重合法トナーの開発と工業化

電子写真用トナーは、高画質化、高付加価値化に対する市場の要請から、粉碎法トナーに代わり機能付与、形状制御の点で有利な重合法トナーの実用化が活発化してきている。本稿では、筆者らの開発した懸濁重合法による球形トナーの特徴と、種々の重合法トナー（含むケミカルトナー）の現状について概説した。

岸 本 琢 治
長 谷 川 純

1. はじめに

1938年カールソンにより発明された電子写真方式は、今では複写機・プリンター・ファクシミリに展開され、ビジネスシーンにおいて、なくてはならない画像形成方法になっている。本方式に用いられるトナーはポリマーを主構成材料とした、無機有機複合微粒子である。高画質化、高速化、省エネ化、環境配慮といった高度化する市場の要請に対し、従来主流であった粉碎法トナーでは、印字品質の要求に添えていくことが難しくなっている。

筆者らは世界に先駆け、真球状の懸濁重合法トナーを開発し、その形状由来のメリットである高転写性を活かした小型クリーナーレスプリンターに多数採用されている。

他の複写機メーカー、化学メーカーにおいても高画質化要求に添えるため90年台後半より精力的に検討が進められ、重合法を主体とする各種製造様式による重合法トナー（ケミカルトナー）が実用化されるに至っている。

トナーの世界は母粒子が数 μm 、そこに配合される副原料は10~100 nm オーダーの粒子であり、粒子構造制御という技術的見地と、従来の粉碎法トナー、新規のケミカルトナー合わせて年間15万t以上生産されているという工業的観点からも高分子材料に携わる技術者として魅力ある材料と言える。

2. ケミカルトナー

図1に懸濁重合法による球形トナーの構造を例示した。電子写真用のトナーは、高分子樹脂中に顔料を分散させ、適度な帯電能力を与える帯電制御剤、定着ローラとの離型性を向上させるためのワックスなどの内添剤と、トナーの流動性を確保するための外添剤からなる機能性微粒子である。

ケミカルトナーは、トナー製造における省エネルギー化、粒径分布のシャープ化、粒子設計の自由度といった面で優位性があり、古くから考案されてきた材料である。高分子微粒子製造技術や種々の要素技術の進歩に伴い、おもに懸濁重合法、乳化重合法、溶解懸濁法によって検討され実用化されるに至っている。トナーのSEM写真を図2に示す。

図1 懸濁重合法トナーのモデル構造

KISHIMOTO, Takuji (左)

日本ゼオン(株)高機能材料技術研究所 (210-9507 川崎市川崎区夜光1-2-1)・チームリーダー。1989年 京都工芸繊維大学大学院工学研究科修士課程修了。専門は高分子合成。

HASEGAWA, Jun (右)

同上・所長。1980年 上智大学大学院修士課程修了。専門は微粒子合成とその応用。

Development and Commercialization of Polymerization Toner

図2 各社のケミカルトナーの粒子形状

各方法とも現像、転写、およびクリーニングにかかわる一連の画像形成工程に対し、独自にトナー形状・粒子径を選択しているものと思われる。球形トナーでは、最適な転写設定を行うことで、感光体上のトナー残留がない、ほぼ100%の転写効率が可能となる¹⁾。単一の現像機からなるシステムではクリーナーレス設計が容易となる。一方フルカラーシステムでは、現像機間のトナー混色汚染を防止するため、クリーニングシステムが必要とされる。一般的なゴムブレードによるクリーニングでは、球形トナーがブレードと感光体表面間ですり抜け、クリーニング不良を起こしやすく、解決のための技術的ハードルが高い。クリーニング特性と転写性の両立を図った場合、トナーを若干異形にすることで画像品質と耐久性の両立が可能となる。

3. 重合法カプセルトナーの開発

画像形成プロセスのうち、エネルギー消費のほとんどは、定着プロセスによるものである。省エネルギーの観点から、筆者らの取り組んできたカプセルトナーについて述べる²⁾。

定着プロセスは結着樹脂の溶融→流動→紙繊維への浸透→冷却→固定により発現するが、低温定着化には、トナーの溶融挙動改良がもっとも重要である。結着樹脂には最低定着温度の低減とオフセットマージンの確保の観点から適切な粘弾性設計が求められる。樹脂の軟化点を低温側に設計することで定着特性は改善されるが、高温(50℃)での長期保管時にトナー粒子の凝集が発生する。開発したカプセルトナーは、粒子内部(コア)を低 T_g 設計として低温定着性を確保し、外層部(シェル)を高 T_g 設計とすることで耐ブロッキング性を損なうことなく、大幅な低温定着化に成功した。懸濁重合法では、このコア/シェル化を重合反応中に容易に行うことが可能であることやワックスを代表とする各種離型剤を内包化できるなどの利点を有する処方であるため、原材料の選択、使用量の最適化によりさらなる低温定着化も可能である。オイルレス化に適応した離型剤

図3 カプセルトナーのTEM写真

を内包した、コア/シェル型のカプセルトナーのTEM写真を図3に示す。

4. 重合法正帯電トナーの開発

電子写真方式は、粉体表面の電荷(静電気)を利用した画像形成プロセスであり、トナーの帯電特性がもっとも重要な設計項目である。所望の帯電量の獲得、プロセススピードに依存しない帯電の立ち上がり性能、連続印字時の帯電能力安定性が求められている。

帯電極性には正負両極性があるが、複写機のデジタル化に際し負帯電システムが先行し、負帯電向けの材料開発が主流である。一方、正帯電感光体は露光工程での電荷発生が感光体表面近傍で起こるため負帯電感光体に比べ、潜像形成がシャープになりうることから高画質対応の可能性はある。また非接触帯電方式を用いてもオゾンの発生が少ないというメリットがある。さらに感光体の構成が単純であり、システム全体のコストダウンが見込める。正帯電感光体と球形重合法トナーを組合せることで、高解像度の画像形成によるコストパフォーマンスに優れたシステムが提案できる。このような背景から筆者らは、正帯電重合法トナーの開発に着手した。正負の極性制御は帯電制御剤と表面の外添剤の最適化により達成できる。本検討では、染料系の正帯電制御剤を懸濁重合法に最適化することで、制御剤の使用量を従来の10分の1以下に減少することが可能となった。負帯電重合法トナーに続き1996年上市した。現在、正負帯電トナー合わせて年産2,500tの能力を確保するに至っている。

5. 重合法カラートナーの開発

ビジネスにおける資料の訴求力向上のため、カラー化と同時にさらなる高画質化のトレンドがある。これに応えるべく小粒径トナーが開発されている。すでに上市されてい

図4 種々のトナーの粒径分布

図5 トナー粒子径と画像品質の関係

るトナーの体積平均粒径は5~6 μm 台まで微細化されている。図4に製品化されているトナーの粒径とそのトナー中に存在する5 μm 以下の微粉トナー量の関係を示す。粉砕トナーに比べ各種ケミカルトナーの粒径分布がシャープなことがわかる。粉砕法では、粉砕機および分級機の改良により小粒径化への対応が行われているが、ケミカルトナーの場合、これらの工程を経ることなく粒径分布の狭幅化が可能である。乳化重合凝集法は、サブ μm 粒子からのビルドアップ法を取るため、トナーの小粒径化には有利と言われている。懸濁重合でも、微粒子製造技術の進歩により、現像剤として十分な粒子径・粒子径分布が得られるようになった。

トナーの粒子径と画像品質の関係を図5に示す。小粒径化することで、本来画像形成領域ではない白地上へのトナーの飛散が少なくなる様子が確認できる。この現象は感光体上の潜像へのトナー粒子の現像、紙面への転写の両工程において、小粒径ほど再現性が高くなることに起因する。

次に高画質化とランニングコスト低減のため、トナーの小粒径化と同時に着色力の向上検討を行った。フルカラー画像では、紙面上にトナー粒子が数層形成されることとなる。熱圧力定着した際、トナー層のつぶれによるドットの広がりが発生するため、解像度の低下が生じる。小粒径トナーの特徴を活かすため、顔料の高濃度配合およびトナー中の顔料粒子の分散性を改善することでトナーの着色力をあげ、この問題をクリアした。

6. おわりに

筆者らの開発をきっかけに、近年、プリンター・複写機の多くに重合法トナーが搭載され、高画質がうたわれており今後の発展が期待されている。しかし、重合法トナーは粉砕法トナーに比べ、実用化の歴史が浅くマシン設計とともにトナー側から解決しなければならない課題が多いのも事実である。高分子材料の利用の裾野を広げる上で、微粒子設計はもとより粉体物性、トライボロジー、電気化学的側面など学際領域からの検討が不可欠である。

文 献

- 1) 柳田 昇, 重森和法, 長谷川 純: 高分子論文集, 57, 336 (2000)
- 2) J. Hasegawa, N. Yanagida, M. Tamura: *Colloids & Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 153, 215 (1999)