電子写真と高分子

エレクトロファックスの酸化亜鉛結着剤として、多種類の高分子化合物が用いられるが、電子写真の特性と高分子の構造との関係は複雑で、まだ十分明らかにされていない。その特徴は、結着剤の酸化亜鉛表面に対する吸着、あるいは酸化亜鉛微結晶の結着剤中における分散状態など、結晶と高分子の間の界面に関係する要素が特性を支配する決定的な因子となることであって、高分子の物理的性質、もしくは化学構造との間に簡単な関係を見出すのはむずかしいことである。高分子の基本骨格や分子量と同時に、末端基などに含まれる少量の極性基、カルボキシル基や水酸基が大きく特性を支配する。また、現像に用いるトナー粒子の荷電も、既成の理論の適用しにくい、絶縁物の間の接触電位という界面現象に依存しているため、一般的な研究は少ない。本稿では、従来の報告を著者らの経験に基いて総括したもので、問題点を明らかにするように努めた。

栗田隆治*・石渡次郎**

1. はじめに

静電氣的現象と光導電効果を結びつけて、光学的画像を記録する方法、いわゆる電子写真（静電写真）が、1938年にC.F. Carlsonによって発明されて以来¹⁾、その工程の迅速性、費用の低廉なことによって、Xerox, Electrofax など事務用複写を中心に、写真、印刷など各方面で実用化されるようになってきている。

現在、この電子写真には2種類の方法が実用化されており、その一つは主に Battelle Memorial Institute および Xerox 社によって開発されたもので、光導電体としてアルミウム板（あるいはドラム）に蒸着された無定形セレンの薄層を用いるものである²⁾。このセレン薄層を、あらかじめ一様に帯電した後、光像にさらすと、露光部分の静電荷が消滅し、静電荷像が形成される。この上に摩擦帯電性の着色粉体（トナーと呼ばれる）をかけると、静電荷像にトナーが吸引されて可視画像を生成（現像）する³⁾。さらに、紙を重ねて静電界をかけることによって、トナー画像を紙に転写した後（静電転写）⁴⁾、熱をかけて融着（定着）する方法である。セレン層は清掃後くり返して使用される。

この Xerox の方法に対して第2の方法は、1954年

RCA から発表された Electrofax と呼ばれるもので⁵⁾、光導電体として酸化亜鉛の微粉末を用い、紙の上に合成樹脂結着剤を用いて直接塗布したものである。原理は Xerox と同じであるが、光導電性感光層表面に形成されたトナー画像は転写せず、通常そのまま定着される。したがって、酸化亜鉛を塗布した特殊な感光紙を必要とするが、Xerox と比較して、1工程少なくてすみ、また、液体現像法という、粉体現像法に比較してさらに機構的に簡単な現像方法が用いられるため、装置が小型化されて、安くできるという長所をもっている。

この電子写真法の特徴は、すべての工程を通じて水処理を必要とせず、化学反応を含まない純物理的手段によること、さらに、各種の高分子物質が電子写真の画像生成過程の中で本質的に重要な役割を占めていることである。現像に用いるトナーはもちろんであるが、特に Electrofax の場合には酸化亜鉛の結着剤および原紙の加工処理剤に用いる高分子化合物が感光紙の特性を支配するため、この開発、選択が製造技術の基本となっているほどである。

しかしながら、精密な理論の適用できる分野ではないため、発表される報告も少なく、いわば電子写真への高分子の応用は Science というよりは Art に近いような状態にあるといえよう。ここでは、酸化亜鉛を用いるエレクトロファックスを重点に、高分子の応用について筆者などに許されている範囲内で概要を述べることにする。酸化亜鉛以外にも、今後用途によっては、光導電性

* Takaji KURITA 三菱製紙株式会社京都工場研究部主任

** Jiro ISIWATA 同京都工場研究部研究員
Use of Polymers in Electrophotography

1: ジアゾ感光紙, 2: セレン電子写真層 (Xerox), 3: 有機光導電体 (Kalle), 4~7: 酸化亜鉛電子写真層, ただし, 4 は無増感, 5 は Fluorescein 増感, 6 は Bromophenol Blue 増感, 7 は市販品の一例。光源は 1) (キセノンランプ) を除きその他はタングステン電灯光を使用

第1図 各種感光材料の分光感度

第1表 電子写真層の感度の比較, 厳密に定義された感度ではなく, 実用的な画像を得るのに必要な最少限の露光量を光量子数で示したもの

感光材料の種類	必要な照射光量 ($h\nu/cm^2$)	波 長 ($m\mu$)
銀塩 (高感度写真用フィルム)*	$10^9 \sim 10^{12}$	430
Se 電子写真層 (Xerox)	$1 \sim 1.5 \times 10^{12}$	365
ZnO 電子写真層 (複写用) 固有感度	$1 \sim 3 \times 10^{12}$	365
ZnO 電子写真層 (複写用) 増感部	$0.5 \sim 2 \times 10^{13}$	546
ジアゾ感光紙	$2 \sim 4 \times 10^{17}$	365

* R.C. Jones のデータ⁹⁾による。他は当研究室における実験から得たもの。

の有機化合物も用いられるようになると思われるが, ここではとりあげなかった。

2. 酸化亜鉛電子写真層

光導電性感光層がセレンの場合には, 単に基板上に真空蒸着するだけで特別な結着剤を必要としないが, 結着剤を用いて粉末状の CdS, ZnS, その他の光導電性化合物を層状に塗布して電子写真層を作成することも試みられていた⁸⁾。しかし実用化に成功したのは, 低廉な白色

顔料として古くから用いられていた酸化亜鉛である⁹⁾。

この酸化亜鉛としては, Zn の蒸気を空気中で燃焼して製造される微結晶状のものが必要で, 湿式法で製造したもの, ボールミルで結晶を破壊したものなどは用いられない。また, 電子写真層を帯電させるには, 細線, もしくは針状の電極に高電圧をかけて, コロナ放電をさせて行なうが, セレンと異なり, 酸化亜鉛は適当な結着剤を加えないと帯電しない。最初に酸化亜鉛の結着剤として用いられたのは, 比較的低分子量のシリコン樹脂で, その後も, 最も広く用いられている樹脂の一つで, GE の SR-82, 信越化学の KR-254 などは代表的な結着剤とされている⁷⁾。このような樹脂結着剤の効果は, 初期の研究を行なった Ruppel, Gerritsen, Rose らによって, 酸化亜鉛微結晶表面に吸着した水分によって, 電荷の漏洩するのを防止するためであると説明されており, 特にシリコン樹脂は効果的と考えられたようである⁸⁾。その他, シリコン樹脂以外に結着剤として用いられる高分子類はかなりの多種類にのぼる。さらに, 酸化亜鉛電子写真層の重要な性質の一つは色素増感で, 通常の白色酸化亜鉛は紫外部に感度をもつだけであるが, 適当な色素を微量添加することにより, 可視光に対して増感され⁵⁾, 比較的自由に, 分光感度を変化でき

栗田隆治氏 昭和 30 年東京大学工学部卒業, 昭和 34 年三菱製紙(株)に入社, 京都工場研究部に勤めて現在に至る。趣味は山歩き, スキー, 写真。

石渡次郎氏 昭和 37 年千葉大学工学部卒業, 同年三菱製紙(株)に入社, 京都工場研究部に勤めて現在に至る。趣味はスポーツ。

ることである。増感色素として普通用いられるのは、酸化亜鉛に吸着性の強い Phthalaine 系あるいは Xanthene 系の酸性色素である。複写用の電子写真紙は、増感色素に何種類も使い、ほとんど全可視光域に感光性をもつようにして、色調をめだたぬようにしながら、増感効果を得るようにしたものである。タングステン電灯光に対する感度は引伸し用の写真印画紙に近いものも得られ、必要な露光量は、エネルギーにして、ジアゾ化合物の約1万分の1ですみ、レンズ複写のできる点が、従来の非銀塩感光材料にない大きな特徴である(第1表および第1図参照)。銀塩感光材料と比較すると、感度は劣るが、コストや、現像処理の迅速容易という点では、電子写真に匹敵するものがない。

3. 酸化亜鉛結着剤

酸化亜鉛電子写真層の結着剤として、文献や特許にあげられている高分子化合物はきわめて広範囲に及ぶ。シリコン樹脂をはじめとして、スチレン化アルキドなど各種変性アルキド類¹⁰⁾、各種の飽和、不飽和のポリエステル類¹⁰⁾、スチレン・ブタジエン共重合物¹¹⁾、ポリビニルアセタール¹²⁾、塩化ビニリデン、塩ビ・酢ビ共重合物¹²⁾、酢ビ、各種アクリル酸エステル・メタクリル酸エステルの共重合物¹³⁾、酢ビ・アクリル酸エステル・スチレンなどの共重合物¹⁴⁾、メラミン・ホルムアルデヒド¹⁴⁾、クロトン酸¹⁵⁾、無水マレイン酸¹⁶⁾、メタクリル酸¹⁴⁾、¹⁷⁾、アクリル酸¹⁷⁾、²⁶⁾などを含んだ共重合物があげられている。この方面の樹脂の需要がまだ伸びていないという事情もあって、結着剤専用の樹脂の開発が十分進んでいないためか、塗料用の樹脂を組み合わせて用いられる場合が多いようで、技術的にも塗料と共通する要素が含まれている。実際に結着剤を選ぶ場合、目的によって要求される性質は異なってくるが、たとえば、複写用の電子写真紙の場合には、次のような性質が必要とされ、これらはすべて結着剤の種類に依存するものである。

i) 負のコロナ放電によって、容易に 200~600 V、の電位に帯電し、常温常湿下、暗所で、大きな減衰なしに数十秒その電荷を保つこと。

ii) 温度、湿度の変化に対して敏感でないこと。

iii) 露光によって電荷が完全にぬけ、いわゆる残留電位が少なく、現像によって画像の白地部分が汚れないこと(第2図に、露光時の電位減衰の形で典型的な二つの例を示した。AもBも結着剤の種類によって、ごく一般的に現われる形であるが、実用的に用いられるのはAのタイプで、Bは、かぶりと呼ばれる白地の汚れが出るため、実用にならない)。

iv) 色素増感効率がが高く、少量の増感色素の添加で、高感度になること(これは酸化亜鉛の種類にも依存する

第2図 酸化亜鉛-樹脂電子写真層の典型的な露光電位減衰特性

が、結着剤によって大きく左右される)。

v) 画面にむらがなく、多少のコロナ放電の過剰によっても、電位の減少が起こらず、画像が鮮明であること。

vi) 前露光効果が少ないこと(帯電前に光にさらすとその効果が、しばらく持続して残り、画像に悪影響を与える現象)。

vii) 層に可とう性があり、強く、はく離しにくいこと。

viii) 液体現像の場合、現像液中での電位減衰が大きくないこと。

ix) 経時による変化が少ないこと。

x) 層の着色や、不快な臭気のないこと。

以上のような要求をすべて満足させるためには、単純な組成、構造の結着剤を用いては困難で、種々の樹脂類を混合したり、モノマーの組成や重合度などに配慮が必要となる。文献や特許に現われている例としては、シリコン樹脂とスチレン化アルキドなど各種変性アルキド樹脂の組合せ¹⁸⁾、シリコン樹脂と低分子量ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合物¹⁹⁾との組合せ、など、二三種類混合したものが多く²⁰⁾、その他、各種の変性アルキドとビニル系共重合物の組合せも多い²¹⁾、²²⁾。色素増感しない、特殊用途には、中油長アルキド樹脂、エポキシ樹脂などに硬化剤を加えて、塗布後、結着剤を硬化して不溶性とする場合もある²³⁾。色素増感できないのは樹脂の硬化の際の橋かけ反応によって増感色素が変質する場合があるからである。これらの結着剤の効果については研究者によってかなり差があり、樹脂の種類と層の電子写真の性質の間に一般的な傾向を見出すのはむずかしいようである。

3-1. 結着剤の役割

最初、結着剤は単に酸化亜鉛結晶表面を吸着水分から保護するもので、層の光電的性質は純粋な酸化亜鉛の場合と変わらないと考えられ⁸⁾、事実、結着剤として、ま

第3図 酸化亜鉛電子写真層における微結晶の接触状態の模式図、右はエネルギーモデルを示す。

まったく別の種類の樹脂を用いても、同じような性質のものを得ることもでき、層の光電的性質、あるいは写真の性質から結着剤の種類を推定することはできないことが経験的に知られている。しかしながら、逆に、同じ系統の樹脂を用いても、わずかな組成や構造の差によって、層の電子写真の性質に大きな差の出ることが多い。また、実験の再現性を良くする目的で、高分子として単純な形をもった、純度の高い結着剤を用いては、望まれるような性質の帯電性をもった層の得られない場合が多いということも経験的に認められていることである。このようなことの起こる理由の一つは、第3図に示すように、層は結着剤という絶縁性のセメントによって固められた石垣（石は酸化亜鉛結晶）のような構造になっているため、結着剤の酸化亜鉛結晶面に対する親和性、すなわち、吸着性の大小、結着剤添加量、塗液中における酸化亜鉛の分散性（結晶粒子間の相互作用で、液中における粒子の荷電に関係する）、溶剤の種類や蒸発速度、場合によっては塗布方法などによって、石垣のつき方が異なってくることに由来すると考えられる。第2に、このような吸着層は、当然なんらかの極性基を含み、荷電をもつことも考えられるので、石垣の構造と同時に、酸化亜鉛結晶内部のエネルギー帯を変形し、光電的特性も変わってくるであろう。酸化亜鉛結晶面に吸着されるある種の物質（無水フタル酸、マレイン酸など電子親和性物質）が光導電性に著しく影響を与え、導電帯の電子をトラップする効果のあることは以前から知られており^{24), 25)}、結着剤中の極性基が、このような効果をもつ可能性のあることは当然考えられることである。このことは、樹脂の種類によって著しく前露光効果の大きなものがあることから裏づけられている²⁶⁾。樹脂溶液中での酸化亜鉛の

分散性が層の感度や帯電特性に影響することは経験的に知られている²²⁾。樹脂や溶剤の種類が異なる場合、数値的に比較する方法がないので、定量的な結果は得られていないが、概して、溶液中で酸化亜鉛の分散が良すぎるのも、極端に悪いものも結着剤としては不適當のようである。

このことは、第3図において、AおよびCに対応し、液中で樹脂の吸着性が強く、分散性の良い場合は、塗布乾燥によって層を形成した後もAのようにZnO結晶の間にまで吸着樹脂層が形成されて、キャリアの粒子間移動を阻害し、感度の低下、特性の劣化をひき起こす。樹脂の吸着性のきわめて悪い場合、たとえば無極性の高分子の場合には、Cのように酸化亜鉛結晶面を均一に被覆することができず、温度、吸着水分に対する保護作用が失われ、帯電性がなくなると考えられる。Bは分散性、吸着性の適度の場合であり、結晶面に対して十分な保護作用をもつと同時にキャリアの粒子間移動を妨げない場合である。高分子の結着剤について、以上のようなことを証明するのは容易ではないが、比較的低分子の脂肪酸を酸化亜鉛結晶表面に単分子層吸着させることによって、高分子結着剤なしに帯電性の酸化亜鉛層を形成することが知られており²⁷⁾、この場合、結晶表面の脂肪酸による被覆率が低いときは帯電性が悪く（第3図Cに相当）、単分子層を形成する添加量に近い付近で、普通の酸化亜鉛電子写真層と同様な光電的性質を示す（第3図Bに相当）。単分子層形成点以上の添加量では急激に特性が変化し、絶縁物に近い特性となり、ほとんど電子写真の感度を失ってしまう。これは、結晶粒子の間に脂肪酸の吸着層がはさまるためと考えられ、20 μ 程度の厚さの吸着層によってキャリアの粒子間移動が著しく妨げられることを示している（第3図Aに相当）。

3-2. 極性基の効果

以上のような観点からみると、酸化亜鉛結着剤としては、樹脂そのものの電気抵抗の高いことは当然必要であるが、高分子の基本骨格が酸化亜鉛に対してある程度の親和性をもつか、あるいは、末端基その他に若干の極性基を含んでいることが必要と考えられる。このようなことは早くから認められており、たとえば、シリコン樹脂については、-OH基とフェニル基およびアルキル基のバランスが重要であるとされている^{12), 18)}。また、分子量も吸着に関係する要素で、シリコン樹脂については適当な値は500前後と考えられているようである¹²⁾。シリコン樹脂以外でも、-OH基、COOH基、エポキシド基などの極性基の重要性が認められており、特にカルボキシル基の場合は、ZnO表面に化学的に結合する可能性があるのと興味をもたれる。アルキド樹脂、ポリエステル樹脂については、酸価、OH価が著しく電子写

真層の性質を支配することが知られている^{12),22)}。研究者によって、用いられている樹脂類が異なり、その組成や構造について詳しく記載しているものがないので、一定の結論を出すのはむずかしいが、いずれにせよ、酸価のあまりに低いものは、初期電位が低かったり、暗減衰が大きいなど、帯電性が悪くなるようである。アルキドの場合、酸価の高すぎるものも、層の感度が低くなって不都合で、OH 価と適当なバランスのとれたものが良いとされている²²⁾。その他、ビニル系樹脂については、メタクリル酸^{14),17)}、アクリル酸^{17),26)}、マレイン酸¹⁶⁾、クロトン酸¹⁵⁾などを含む共重合物が特許にあげられている。スルホン基なども導入される可能性があると思われるが、耐湿性との関係が問題となろう。これらの酸と、酢ビ、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとの共重合物の一つの特徴は、重合比を適当にとれば水溶性にしようことで、たとえば、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを含む共重合体をアンモニウム塩として、水に溶解し、これに酸化亜鉛を分散して塗布、加熱することにより電子写真紙を製造する方法も知られている^{15),26)}。ただ、水溶性にするためには、カルボキシル基の含有量がある程度多いことが必要なので、耐湿性および増感色素の吸着阻害による感度低下が問題となる。以上のようなカルボキシル基をもった高分子化合物のかわりに、炭素数 12 ないし 18 程度の脂肪酸を用いても、前述のように、電子写真の性質をもった層が作成できるので²⁷⁾、層の構造として比較的単純なモデルを適用することができ、物理的性質の解明に有力な手段となりうると思われるが、低分子のカルボン酸の吸着によって作成した層は、空気中の水分、炭酸ガスなどの影響が現われやすく、高分子の場合とは違った実験上の困難が認められた。なお、酸化亜鉛微結晶の光導電性は、空気中の酸素の脱吸着と密接な関係のあることが知られており、光を与えて結晶の導電性が増加すると、結晶表面に吸着された酸素が脱着される^{29),30)}。電子写真層の場合には、酸素以外に、以上述べたような高分子類のコンパクトな吸着層が形成されているので、酸素の脱吸着の現象もかなり異なってくると思われるが、まだ研究された例はないようである。

4. 下引(裏引)層

以上のような酸化亜鉛樹脂分散液を、そのまま普通の紙に塗布しても、ある程度の画像の生ずる感光紙はつくられるが、画像には斑点やむらが多く、鮮明なものにならないのが普通である。これは、紙の平滑性が悪く不均質であることも一因であるが、塗液中の溶剤と同時に酸化亜鉛の結着剤も紙の内部に浸透して、必要な結着剤が酸化亜鉛層に残らないことによるものである。

したがって実用的な感光紙をつくるためには、紙に溶剤もしくは樹脂の浸透を防止するための下引層を塗布する必要がある^{31),34)}。

また、紙そのものはある程度吸湿性で、60~70% RH の湿度条件下では、電子写真層の帯電の際に支障のない程度の導電率 ($10^9 \sim 10^{10} \Omega/\text{square}$) をもつが、20~30% RH の低湿度条件下では、層の帯電がうまくいかなかったり、紙が帯電することによって障害がひき起こされたりする³²⁾。

そのため、下引層塗布時に導電性を増加させるような添加物が併用される。このような下引層の性質としては溶剤もしくは樹脂の紙質内部への浸透を防止するためのものであり、酸化亜鉛樹脂層を塗布する際に侵されるような性質のものでないこと、均一で平滑性が良いこと、紙のカールが少ないこと、酸化亜鉛樹脂層に対する接着性が良く、帯電性、保存性、耐湿性などに悪影響を与えないものが必要である³⁵⁾。

通常、下引層用のフィルム形成物質としては、PVA、CMC、カゼイン、ゼラチン、変性デンプン、水酸基カルボキシル基などを導入した水溶性のビニル系共重合物、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂その他各種合成樹脂エマルジョンなどを混合して用いられる。導電剤としては、無機塩、有機酸の塩類、各種界面活性剤、四級アミン類にグリセリン、その他の吸湿性物質などを併用したものや³⁶⁾、カルボキシル基やスルホン基を含む高分子化合物の塩類、四級アミンを含む高分子化合物などが用いられる。特に四級アミンを含む高分子化合物が、低湿時の導電性においてすぐれているといわれている(たとえば Polyvinylbenzyltrimethyl ammonium chloride = Dow QX-2611.7 など)³⁸⁾。また、酸化亜鉛層との接着性については、カルボキシル基やスルホン基のように直接酸化亜鉛と反応するような基をもつ高分子化合物が効果的のようである³⁷⁾。

その他、液体現像の場合、紙の裏面から溶剤の浸透があると乾燥が遅くなり、現像液の消費量も増大するもので、裏面にも溶剤浸透防止層が設けられる。これも下引層と類似か同じものが用いられるが、粘着性のあるものなどは不適當である。また、平滑性、カール、耐溶剤性などを改良するために、各種の体質顔料、クレーなどを併用する場合もある。

5. 現 像 剤

5-1. 乾式現像剤

乾式の現像剤はトナー (Toner) と呼ばれる摩擦帯電性の微粒子と、キャリアー (Carrier) と呼ばれる一般にトナーよりもはるかに大きい鉄、ガラスなどの粒子を混合したものである。

トナー粒子は、キャリアとの接触によって摩擦帯電し、電子写真層上の静電荷にひきつけられて画像を形成する。したがってトナーの摩擦帯電性が、画像性を支配し、すべてのトナー粒子のキャリアに対する帯電性が正もしくは負にそろっていないと鮮明な現像をすることはできない。

トナーは低融点の各種の熱可塑性樹脂と染料、顔料の均一な混合物を粒径 1~20 μ 程度に微粒化したもので、微粒化の方法としては(1)溶融分散、冷却後に粉碎する、(2)溶剤に溶解し染料、顔料などを分散した後、皮膜状にして溶剤をとばした後に粉碎する、(3)溶剤中に溶解分解したものを噴霧乾燥により微粒化する³⁸⁾、(4)重合性 モーマー中に染料、顔料を分散剤などで均一に混合後、水中で懸濁重合を行ない微粒化する³⁹⁾、などの方法がとられる。

トナーの帯電性は、トナーを構成する樹脂の種類、染料や顔料の種類に依存する¹²⁾。しかし帯電性と樹脂や添加物との関係は、理論的に全く明らかにされていないので、経験的に各種の要求や、条件に合致するように配合をきめなければならない。

乾式のトナーに要求される性質としては、(1)帯電性が良く、しかも一定方向にそろっていること、(2)所定の温度で融解すること、(3)室温中放置により粘着凝集を起こさないこと、(4)吸湿性が少ないこと、(5)経時変化が少ないこと、などがあげられ、その他色調、耐光性、臭気なども問題である。

熱可塑性樹脂としては、低分子量のポリスチレン、シェラック、コーパル、松脂、ギルソナイト、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、石油系ポリオレフィン樹脂、クマロン樹脂、スチレン-アクリル共重合体樹脂など、比較的に粉砕しやすい低融点のものが用いられる^{38), 40)}。

着色剤は Carbon black, Phthalocyanine blue などの顔料とともに、Oil black その他の油溶性の染料が普通併用される³⁸⁾。これらの染料は色調のみならず、樹脂とともにトナーの帯電の極性をも支配するので、その選択は製造技術上きわめて重要である。

エレクトロファックス用としては鉄粉のキャリアに対して正に帯電するものが通常の現像剤として用いられ、負に帯電するものは反転現像剤として、マイクロフィルムの引伸し印画の際に用いられる。

5-2. 液体現像剤

エレクトロファックス方式の複写機の発展は、液体現像法の開発^{43), 44)}によって装置が簡単化されたことに負うところが大きい。この方法では、石油のような絶縁性液体中に、顔料を主とする微細なトナー粒子を分散したもので、電気泳動によってトナー粒子が液中を移動して電

子写真層上の帯電部へ付着して現像が行なわれる⁴⁵⁾。

乾式現像のように静電転写、清浄などが簡単に行なわれないので、くり返して使用するセレン感光層には普通用いられない。乾式現像法に比べて粒子が微細で解像力が高く(100 本/mm 以上)⁴¹⁾、また現像に要する時間も短いという特徴をもっている⁴²⁾。

第4図 左は現像液中の電界、右はトナー粒子の荷電を示す模式図(静電荷二重層の厚さは水溶液の場合よりはるかに厚いと考えられる)

トナー粒子は液中で必要な荷電(正あるいは負)をもち、安定な分散状態を保つと同時に、現像後、乾燥と同時に層上に固着(定着)する必要がある。

用いる液は乾式現像法のキャリアに相当し、高絶縁性で酸化亜鉛樹脂層の電荷を現像に必要な時間保持すると同時に、無害無臭であること、引火点は常温よりも高く(最低 40°C 以上)、乾燥しなければならぬ必要上、適度の蒸発性が必要である。このような条件を満たすのは無極性の溶媒であり、低分子量のシリコン油、フレイシなども特許に記載されているが^{46), 47)}、高価であるため、石油系の無臭溶剤が普通に用いられる。

液体現像用トナーは乾式の場合と同様に空気中での粉砕によってもつくりことができるが、この方法では粒子を微細にすることが困難であり、安定な分散液になりにくいということもあり、顔料粒子そのものをトナー粒子の核とし、荷電性、分散性、定着性を与えるために、顔料粒子表面に樹脂による吸着層を形成させる方法が一般に用いられているようである。

このような吸着層を形成して荷電性を支配し、あるいは保護コロイドとして働く物質としては、金属の脂肪酸塩などの各種界面活性物質、アルキド樹脂、ポリキノリン、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、石油系ポリオレフィン、メタクリル酸エステル系共重合体など潤滑油のスラッジ分散剤として知られているものも用いられるが、石油系溶媒中で著しく液の導電率を増大するようなものは不適當である。その他、スチレン、または各種メタクリル酸エステルなどのモノマー中にカーボンブラックその他の顔料を分散し、重合させて顔料表面に高分子物質をグラフトさせて、分散性、定着性などを改良する方法もある⁴⁸⁾。また、顔料を用いず、高分子のコロイドをそのままトナーとして用いる方法もある。

このような絶縁性液中でのコロイド粒子の荷電についても、摩擦帯電現象と同様、不明の点が多く、良好な性質をもったトナーは経験的事実によってつくる以外に方法はない。液体現像用のトナーについても実用上要求される性質は、荷電安定性、分散性、現像濃度、解像力、調子再現性、経時安定性、定着性、現像能力、色調など、多面的で、まだ、理想的なものではできていないようである。

水溶液に比べて、液中にイオンのほとんど存在しないと考えられている無極性溶媒中でのコロイドの荷電や、高分子コロイドの保護作用についての研究は一部潤滑油関係、塗料関係に限られており、数も少なく、今後の研究の望まれるところであるが、このような電子写真的方法を逆に非水コロイドの研究の上に応用するのもおもしろいと思われる。

6. 結 語

電子写真と高分子の関係はきわめて複雑、多面的で、強度とか硬さというような力学的性質、電気的絶縁性、あるいは接着性というような古くから研究の対象になっていた性質以外に、たとえば、酸化亜鉛結着剤としては半導体との間の界面の性質、液中での分散性などが問題とされる。

また、乾式現像法においては摩擦帯電性が、液体現像法では固液界面の界面化学的性質、あるいは保護コロイドとしての性質が利用されるというように、まことに広い範囲に及び、すべてを記述することは、とうてい筆者らの力の及ぶところではないが、この小文により電子写真というものの一端を読みとっていただければ幸である。

なお、執筆についてはいろいろとご協力をいただいた久下部長、東原、北条、栗生、丸山の諸氏に感謝する。

文 献

- 1) USP 2297691 (1942); 2357809 (1944)
- 2) USP 2753278 (1956)
- 3) USP 2618552 (1952); 2618551 (1952)
- 4) USP 2576047 (1951)
- 5) C. J. Young, H. G. Greig: *RCA Rev.*, **15**, 469 (1954)
- 6) E. Wainer: *Phot. Eng.*, **3**, 12 (1952)
- 7) D. S. Most: *Tappi*, **50**, No. 8, 54 A (1967)
- 8) W. Ruppel, H. J. Gerritsen, A. Rose: *Helvetica Physica Acta*, **30**, 495, 504 (1957)
- 9) R. C. Jones: *Phot. Sci. Eng.*, **2**, 191 (1958)
- 10) 原崎勇次, 長谷川晴夫, 桐ヶ谷喜一: 工化, **66**, 435 (1963)
- 11) T. Elder: *J. Appl. Phys.*, **33**, 2804 (1962)

- 12) 太田ひさ, 岡島嘉太郎, 柿井俊一郎, 原崎勇次: 通研実報, **15**, 1819 (1966)
- 13) 日特公 昭 32-2612; 日特公 昭 36-6806
- 14) 日特公 昭 36-8510 (USP 2959481)
- 15) 日特公 昭 37-5997 (USP 3160503)
- 16) 日特公 昭 38-17105; 日特公 昭 34-3170
- 17) 日特公 昭 41-13946
- 18) 原崎勇次, 長谷川晴夫, 桐ヶ谷喜一: 工化, **66**, 73 (1963)
- 19) 日特公 昭 42-16592
- 20) 日特公 昭 42-1109
- 21) O. C. Klein: *Tappi*, **47**, No. 9, 145A (1964)
- 22) D. D. Taft, S. C. Heidecker: *Tappi*, **49**, 439 (1966) No. 10
- 23) 日特公, 昭 35-13424
- 24) 井上英一, 榎 勇, 山口隆司: 工化, **66**, 428 (1963)
- 25) E. Inoue, T. Yamaguchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1573 (1963)
- 26) 日特公 昭 42-18676
- 27) T. Kurita: *Japan J. Appl. Phys.*, **5**, 977 (1966)
- 28) 栗田隆治: 電子写真, **6**, 11 (1964)
- 29) J. Bourdon: *J. Phys. Chem.*, **69**, 705 (1965)
- 30) K. Hauffe: *J. Phot. Sci.*, **10**, 321 (1962)
- 31) W. F. Uhl: *Tappi*, **48**, No. 12, 77A (1965)
- 32) 坂田俊文, 菊池真一, 高橋恭介: 電子写真, **5**, No. 2, 38 (1963)
- 33) F. V. E. Vaurio, D. P. Fird: *Tappi*, **47**, No. 12, 163A (1964)
- 34) A. S. Diamond, D. M. Bornarth, R. G. Blanchette: *Tappi*, **48**, No. 10, 94A (1965)
- 35) F. M. Werdouschegg, H. E. Carr: *Tappi*, **50**, No. 1, 26 (1967)
- 36) 日特公 昭 39-29136
- 37) 日特公 昭 41-18310
- 38) 木脇久智, 中曾根弘侑: 電子写真, **1** [2] 34 (1959)
- 39) 日特公 昭 36-10231
- 40) 日特公 昭 38-448
- 41) 大山 泰, 栗田隆治, 高橋 康: 電子写真, **3**, 16 (1961)
- 42) 栗田隆治: 電子写真, **3**, 26 (1961)
- 43) E. F. Mayer: *Brit. P.* 755486
- 44) K. A. Metcalfe: *J. Sci. Instr.*, **32**, 74 (1955)
- 45) K. A. Metcalfe, B. MetE, R. J. Wright: *J. Sci. Instr.*, **33**, 194 (1956)
- 46) USP 3150996; 3105821
- 47) 日特公 昭 35-5511
- 48) 大北熊一: 高分子, **14**, 746 (1965)