トナー組成物の混合とその評価

手 嶋 孝*, 矢 部 成 男*, 寺 下 敬 次 郎**, 宮 南 啓**

The Mixing of Toner Composition and its Evaluation

by

Takashi TESHIMA[†], Naruo YABE[†] Keijiro TERASHITA^{††}

and Kei MIYANAMI^{††}

Thermoplastic resin, carbon black and a charge control agent (materials for toner) were mixed with a stir type mixer at various mixing times. The mixing process was investigated by measuring the load current and temperature of the mixture during the mixing operation, and the state of the mixture were examined by SEM observation, X-ray microanalysis and so on.

The results showed that the following processes, that is, the crushing of resin, the deagglomeration of carbon black and charge control agent, coating the surface of the resin particles by the finer particles, and the reagglomeration of crushed resin simultaneously progressed during mixing. It was suggested that the states of the mixture obtained by pre-mixing contributed to the dispersion of carbon black and the charge control agent in the following kneading process.

Key Words : Toner, Mixing, Dispersion, Carbon Black, Charge Control Agent, Resin

1. 緒 言

情報記録材料としてのトナーは熱可塑性樹脂、着色剤、帯電制御剤(Charge Control Agent; 以下CCAと呼ぶ。), 離型剤および流動化剤などから構成されている複合微粒子である。現在、トナーは混合、混練、粉碎、分級、表面改質などのプロセスを経て生産される粉碎法が主流となっている。トナーの生産においては、樹脂中に着色剤やCCAなどの機能性微粉体を分散させる混合ならびに混練プロセスが重要である。すなわち、樹脂中に着色剤やCCAなどを高分散させた10 μ m程度

の粒子を設計することが不可欠である。混練プロセスについては、連続混練機を用いて樹脂中への着色剤(カーボンブラック)の混練分散状態を評価した研究^{1,2)}がある。しかし、混練プロセスの前工程である混合プロセスに関しては、均一分散に対して高速流動型混合機の操作条件の重要な因子についての指摘はあるが³⁾、系統的な検討は、まだ充分行われていないのが現状である。

本研究では、樹脂中に着色剤やCCAなどを高分散させたトナーを設計するために、熱可塑性樹脂、カーボンブラックおよびCCAを用いて、攪拌型混合機で混合時間を変えた混合実験を行った。混合物の混合状態を調べ、混合過程を考察した。次に、得られた予備混合物を用いて混練実験を行い、樹脂中でのカーボンブラックならびにCCAの分散状態を観察し、混合プロセスにおける混合状態が次工程である混練プロセスの分散に及ぼす影響を調べた。さらに、分散状態の良好な混練物を生産するための予備混合物を得る混合条件に対し

1992年 11月 28日 受付

* 三田工業(株)技術部サプライ研究開発2課

(〒540 大阪市中央区玉造1-2-28) TEL. 06-764-3834

** 大阪府立大学工学部

(〒593 堺市学園町1-1) TEL. 0722-52-1161 内線 2327

† Supply R&D Section, Mita Industrial Co., Ltd.

(2-28, 1-chome, Tamatsukuri, Chuo-ku, Osaka 500)

†† Faculty of Eng., Univ. of Osaka Prefecture

(1-1, Gakuen-cho, Sakai 593)

て、混合時の負荷電流や混合物温度などの測定結果に基づいて考察を加えた。

2. 実験ならびに評価方法

2.1 装置、方法および原料粉体

混合実験に使用した垂直型高速流動攪拌混合機の概略をFig. 1に示した。この混合機では、容量 $=9 \times 10^{-3} \text{m}^3$ の混合槽の槽底から突出した主軸に取り付けた攪拌羽根がある。この羽根を高速回転させることにより、原料粉体は槽内の空気の流れに浮遊懸架されて流動状態が発生し、混合が促進される。また、混合槽にはジャケットが取り付けられているので、熱媒体を通すことにより熱交換することができる。さらに、混合時の負荷電流 A および混合物温度 T_m は自動計測されるようになっている。

混合実験は、まず、トナー原料粉体の総質量 2.206kg を混合槽に装入する。次に、羽根回転速度 N を、強い剪断力が得られるように最高速である 66s^{-1} に保ち混合を行った。この場合、混合操作によって発生する攪拌熱により熱可塑性樹脂粒子が溶融しないようにジャケットで冷却しながら行った。なお、混合状態の経時変化を調べるためのサンプルは、混合時間 t を変えて採取した。

混練実験に用いた連続混練機の概略をFig. 2に示す。混練実験には、前報^{1,2)}の結果から、分散状態の良い混練物を得る条件である混練温度 $T_k=423 \text{K}$ 、パドル回転速度 $N_p=2.5 \text{s}^{-1}$ ならびに予備混合物の供給速度 $F=2.22 \times 10^{-3} \text{kg/s}$ を採用した。混練槽出口から得られる混練物はプレスローラーを通して一定厚みにし

Fig. 1 Schematic diagram of stir type mixer.

Fig. 2 Flow chart of continuous kneader.

た後、カーボンブラックおよびCCAの混練分散状態を評価するためのサンプルを採取した。

原料粉体には、熱可塑性樹脂(バインダー)として重量平均分子量 $\bar{M}_w=1.13 \times 10^5$ 、平均粒子径 $\approx 700 \mu\text{m}$ のスチレンアクリル共重合体、カーボンブラック(着色剤)として比表面積 $S_w=1.5 \times 10^5 \text{m}^2/\text{kg}$ 、一次粒子径が約 20nm のファースブラック、ならびに帯電制御剤(CCA)として平均粒子径 $\approx 7 \mu\text{m}$ のアゾ系化合物の金属錯体化合物を用いた。これらの配合割合は、質量比で $100:8.5:1.8$ とした。

2.2 評価方法

混合時間を変化させて得られた混合物の混合状態は、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し調べた。また、混合過程を考察するための混合物の粒度分布は、ふるい分け法による積算ふるい上重量割合 $R(D_p)$ から求めた。また、混合物中に含まれている凝集体の構成成分は、エネルギー分散型X線分析装置(EMAX-2000:堀場製作所製)を用いた元素分析により確認した。さらに、混合過程および混合状態を流動性の変化から考察するために、安息角 ϕ および圧縮度 C をパウダーテスターにより測定した。

次に、混練により得られた混練物中のカーボンブラックならびにCCAの分散状態の評価は、混練物の小片を樹脂中に固定したのちに、マイクロームに取り付け、ガラスナイフで厚さ $0.1 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の薄片を作成し、透過型電子顕微鏡を用いて観察することにより行った。

3. 結果および考察

3.1 混合プロセス

3.1.1 混合操作と混合状態

混合過程を調べ、操作の終了時を知るために、混合操作時における負荷電流および混合物温度を自動計測し、

Fig. 3 Relation between mixing time vs. load current and temperature of mixture

レコーダー上に連続記録した。その結果の一例をFig. 3に示す。負荷電流は、まず、混合機の起動にともない急激に上昇し、羽根の回転速度が 66s^{-1} に達した混合開始時点(混合時間 $t=0\text{s}$)から減少しはじめ、 $t=240\text{s}$ 付近で最小を示した。その後、負荷電流は混合時間の経過とともに大きくなり、 $t\geq 360\text{s}$ 付近で定常となった。一方、混合物温度は $t=240\text{s}$ 付近まで上昇し、最大値を示した後は緩やかに低下し、 $t=900\text{s}$ 付近でほぼ定常となっているといえる。これらの測定結果から、混合操作は負荷電流値ならびに混合物温度がほぼ定常となった $t=900\text{s}$ 付近で終了してよいと推察された。

そこで、混合状態を調べるために、Fig. 3に示した混合物温度および負荷電流の変化に注目し、混合物をサンプリングした。まず、混合操作により温度が上昇し、かつ負荷電流が減少しはじめる $t=60\text{s}$ (a)。次に、温度が上昇し負荷電流が減少している状態である $t=180\text{s}$ (b)。また、最高温度を示し、負荷電流が定常になりはじめた状態の $t=360\text{s}$ (c)。さらに、温度ならびに負荷電流が定常値を示している状態である $t=900\text{s}$ (d)。これらの温度ならびに負荷電流の変化を特徴づける混合時間で得られた各混合物のSEM観察結果の一例をFig. 4に示した。Fig. 4(a)に示す $t=60\text{s}$ の場合は、 $100\mu\text{m}$ 程度の比較的粒径の大きい樹脂粒子が多く観察される。また、これらの粒子表面に微粒子の付着は少なく、凝集体がいくらか付着していることもわかる。 $t=180\text{s}$ (b)になると $100\mu\text{m}$ 程度の粗粒子は少なくなり、微粒子が逆に多くなっている。また、微粒子による凝集体が形成され、粗粒子表面へ凝集体などの付着が進行していることも観察された。 $t=360\text{s}$ (c)においては、樹脂粒子の微粒化と凝集体の形成および粗粒子表面への微粒子の付着がさらに進行しているといえる。負荷電流および混合物温度が定常値を示す $t=900\text{s}$ (d)では微粒化、凝集体の形成および付着の各

(a) $t=60\text{s}$, (b) $t=180\text{s}$, (c) $t=360\text{s}$, (d) $t=900\text{s}$

Fig. 4 Scanning electron micrographs of mixture at various mixing time(t)

現象が一層促進していることが認められた。

以上のようなSEM観察結果から、樹脂粒子の微粒化、凝集体の形成、粗粒子表面への微粒子および凝集体の付着がそれぞれ進行している混合過程が認められた。次に、混合過程をさらに明らかにするために、これらの各現象について詳細に調べることにした。

3. 1. 2 混合過程

まず微粒化の過程に対して、各混合物の粒度分布をふるい分け法により求め考察を加えることにする。Fig. 5は混合時間 t をパラメーターとして粒度分布の測定結果を示したものである。積算ふるい上の分布曲線は、混合時間の経過とともに小粒径側にシフトしていることがわかる。このことから、羽根回転による剪断作用などにより樹脂粒子が破碎され、微粒化が進行していると考えられた。また、粒度分布の変化は混合操作の開始 $t=0$ から $t=60\text{s}$ までにおいて顕著であることがわかる。したがって、樹脂粒子の微粒化が混合

Fig. 5 Particle size distribution of mixture at various mixing time(t)

初期に急速に促進し、その後は緩やかに進行しているといえる。

つぎに凝集の過程を調べるために、混合物中の凝集体をサンプリングし、凝集体の形態をSEM観察した。その観察結果の一例を**Fig. 6(a)~(d)**に示す。Fig. 6(a)は $t=60$ sの混合物から採集した凝集体の一部分であるが、この凝集体は約 $20\mu\text{m}$ の粒子が集合し

(a) $t=60$ s, (b) $t=180$ s, (c) $t=360$ s, (d) $t=900$ s

Fig. 6 Agglomerate in mixture at various mixing time(t)

て形成されていることがわかる。また、 $t=180$ s(b)では、凝集体を形成している粒子が $10\mu\text{m}$ 程度にまで小さくなっていることが認められた。次に、これらの凝集体の構成成分を調べるために、X線分析装置を用いて元素分析を行なった。この凝集体からCr原子の強いピークが認められた。採用した原料粉体ではCCA(帯電制御剤)のみがCrを含有していることから、Figs. 6(a)および(b)に示した凝集体は主にCCAから構成されているといえる。樹脂に練り込む際にCCAが破碎あるいは解砕されれば、分散性が向上し優れた帯電制御性を示す⁴⁾ことから、このCCA凝集体は混練分散において悪影響を及ぼすと推察される。また、 $t=360$ ならびに $t=900$ sの混合物中の凝集体について、詳細に観察したがCCAを主成分とした凝集体は確認できなかった。これらのことから、原料粉体に含まれていたCCAの凝集体は混合時間の経過とともに、剪断作用により解砕されているといえる。さらにFigs. 6(c)および(d)の $t=360$ ならびに $t=900$ sの混合物から採取した凝集体のSEM観察結果に注目する。これらの凝集体は粒子径=数 μm ~約 $20\mu\text{m}$ の粒子により形成されているといえる。また、Fig. 6(d)に示した凝集体はFig. 6(c)のものに比べて大きく、その径が $100\mu\text{m}$ 程度にまで成長していることがわかった。したがって、Fig. 6(c)ならびに(d)の凝集体は主として樹脂の微粒子により形成されていると考えられ、前述したCCAを主成分とする凝集体とは異なることが明らかになった。また、混合時間の経過とともに樹脂粒子の破碎が進むことによって微粒子が増加するから、樹脂の微粒子による再凝集が促進することになると考えられる。これらの樹脂を主成分とした凝集体は、樹脂微粒子の表面に解砕されたカーボンブラックならびにCCAが付着しているから、混練分散において悪影響とはならないと考えられる。以上の凝集体の観察結果から、 $t<360$ sではCCA凝集体の解砕、 $t\geq 360$ sにおいては樹脂微粒子による再凝集が支配的に進行している混合過程が明らかになった。

さらに微粒子や凝集体などの樹脂粗粒子への付着過程を調べるために、各混合物中から粒子径 $\div 1 \times 10^{-3}\text{m}$ の混合粒子を採取し、その粒子の断面をSEM観察した。その結果の一例を**Fig. 7(a)~(b)**に示す。 $t=60$ sで得られた混合粒子(a)では、樹脂粒子の表面に微粒子がほとんど付着していない。 $t=180$ sの混合粒子(b)の場合は、樹脂粒子表面に付着している微粒子が増加し、表面を被覆しはじめていることがわかる。 $t=360$ s(c)および 900 s(d)の混合粒子においては、被

(a) $t=60s$, (b) $t=180s$, (c) $t=360s$, (d) $t=900s$

Fig. 7 Sections of resin particle in the mixture at various mixing time (t)

覆がさらに促進しているといえる。

被覆状態を詳細に調べるために、樹脂表面と付着層との境界面付近のSEM観察を行った。**Fig. 8(a)~(d)**にその結果の一例を示す。ここで、黒く見える部分は樹脂粒子の断面であり、白い部分は樹脂粒子表面を被覆した微粒子および凝集体を示している。混合時間 $t=60s$ (a) の場合は、微粒子による被覆層の厚みは薄く、凝集体の付着も少ないことが観察された。 $t=180s$ の混合粒子 (b) では、被覆層が部分的に $10\mu m$ 程度の厚みになっているが、被覆層は不均一であるといえる。 $t=360s$ における混合粒子 (c) の場合は、被覆層がさらに厚くなり均一になっていることが認められた。また、数 $\mu m \sim 10\mu m$ 程度の樹脂粒子などから形成された凝集体も表面に付着していることが観察された。 $t=900s$ の混合粒子 (d) では、Fig. 6(d) に示したような樹脂の微粒子を主成分とした凝集体などが樹脂粒子表面のほぼ全体を被覆し、被覆層の厚みは $50\mu m$ 程

(a) $t=60s$, (b) $t=180s$, (c) $t=360s$, (d) $t=900s$

Fig. 8 Resin particles coated on the surface with fines

度に成長していることが確認された。これらの被覆状態の観察結果により、破碎された樹脂微粒子、解砕されたCCAとカーボンブラック、およびこれらの粒子が混合された凝集体が、混合時間の経過とともに樹脂粒子の表面に付着し、さらにコーティング(被覆)される過程が明らかになった。

以上に述べた混合状態の観察結果から、本実験における混合過程をまとめると次のようになる。羽根回転による剪断作用などにより (1) 樹脂粒子の破碎ならびに (2) CCAおよびカーボンブラック凝集体の解砕が進行し、さらに移動混合による流動作用などにより、(3) CCA、カーボンブラックならびに破碎された樹脂微粒子などによる樹脂粒子表面のコーティング、および (4) 樹脂微粒子を主成分とする再凝集体の形成が起っていることなどが明らかになった。また、混合操作の前半では破碎および解砕が、後半においてはコーティングならびに再凝集がそれぞれ支配的に進行しているといえる。

3.1.3 混合状態の変化と負荷電流値

混合操作時の負荷電流値の変化と混合過程における破碎と解砕ならびにコーティングと再凝集などの進行との関係について以下で考察した。Fig. 5に示した粒度分布の結果から、樹脂の破碎は混合操作開始から $t=60$ sまでの間に急速に進み、その後は緩やかに進行していることがわかっていいる。このことから、樹脂の破碎に要するエネルギーは混合初期に大きく、その後は徐々に減少すると考えられた。したがって、樹脂粒子の破碎による負荷電流値の変化はFig. 9に破線で示す減衰曲線になるといえる。一方、混合後半ではコーティングと再凝集が支配的であった。コーティングにより樹脂表面の平滑性の悪化に加えて、樹脂の破碎により樹脂微粒子が増加することで、混合物の流動性は悪くなると推察される。混合物の流動性は原料粉体を攪拌混合するために消費されるエネルギーの大きさに影響すると考えられた。そこで、得られた混合物の安息角 ϕ ならびに圧縮度 C を測定し、混合物の流動性について調べた。測定結果をFig. 10に示す。安息角と圧縮度は混合時間の経過とともに大きくなっていることから、混合物の流動性が悪くなっているといえる。また、流動性の変化は $t=180\sim 360$ sの間が大きく、 $t>360$ sでは緩やかである。混合物の流動性が悪くなる

Fig. 9 Load current curves for processes in the mixing.

Fig. 10 Relation between mixing time (t) vs. angle of repose and compressibility of mixture

と、攪拌混合に要する消費エネルギーは増加すると考えられるから、負荷電流値の変化はFig. 9に一点鎖線で示した増加曲線になる。この混合プロセスにおいては、通常、破碎と解砕ならびにコーティングと再凝集が同時に進行していることから、混合操作時の消費エネルギーはFig. 9に実線で示されるように、破碎と解砕ならびに攪拌に消費されるそれぞれのエネルギーの総和として表れることになる。すなわち、負荷電流値は混合前半では破碎が支配的であるから大きく、徐々に減少して極小値を示した後、混合後半ではコーティングが支配的となり、混合物の流動性が低下するので、徐々に増加し、その後、定常値を示すことになる。Fig. 3に示した負荷電流値の変化の実測結果は、以上の考察とよく一致しており、負荷電流値の変化が混合過程を表す指標となり得ることが示されたと言える。

3.2 混練プロセス

混合プロセスにおける混合物の混合状態が次工程である混練プロセスの分散に及ぼす影響を調べるために、混合時間を変えて得られた混合物(予備混合物)を用いて混練した。得られた混練物をミクロトームにより薄片状にし分散状態を透過型電子顕微鏡(日立電子顕微鏡H-7000型)にて観察した。その結果の一例がFig. 11(a)~(d)に示されている。 $t=60$ s(a)の混合物の場合は、バインダー樹脂中に黒い凝集体(図中矢印で示す。)が観察された。すなわち、混合過程の前半で観察されたCCAを主成分とする凝集体は混練プロセスの分散に悪影響となっていることがわかる。 $t=180$ s(b)および $t=360$ s(c)の場合では、この凝集体は小さくなって分散しているといえる。 $t=900$ s(d)では黒い粒子が微粒化して樹脂中に均一に分散していることが観察される。この結果は、樹脂微粒子を主成分とする凝集体の形成(再凝集)は、混練の分散に対して悪影響とならないことを示唆している。これは凝集体を形成している樹脂微粒子表面にも、カーボンブラックおよびCCAがコーティングされていることによると考えられる。このように、混合プロセスでの混合状態が混練プロセスの分散に反映していることが明らかになった。したがって、高分散状態の混練物を生産するためには、混練の前工程である予備混合物の混合状態を制御することが重要であるといえる。分散状態の良好な混練物を得るための予備混合物の混合状態は、樹脂粒子が破碎されるとともにカーボンブラックならびにCCAの凝集体が解砕され、さらにコーティングが進行しているほど良いといえる。すなわち、混合状

(a) $t=60s$, (b) $t=180s$, (c) $t=360s$, (d) $t=900s$

Fig. 11 Conditions of dispersion of carbon black and charge control agent by kneading mixture obtained at various mixing time(t)

態の良好な混合物を得るための混合操作は、負荷電流および混合物温度が定常値を示す場合に終了すればよ

いといえる。

4. 結 言

樹脂中に着色剤や帯電制御剤などを高分散させたトナーを設計するために、樹脂-カーボンブラック-CCA系での混合および混練実験を行った。得られた予備混合物の混合状態ならびに混練物の分散状態などを調べ、以下のような結果を得た。

(1) 羽根回転による剪断作用により樹脂粒子の破碎ならびにカーボンブラックとCCAの凝集体の解砕が進行するとともに、流動作用によりカーボンブラック、CCAおよび破碎された樹脂微粒子による樹脂粒子表面のコーティングと樹脂微粒子を主成分とする再凝集が促進している混合過程を明らかにした。

(2) 混合操作におけるエネルギーは、主に樹脂粒子の破碎および凝集体の解砕ならびに混合物の搅拌に消費され、混合操作時の負荷電流値はこれらの総和として現れること示した。

(3) 混合状態の良好な予備混合物を得るための混合操作は、負荷電流および混合物温度が定常値を示す場合に終了すればよいといえる。

(4) 前工程である粉粒体混合プロセスにおける混合状態は、混練プロセスの分散状態に反映することを示した。さらに、高分散状態の混練物を生産するための予備混合物は、樹脂粒子が微粒化し、カーボンブラックならびにCCAの凝集体が解砕され、かつこれらの微粒子が樹脂粒子表面を均一にコーティングした場合に得られることがわかった。

Nomenclature

t : mixing time	(s)	ϕ_r : angle of repose	(deg)
N_s : rotating speed of stirring shaft	(s^{-1})	D_p : particle size	(μm)
N_p : rotating speed of kneading puddle	(s^{-1})	M_w : weight-average molecular weight	(-)
T_m : temperature of mixture	(K)	S_w : specific surface area	(m^2/kg)
T_k : kneading temperature	(K)	C : compressibility	(%)
F : feed rate	(kg/s)	A : load current	(A)
R : cumulative residue	(%)		

References

- 1) Terashita, K, N. Yabe, K. Izumida and K. Miyanami : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 25, 354 (1988)
- 2) Yabe, N., K. Terashita, K. Izumida and K. Miyanami : *J. Soc. Mat. Sci., Japan*, 37, 1334(1988)
- 3) SEPJ : "Electrophotography-Bases and Applications", p.483, CORONA(1988)
- 4) Anzai, M. and H. Yamaga : SEPJ · IEJ Joint Seminar, p.35, January(1990)