微粒子コーティング法による 粉体トナーの設計とその評価

Designing Toner Particles Using a Particle Coating Method and its Evaluation

寺下 敬次郎*, 奥田 清隆*, 手嶋 孝**, 宮南 啓*

Keijiro TERASHITA, Kiyotaka OKUDA, Takashi TESHIMA, Kei MIYANAMI

Toner particles were perimentally produced in a high-speed shear mill by applying multiple coatings of three toner constituent materials to core (resin) particles having an average diameter of 14 μm . To discover the optimal toner particle characteristics, the order of coating application and shear mill rotation velocity were varied. The following findings were obtained:

It was possible to design toner particles using the dry coating method in which toner constituent materials, such as a coloring agent, a charge control agent (CCA) and a flowability-enhancing agent were coated sequentially on thermoplastic resin core particles. This result suggests that the composite production process currently used in the kneading and pulverizing method can be simplified.

It was demonstrated that to design toner particles of superior functionality, such as improved charging and fixing characteristics, coatings of coloring agent, CCA, and flowability-enhancing agent, in that order, yielded the best results. Also, a high-speed shear mill rotation velocity of 16.7 rps yielded the best toner particles having high functionality and good flowability.

Key Words : Toner, Dry Coating, Particle Coating Method, Charge Control Agent, Specific Charge

1. 緒 言

最近、粒子表面に微粒子を結合・固定・コーティングさせて機能性複合粒子を設計する研究・開発が活発に行われている。その一方法に、物性の異なる粒子に剪断・圧縮・転がりなどを作用させることにより、複合粒子を設計する乾式コーティング法がある。

機能性複合粒子の設計には、色調・印刷材料として採用されている電子写真用現像トナーに注目した。従来から、トナーの多くは「混練・粉碎法」と呼ばれている予備混合・混練・粉碎・分級・外添混合などのプロセスより設計・製造されている¹⁻³⁾。製造されるトナーは、粒径が約 10 μm 程度で、色調や帯電性なら

びに感熱性などに優れていなければならない。その中でも画像の品質を決定する重要な物理量に摩擦帯電特性がある。この摩擦帯電の制御には、帯電制御剤が採用されており、その特性は主にトナー粒子表面に存在する帯電制御剤量で決定されると言っても過言ではない。ところが混練・粉碎法では帯電制御剤がトナー粒子内部にも混在することになる。

前報⁴⁾では、複合粒子(樹脂粒子-カーボンブラック系)表面のみに帯電制御剤粒子の乾式コーティングを高速剪断形ミルにて行い、優れた摩擦帯電を示すトナー粒子が設計されることを指摘した。しかし、この方法では帯電制御剤のみのコーティングである。

そこで本研究では、核粒子である樹脂粒子にトナーを構成する着色剤や帯電制御剤ならびに流動化剤の微粒子を、高速剪断形ミルで多層コーティングすることにより、「粉体トナー」の設計を試みた。設計された粉体トナーは、機能に係る摩擦帯電量・定着試験ならびに粉体としての流動性などに注目して評価した。これらの結果に基づいて、優れた粉体トナーを設計するためのコーティング順序および操作条件を検討した。なお、本研究では多層コーティングによる「機

1997年12月15日受付

* 大阪府立大学工学部化学工学科

(〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1) TEL 0722-54-9305

Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University

(1-1, Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531)

** 三田工業(株)技術部

(〒540-0004 大阪市中央区玉造1-2-28) TEL 06-764-3778

Technical Department, Mita Industrial Company, Ltd.

(1-2-28, Tamatsukuri, Chuo-ku, Osaka 540-0004)

能分離型積層トナー」を指向している。

2. 構成材料、実験方法およびトナーの設計方法

2.1 粉体トナーの原料

核(母)粒子には、スチレンアクリル共重合体樹脂(熱可塑性樹脂:三井化学社製)を粉碎・分級して粒度調製(平均粒子径:14 μ m)した不定形の白色粒子を採用した。また被覆する子粒子としては、着色剤であるカーボンブラック[一次粒子径:14nm(レグサ社製)]および帯電制御剤(CCA:オリエント化学工業社製)を用いた。ここで、CCAにはトナーの帯電を負極性に制御する目的でアゾ系の金属錯塩化合物を選んでいる。CCAも粉碎・分級操作により一次粒子径約1.4 μ mに調製されている。さらに流動化剤にシリカの微粒子[一次粒子径:14nm(日本アエロジル社製)]を用いた。これらの原料粉体は、いずれも混練・粉碎法で採用されている構成材料と同様である。

2.2 装置および方法

粉体トナー設計用の着色剤、帯電制御剤および流動化剤は、いずれも微粒子であることから、付着・凝集性が強いので取り扱いにくく、かつ一次粒子状に解砕・分散することは困難である。そこで微粒子の多層コーティング法による粉体トナーの設計には、高速剪断形ミル(オングミル, AM-15F型, ホソカワミクロン製)を採用した。この装置の構造や特徴については既に述べられているので⁴⁻⁶⁾、ここでは省略する。ただし筆者らが実験を行っている高速剪断形ミルでは、コーティング過程を把握するために消費電力が測定できることから、分散・被覆に要するエネルギーなどが求められるようになっている。

粉体トナーの設計はケーシングとインナーピースの間隙を 1.1×10^{-3} mならびにケーシングとスクレーパーのクリアランスを 1.0×10^{-3} mにそれぞれ保って、常温・常圧下で行った。ここで基本的な原料粉体の装入(処理)量は0.05kgである。これらのコーティング条件は予備実験結果に基づいている。

2.3 トナー粒子の設計方法

樹脂(核)粒子にカーボンブラック(C.B.)ならびに帯電制御剤(CCA)を分散・被覆し、粉体トナーを設計する方法としては、Fig. 1に示す四つの方法を検討した。

(I型)樹脂粒子 + C.B. + CCA…すべての原料粉体を一度に混合機内に装入して、分散・被覆する。

(II型)樹脂粒子 + C.B. + CCA…すべての原料粉体を一度に高速剪断形ミルに装入して、分散・コーティ

Fig. 1 Design method for toner

ングを行う。I型と異なるのは採用している装置である。

(III型)樹脂粒子 + C.B. + CCA…まず核粒子にC.B.をコーティングし、得られた複合粒子にさらにCCAを被覆する。

(IV型)樹脂粒子 + CCA + C.B.…核粒子にCCAを被覆して、得られた複合粒子にさらにC.B.をコーティングする(III型の逆パターン)。

II-IV型の方法による粉体トナーの設計においては高速剪断形ミルを採用し、回転速度=16.7rpsで分散・コーティング操作を行った。またI型による設計方法では、プラネタリー形式の万能混合攪拌機⁷⁾を用いた。ここで混合機を公転速度=0.83rpsおよび自転速度=2.5rpsに保って分散・被覆操作を試みた。

さらに処理(分散・コーティング)時間はI型とII型は1800秒である。III型およびIV型では一層ずつ2層に分けて分散・被覆操作を行っていることから、それぞれ900秒とした。したがって操作時間は1800秒となる。なお、他の操作条件は2.2節に記述されている。

本研究における構成材料の配合割合は、樹脂粒子=35 $\times 10^{-3}$ kg, C.B.=2.65 $\times 10^{-3}$ kg(7wt%), CCA=1.9 $\times 10^{-3}$ kg(0.5wt%)とした。ここでC.B.およびCCAの配合割合は混練・粉碎法よりも幾分少ないと考えられる。

3. 評価方法

トナー粒子は、色調、帯電性、定着、感熱性ならびに流動性などに優れていなければならない。トナーが目的の色調に着色していることは不可欠である。次に帯電性は、トナー粒子を静電像により指定された箇所につ着させて顕像化するために制御されなければならない。また感熱性はトナーを普通紙上に定着する必要から生じている。定着はトナーの構成材料である熱可塑性樹脂(核粒子)を熱によって熔融して、紙面上に融着させることにより達成できる。さらに流動性は、

トナーホッパー内などで粒子の流れ易さの一尺度として大切な物性である。そこでこれらの因子に注目して、設計した複合粒子である粉体トナーを評価することにした。

3.1 摩擦帯電

乾式コーティング法により設計された粉体トナーを評価するために、画像の品質を決定する摩擦帯電特性に注目した。まず、設計した粉体トナー $3 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 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（内容積 $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ ）に装入し、容器を回転速度 1.67 rps で回転させて混合する。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 $= 1.053 \times 10^{-4} \text{ m}$ ）を用いた。次に粉体トナーとキャリアが混合されて発生する比電荷（単位質量当たりの電荷量）を混合時間 t に注目して測定し、その変化を摩擦帯電性として評価することにした。摩擦帯電量は、 $2 \times 10^{-4} \text{ kg}$ 採取したサンプルについて、ブローオフ摩擦帯電量測定装置⁴⁾（TB-200型、東芝ケミカル製）にて実測している。

3.2 定着試験

トナー粒子を実際に複写機で使用されている高温の定着ローラーを通過させることにより加熱熔融して、紙に定着させる。次に黒色度を反射濃度として測定した。反射濃度（色調）を実測することによりトナーとしての定着性を定量的に把握できる。その定着試験の概略を Fig. 2 に示す。測定方法は、①紙に両面テープを貼る、②テープ上に粉体トナーを均一に分散して付着させる、③定着ローラに紙を通す、④熔融したサンプルの黒色度を反射濃度計（東京電色社製）を用いて測定する。ここで測定された反射濃度 D が大きい値を示すほど黒色（色調）に優れていることになる。

定着試験は、粉体トナーを熔融させる温度を変化させて行っていることから、熔融状態と色調（反射濃度）の関係も把握することができる。

Fig. 2 Schematic drawing of fixing test

3.3 粒径分布および流動性

設計された粉体トナーの粒径とその分布は、粒子径測定装置（コールターカウンター TA2, コールター社製）で測定した。また粉体としての流動性を調べる目的で、流動性測定装置（パウダータスタ, ホソカワミクロン社製）を用いて、流動性の指標となる圧縮度を求めた。

4. 結果と考察

4.1 コーティング順序の決定

粉体トナーの設計を I ~ IV 型の方法で行い、トナーの画像を決定する重要な物理量である摩擦帯電量を測定した。その帯電量 Q/M の測定結果を Fig. 3 に示す。ここで横軸の t は粉体トナーとキャリアの混合時間を表している。一般にトナー粒子の帯電性として求められる条件は次の 2 点である。

- ① 粒子が迅速に帯電する（帯電の立ち上がりが速い）。
- ② 得られた帯電を長く保持する（径時変化が少ない）。

このような条件を満たしているのは、Fig. 3 の結果から III 型であると解釈された。III 型では、核粒子である樹脂粒子にカーボンブラック (C.B.) が良好にコーティングされた状態で固定され、かつ、その外側に CCA 量が多い状態で被覆していることから、他の方法よりも優れた摩擦帯電量を示したと考えられる。IV 型の場合は、複合粒子の表面が良導体であるカーボンブラックで覆われるような状態になることから、摩擦帯電により得られた電荷が外部に逃げたことによるものと解釈された。さらに I 型の Q/M は他のコーティング方法に比べて減少が著しい。この結果は CCA が複合粒子から離脱してキャリア粒子表面など

Fig. 3 Measurement results of specific charge Q/M
(Design method for toner particles)

に付着していることを意味する。すなわち、万能混合攪拌機ではCCAなどの微粒子が核粒子（樹脂粒子）に強く固定されていないと考えられた。

これらの結果と考察から、帯電性（画像品質）に優れた粉体トナーを設計するには、トナーの構成材料を一括添加して分散・被覆処理を行うよりも（Ⅰ型、Ⅱ型）、核粒子である樹脂粒子に着色剤、帯電制御剤の順序で一層ずつ確実にコーティングする方法が良いことがわかった。すなわち、Ⅲ型の方法を採用した場合、「機能分離型積層トナー」が設計されると推察された。このように多層コーティングを行う場合、一層ずつ確実に被覆すれば優れた機能が得られることは、導電性樹脂の粒子設計においても確かめられている⁶⁾。

4.2 優れた粉体トナーを得るための操作条件の決定

最適なコーティング順序であるⅢ型に注目して、より優れた粉体トナーを設計するために、高速剪断形ミルの操作条件である回転速度に注目して複合化実験を行った。ここでいずれの回転速度においても処理時間は1800秒（C.B. = 900秒 + CCA = 900秒）である。この処理時間は、コーティング装置容器内の温度および分散・コーティング所要エネルギーの測定結果に基づいて決定している。

核（樹脂）粒子へのカーボンブラックの被覆を回転速度 N を変化させて行い、得られた複合粒子の反射濃度 D を測定した。その結果を回転速度 N をパラメータとして、反射濃度 D と溶融温度 T の関係で表現しFig. 4に示す。反射濃度 D が大きい値を示して黒色（色調）に優れているのは、低回転速度で複合化処理を行った場合であることがわかる。このような結果が

Fig. 4 Relation between reflective density D and melting temperature T (Changes in rotational speed)

Fig. 5 Scanning microscopic observation of melted state

得られることに対して考察を加えることにする。

低回転速度では、樹脂（核）粒子表面付近にカーボンブラック C.B. が固定・被覆される。これに対して、高回転速度になれば、樹脂粒子内に C.B. の一部が埋没するような状態で固定・被覆されていると考えられる。低い溶融温度では樹脂の溶融が十分でないことから、樹脂粒子内に C.B. の一部が埋没していると溶融樹脂表面上にカーボンブラックが現れにくいことになる。その結果、高回転速度で得られた複合粒子の反射濃度は、小さい値を示したと解釈された。

複合粒子の溶融状態を走査型電子顕微鏡により観察した結果の一例を Fig. 5 に示す。溶融温度 $T=421\text{K}$ の場合、粒子の形状を保持していることから、複合粒子はほとんど溶融していないことがわかる、しかし、 $T=486\text{K}$ では粒子が溶融し、隣接の粒子がつながり網目状になっていることが確認された。これらの結果より、 $T=421\text{K}$ 付近では「粒子状」であることから、コーティング状態が反射濃度 D に反映すると考えられる。一方、 $T=486\text{K}$ においては複合粒子が十分に溶融しているので、反射濃度は処理条件が異なっても同等な値を示した (Fig. 4) と考察される。

トナー粒子の設計では、樹脂粒子（バインダー）へのカーボンブラックの固定化が重要な問題となる。固定化（付着力）が弱い場合には、剥離したカーボンブラックが複写機内でキャリアを汚染したり、画質の悪化を招く。本研究では反射濃度と固定化の兼ね合いを考慮して、 $N=16.7\text{rps}$ 付近を最適な回転速度とした。

そこで回転速度 $N=16.7\text{rps}$ で設計された複合粒子

Fig. 6 Measurement results of specific charge Q/M
(Varied rotational speed in coating process)

(樹脂粒子-カーボンブラック系)を採用して、さらに帯電制御剤のコーティングを回転速度を変化させて行った。得られたトナー粒子(複合粒子)の帯電量 Q/M を測定し、その結果を Fig. 6 に示す。同図において「mixing」と記せられている結果は、2.3節で記述したⅠ型の方法によるものであり、処理時間は1800秒である。しかし、混合機は高回転速度(公転速度=1.66rps, 自転速度=5.0rps)で操作している。

さてFig. 6より、高速剪断形ミルにより設計された粉体トナーの帯電量 Q/M は、コーティング装置の回転速度が増大すれば小さくなっていることがわかる。これは高速回転(高エネルギー)させることにより、核(樹脂)粒子内に帯電制御剤の一部が埋没したことによるものと考えられた。また、高速回転速度でコーティングした場合は、帯電制御剤が確実に樹脂粒子に固定されることから、キャリアとの混合時間 t に対する帯電量の減少割合が小さいという結果が得られた。さらに帯電量が比較的大きくて、かつ経時変化が少ないのは、 $N=16.7\text{rps}$ でコーティングされた粉体トナーであると解釈された。

粉体トナーの設計において流動性は重要な因子である。そこで流動性の指標となる圧縮度 C を求め、その結果を Fig. 7 に示した。圧縮度が小さい値を示して流動性に優れた粉体トナーは、 $N=16.7\text{rps}$ 付近で操作した場合に設計されていることがわかる。

Fig. 8 には、粉体トナーの50%平均粒子径 (D_{50}) および10%平均粒子径 (D_{10}) と回転速度 N の関係を示す。 D_{50} および D_{10} は回転速度の増加に伴い小さくなっているが、その程度は $N \geq 16.7\text{rps}$ で著しい。この傾向は特に D_{10} において確認することができる。すな

Fig. 7 Relation between compressibility C and rotational speed N

Fig. 8 Relation between mean particle diameter and rotational speed

わち、高速回転速度で複合化を行えば、樹脂(核)粒子へのコーティング微粒子の埋没やトナー粒子の溶融ならびに粉砕などが幾分進行すると考えられる結果が得られた。このように分散・被覆操作において、僅かであるが粒径が小さくなることから $N \geq 16.7\text{rps}$ で圧縮度 C (Fig. 7) は大きい値を示したと推察される。

以上のことから、優れた機能(帯電性・黒色)を持ち、かつ流動性のよい粉体トナーを設計するには、高速剪断ミルの回転速度を 16.7rps 付近で操作すればよいことが明らかになった。

4.3 シリカ粒子のコーティング

混練・粉砕法では、トナー粒子に転がりや摩擦帯電の向上のためにシリカ微粒子を外添混合する方法が採用されている。装置には高速攪拌型混合機が用いられているようである。本研究においては、シリカのコーティングも高速剪断形ミルにて行うことにした。すなわちⅢ型の方法により設計された複合粒子に、さらに

Fig. 9 Measurement results of specific charge Q/M (in silica coating process)

シリカ微粒子（一次粒子径 14nm）を分散・被覆することを試みた。

高速剪断形ミルの回転速度 16.7rps と 33.3rps に注目して、コーティング操作を 160 秒間行った。ここでシリカの添加量は 0.2wt % である。Fig. 9 に帯電量 Q/M の測定結果を示す。帯電量はシリカをコーティングすることにより、Fig. 6 の結果に比べて向上していることがわかる。これはシリカ微粒子の添加により流動性が向上し、摩擦帯電による電荷の獲得が容易になったことによるものと解釈された。また回転速度 33.3rps の帯電量が 16.7rps に比べて大きな値を示しているのは、高速回転によりシリカが均一に固定化されたことによるものといえる。このことは走査型顕微鏡で確認している。

以上のことから、核（樹脂）粒子に微粒子の多層コーティングを行う表面修飾方法により、模式的には Fig. 10 に示すような「機能分離型積層トナー」が設計されたと考えられる。このように乾式コーティング法により粉体トナーが設計されると、従来の混練・粉砕法に比べて、少なくとも次のような利点がある。①製造プロセスが簡略化される。②操作が簡単である。③生産時において品種の切り替えが効果的に行える。④材料の組み合わせにおいて自由度が大きい。

Fig. 10 Model of toner particles produced with multiple coating method

5. 結 言

平均粒子径 14 μm の核粒子に対して、トナーの構成材料である微粒子を、高速剪断形ミルで多層コーティングする方法により、粉体トナーの設計を試みた。さらに優れた粉体トナーが設計できる被覆方法および操作条件などに検討を加えた結果、次のような結論が得られた。

(1) 熱可塑性樹脂の核粒子に、トナーの構成材料である着色剤や帯電制御剤ならびに流動化剤の微粒子を、乾式状態で多層コーティングする方法により「粉体トナー」が設計できることを示した。その結果、従来からの混練・粉砕法で採用されてきた複雑な製造プロセスの簡略化が可能であるとともに、操作の容易性が示唆された。

(2) 帯電性および反射濃度（色調）などの機能に優れた粉体トナーを設計するには、着色剤、帯電制御剤、流動化剤の順序で一層ずつ確実にコーティングする方法がよいことを明らかにした。すなわち、樹脂粒子を微粒子で表面修飾する方法により、機能分離型積層トナーが設計される。さらに機能に優れ、かつ流動性の良好な粉体トナーを設計するための、高速剪断形ミルの最適回転速度 ($N=16.7\text{rps}$) を確認した。

(3) コーティング状態は、摩擦帯電性、反射濃度あるいは流動性の測定結果よりも評価できることを示した。

Nomenclature

C : compressibility	(%)	WN_o : rotational speed	(rps)
D : reflective density	(-)	T : melting temperature	(K)
D_{10} : 10 % mean particle diameter	(μm)	t : mixing time of compounded powder and carrier	(s)
D_{50} : 50 % mean particle diameter	(μm)	Q/M : specific charge	(C/kg)
N : rotational speed of casing	(rps)		
N_e : revolutionary speed	(rps)		

References

- 1) Yabe, N., K. Terashita, K. Izumida and K. Miyanami :
"Dispersion of Carbon Black in Resin by a Continuous Kneader and Its Assessment", *Zairyou*, **37**, 1344-1348 (1988)
- 2) Teshima, T., K. Terashita and K. Miyanami : "The Effect of Pre-mixing Time on the Kneaded State of Materials for their Toner and Charging Characteristics", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **30**, 403-409 (1993)
- 3) Teshima, T., N. Yabe, K. Terashita and K. Miyanami :
"The mixing of Toner Composition and its Evaluation", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **30**, 556-562 (1993)
- 4) Teshima, T., A. Kuroki, T. Itakura, K. Terashita and K. Miyanami : "Compounding Operation of a Thermo-plastic Resin Powder-Charge Control Agent and its Triboelectricity", *ibid*, **31**, 483-489 (1994)
- 5) Hosokawa Micron Corp. Micromeritics Lab. (ed) :
"Mechanofusion", Nikkan kogyo. (1989)
- 6) Terashita, K., K. Miyanami and M. Higashi :
"Preparation of Electrically Conductive Particles by Dry Coating and Evaluation of Fine Particles Dispersion", *KONA*, **10**, 120-130 (1992)
- 7) Terashita, K., K. Nishimura, N. Shinke and K. Miyanami : "Effect of Tensile Strength and Tensile Breakup Energy on the Yield of Wet Granular Structures", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **22**, 634-640 (1985)