\varepsilon_0}{d}(\phi_j - E_f) \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{N_j e d} + 1 \right) r_j \rho_j \right]^{-1} \quad (1)$$

$$E_f = \frac{\sum_i f_i \phi_i \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{N_i e d} + 1 \right) r_i \rho_i \right]^{-1}}{\sum_i f_i \left[\left(\frac{\varepsilon_0}{N_i e d} + 1 \right) r_i \rho_i \right]^{-1}} \quad (2)$$

q : 電荷量	N : 荷電サイト数
m : 重量	d : 電荷間距離
r : 半径	e : 電気素量
ρ : 密度	ε_0 : 真空の誘電率
ϕ : 仕事関数	
f : 全成分の総量に対するその成分の質量比	
E_f : 混合後の平衡フェルミ・レベル	

2.3 遊離外添剤発生量の定義

ここで扱う各成分の性質を整理する。新トナーはその表面の殆どが外添剤に覆われており、強い負帯電性を有するのに対し、劣化トナーは表面の外添剤が埋没及び離脱しているため、新トナーより帯電性能が劣る。外添剤はトナーやキャリアに対して荷電性能が非常に高い。従って劣化トナーの仕事関数 ϕ_{t_old} と新トナーの仕事関数 ϕ_{t_new} 、外添剤単体での仕事関数 ϕ_{add} 、キャリアの仕事関数 ϕ_c は以下の関係を示す。

$$\phi_c < \phi_{t_old} < \phi_{t_new} < \phi_{add} \quad (3)$$

劣化トナー、新トナー、キャリアの3成分を混合させた時の外添剤挙動を、仕事関数の変化と共に下記の通り仮定する。

新トナーが混合される間に新トナー表面の外添剤が一部、劣化トナーへ移行する。この要因として、仕事関数差の無いエネルギー平衡状態にするために、トナー間の電荷移動に代わって外添剤が移行すると解釈する。よって新トナーから劣化トナーへの外添剤移行量 f_{a0} は双方の仕事関数差に依存すると考え、

$$f_{a0} \propto (\phi_{t_new} - \phi_{t_old}) \quad (4)$$

と仮定する。外添剤移行に伴い両トナーの仕事関数は変化したと見なす。

新トナーに付着していた外添剤はキャリア表面にも移行する。キャリア表面に移行した外添剤は独立した荷電粒子、即ち遊離外添剤と見なす。新トナーからの外添剤の離脱は新トナーと劣化トナー間のエネルギー平衡化作

用に誘発されると考えるので、遊離外添剤量 f_{add} も f_{a0} と同様に

$$f_{add} \propto (\phi_{t_new} - \phi_{t_old}) \quad (5)$$

を満たすと仮定する。更に、遊離外添剤量は新トナーと劣化トナーの混合比にも依存すると考えられる。即ち、新トナーの存在比が小さい時は新トナーの存在量に制限され、劣化トナーの存在比が小さい時は劣化トナーの存在量に制限される。この関係を次式で表す。

①新トナーの存在量に依存する場合

$$f_{add} = f_{a1} = C_1 \cdot f_{t_new} \cdot (\phi_{t_new} - \phi_{t_old}) \quad (6.1)$$

②劣化トナーの存在量に依存する場合

$$f_{add} = f_{a2} = C_2 \cdot f_{t_old} \cdot (\phi_{t_new} - \phi_{t_old}) \quad (6.2)$$

f_{add} は遊離外添剤量、 f_{t_new} は新トナー量、 f_{t_old} は劣化トナー量、 C_1 、 C_2 は比例定数である。

混合による外添剤の移行が終了した後の新トナーの仕事関数を ϕ'_{t_new} 、変化後の劣化トナーの仕事関数を ϕ'_{t_old} とする。ここで劣化トナーと新トナーを混合した後の両トナーの仕事関数が決定される。

3 劣化トナーと新トナーの混合実験

3.1 実験手順

劣化トナーと新トナーの混合比と、トナーの帯電量との関係を実験で確認し、計算結果による挙動予測との整合性を評価した。現像器、実機及び現像剤は弊社市販製品用を調整して用いた。実験手順を以下に示す。尚、現像剤質量に対する全トナーの質量比をトナー濃度と定義する。

①トナーを劣化させる：

現像器にトナー濃度6.5%のシアン現像剤を充填する。単体駆動機を用いて現像器を1時間駆動し、現像剤を攪拌する。

②劣化トナーを排出する：

①の現像器を実機で現像動作させることで、所定量のトナーを現像器から感光体へ排出する。この時、排出後のトナー濃度が5%、4%、3%、2%、1%になる様にトナー排出量を設定する。現像動作させる過程でトナー濃度が各水準に達する毎に、現像器中の現像剤を10～20g採取する。

③新トナーを補給する：

採取した劣化現像剤と新トナーを、総量で10gかつトナー濃度が6.5%になる様に20ccのガラス瓶に入れる。新トナーはマゼンタとし、劣化トナーと新トナーが区別できる様にする。ガラス瓶に入れた現像剤は、蓋をせず気温20℃、相対湿度50%環境下で15時間以上放置し、調温調湿する。

④劣化現像剤と新トナーを混合する：

調温調湿が完了した現像剤を、ガラス瓶に入れた状態で振とう機（ヤヨイ製、NEW-YS）に装着し、振り角60度、振とう数200回/分で20分間混合する。

⑤評価：

劣化トナーと新トナーの混合比が異なるそれぞれの現像剤について、劣化トナー、新トナー、キャリア、遊離外添剤を日本電子製の電子顕微鏡JSM-6400で観察した。また、ホソカワミクロン製のE-spartアナライザを用いてトナーの帯電量分布を測定した。観察結果と帯電量測定値が仮説と整合するか確認した。

3.2 観察結果

混合前、新トナー表面では外添剤が十分付着している上に埋没は殆ど見られなかった。劣化トナー表面には外添剤の埋没が確認された。キャリア表面には遊離外添剤が殆ど付着していなかった。混合後、新トナー表面では混合前より若干外添剤付着量が減少している様に見られた。劣化トナー表面には新たに付着したと思われる外添剤が確認された。キャリア表面には多くの遊離外添剤が付着していた。以上が2. 3で仮定した劣化トナーと新トナーの関係を整合している。混合による変化として、トナー表面の変化は僅かであったが、キャリア表面に付着する遊離外添剤量の変化は顕著であった。遊離外添剤量には新トナーの混合比が大きい程多くなる傾向が見られた。

観察した代表的な画像をFig.2に示す。

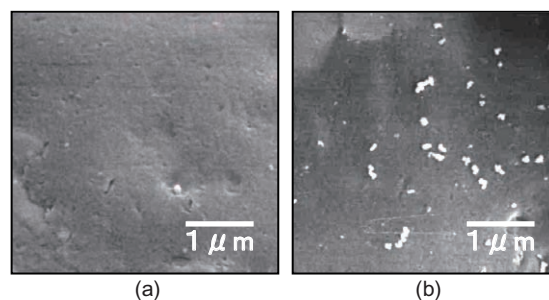


Fig.2 Comparison of SEM photographs of carrier surface between before and after mixing aged and new toner. (a) Before mixing new toner (New toner / Whole toner = 0 %). (b) After mixing new toner (New toner / Whole toner = 60 %).

3.3 帯電量測定結果

帯電量分布測定結果の一部をFig.3に示す。劣化トナーと新トナーはそれぞれの帯電量分布が異なるため、混合後の帯電量分布は2山を成す。よって測定された2山分布は、低帯電側を劣化トナーの分布、高帯電側を新トナーの分布とした2つの分布に分離することができる。混合後の現像剤に対して全トナーの帯電量分布からその平均帯電量を算出し、分離した帯電量分布から劣化トナー、新トナー各々の平均帯電量を算出した結果をFig.4に示す。

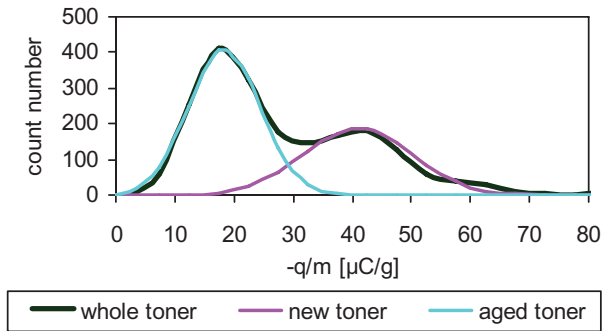


Fig.3 Experimental result of toner charge distribution of the mixed developer. New toner was 60% of whole toner in this figure.

3.4 仮説と実験結果との整合

Fig.4に、仮説に基づく帯電量及び遊離外添剤量の計算結果を、帯電量の測定結果に重ねて示す。遊離外添剤量の計算値は新トナー混合率が約70%以下の領域において増加傾向を示しており、同様の現象が観察によって確認された。しかし新トナー混合率が約70%以上の領域において計算値は減少傾向を示すのに対し、観察ではそれを確認できなかった。帯電量は計算値と実験値が概ね一致した。但し新トナー混合率が80%以上の領域において、劣化トナーの測定値は計算値からのずれが比較的大きかった。

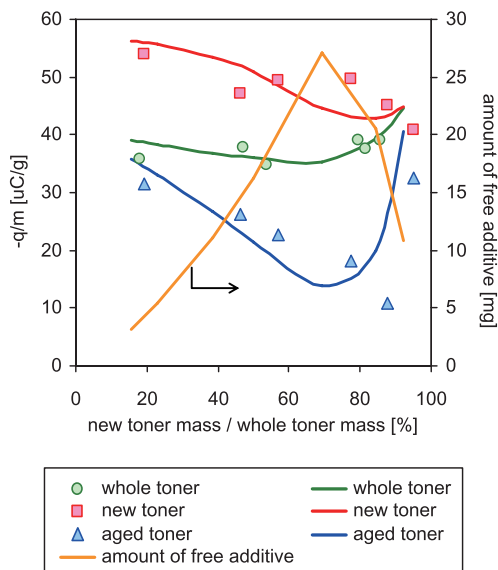


Fig.4 Measured and calculated q/m values of new, aged and whole toner are compared. The lines show calculated results and the plots show measured toner q/m . Calculated result of amount of free additive is also shown in this figure. Mixing condition was as follows; Toner density (Toner / (Toner + Carrier)) was 6.5 %, total mass of the developer was 900 g.

4 考察

新旧トナー混合比と両者の帯電量との関係は、新トナー混合率が約70%以下の領域において仮説に基づく計

算結果と実験結果とが概ね一致した。更にFig.4と遊離外添剤の観察結果との対比より、同領域においては遊離外添剤量が多い程トナーの帯電量が低くなると解釈できる。

概ね満足な整合性を得られた上記結果によると、遊離外添剤の発生がトナーの帯電量に影響を及ぼしている可能性は支持される。一方、新トナー混合率が約70%以上の領域において計算結果と実験結果との整合性が不十分であった。一部の領域で整合性が不十分であった要因として、本研究で定義した遊離外添剤とは異なる経緯で発生した、独立した荷電粒子として扱える外添剤の存在等が予測される。特に、観察では新トナーの増加に伴う遊離外添剤量の増加が確認されていることから、新トナーとキャリアのみが存在する場合にキャリアに付着する外添剤を遊離外添剤と扱わなかった本モデルを再考し、通常の2成分混合系を包含して遊離外添剤を扱うモデルを検討する必要がある。

以上より、本研究では遊離外添剤がトナーの帯電量に影響しているとの感触を得られた。残された不明瞭な点を解決するため、外添剤挙動に関しては更なる検討を要する。また本研究では遊離外添剤を計量することができなかった。今後外添剤挙動を再考、検証するに当たって、遊離外添剤量を計量することが必要である。

5 まとめ

劣化トナー、新トナー、キャリア、遊離外添剤の4成分を独立した荷電粒子として扱い、劣化トナーと新トナーを混合した場合の帯電量低下メカニズムを説明した。

遊離外添剤の発生が、劣化トナーと新トナーを混合した際に全トナーの平均帯電量を下げるとの感触を得た。

今後の課題として、外添剤挙動モデルの再考、及び遊離外添剤の計量による仮説の検証が必要である。

●参考文献

- 1) R. J. Nash, S. M. Silence and R. N. Muller, Toner Charge Instability, 10th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technologies, IS&T, Springfield, VA, 169-180 (1994).
- 2) 村内淳二, 後藤浩, 筒井主税, 岡田拓也: 1成分現像方式におけるトナー補給前後の帯電量分布変化の解析と抑制法の研究, Imaging Conference JAPAN 2006 Fall Meeting (Kyoto, Japan) 予稿集, 129-131 (2006).
- 3) H. J. Anderson: A Method for Quantitatively Determining Triboelectric Series and Its Applications in Electrophotography, JOURNAL OF IMAGING SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.44, No.6, 534-543 (2000).
- 4) 岡田久雄, 竹内学: 2成分現像剤の速度論的帯電理論と表面状態理論の整合, 日本画像学会誌, 48, No.1, 15-22 (2009).

●出典

本稿は日本画像学会"Imaging Conference JAPAN 2009"論文集からの転載である。本稿の著作権は日本画像学会が有する。