電子写真記録と高分子技術 —電子写真用画像形成材トナー開発の現状と今後の展望—

電子写真用トナーは高画質、高信頼、低エネルギー定着の強い要求から、大きく製法転換が図られている。これは混練粉砕法ではトナー粒径制御、形状制御、そして構造と高機能材料融合における機能分離制御などの設計に限界があるためであり、それら設計自由度を高める新たな手法、ケミカル製法（重合トナー）に転換する必要があった。

鈴木 千秋

1. はじめに

近年の急速なパソコンの汎用化、ネットワーク化の普及は著しい。その中でプリンター、複写機、ファックスなどはマーキングおよびコミュニケーションツールとして小型化、高機能化、高信頼性、低価格化が強く求められており、各社しのぎを削っている。とくにマーキングシステムは1990～1995年をさかいにアナログからデジタルに替わり、単に文字、線/面画像要求から中間調再現、高画質化、高解像度化、カラー化と要求画質は年々高いものとなっている。とくにフルカラー画質に関しては高級印刷、銀塩写真に近い高画質品位が望まれており、各社、マーキングシステム開発と同時に印字品質を左右するトナー（画像形成材：電子写真感光体などに形成された静電潜像を顕像化させる帯電粒子）開発が積極的に進められている。またカラー汎用化に伴い、カラープリント生産性の向上が強く求められ、マーキングシステムは四サイクル方式から各色ごとに現像機、XERO（帯電、露光、現像、転写、クリーニングなどの感光体周りの総称）ユニットを直列配置したタンデム型が主流になりつつある。これはタンデム方式の課題としていた高精度カラーレジストレーション、現像機、XEROスペース確保、コスト低減化が現像、転写、定着、クリーニング技術の向上、および小型化、信頼性向上、部材コスト低減により、大きく改善されたことによるものである。一方では、トナー開発に着目すると、昨今の特長と

して製法転換を取り上げることができる。トナー製法は従来製法である混練粉砕法と新製法であるケミカル製法の2つに大別することができ、混練粉砕法は樹脂、顔料などを溶融混練、粉碎、分級にて粒子を得る機械的乾式製法であり、ケミカル製法は水中での粒子形成の後に洗浄、乾燥にてトナー粒子を得る湿式製法である。製法転換は、従来製法の材料選択、構造、トナー形状などの制御限界を打破し、トナーへの高機能付与により印字品質を上げることが狙いとされ、各社積極的な取り組みが行われている。また近年では高画質、カラープリント生産性向上と合わせて、安全、環境負荷低減が強く求められており、国際的なエコラベル調達基準への合致、トナー製造、使用におけるエネルギー低減化は今後必須である¹⁾。

2. 電子写真の基本プロセスとトナーに求められる機能

電子写真マーキングシステムは帯電、露光、現像、転写、定着、クリーニングの6つの基本プロセスから構成されている。トナーに求められる必要機能を図1に示す¹⁾。消耗品として用いられるトナーは現像、転写、定着、クリーニングの各プロセスを経由することから、各構成部材との汚染抑制は重要な課題であり、さらにシステム適合の観点から、高い機能要求を満たす必要がある。すなわち、各システムにおける要求機能を数ミクロンのトナーにすべて盛り込まなければならない。図2にトナーの内部構造、外部構造の写真を示す。構成材料として、内部には熱可塑性結着樹脂をベースに着色剤、離型剤が必須成分として用いられており、必要に応じて帯電制御剤、分散剤が併用される。外部にはトナーフロー向上、ブロッキング抑制、帯電制御、付着力低減、クリーニング向上の目的で無機酸化物微粒子、脂肪酸金属塩、ポリマー微粒子などが添加混合される。

SUZUKI, Chiaki 富士ゼロックス(株)
(250-0111 南足柄市竹松1600)・グループ
長、1984年東京理科大学大学院工学研究科
修士課程修了 専門は電子写真。

Polymer Technology of Toner for Electro-
photography

図1 トナーに求められる必要機能

図2 トナー内部構造, 外部構造

図3 トナー構成材料の概念図

いずれも、各要求機能を有効に発現させるためには、サブミクロン単位の均一分散制御が重要となる。トナーに求められる機能は粉体特性、帯電性、現像性、転写性、定着性、クリーニング性、画質、画像保存性などを取り上げることができ、それぞれの構成材料、その分散構造制御により、最大限の効果を発現させなければならない。

3. トナー構成材料

図3にトナー構成材料の概念図を示す²⁾。まず、トナー構成材料の8~9割を占めるのが結着樹脂である。結着樹脂としてはスチレンアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が一般的に用いられており、粉体特性(フロー向上、ブロッキング防止)、帯電制御、定着、画質、画像保存性、生産性に影響を及ぼすため、樹脂分子量、末端基数、モノマー構造、架橋などの精密制御が行われている。とくに白黒用とカラー用では若干要求される特性が異なるため、それに応じた樹脂設計が重要となる。カラートナーに要求される一般的な特性としては、樹脂の透明性、着色剤の高分散性、定着時の完全溶解と画像表面の平滑性、樹脂硬度があげられる。従来、カラートナーの多くはポリエ

テル樹脂、エポキシ樹脂が主流であった。これはスチレンアクリル樹脂に比べ樹脂熔融粘度特性と硬度から定着性に有利であり、トナー熱ブロッキング(粉体として機能するトナーが熱の影響で凝固する現象)防止性能に大きく影響する樹脂ガラス転移温度を若干高めに制御が可能となるためである。具体的にはフローテスターによる流出開始温度はガラス転移温度に大きく影響を受けるが、同じガラス転移温度で比較するとポリエステル樹脂のほうが流出開始温度を低く制御することが可能となる。また樹脂硬度の点でもポリエステル樹脂のほうが高く、用紙に固定化された定着画像の擦り強度の点で優れている³⁾。すなわち、ポリエステル樹脂がカラートナーで汎用的に用いられている理由として、トナーの熱ブロッキング防止と定着特性の両立、および低粘弾性設計から高光沢(グロス)、透明性獲得に有利な点があげられる。一方、ケミカルトナー(重合トナー)の検討が進み、カラートナーにもスチレンアクリル樹脂が多く用いられるようになってきた。これは製法の観点からスチレンアクリル樹脂が適していること、またケミカル製法の特長としてコアシェル構造による機能分離制御が可能であり、スチレンアクリル樹脂においても熱によるブロッ

キング防止と定着特性の両立が可能になりつつあるためと考えられる。

次に着色剤であるが、黒用としてはカーボンブラック、マグネタイトが一般的に用いられ、カラートナーには色相、透明性、着色力などの色彩特性を満足させる高級顔料が用いられる。

帯電制御剤はトナーの帯電を正極、負極に制御し、帯電の立ち上がり速度、帯電安定性制御、湿度の帯電依存回避の目的でトナー内部、外部に添加される。

次に離型剤である。カラー画像ではトナーパイルハイト（トナー堆積高さ、トナー載り量）が高く印字面積が広い。定着システムは多量のトナーを溶かし発色させるために広いニップ形成が必要となる。これら条件はいずれも定着後のヒートロールへの用紙巻き付き、およびオフセット現象（ヒートロールにより定着する際に、トナー画像の一部がヒートロールに付着し取り去られる現象を呼び、高温時にトナー凝集力が用紙とヒートロールの接着力を下回った場合に、トナー層が分断して起こるオフセット現象をホットオフセット、低温時にトナーと用紙の界面付近が十分溶かされず、トナーが取り去られる現象をコールドオフセットと呼ぶ。）をひき起こしやすくなる。とくに定着システムにおける印字画像の用紙はく離性およびホットオフセット(HOT)はトナーの離型能力と凝集力に左右されるため、高温領域のレオロジーアップあるいは高離型能力の付与が非常に重要となる。カラー画像の場合、高グロス制御およびOHP透過性、二次色の色域拡大を考慮すると、極端なトナーレオロジーアップは有効ではなく、外部からのオイル塗布あるいは内部添加ワックスによる離型能力向上が重要となる²⁾。

トナーにワックスを含有させるケースは低温度でトナー表面にブリードしやすい材料が必要であり、ポリエチレン、エステル系、パラフィン系などの低融点、低粘度ワックスが主流になりつつある。また低融点ワックスがトナー表面に存在すると、トナーの熱ブロッキング、流動性が阻害されるため、ワックス分散構造制御あるいはトナー内部に封じ込めるコアシェル構造などの機能分離制御が必須となる。

次に外部添加剤である。従来、トナーの熱ブロッキング防止、トナー流動性向上、帯電制御の目的で7~30 nmの微粒子無機酸化物が用いられてきた。一般的な材料としては、シラン化合物などで疎水化された酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなどである。しかし、近年では外部添加剤に求められる機能は、上述の機能に限らず、転写向上を狙ったスパーサー材料、クリーニング機能を向上させるための滑剤、樹脂微粒子、感光体表面をリフレッシュさせるための研磨剤、それぞれの要求機能に合わせて数種の無機酸化物を合わせて用いることが多くなっている⁵⁾。

4. ケミカル製法とその特長

近年、ビジネス用カラー複合機、プリンターにケミカルトナーが使われ始めた。これはケミカルトナーが従来の混練粉碎トナーに比べ、粒径制御、形状制御、機能分離設計の点で広い設計自由度を有しており、高画質、高信頼性、低エネルギー定着の観点で高い制御性を有していることによる。また製造時のCO₂発生量も大きく削減可能となっている¹⁾。

ケミカルトナーは大きく4つの製法が採用されている。①懸濁重合法、②乳化重合凝集法、③溶解懸濁法、④エステル伸張重合法である。製法、特長を以下に記す⁶⁾。

懸濁重合法はモノマー、色材、離型剤などを水中にて無機分散剤存在下で造粒、重合し、酸洗浄により無機分散剤を除去し、さらに洗浄を加え乾燥後トナー粒子を得ることができる。特長としては工程が単純であり、球形形状制御、コアシェル構造による機能分離制御が可能である⁷⁾。

乳化重合凝集法は乳化重合ラテックス粒子、色材、離型剤の乳化粒子を水の中で電気的な相互作用を利用し、凝集、融合にて粒子成長を行い、加熱、pH制御により合一、粒子形成を行う。その後に、洗浄、乾燥にてトナー粒子を得ることができる。乳化重合凝集法の特長は狭粒度分布、小径粒子作製が容易であり、形状が不定形から球形まで任意に制御可能であることである。またケミカル製法の特長であるコアシェル構造による機能分離制御が可能である⁸⁾。

溶解懸濁法は有機溶剤中に樹脂、色材、離型剤を溶解し、水中にて無機分散剤存在下で粒子を形成する。その後脱溶剤、酸洗浄により無機分散剤を除去した後に再度洗浄を行い、乾燥にてトナー粒子を得ることができる。溶解懸濁法の特長はポリエステル樹脂を用いることが可能であり、球形形状のトナー粒子を得ることができる。本手法も機能分離制御が可能である。

最後にエステル伸張重合法であるが、本手法は溶解懸濁法と類似しているが、異なる点は水中で油滴を作製し、伸張反応によりトナー油滴表面に高分子層を形成するものである。水、モノマー相界面および内部の反応速度が異なるために体積収縮が生じる。この現象を利用して異型化する方法、あるいはある程度モノマー相の重合を進行させて油滴相の粘性を増してから瞬間的にせん断力を増加させ変形を生じさせ、トナー粒子の異型化が可能である⁹⁾。本製法の特長はポリエステル樹脂を用いることができ、トナー形状は不定形から球形まで制御可能である。また本手法も機能分離制御が可能である。

次に弊社で採用している乳化重合凝集法を例に、さらに特長を示す。

従来の混練粉碎法との違いを図4に示す⁸⁾。本手法はサブミクロンの乳化粒子の凝集、成長、融合によりトナー粒

混練粉砕法(Conv.)トナー (機械的、エネルギー消費型)

乳化凝集法トナー (化学的、微粒子成長型)

図4 トナー製造プロセス概略

図5 スクリーン再現性比較 (高画質)

子を形成するため、小粒径、狭粒度分布獲得が容易であり、その効果としてトナー消費量の低減、高画質の達成が可能となる(図5)。

また形状制御に関しては、凝集、合一時の pH および温度条件により、不定形から球形までシステムに適合した形状を自由に制御することが可能となる。形状は球形トナーが現像性、転写性の点では有利であるが、ブレードクリーニング信頼性の点では不定形に比べ劣るものである。そのためマシンの特長を最大限に発現させるべく、システム適性を考慮したトナー形状制御が重要である。

また本プロセスの中で凝集、成長させた後にシェル形成樹脂を添加することで図6に示すようなコアシェル構造を形成することができ、色材、離型剤をコア部分に封じ込め、材料影響を極小化し、4色それぞれ帯電、定着特性の均一化が可能となる。

次に環境を考慮した取り組みであるが、エネルギー消費の著しい粉砕プロセスを有さないため省エネルギー生産が可能となり、従来の混練粉砕法に比較し CO₂ 発生量を 35%削減することができる。

図6 コアシェル形成によるトナー表面・断面構造

5. ま と め

ケミカル製法トナーも各社種々でそい、その特長はおもに粒径、形状制御、コアシェル構造における機能分離制御、生産、消費エネルギーの低減である。今後の展望として、ケミカルトナーの小粒径制御の容易性から、さらなる高画質、トナー消費量削減を目的とした小粒径化が加速するものと思われる。次にコアシェル構造による積極的な機能付与の可能性があり、従来のトレンドを大きく変えるような高機能材料の展開が期待される。高機能材料で微粒子化への粉砕が困難な材料系も乳化あるいは溶剤可溶材料であればケミカルトナーへの応用が可能となる。また、これらケミカル製法、微粒子化技術、機能分離制御技術の活用により、新たなイメージング技術を生み出すことも可能になるものと思われる。

文 献

- 1) 鈴木千秋, 石山孝雄, 松村保雄, 石田晴英: “環境負荷低減型新製法 EA トナーの開発”, エコデザイン 2002 ジャパンシンポジウム (2002)
- 2) 高木正博: “電子写真現像剤の基礎と最新技術”, 第 59 回日本画像学会講習会
- 3) 川崎尚二: 日本画像学会誌, 43, 21 (2004)
- 4) 鈴木千秋: “電子写真ケミカルトナー構成と将来展望”, 新化学発展協会第 158 回講演会
- 5) C. Suzuki, *et al.*: “Toner Characteristics and Xero Interactive Performance of EA Particles with Specific External Additives,” IS&T's, NIP 19 (2003)
- 6) T. Aoki: “Chemical Toner Technology and The Future,” IS&T's, NIP 19 (2003)
- 7) 末松浩之: 日本画像学会誌, 43, 26 (2004)
- 8) 松村保雄ほか: 日本画像学会誌, 42, 24 (2003)
- 9) 佐々木文浩ほか: 日本画像学会誌, 43, 54 (2004)