熱可塑性樹脂粉体一帯電制御剤の複合化操作と その摩擦帯電性

手 嶋 孝*, 黒木 亜由美**, 板倉 隆行*
寺下 敬次郎**, 宮 南 啓**

Compounding Operation of a Thermoplastic Resin Powder- Charge Control Agent and its Triboelectricity

by

Takashi TESHIMA[†], Ayumi KUROKI^{††}, Takayuki ITAKURA[†],

Keihiro TERASHITA^{††} and Kei MIYANAMI^{††}

In order to design the toner particles of thermoplastic resin coated with charge control agents (CCA), a dry coating method was applied to its complex formation. Experiments were carried out with a high speed-high shear mill by changing operating conditions. The compound states of the particles designed were evaluated by the measurement of lightness. The triboelectricity of the particles obtained were investigated by the Blow-off measurement of triboelectric charge in the case of mixing with magnetic material particles (Carrier).

The results obtained are summarized as follows :

- 1) It was found that the triboelectric charge of composite particles is maximum against operation time under each operating condition. The maximum was obtained at a shorter operation time under the condition of higher rotating speed of the casing and narrower gap between the inner piece and the casing.
- 2) It was possible to represent a curve of the triboelectric charge vs. energy consumption despite various operating conditions. Then it was apparent that the triboelectric charge of the CCA-coated composite particles makes a maximum against energy consumption, and the maximum was obtained at about $2 \times 10^6 \text{ J/kg}$.

Based on these facts, it is possible to design the CCA-coated composite particles which have excellent triboelectricity by the dry coating method, and to determine the optimum operating conditions.

Key Words : Toner, Complex Formation, Dry Coating, Triboelectric Charge, Charge Control Agent

1. 結 言

電子写真トナーは、主に熱可塑性樹脂と着色剤および帯電制御剤 (Charge Control Agent : 以下CCAと呼ぶ) から構成される約 $10 \mu\text{m}$ 程度の機能性複合微粒子

である。その製造方法としては、各成分を熱熔融状態の樹脂中に混練分散後、粉碎・分級する機械的粉碎法¹⁾が現在主流となっている。トナー粒子に必要な機能の中では、摩擦帯電性が画像品質を決定する最も重要な因子の一つである。その摩擦帯電性の制御は、一般的にCCAを添加することによって行われている。しか

1994年 2月 17日 受付

化学工学会第58年会(1993年3月, 鹿児島にて一部発表)

* 三田工業(株)技術部

(〒540 大阪市中央区玉造1-2-28) TEL. 06-764-3778

** 大阪府立大学工学部化学工学科

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

[†] Technical Dept., Mita Ind-Co., Ltd

(1-2-28, Tamatsukuri, Chuo-ku, Osaka 540)

^{††} Dept. of Chem. Eng., Fac. of Eng., Univ. of Osaka Prefecture.

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

し、機械的粉碎法では、CCAが粒子表面はもちろんのこと粒子内部にも混在することになる。ところが、摩擦帯電は主に固体表面が関与する現象である²⁾から、このCCAを粒子表面にのみ分散した粒子設計をすれば、少ない使用量で必要とする摩擦帯電性を保持することができる。このような複合粒子を設計するための方法としては、粉体-粉体系混合による表面改質が可能な乾式コーティング法³⁾が有効である。また、この方法では次のような利点も考えられる。①製造プロセスが簡略化できる。②操作が簡便である。③多品種生産における品種切り替えにも効率的に対応できる。④材料となる粒子の組み合わせにおいて、その自由度が大きい、などである。しかし、これまでに樹脂粒子とCCAの系に関する複合化操作や粒子の分散状態ならびに摩擦帯電性について、系統的に研究し考察を加えた報告例は少ないようである⁴⁻⁷⁾。

そこで本研究では、トナー粒子設計の基礎研究として、機械的複合化装置を用い、熱加塑性樹脂粒子表面上へCCAの乾式コーティングを配合比および複合化操作条件を変えて試えて試みた。設計した粒子の分散状態ならびに摩擦帯電性を評価することともに、複合化に要したエネルギーとの関係について考察を加えた。さらに、これらの結果に基づき、摩擦帯電性に優れたトナー粒子を設計するための操作条件を明らかにすることができたので報告する。

2. 粉体試料および実験方法

2.1 粉体試料

本研究に用いた粉体試料の物性をTable 1に示す。母粒子の樹脂粒子には体積平均径13.5 μm に調整したスチレンアクリル共重合体を使用した。また、子粒子のCCAは、トナーの帯電を負極性に制御するアゾ化合物の金属錯塩化合物(体積平均径=1.13 μm)を採用した。物性値から明らかなように、CCAは樹脂粒子に比

べ、凝集度(Cohesivness)が大きいので凝集性が強い。また、安息角は、凝集し見掛け上粒子径が大きいので、小さな値を示している。しかし、圧縮度(Compressibility)が大きいことから、流動性はあまり良くないと言える。なお、粒子径の測定にはコールターカウンター(日科機社製)を用い、見掛け密度、圧縮度、安息角および凝集度の測定にはパウダータスター(ホソカワミクロン社製)を採用した。

2.2 複合化装置および方法

まず、複合化操作の前処理として、凝集性の強いCCAを解砕し同時に樹脂粉との混合を行うために、予備混合を行った。予備混合にはパドル型混合機を用いて、回転速度49.5s⁻¹で60秒間混合すれば凝集体はある程度解砕され、混合も促進していることが前報⁷⁾のSEM写真観察結果により確認されている。

さらに、乾式コーティングによる複合化には、高速高せん断型ミル(オングミルAM-15F型:ホソカワミクロン社製)を採用した。装置主要部の概略をFig. 1⁸⁾に示す。この装置のケーシングチャンパーの内径は0.15m、深さは0.04mである。

複合化は、予備混合物をケーシングチャンパー内に装入した後、ケーシングの回転速度 N 、固定した半月形のアーム先端(インナーピースと言う)とケーシングチャンパー内壁との間隙 d 、あるいは処理時間 t を変化させて行った。なお、ミル操作時の駆動モーターの消費電力は、複合化操作の開始から終了まで連続的に測定し記録紙上に記録した。所要エネルギーを算出する場合には、試料粉体を装入していない空運転時の消費電力を差し引いた。また、予備混合ならびに複合化は通常の室内雰囲気下で行った。

Fig. 1 Schematic drawing of the angmill used for dry coating experiments

Table 1 Properties of powder used for dry coating experiments

Characteristics	Resin	CCA
Shape	Irregular	Irregular
Color	White	Black-purple
Mean particle size(μm)	13.5	1.13
Apparent bulk density(kg /m ³)	338	144
Compressibility(%)	35.7	48.4
Angle of repose(degree)	41	36
Cohesiveness(%)	4.4	39.6

3. 評価方法

3.1 分散状態の評価

各操作条件で得られた粉体の分散状態は、まず明度測定により評価した。明度は測定対象物質の表面の反射濃度であるから、色の異なる母粒子と子粒子を複合化する場合、母粒子表面に付着する子粒子の分散状態により、複合粒子の明度は異なるはずである。子粒子の分散均一な場合には子粒子の色味が反映し、不均一な場合には下地である母粒子の影響が強くなる。したがって、明度の測定は子粒子の分散状態の評価において重要な意味をもつ。本研究においては、子粒子(黒紫色のCCA微粒子)が母粒子(白色の樹脂粒子)表面にコーティングされることになる。すなわち、明度の値が小さいほど、黒紫色の子粒子の分散状態(以下、コーティング状態という)が良好であると考えられる。なお、明度の測定には色彩色差計(CR-100: ミノルタ製)を用いた。分散処理した粉体をポリエチレン製透明フィルムの袋に入れ、フィルムの上から直径8mmの測定プローブで5ヶ所の反射濃度を測定し、その平均値を明度とした。

3.2 摩擦帯電性の評価

トナーの摩擦帯電量は、電子写真プロセスにおいて画像品質を決定する重要な物質質量である。また、摩擦帯電は主に固体表面が関与する現象であるから、CCAを分散処理した粒子のコーティング状態が摩擦帯電量に反映するはずである。したがって、摩擦帯電量の測定はトナーとしての製品機能の評価とともに、コーティング状態の考察に重要である。そこで、本研究では、トナーとキャリア(感光体上に形成した静電像までトナーを運ぶための磁性粉体)が混合され、接触および摩擦を繰り返すことで発生する摩擦帯電量をブローオフ法⁹⁾により測定した。その測定原理の概略をFig. 2に示す。測定方法は既に報告されているので、ここでは簡単に説明する。まず、キャリアとトナーの混合物をファラデーケージの下部に取り付けた金網上に置く。次に、上端のノズルから窒素ガス(Compressed N₂ gas)を吹き込み両者を分離する。トナーは金網の目開きを通して系外へ吹き飛ばされ、キャリアは金網上に残ることになる。金網上に残ったキャリアは、トナーが持っていた電荷量と等量で逆極性の電荷 q を保持しており、ファラデーケージに接続したコンデンサー(静電容量 C)がこの電荷により充電される。そこで、コンデンサーの両端の電位差 V を測定すれば

Fig. 2 Schematic drawing of blow off toner triboelectric charge measurement

$$q = C \cdot V \quad (1)$$

の関係式からトナーの帯電量を求めることができる。また、トナーの比電荷量 q/m は混合物中のトナー質量 m を混合比から計算し、電荷量 q との比で表される。

本研究では、設計した粒子 $3 \times 10^{-3} \text{ kg}$ とキャリア $97 \times 10^{-3} \text{ kg}$ をポリプロピレン製円筒容器(内容積 $=3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$)に入れ、容器を回転速度 1.67 s^{-1} で回転させて混合した。ここで、キャリアにはフェライト粒子(スチレンアクリル樹脂被覆、体積平均径 $=1.05 \times 10^{-4} \text{ m}$)を使用した。摩擦帯電量は、その混合物から $2.0 \times 10^{-4} \text{ kg}$ を採取し、ブローオフ摩擦帯電量測定装置(TB-200型: 東芝ケミカル社製)にて測定した。

4. 結果および考察

4.1 CCA 配合比の決定

摩擦帯電性に優れたCCAの配合比を調べることにした。2成分系現像剤を採用した複写機では、トナー粒子は容器から現像器内の現像剤に補給され、キャリアと混合されて帯電する。ここで帯電したトナーは感光体上の静電荷像まで搬送され、現像に使用される。この時、静電荷像の電荷量に相当する電荷量のトナー粒子が付着することになる。帯電が不十分な場合、帯電量の低いトナー粒子が必要個数以上に付着するので現像トナー量が多くなる。その結果、コピー画像品質が低下する。また、キャリア上の逆極性電荷とのクーロン力が小さくなるので、トナーがキャリアから容易に離れ、コピーの非画像部に付着する現象や複写機内に飛散してコピー物を汚すといった大きな問題が生じる。逆に、帯電量が大きすぎる場合は、現像トナー量が少なくなり淡いコピー画像となる欠点

が発生する。また、大きいクーロン力でキャリアーに付着するので、キャリアーから感光体の静電荷像にトナーを移動させるためには強い電界が必要になり好ましくない。したがって、トナーの摩擦帯電量は、複写工程の条件に応じて適正な範囲に設定されなければならない。また、現像器内に補給されたトナーはキャリアーと混合されるが、ここでは適正な帯電量まで早く帯電することが望ましい。さらに、現像器内のトナーはキャリアーと常時混合搅拌されるので、帯電量は一定値に保持される必要がある。以上のことから、摩擦帯電性の制御においては、帯電量、帯電速度および安定性が重要である。

ここでは、まず、優れた摩擦帯電性を示すCCAの配合比を決定するために、樹脂粒子に対して0.01から1.0 wt%まで変化させた複合化操作を行った。この場合の操作は一定の条件(回転速度 $N=33.3\text{s}^{-1}$, 間隙 $d=2\times10^{-3}\text{m}$, 処理時間 $t=1800\text{s}$)とした。このようにして設計した粒子の摩擦帯電性は、キャリアーと混合した場合の混合時間との関係で評価した。その結果を Fig. 3 に示す。配合比が0.25wt%以下の場合、帯電の立ち上がりが遅く、しかも帯電量の絶対値も小さい。また、混合時間の経過とともに負極性の帯電量が徐々に増加しており、不安定であることが分かる。一方、配合比が1.0wt%の場合は帯電の立ち上がりが早く、しかも高い帯電量が得られている。しかし、さらにキャリアーとの混合時間を長くすると、帯電量が徐々に低下しており、帯電の安定性において問題がある。ところが、配合比が0.5wt%の場合は比較的、帯電の立ち上がりが早く、帯電量も十分である。また、その帯電量が一定値を保持していることが分かる。したがって、優れた摩擦帯電性を示す複合粒子は、0.5wt%程度の配合比の場合に得られると言える。そこで、以下の実験で

Fig. 3 Relationship between specific charge and mixing time
 w_f : weight of fines(CCA)
 w_c : weight of core(resin)

は、CCAの配合比を0.5wt%とした。

4.2 コーティング状態と操作条件

本節では、CCAが樹脂粒子表面を均一にコーティングした複合粒子を生産するための操作条件について調べることにした。そのために、オングミルの回転速度 N , インナーピースとケーシングの間隙 d および処理時間 t を変化させ研究を行った。Fig. 4 には各操作条件にて複合化処理した粉体の明度 L と処理時間 t の関係を調べた結果の一例を示す。明度は、いずれの条件の場合も、処理時間 t の経過とともに小さくなり、図中失印で示す時間以降で、ほぼ一定になっていることがわかる。同図から、明度が一定になるまでに要する処理時間は、回転速度 N が大きいほど、さらに間隙 d が小さいほど、短くなっている。また、明度の定常値も同様に小さくなっていることがわかる。3.1節で述べたように、明度の値が小さいほど樹脂粒子表面上においてCCAのコーティング状態が良好であると考えられる。したがって、Fig. 4の結果から、 N が大きいほど、さらに d が小さいほどコーティング速度が大きく、CCAがより均一にはコーティングされていると考えることができる。すなわち、CCAが樹脂粒子表面に高分散した複合粒子は、予備混合粉体がケーシングの回転により間隙 d を通過するときに加わる圧縮ならびにせん断力の大きい場合に短時間で得られることになる。

4.3 帯電量と操作条件

帯電を制御するために配合したCCAは、樹脂粒子表面を均一に被覆することで高い帯電量を効果的に得るように、使用されることが望ましい。そこで、以下に述べる考察では最大帯電量に注目することにした。Fig. 5 に各操作条件にて複合化処理した粒子の帯電量と処理時間 t の関係を調べた結果の一例を示す。帯電量は各操作条件でそれぞれ処理時間に対して最大値を

Fig. 4 Variation of lightness of compounded powder during dry coating process

Fig. 5 Relationship between the specific charge and processing time

もつ曲線で表わされた。最大帯電量を示す複合粒子を生産するための処理時間(図中の矢印で示した)は、明度が一定値になる処理時間と一致することがわかった(Fig. 4)。さらにFig. 5 から、最大帯電量を示す複合粒子は、明度の変化と同様に、回転速度 N が大きいほど、さらに間隙 d が小さい場合に短い処理時間で得られることが認められた。明度の変化と一致するこれらの結果は、CCAの樹脂表面上でのコーティング状態と摩擦帯電量が密接な関係にあることを示唆している。次に、複合粒子の摩擦帯電量が処理時間に対して最大値を示す理由について考察する。まず、処理時間が長いほど複合粒子の帯電量が高くなるのは、子粒子であるCCAの凝集体が微細に解砕されて、母粒子表面でのコーティングが進行する過程であることに起因すると考えられる。さらに複合化が促進すると、CCAのコーティング状態が最も均一になり高い帯電量を示すことになる。それ以降、帯電量が小さくなる現象は、前報⁷⁾での報告と同様にCCAの一部が樹脂表面に埋設される過程を示していると推察された。

4.4 帯電量と消費電力

これまで、帯電量と処理時間の関係を回転速度 N と間隙 d などの操作条件をパラメーターとして表わしてきた。しかし、これらのパラメーターはその装置固有の条件として限定されるので、複合化装置をスケールアップする際に最適操作条件を予測することが難しい場合がある。そこで、複合化操作に要したエネルギーと摩擦帯電量との関係を調べる必要があると考えた。具体的には、各操作条件で測定した消費電力の積算値から、装置内に装入した予備混合物の単位質量当たりの分散所要エネルギー E を次式より求めることにした。

$$E = \frac{1}{M} \int_0^t P dt \quad (2)$$

Fig. 6 Relationship between the specific charge and the specific energy consumption

ここで、 P は消費電力、 t は処理時間、 M は装置に装入した試料粉体の質量である。

分散所要エネルギーと帯電量の関係を調べた結果をFig. 6 に示した。複合粒子の帯電量は分散所要エネルギーとの関係で最大値を示す一つの曲線で表現することができた。つまり、このとは、操作条件をある程度変化してもこれらの条件にかかわらず、帯電量は分散に要したエネルギーとの関係で整理できることを示している。また、摩擦帯電量が最大値を示す複合粒子は、分散所要エネルギーが $2 \times 10^6 \text{ J/kg}$ 程度の場合に設計できることが分かった。前節で述べた明度の変化と摩擦帯電量の関係に加え、エネルギーと摩擦帯電量の関係から、複合粒子の摩擦帯電量は母粒子表面における子粒子の分散状態に大きな影響を受けることが一層示唆される。そこで、前述した処理時間を変化した場合の複合過程と摩擦帯電の関係についての考察に加え、ここでは、分散所要エネルギーを変化した場合の複合過程について、CCAのコーティング状態と摩擦帯電量の関係を述べることにする。複合過程は、Fig. 6 に示した代表的な状態、すなわち、予備混合状態(State A)、帯電量が増加する過程(State B)、帯電量が最大値を示す状態(State C)および帯電量が減少する過程(State D)について考察した。

Fig. 7 にCCAの複合過程をモデルで示した。まず、予備混合物では、CCAが凝集体粒子として樹脂粒子(母粒子)表面に分散し、付着している状態である(State A)。次に、この予備混合物に対してコーティング処理を行なう場合に、これに要するエネルギーを大きくすると、CCAの凝集体粒子が解砕されて微粒化し、樹脂粒子表面をコーティングすることになる。このようにCCAのコーティングが促進した状態では、キャリアーと接触し摩擦するCCAが樹脂粒子表面で

Fig. 7 Complex formation mechanism

多くなるので、摩擦帯電量は高い値を示すことになる (State B)。さらに分散所要エネルギーを大きくした場合は、CCAが樹脂粒子表面を均一にコーティングし、摩擦帯電量が最大値を示す複合状態 (State C) から、せん断・圧縮・転がり作用などにより樹脂粒子の表面が軟化して、CCAの一部が埋設した状態 (State D) に変化する。したがって、State Dの複合粒子では、キャリアと接触し摩擦するCCAがState Cの複合粒子に比べて少なくなるので、摩擦帯電量は低い値を示すことになる。前報⁷⁾では、樹脂粉体-CCA系の乾式コーティングにおける処理時間の変化に関して、その複合過程を明らかにした。本研究では、分散所要エネルギーを変化した場合の複合過程を考察した。その結果、分散所要エネルギーを変化させることによりCCAと樹脂粉体の複合状態を制御できることが確認された。また、優れたコーティング状態の複合粒子を得るための複合操作条件を分散所要エネルギーから求めることが可能となった。さらに、複合化操作による摩

擦帯電性の制御を効果的なうことができることがわかった。

5. 結 言

高機能トナーの粒子設計の基礎研究として、乾式コーティング法による樹脂粒子とCCA微粒子の複合化を試みた。複合化操作条件とCCAのコーティング状態ならびに摩擦帯電性の関係を調べた結果、以下のことがわかった。

1) 乾式コーティング処理により帯電制御剤が樹脂粒子表面に分散した複合粒子を設計でき、この粒子は優れた摩擦帯電性を示すことが分かった。

2) 設計した複合粒子の摩擦帯電量は、コーティング処理時間との関係において最大値を示すことが明らかになった。帯電を制御するために配合したCCAは、樹脂粒子表面を効果的にコーティングすることで、摩擦帯電量が高い値を示すように使用されることが望ましい。そこで、最大帯電量に注目した場合、最大値はケーシング回転速度 N が大きいほど、さらにインナーピースとケーシングの間隙 d が小さいほど短い処理時間で得られることが分かった。

3) 最大帯電量を示す複合粒子は、明度が定常値を示す処理時間で得られることから、CCAが樹脂粒子表面を最も均一にコーティングした場合に得られる。

4) 摩擦帯電量は、操作条件がある程度変化しても、コーティングに要したエネルギーとの関係において、最大値を示す一つの曲線で整理することができた。また、その最大摩擦帯電量は $2 \times 10^6 \text{ J/kg}$ 程度の分散所要エネルギーの場合に得られることが分かった。

5) 分散所要エネルギーを制御することにより、CCAと樹脂粉体の複合状態を変えることができ、優れたコーティング状態の複合粒子を得るための複合操作条件を分散所要エネルギーから求めることが可能となった。このことから、乾式コーティング法を用いた複合化操作により、摩擦帯電性の制御を効果的に行なうことが可能となった。

Nomenclature

N : rotating speed of casing	(s^{-1})	q/m : specific charge	(C/kg)
d : gap between inner piece and casing	(m)	m : mass of toner in mixture with carrier	(kg)
t : processing time	(s)	T : mixing time of compounded powder and carrier	(s)
L : lightness of compounded powder	($-$)	M : mass of processing powder sample	(kg)
q : triboelectric charge	(C)	P : power consumption	(kW)
C : capacity of condenser	(F)	E : applied energy	(J/kg)
V : voltage	(V)		

References

- 1) Mori, S., : *Electrophotography*(Soc. of Electrophotography of Jpn.), **28**, 196(1989)
- 2) Seidenki Gakkai(ed.) : "Handbook of Electrostatics", p. 55, Ohm-sha(1981)
- 3) "Handbook of Cho-biryusi", p. 406. Fuji-techno system-Sha(1990)
- 4) Hosokawa Micron Corp. Micromeritics Lab.(ed.) : "Mechanofusion", Nikkan-kougyo shinbun-sha (1989)
- 5) Ono, K., Y Takayama and T. Kimura : The 6th Symp. on Particulate Preparations and Designs, p. 135, (1989)
- 6) Honda, T., T. Matsuno and M. Koishi : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **26**, 666(1989)
- 7) Teshima, T. and T. Itakura : *Zairyo*, **42**, 649(1993)
- 8) Higashi, M., K. Terashita and K. Miyanami : *Zairyo*, **40**, 417(1991)
- 9) Oguchi, T., T. Kubo and H. Yoshida : *Electrophotography*(Soc of Electrophotography of Jpn.), **16**, 10(1977)