

(7) P×P トナー

佐々木 文浩、山田 博

株式会社リコー 画像エンジン開発本部 機能材料開発センター

1. はじめに

近年、電子写真方式の複写機はデジタル化、複合化が進み、特にフルカラーに関してはオフセット印刷並みの高画質化の要求が増大している。そのため、潜像を忠実に作像する必要があり、画素再現性向上を狙いとしてトナーの小粒径化が進められている。また、環境保全に配慮した商品開発が行われ、トナー開発においても、稼働時の省エネルギーのみならず、製造時の環境負荷低減についても取り組みが行われている。従来、トナー製造方法としては熔融混練粉碎法（以後、「従来製法」と記述）が主流であったが、小粒径にするほど粉碎時により大きなエネルギーが必要となるため、生産性低下にともなう製造コスト上昇および環境負荷が大きくなるといった問題がある。また、従来製法トナーは着色剤、WAX 等がトナー表面に露出し易く、キャリア汚染、帯電不良などの問題を引き起こす場合がある。これに対し、重合法を基本にしたケミカルトナーは、小粒径且つシャープな粒径分布制御が比較的容易であり、着色剤および WAX 等を内包する構造制御が可能のため、高画質化、高信頼性の点からも注目されている。

従来のケミカルトナーは、バインダーとしてスチレン-アクリル樹脂を基本としていたが、リコーにおいては定着特性に優れたポテンシャルを持つポリエステル樹脂を用い、新規製法によるケミカルトナーとして P×P トナーを開発し、従来製法では達成し得なかった性能を獲得した。

2. トナーに求められる性能

トナーに求められる性能の一部を、表 1 にまとめる。

表 1 トナーに求められる性能

項目	トナーに求められる性能
環境負荷低減	1.省エネ定着(オイルレス低温定着性) 2.製造時省エネルギー 3.トナー消費量低減(均一小粒径分布)
ブレードクリーニング性	1.すり抜け防止(形状) 2.フィルミング
高画質	1.帯電(均一性、立ち上がり、経時安定性) 2.均一小粒径分布 3.均一性、高転写性 4.環境安定性

リコーは環境保全と経済価値の同時創出を図る「環境経営」の実現を標榜する中、トナーの開発においても環境負荷低減（省エネ、省資源）と高画質化（均一小粒径）の両立が要求された。また、既存の作像システムに大きな変更がないことが求められ、特にブレードクリーニング性の成立が要求された。これら要求を達成する手段としてケミカルトナーでは均一な小粒径分布を作り込むことが可能なため、高画質化が第三に要求された。

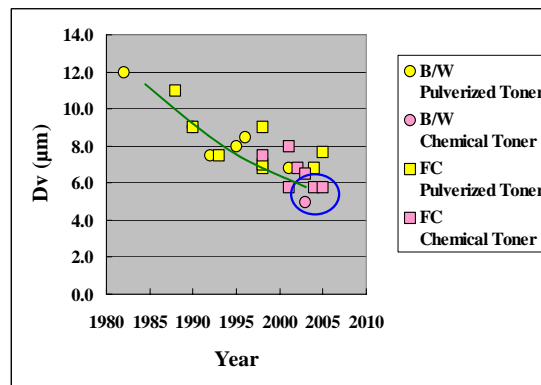


図 1 トナーの粒径推移

図 1 にトナーの粒径の推移を示す。粒径は、近年ますます小粒径化が進んでおり、6 μm 以下の領域ではケミカルトナーが主流となっている。

各社の重合法トナーの上市動向を図 2 に示す。各社ともに重合法トナーの商品への適用範囲の広がりをみせ、従来製法トナーからの置き換えが進んでいる。

社名	マシン	~2000	2001	2002	2003	2004	2005
Ricoh	MFP				モノクロ PxPトナー	カラー PxPトナー	
Canon	MFP	Stトナー			新Stトナー		
	LP						
Fuji Xerox	MFP			EAトナー		EA-HGトナー	
	LP			SPSS(溶解懸濁法)トナー			
Konca Minolta	MFP			Simitri(乳化重合法)トナー			
	LP						

図2 重合法トナーの上市動向

3. PxP トナーの特徴と製法

トナーの従来製法はバインダー樹脂、着色剤、WAXなどを加熱溶融・混練し、圧延冷却後、粉碎・分級する方法が一般的である。一方、PxP トナーで採用するエステル伸長重合法は、樹脂、顔料、WAXなどが含まれる油滴を水中で作成し、同時に化学的な伸長反応によりトナー中に高分子成分を形成する方法である。

この方法は懸濁重合法、溶解懸濁法と同じく湿式でトナーを造粒する方法のため、小粒径・シャープな粒径分布が比較的容易に制御できる。また、材料の適用範囲が広く、工程条件を制御することで着色剤、WAX等を内包する構造制御が可能である。更には球形～紡錘形・ディンプル形の形状制御が可能となる。PxP トナーでは、低温定着性に寄与する低分子量のポリエステル樹脂成分と貯蔵安定性に寄与する架橋型ポリエステルからなる粒子を水相中で形成することで得られる(図3)。この構造により、低温定着性と貯蔵安定性を両立している。また、小粒径且つシャープな粒径分布と、ブレードクリーニング可能なトナー形状に制御できることが特徴である。

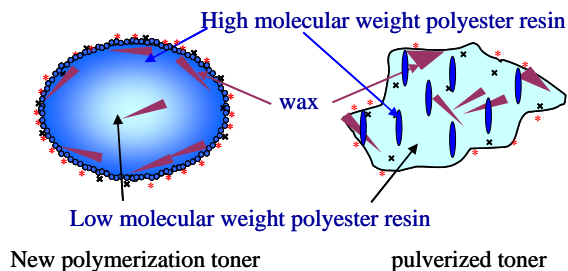


図3 PxP トナーと粉碎トナーの概要図

PxP トナーの製造工程は以下に示すとおり、6つの工程からなる(図4)。

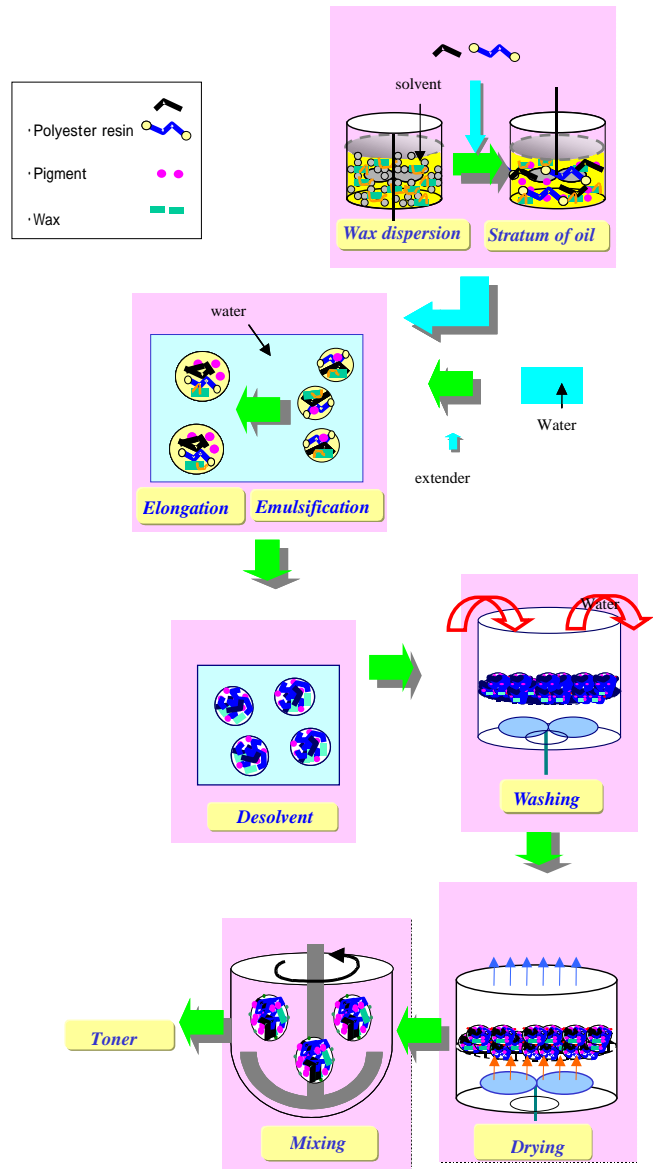


図4 PxP トナーの製造プロセス

WAX 分散・油相作製工程、水相作製工程

WAX およびポリエステル樹脂、顔料などの原材料を溶媒中に分散し、油相を作製する。粒径制御剤および界面活性剤などを純水中に分散し、水相を作製する。

乳化・収斂工程

油相および水相を混合・乳化して WAX およびポリエステル樹脂、顔料などが含まれる油滴を作りその油滴を収斂させてシャープな粒径分布のトナー油滴を作製する。この過程で同時に伸長反応によりトナー油滴中に高分子成分を形成する。

脱溶剤工程・異形化工程

トナー油滴内部に残留する溶媒を除去しトナー粒子を得ると同時にトナー粒子を異形化させる。

洗浄・乾燥工程

トナー粒子表面の不純物を洗い流し、表面および内部に存在する水分を蒸発させ、乾燥粉体にする。

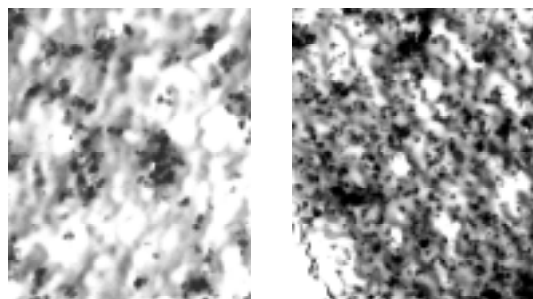
外添工程

外添剤を表面に付着させる。

4 . PxP トナーの技術

4 . 1 顔料分散

トナーの着色剤には一般的な顔料（例えばカーボンブラック以後、「CB」と記述）が用いられるが、一次粒子径が小さいため、粒子間凝集を生じやすく、分散不良を引き起こす。分散不良は着色度を低下させ画像濃度不良を引き起こすだけではなく、トナー粒子毎の体積固有抵抗にばらつきを生じさせ、転写不良、帯電不良を引き起こし、トナー飛散などにより機内汚染の原因となる。CBの極性を制御し、分散剤等を用いることで分散性を制御することが可能であり、PxP トナーに適用されている .CB 分散が良好なトナーと分散が不十分なトナーの断面写真を図5に示す。



CB 顔料分散不十分

CB 顔料分散良好

図5 CB 顔料分散状態(TEM 写真)

4 . 2 WAX 分散

PxP トナーではオイルレス定着とするために、WAX を使用している。また、このトナーではWAXの分散を制御することが可能で、WAX をトナー表層近くに分散させることで、WAX を染み出しやすくし、ホットオフセット性を確保している。最適な分散状態を得ているPxP トナーのTEM 断面図を図6に示す。

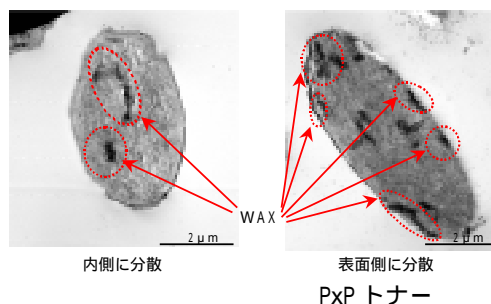


図6 WAX 分散状態(TEM 写真)

4 . 3 低温定着

トナーの低温定着性は低分子量の樹脂成分を用いることで達成されるが、副作用としてホットオフセットの悪化、貯蔵安定性の悪化、現像器内でのブロッキングの発生などが懸念される。PxP トナーの開発においては、低分子量ポリエステル樹脂成分と、プレポリマーを伸長反応（エステル伸長重合）する事により得られる高分子量ポリエステル樹脂成分を組み合わせることにより、トナーの粘弾性を制御することでホットオフセットを改善し、広い温度領域での定着を可能としている(図7)。

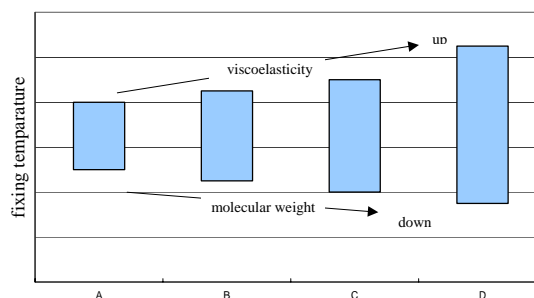


図7 定着温度領域と粘弾性の関係

図8に示すように未反応の場合は粘弾性が低いが、伸張反応を進めることで粘弾性が高くなる。PxP トナーの開発においては、幅広い温度領域で画像光沢の変化を小さくでき、粘弾性を適正化することで、均一で適度な光沢による高画質を達成した(図9)。

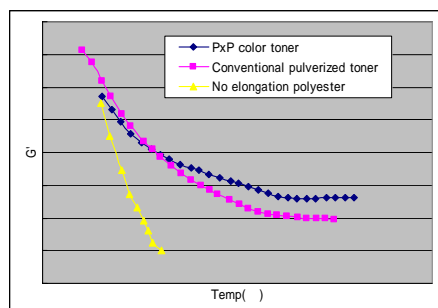


図8 粘弾性カーブ

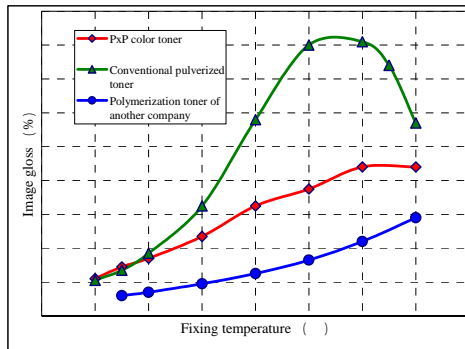


図9 定着温度と光沢の関係

4.4 粒径制御

PxP トナーの乳化工程では図 10 に示すように、油滴（WAX および、ポリエステル樹脂、顔料など含む）の合一と油滴への粒子径制御剤の吸着が同時に起こる。粒子径制御剤が油滴へ吸着し、粒子径制御剤の膜が形成されると油滴同士の合一は抑止され、時間とともにトナー粒子の大きさに収斂する。油滴合一と粒子径制御剤の吸着の各速度を制御することにより、目的とする粒径及び粒径分布を安定的に得ることができる。

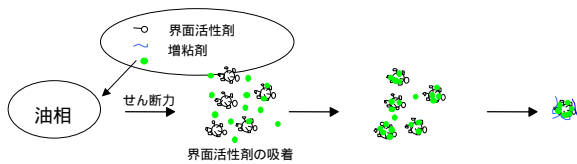


図 10 PxP トナーの乳化工程

図 11 に収斂前後の粒径分布を示す。乳化時は粒径が小さく、ブロードな分布であるが、収斂させることでシャープな分布となる。PxP トナーは従来製法トナーより小粒径、且つ、均一分布に制御することが可能である（図 12）。

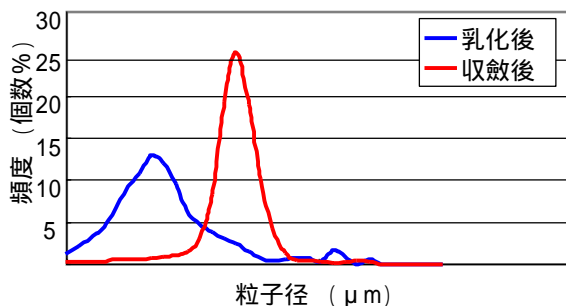


図 11 乳化・収斂工程の粒径分布の変化

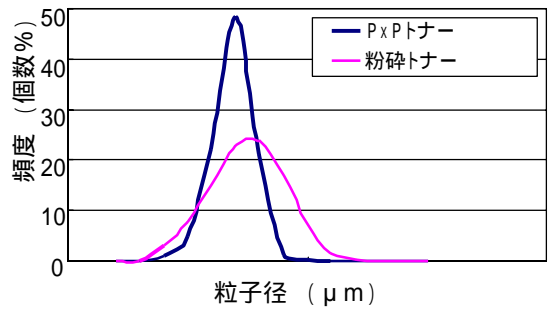


図 12 乳化・収斂工程の粒径分布の変化

転写紙上の細線およびドット再現性を従来製法トナーと比較した拡大写真を図 13 に示す。従来製法のトナーと比較して、画像部以外へのトナー散りの少ない忠実な画像再現が可能となっている。

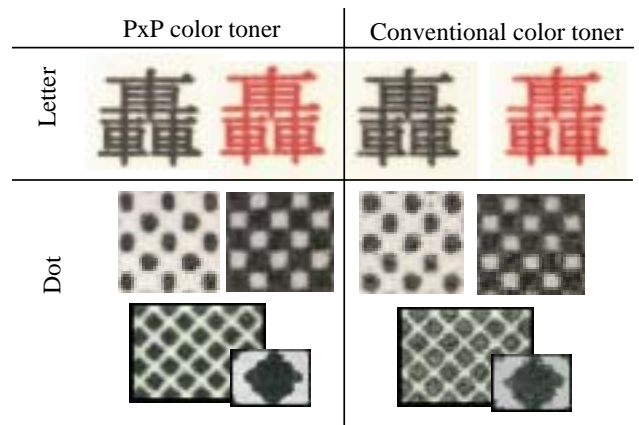


図 13 PxP カラー トナーの画像再現性

4.5 形状制御

トナー形状はクリーニング性と転写性に影響する。一般的に形状が丸いトナーであれば、転写性は向上するが、ブレード方式でのクリーニング性は悪化する。トナー形状はシステム設計と深く関連し、ブレードを用いない作像システムであれば、球形状のトナーを用いた方が高転写率を実現できるので望ましい。PxP トナーでは、ブレード方式のクリーニングに対応できるように、トナー粒子を異形化している。トナー粒子は脱溶剤工程・異形化工程において、油滴の粘性および、その油滴に与える力を制御することで異形化される。この方法により、PxP トナーは高転写率を実現できる球形状からブレード方式でもクリーニング可能な紡錘形状～ディンプル形状まで、幅広く形状を制御することが可能である。

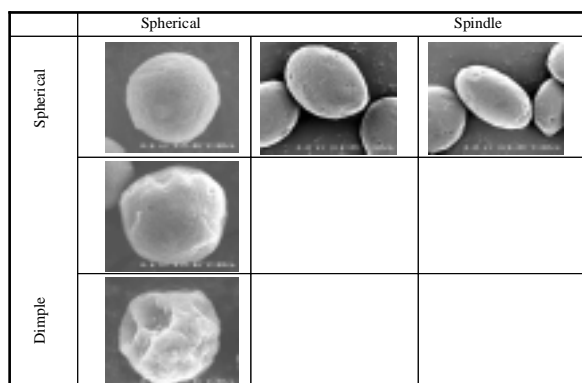


図 14 PxP トナーの形状制御

4.6 環境負荷低減

PxP トナーは、小粒径化により十分な画像濃度を得られるため、トナー層厚を薄くでき、従来製法と比較して約 26%の消費量を削減できる(図 15)。

また、同一粒径のトナーを生産する場合、従来製法のトナーに比較して使用エネルギーを小さく出来るため CO₂ 換算排出量が少なく、環境負荷の低減が可能である。

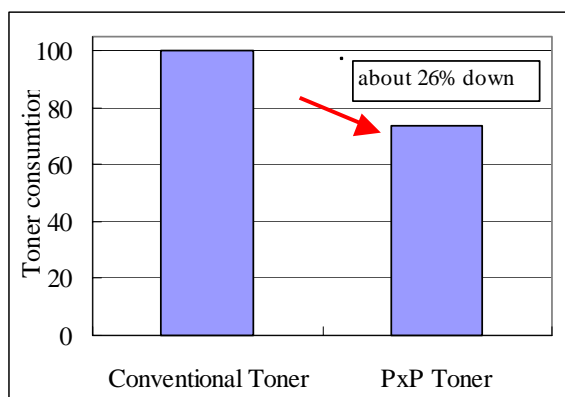


図 15 PxP トナーのトナー消費量

5. 今後の展開

上述のように、エステル伸長重合法による PxP トナーには、従来製法にはない数多くのメリットがある。今後のトナー改良においても、更なる低温定着化を含めて環境要求、品質、信頼性、低コスト化に応えられるかが今後の重要ポイントとなる。

参考文献

- 1) T. Nanya : " A NEW, POLYESTER-BASED PREPARED TONER (CPT) " , *Toners&Photoreceptors2004 PROCEEDINGS* (2004)
- 2) T. Nanya *et al.*, : " Development of a New Polyester-Based Polymerization Toner " , *IS&T'sNIP20:2004 International Conference on Digital Printing Technologies*, P143-147 (2004)
- 3) 鈴木政則ほか : 「モノクロトナーの低温定着化技術」 , *Japan Hardcopy 2001 論文集* , P.53-56 (2001)
- 4) 太田信安ほか : 特開平 6-332257
- 5) 石田晴英ほか : シンポジウム こうなる電子写真 トナー技術 論文集 , P.8 (2002)
- 6) 八木慎一郎ほか : RICOH TECHNICAL REPORT No.29, P.68-73 (2003)
- 7) 佐々木文浩ほか : 日本画像学会誌 , 第 43 巻 第 1 号 P.54-59(2004)
- 8) 山田博、南谷俊樹 : 「リコーPxP トナー」 , 電子写真現像剤の最新技術-トナー開発の最前線- , P180-191 (2005)
- 9) F. Sasaki *et al.*, : " Development of New Polymerization Full-Color Toner " , *NIP21:21st International Conference on Digital Printing Technologies*, P647-649 (2005)

禁無断転載

2005 年度
ビジネス機器関連技術調査報告書(“ -3”部)

発行 社団法人 ビジネス機械・情報システム産業協会
技術委員会 技術調査小委員会

〒105-0003 東京都港区西新橋 3 丁目 25 番 33 号

N P 御成門ビル 4 階

電話 03-5472-1101

FAX 03-5472-2511