

「複写機用トナー中のコンタミネーションの定量方法について」

(株) 巴川製紙所 研究開発本部

分析センター 小淵 秀澄

1. はじめに

複写機用トナーは樹脂、着色剤、帯電制御剤などから構成される複合体です。また、使用されるトナーは複写機の種類、型番などにより違う組成を持っています。弊社ではさまざまな種類のトナー製造を行っていますが、それに対応するために一つのラインで複数の種類のトナーを製造しています。トナー製造時において品種替え時に前工程の汚染（コンタミネーション）を防ぐために、製造ラインの清掃を行いますが、適切な清掃時間、清掃程度を把握するために前工程品の残存量を分析しなければなりません。明らかに組成の異なるトナーの品種替えでは掃除終了時を見極めるのは比較的容易ですが、ほとんど同様な組成を有している場合には前工程品のコンタミネーション量を分析することはとても困難です。

今回はコンタミネーション量の分析手法について紹介します。

2. トナー製造方法

トナーには重合法トナーと粉砕法トナーがありますが、現在は粉砕法トナーが主流になっています。粉砕法トナーの製造方法を簡単にご説明しますと

<材料混合 混練 粉砕分級 外添 充填包装>

というプロセスで出来上がります。各種材料を混合した後、溶融混練します。次に粉砕機を用いて砕きます。この砕いたものを5～15 μm程度の平均粒子径に揃えます。これを分級すると言います。例えば、一般的な製造においては、平均粒子径8.0 μmを中心とすると、±0.3～0.5 μmで粒子径制御することが可能です。

トナーのコンタミネーションはトナー製造過程のいずれの場合でも起きる可能性があります。トナー特性に最も影響を与えるコンタミネーションは分級プロセス以降です。

3. トナー組成

複写機用トナーはどれも同じように見えますが、使われる装置の種類（複写機、プリンター、FAX）や現像方式によってその構成成分が違います。帯電特性がプラス極性とマイナス極性、磁性と非磁性（トナーの中に磁性体を含むか含まないか）、粒子径、形状、と千差万別です。トナーの構成材料は主樹脂、副樹脂、着色剤、荷電制御剤、流動性制御剤などがあります。

主樹脂にはスチレン-アクリル系、ポリエステル系が主として使用されます。副樹脂にはポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、WAX類などが主として使用されます。着色剤にはカーボン、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料などが使用される。荷電

制御剤はプラス系, マイナス系で数多くの種類があり、金属を含有したものや、樹脂系、四級アンモニウム塩などが代表的である。流動性制御剤としてはシリカなどが使用されます。

4、トナー分析方法

トナーの分析には複数の分析装置を使用します。

主樹脂成分に特定には赤外吸収スペクトル (I R) W A X 成分などの有無を調べるには示差走査熱量分析 (D S C) 荷電制御剤には紫外可視分光光度計 (U V - V I S) 各成分の組成比を分析するには熱重量 - 示差熱分析 (T G - D T A) などを使用します。

さらに主樹脂成分のモノマー組成比には熱分解 G C もしくは熱分解メチル化 G C などの手法を組み合わせて行います。また、核磁気共鳴スペクトル (N M R) も主樹脂成分のモノマー組成の定量には有効です。

5、トナーコンタミネーション分析方法

トナーコンタミネーション分析には通常のトナー組成分析手法を応用した分析方法を考える必要があります。それにはトナーの性質、トナー材料の特性を十分に理解しなければなりません。

トナー製造過程において最もおきる可能性が高いのが前工程のコンタミネーションです。このコンタミネーション量を分析するにはトナー成分の中でコンタミネーション分析を行う上で最も有効な成分を特定しなければなりません。

たとえば、前工程がスチレン-アクリル系で後工程がポリエステル系である場合には熱分解 G C により前工程のスチレンピークを捕まえることは容易です。この場合 0 . 1 % 以下のコンタミネーションでも定量ができます。また、前工程がポリエステル系で後工程がスチレン-アクリル系の場合はポリエステル系樹脂には酸成分としてテレフタル酸系が使用されることに着目し、熱分解同時誘導体化法 (メチルエステル化) を用いると、かなりの高感度でテレフタル酸ジメチルのピークを確認することができます。この場合の定量下限も 0 . 1 % 以下と非常に高感度です。

6、トナーコンタミネーション分析の例

< ポリエステル樹脂系トナーへのスチレン-アクリル樹脂系トナーのコンタミネーションの定量 >

この場合にはスチレンモノマーのピークをターゲットにしてコンタミネーション量を定量することが出来ます。この測定には日本分析工業社製 JHP - 3 型熱分解装置を用いました。測定条件を次に示します。

< 熱分解条件 >

熱分解装置 : JHP-3 型 (日本分析工業社製)

熱分解温度：590

熱分解時間：10秒

試料量：0.2mg

カラム：0.25mm×30m×0.25μm

液相 95%ジメチルシリコーン5%フェニルメチルシリコーン

オープン温度：35（5min保持）10/min昇温 250（8.5min）

キャリアガス：ヘリウム

検出器：質量検出器（MS）

モニター質量：104（スチレンの分子イオンピーク）

このスチレンモノマーの分子イオン $m/z = 104$ を用いて定量を行いました。

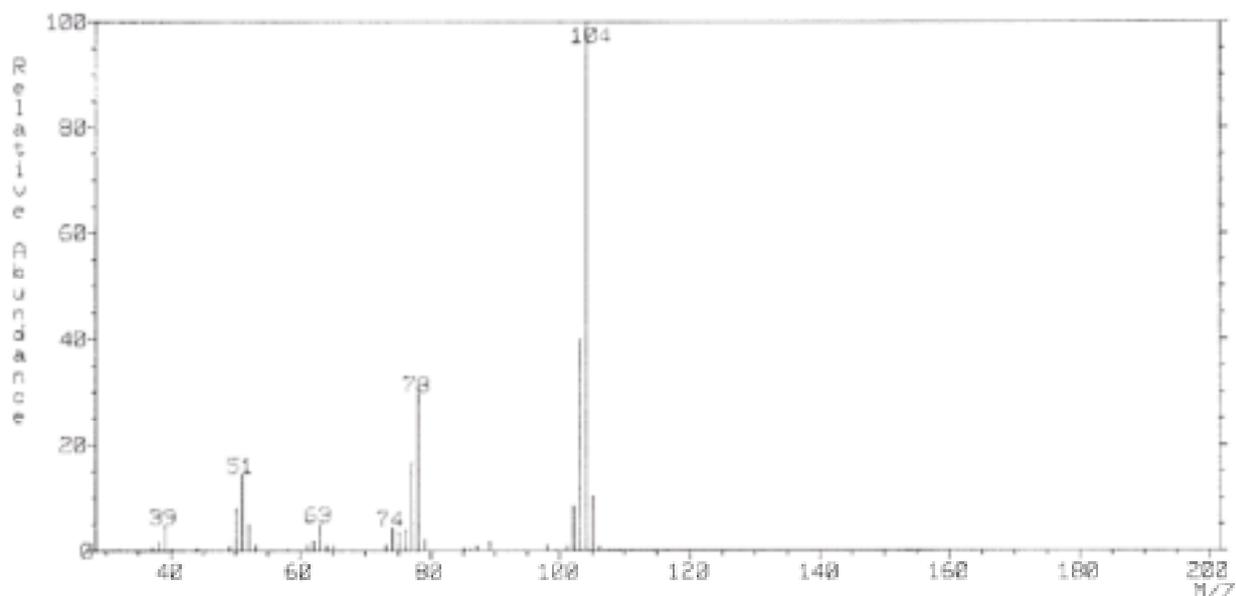


図 1 スチレンモノマーのマススペクトル

<スチレン-アクリル樹脂系トナーへのポリエステル樹脂系トナーのコンタミネーション量の定量>

この場合は熱分解メチル化法を用いて、ポリエステル樹脂の代表的な成分であるテレフタル酸のジメチルエステル化物のピークをターゲットにして定量を行いました。定量に用いたピークはテレフタル酸ジメチルのフラグメントピークである $m/z 163$ を用いました。これはテレフタル酸ジメチルの分子イオンピーク $m/z 194$ よりも $m/z 163$ の方が高感度であるからです。検量線として0%、1%および5%の前工程品混入品を用い、相関係数 = 0.9929という数値でした。この時の定量下限は0.1%としました。

分析条件は以下のとおりです。

<熱分解メチル化条件>

熱分解装置：JHP-3 型(日本分析工業社製)

熱分解温度：485

熱分解時間：60秒

メチル化剤：TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロシド) 4 μ l

試料量：0.2mg (マイクロ天秤にて0.1 μ gまで精秤)

カラム：0.25mm \times 30m \times 0.25 μ m

液相 95%ジメチルシリコーン5%フェニルメチルシリコーン

オープン温度：35 (5min保持) 10 /min昇温 250 (8.5min)

キャリアガス：ヘリウム

<有色成分の違いによるコンタミネーションの定量>

この場合には前述の熱分解法が使用できません。前工程に有色成分があり、後工程に有色成分が含まれない場合には紫外可視分光光度法を用いて、吸光度分析によりコンタミ量の定量ができます。前、後工程ともに有色成分を使用する場合および前工程が無色で後工程が有色成分を有する場合もこの方法は適用できません。また、多くの場合、有色成分の量はトナー成分で数%を占めるだけですので、微量のコンタミネーションの定量には向きません。

<有色成分由来のアウトガスの違いによるコンタミネーションの定量>

前工程、後工程共に有色の荷電制御剤を用い、主樹脂が同じという条件でした。この場合前工程品および後工程品の原材料すべてについて考えうる分析方法を駆使し、それぞれの違いを特定することによりかなりの時間を割きました。最終的には1つの原材料のアウトガス成分に特徴を見出すことが出来、そのアウトガス由来のピークをターゲットにしてコンタミネーション量を定量しました。この時の定量に用いたピークはピフェニルアミンで、m/z : 169をターゲットにしました。

図 2 にそのマススペクトルを示しました。

ヘッドスペースサンプラー JHS - 100A を使用しました。

<分析条件>

加熱温度 190

加熱時間 30分

サンプル量 200mg

モニター質量：169 (ピフェニルアミンの分子イオンピーク)

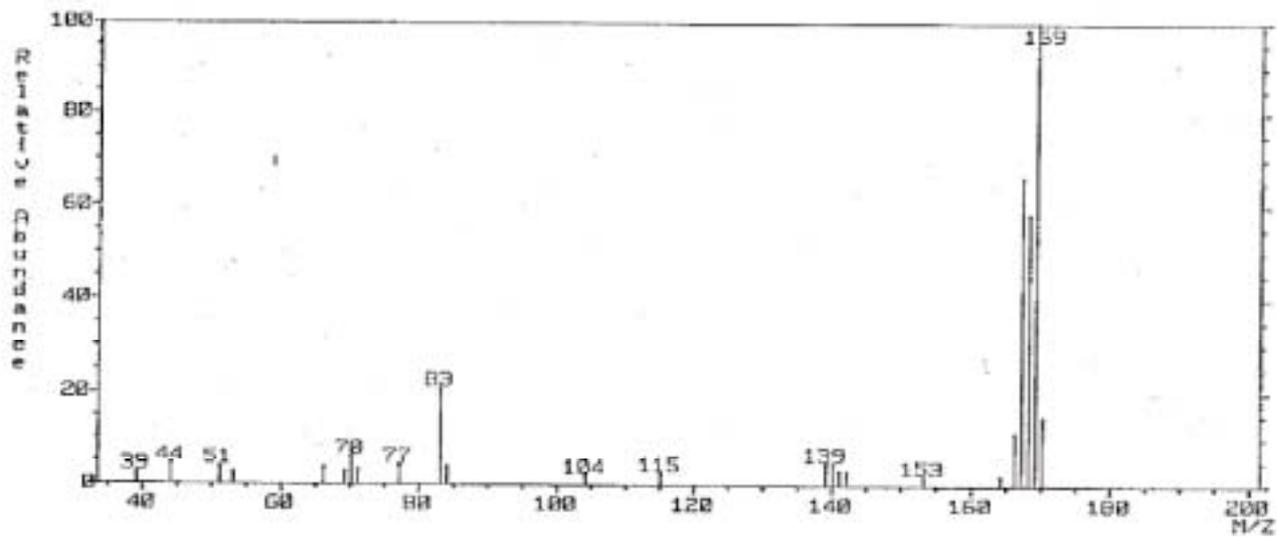


図 2 ビフェニルアミンのマススペクトル

<今後の展開>

荷電制御剤に使用されている含有金属が異なる場合にはICP-AESやICP-MSなどの高感度分析法を使用することにより、コンタミ分析は可能と考えられます。