

# 液体トナー用バインダー

高分子材料研究所 ポリマーグループ 中西 和子

## 1 はじめに

電子写真に使用されるトナーは粉体トナー(乾式トナー)と液体トナーに大別されるが、その主流は粉体トナーである。1960年代によく用いられた液体トナーは、粉体トナー技術の発展に伴い急速に利用が衰退したが、近年になって粉体トナーの画質限界が問題になってくると再び注目されている<sup>1)</sup>。

画像の高解像度化には、トナー粒径を小さくすることが理想であるが、粉体トナーを数ミクロン以下にすると空气中に浮遊したトナーがじん肺を起こす可能性が高い。また超微粒子の粉体の流動性を確保して保存・供給するのは難しい。このため最新の粉体トナーをこれ以上高解像度にするのは難しいが、液体トナーにすればじん肺などの問題から解放されるため、さらに高解像度を追求することができる。

液体トナーでは(1)トナー粒径が小さいため高解像度の画像が得られる、(2)トナー層が薄く、印刷に近い自然な感じの画像が得られる、(3)乾式のような重いキャリアを必要としないため、高速化、省エネ化が可能である、(4)現像部・定着部がシンプルに設計できる、(5)トナーの消費量が少なくコストが低減できる、などの特徴が期待できる(図1)。

液体トナーは、 $10^{14}$ ・cm程度の高抵抗の分散媒(インパラフィン系溶剤、高級脂肪酸エステル、シリコンオイルなど)に着色剤と樹脂、必要に応じて荷電制御剤を加えて分散して作られる。この樹脂(バインダー)は、着色剤に吸着し、分散媒中によく分散し、トナー粒子に正または負の電荷を与える機能を持っていることが必要である。さらに定着温度に合った軟化点を有し、皮膚刺激性や変異原性のない樹脂である必要がある。

このように液体トナーに要求される種々の性能を満足させるためのバインダー樹脂を開発した。グラフト技術を用いることにより、両

立させにくい性能をともに満足させるような樹脂を開発できたので、紹介する。

## 2 バインダー樹脂とトナー性能

### 2.1 トナー構成

溶媒は高絶縁性・高引火点・無臭などの点から、エクソン製アイソパーL(インパラフィン系溶剤)を用いた。バインダー樹脂のアイソパー分散液を合成し、その分散液に着色剤を混合後、80℃4時間攪拌した。着色剤としてはカーボンブラックの他、赤、青、黄、緑等の各種有機顔料を用いた。

得られた顔料分散液に荷電制御剤として金属石鹸を加え、アイソパーLで希釈して、液体トナーとした。

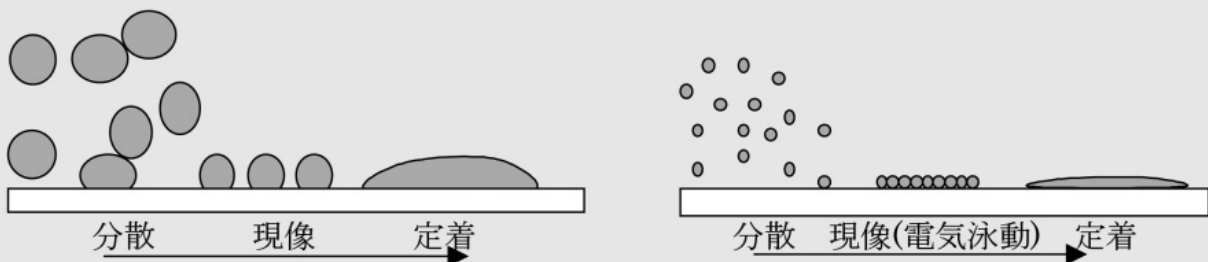
### 2.2 リニアポリマーとグラフトポリマーの分散性比較

従来、リニアポリマー型アクリルバインダーは一般に表1のような成分から構成されている。

例えば、特開2000-162829号公報には2-エチルヘキシルメタクリレート(以下、EHMAと略記する)/メチルメタクリレート(以下、MMAと略記する)/グリシジルメタクリレート(以下、GMAと略記する)/メタクリル酸(以下、MAAと略記する)=100/8/10/5

表1 バインダー樹脂構成モノマー

機能	モノマー例
溶媒親和性付与	長鎖アルキル(メタ)アクリレート、スチレン、等
顔料親和性付与	短鎖アルキル(メタ)アクリレート、GMA、等
帯電性付与	MAA、スルホン酸含有モノマー、4級アンモニウム塩含有モノマー、等



粉体トナー(左図)より液体トナー(右図)の方が定着までに要するエネルギーが小さい

図1 粉体トナーと液体トナーの比較

(重量部)からなる樹脂が、特開平7-301924号公報にはMMA / ビニルトルエン / EHMA / トリメチルアンモニウムエチルメタクリレート = 40 / 58 / 1 / 1 (重量部) からなる樹脂が、インパーH溶媒系で使用されている。

リニアポリマーでは、インパーに安定分散するためには溶媒親和性のモノマー成分が半分以上必要である。溶媒親和性成分の代表である長鎖アルキル(メタ)アクリレートはポリマーのガラス転移温度(以下、T<sub>g</sub>と略記する)が低く、バインダー樹脂同士の融着を起し易い。これは分散安定性には不利であるため、T<sub>g</sub>の高いスチレンやビニルトルエンを併用しているが、これらの成分は長鎖アルキル(メタ)アクリレートに比較してインパー溶剤への溶解性が不足しており、十分な分散性を得にくいという問題がある。このため溶媒親和性成分を増やすと、顔料親和性成分が減り、トナー中に十分な量の顔料を取り込みにくくなるという問題があった。

これに対し、グラフトポリマーでは、溶媒親和性成分が少量でも安定に分散する樹脂を得ることができた(表2)。このため、顔料親和性の成分を増やすことが出来、トータル樹脂融融温度の自由度も格段に広げることができた。

また、グラフトポリマーの枝の重量平均分子量(以下、M<sub>w</sub>と略記する)は6,000よりも14,000の方が分散安定性に優れていた。一般的に高分子吸着相による立体安定化効果を示すには、M<sub>w</sub>5,000以上が必要といわれているが、本開発では、枝がT<sub>g</sub>0以下の長鎖アルキルメタクリレートの主成分としているために、分散粒子の外殻の厚みを保持しにくく、大きめの分子量が必要だったと考えられる。

本グラフト型バインダー樹脂は、インパー分散液の形態で調製した。図2に、樹脂分散液の粒度分布と、当該樹脂でカーボンを分散した液の粒度分布を例示する。また、カーボンと樹脂の比率を変えることによってカーボン分散液の粒径を変えることができる。

### 2.3 帯電性付与

トナーに電気泳動性(帯電性)を付与するためには、バインダー樹脂中にイオン性基を導入する必要がある。

リニアポリマーでは前述した特開2000-162829号公報などのように、1~10部の極性モノマーの導入が必要であった。本開発ではイオン性基としてカルボキシル基を用いることにした。その検討結果を表3および図3に示す。

まず、公知のリニアポリマーの組成に倣い、長鎖アルキル(メタ)アクリレートのみを枝成分に移したグラフトポリマーをトナー化して評

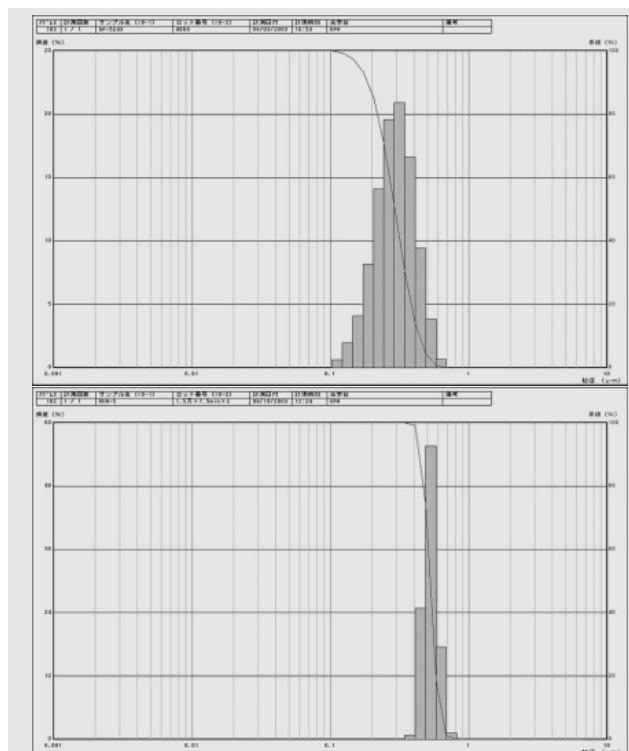


図2 バインダー粒径とトナー粒径(例)

バインダー樹脂のインパー分散液の粒度分布(上:メジアン径0.29μm)と、カーボンブラックをそのバインダー樹脂で分散した分散液の粒度分布(下:メジアン径0.52μm)

価した(表3 GP-1)。

すると、分散性は良好だが、リニアポリマーと比較して電気特性が不十分なトナーになった。これは、トナーの表面を長鎖アルキル(メタ)アクリレートが覆い、カルボキシル基を導入した幹セグメントはトナー粒子の内側(コア)に入り込んでしまったために、カルボキシル基が荷電制御剤と出会うことができず、帯電しにくくなったためと考えられた。そこでカルボキシル基がトナー粒子のの外殻(シェル)に存在するように、溶媒親和性の枝セグメント中にカルボキシル基を導入したところ、電気泳動性が改善された(表3のGP-2~4)。特に枝セグメントのみにカルボキシル基を導入したGP-4では、微量のカルボキシル基で優れた電気特性を有するトナーを得ることができた。

### 2.4 トナー特性

顔料分散安定性は、室温1ヶ月放置後のサンプルを目視で観察した。凝集が起きているものを不良(、×)、沈降はあるものの軽く

表2 樹脂構造と分散性

		RUN1	RUN2	RUN3	RUN4	RUN5	RUN6
幹	短鎖アルキル(メタ)アクリレート(部)	40	60	40	60	80	95
	長鎖アルキル(メタ)アクリレート(部)	60	40	0	0	0	0
枝	長鎖アルキル(メタ)アクリレート(部)	0	0	60	40	20	5
インパー溶媒への溶解性 粒径 (nm)		分散	不溶	溶解~分散 <100	分散 100~200	分散 200~300	分散 300~400

振り混ぜる程度で分散するものを良好( )とした。

過剰イオン特性は、トナーを遠心分離し、その上澄み液の比抵抗率を測定することで調べた。比抵抗率が大きいほど過剰イオン電流が少なく、トナーとして好ましい。

電気泳動性は、液体トナーのゼータ電位を測定し、指標とした。ゼータ電位が高いほど、電気泳動性に優れている。

表3で、リニアポリマーLP-1では樹脂中に33mgKOH/gの酸価を導入しても中程度の電気泳動性だったのに対し、グラフトポリマーのGP-4では、わずか7mgKOH/gの酸価で強い電気泳動性を示した。この結果から、トナー粒子のシェルのカルボキシル基は電気泳動に有効であることが分かる。さらに幹にもカルボキシル基を導入したGP-2、GP-3ではGP-4より電気泳動性が悪いことから、粒子コアのカルボキシル基は逆に弊害であることが分かった。

また、リニアポリマーでは過剰イオン電流が一定以下にはならな

かったのに対し、グラフトポリマーでは過剰イオン電流を小さく抑えることが可能だった。図3のLP-1、GP-3のように、アインパーに可溶性荷電ポリマーの存在が原因であると推定される。グラフトポリマーでは、組成を選ぶことによりこの原因ポリマー量を抑え、過剰イオン電流を小さくすることができるが、リニアポリマーでは一定以上に小さくしようとすると、樹脂のアインパー分散性が不足するなどの問題が生じた。

### 3 まとめ

分散樹脂のコアとシェルの溶解性・分子量・酸価を適切に選ぶことによってリニアポリマーでは得られない高性能トナーバインダーを得ることができた。

これは「マクロモノマー法」によって樹脂構造をマイクロレベルで高

図3 樹脂構造とトナー特性 LP-1:リニアポリマー、GP-1~4:グラフトポリマー

		LP-1	GP-1	GP-2	GP-3	GP-4
樹脂構造	幹 (アインパーに不溶なポリマー) の酸価	33	41	17	17	0
	枝 (アインパーに可溶性なポリマー) の酸価		0	33	33	33
	幹/枝 (wt比)	100/0	80/20	80/20	60/40	80/20
	樹脂全体の酸価	33	33	20	23	7
トナー特性	顔料分散安定性	△	○	○	○	○
	電気泳動性	△	×	△	△	○
	過剰イオン特性	△	○	○	△	○

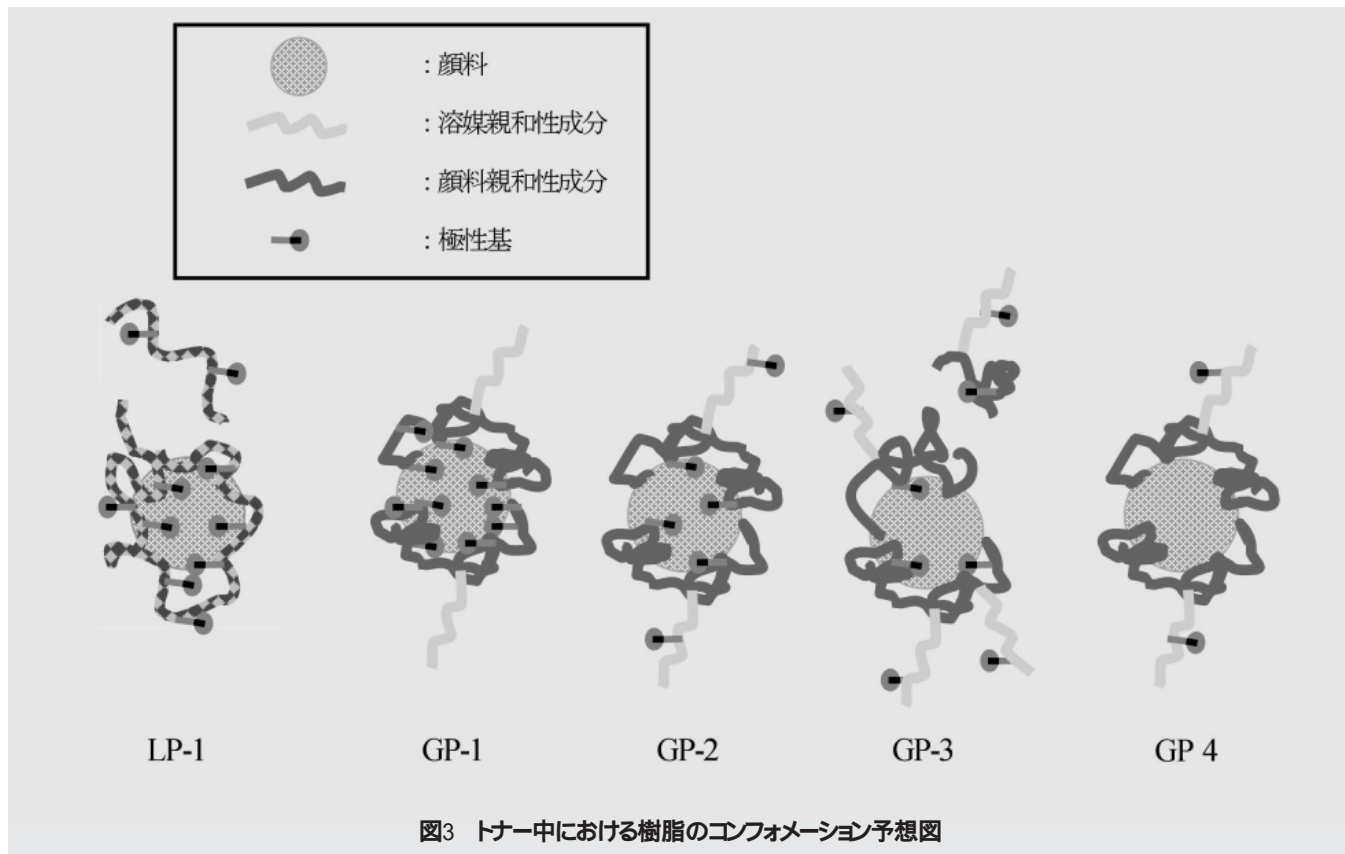


図3 トナー中における樹脂のコンフォメーション予想図

度に設計できたからだと考えられる。

マクロモノマー法とは、予め枝になるポリマー(マクロモノマー)を合成し、次にマクロモノマーの末端に導入されているラジカル重合性二重結合を利用して幹になるモノマーと共重合する方法である。この方法によれば、幹、枝それぞれのセグメントの組成・分子量を制御できるという特徴がある(マクロモノマー法の詳細は成書<sup>2)</sup>参照)。これに対し、放射線や過酸化物による水素引き抜き法で作るグラフトポリマーでは、枝の組成や分子量を制御することは難しい。

また、マクロモノマー中にカルボキシル基を導入する方法は種々検討されているが、今回の検討で粒子の表面にカルボキシル基を局在化させる方法としての効果が明確に示され、実験者自身嬉しい驚きを感じた。

## 4 応用

### 4.1 液体トナー方式印刷機

2001年秋のJGAS(Japan Graphic Arts Show)では、各種方式のオンデマンド印刷機が出品された。その中に、本樹脂を使用した液体トナー電子写真方式のデジタルカラー印刷機も、東芝機械より参考出品された<sup>3)</sup>。

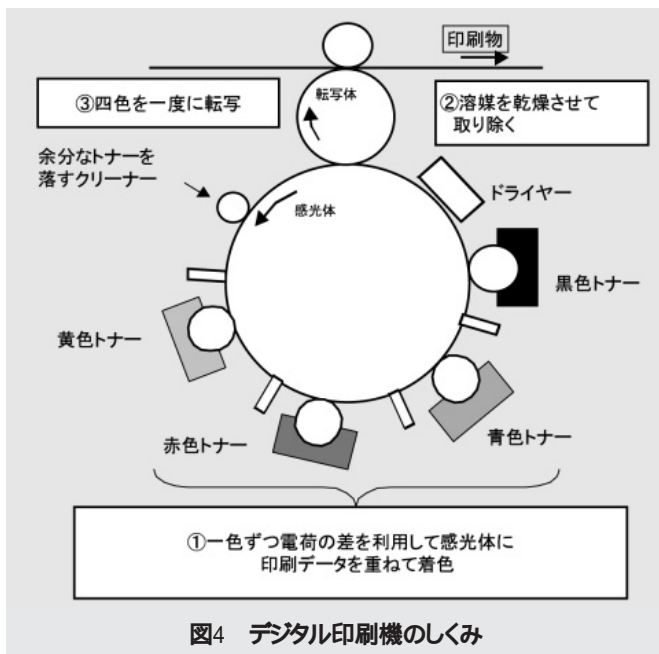


図4 デジタル印刷機のしくみ

### 4.2 液体トナー以外の応用

本樹脂は、液体トナー用のバインダー樹脂として開発したものであるが、この良好な分散安定性と強い帯電性は、電気泳動方式のデジタルペーパーの表示材料や、インクジェットプリンターのインクとしても優れていると考えられる<sup>4)</sup>。

また、帯電性を与えるイオン性基として今回はアニオン性のカルボキシル基を使用したが、アミノ基などのカチオン性の官能基を導入することもできる。

さらに広く、分散樹脂のコアとシェルを別々に自由に設計できると

いう観点からみると、親水性物質を疎水性雰囲気分散するための樹脂、逆に疎水性物質を親水性雰囲気分散するための樹脂、顔料を分散した後シェルに配した反応性基で硬化する樹脂など、様々な応用が考えられる。コアとシェルをそれぞれ設計するための優れた方法の一つとしてマクロモノマー法グラフトポリマーの利用を今後も増やしていきたい。

## 5 謝辞

本製品は㈱東芝との共同開発の成果である。同社 細矢氏、研究開発センターの真常氏、大岡氏らとの信頼関係をもとに開発を進められたことに感謝の意を表します。

## 引用文献

- 1) 面谷 信監修, "トナーおよびトナー材料の最新技術", シーエムシー(2000)。
- 2) 山下雄也編, "マクロモノマーの化学と工業", アイピーシー(1989)。
- 3) 日経新聞2001年10月3日記事。
- 4) 津布子 一男 浅見 剛 液体トナーとその応用 2001年度印刷・情報記録・表示研究会講座 講演要旨集 高分子学会, 24(2002)。