

非穀物原料のバイオ樹脂を用いたトナー

有好 智

ビジネスソリューション事業本部 要素技術開発センター

シャープでは全社をあげて、新環境ビジョンとして、「エコ・ポジティブ カンパニー」を掲げ、環境への取り組みを強化しています。近年、地球環境に配慮した取り組みが成され、植物由来の樹脂を用いた製品が発売されていますが、ビジネスソリューション事業本部におきましても、この取り組みを進め、CO₂排出量の抑制に貢献し、食料需要と競合しない非穀物系バイオマス原料を含むMycros トナーEPを世界で初めて開発し、モノクロ高速複合機 MX-M753/623 (2010年6月発売) に搭載しました。ここでは、Mycros トナーEPに盛り込まれた「エコ・ポジティブ テクノロジー」について紹介します。

1 はじめに

近年、様々な事業分野において、地球環境に配慮した取り組みが成されており、省エネルギーに代表されるCO₂排出削減の取り組みや枯渇していく石油資源の代替品として、バイオマス材料が注目されています。その中でも、植物由来の原料から製造される樹脂（プラスチック）が注目されており、複写機やプリンターの分野においても、一部の部品の成型部材やトナー用樹脂として、使用され始めています。

2 電子写真プロセス (図2)

電子写真法は1938年にカールソンによって考案され、帯電、露光、現像、転写、定着、クリーニング工程からなり、感光体を帯電器により帯電させた後、光を照射して、感光体表面に複写画像の静電潜像を形成し、この静電潜像をトナー (図3) で可視化する複写技法です。

トナーは現像工程によって、静電潜像を可視化し、紙などのメディアに転写された後に、定着器の熱などで紙に固定化される微粒子で、大きさは5~10 μ m程度の着色微粒子です。

トナーは結着樹脂中に色材、離型剤、帯電制御剤といった添加剤を分



図1 世界初、非穀物系バイオ樹脂を使用したMycros トナーEPを搭載したモノクロ高速複合機MX-M753/623

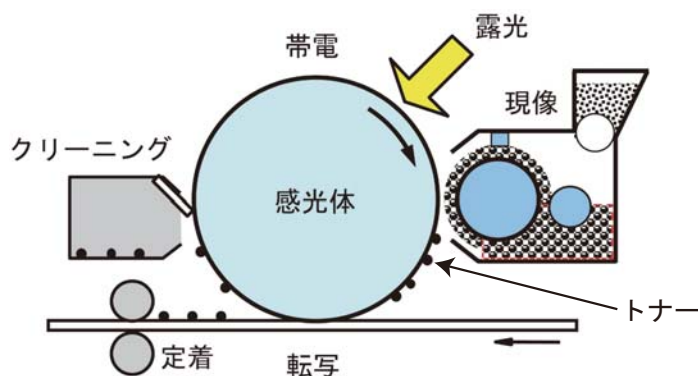


図2 電子写真プロセスの概略図

散させたコア粒子と流動性の付与のための外添剤から構成されていて、構成材料の約80%は結着樹脂です。

結着樹脂は、紙に画像を固定化するためだけではなく、トナーへの帯電付与や保持といった帯電性や現像

槽内における保存性などにも影響を及ぼすため、これらの特性を満足する様々な特性が要求されます。トナー用結着樹脂への要求特性は、溶解性、保存性、帯電性などが挙げられます。溶解性は単に溶解すればよ

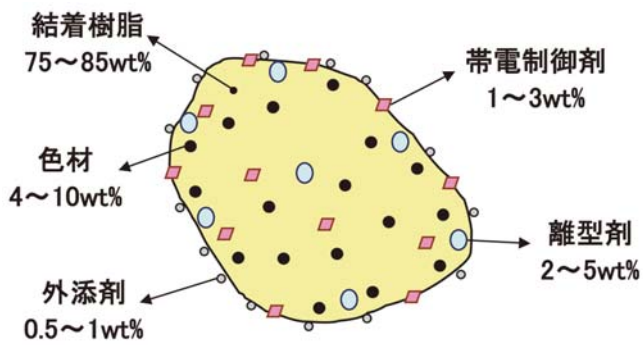


図3 トナーの模式図

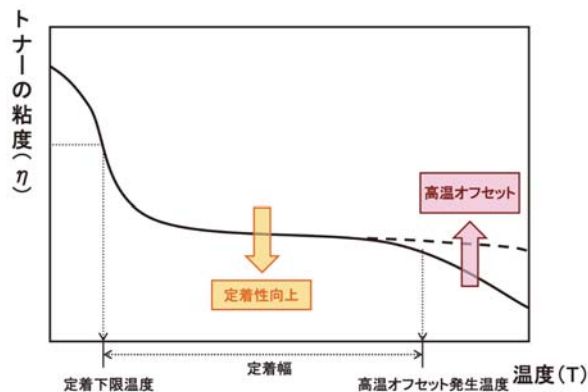


図4 トナーの粘弾性と定着幅

いというものではなくて、粘性と弾性を兼ね備えていなければ、定着工程において、高温オフセットと呼ばれる不具合が発生してしまいます。また、溶解性は紙への浸透にも関係しています。

溶解性は、軟化温度 (Tm) や粘弾性 (図4)、結着樹脂の分子量などの測定値を基に樹脂設計をすることができます。トナーは温度が高くなるにつれて、粘度が低下していき、ある一定の粘度以下(定着下限温度)になることで紙に定着することができますようになります。すなわち、粘度を下げることで定着性を向上させることができます。

しかしながら、さらに温度が高くなり、ある一定の粘度以下になると、高温オフセットが発生します。高温オフセットとは、本来は紙上で溶解して固定化されるべきトナーが、定着器のローラー側に付着してしまう現象で、トナーの粘度が低くなりすぎて、トナー同士の凝集力よりも、トナーとローラーとの接着力が上回ってしまうためです。高温オフセットは高温部分の弾性を高くすることで、具体的には、結着樹脂の分子量分布を広げる、更に詳しくは、高分子量成分の比率を増加させることで改善することができます。

保存性は複写機内の現像槽でのトナー同士の凝集などを防止し、ガラス転移温度 (Tg) の測定値と対応

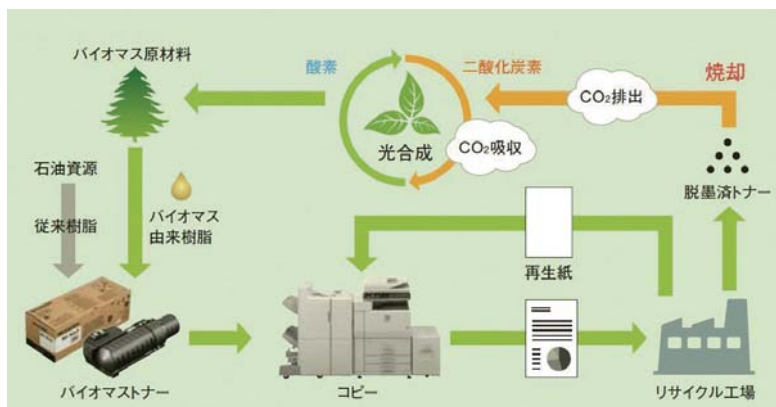


図5 カーボンニュートラル概念図

しています。溶解性と保存性は密接に関係しており、溶解性を向上させ過ぎると保存性が劣化してしまいますので、相反する特性のバランスを取ることが重要です。

帯電性は帯電制御剤など、結着樹脂以外の添加物に因る影響もありますが、結着樹脂の組成や構造が帯電量の保持や帯電の立ち上がり速度などに影響します。以上のように、結着樹脂は、ほとんどの電子写真プロセスに影響を与える機能材料だと言えます。

また、複写機は、低温低湿から高温高湿など、様々な環境において使用される為、これらの環境においても、安定した性能を維持できなくてはならず、上記のような各特性の環境安定性も重要となります。

3 バイオマス

バイオマスとは、「再生可能な生物由来の有機性資源で化石資源を除い

たもの」と定義されており、具体的には、農水産物や生きている動植物なども含まれます。バイオマスの利用は、燃料として使用するなど、昔から行われていましたが、近年においては、これらを原材料として使用し、樹脂などの化学製品に作り変える取り組みが積極的に行われています。バイオマスは使用後に焼却すると、CO₂を発生しますが、元々、大気中に存在していたものを植物が吸収し、光合成により、体内に取り込んだものであるため、大気中のCO₂の総量は変わりません。この性質はカーボンニュートラル (図5) と呼ばれています。石油に代表される化石資源の消費による大気中のCO₂の増加が地球温暖化や気候変動に影響を与えたと考えられており、バイオマスの使用は、地球環境に配慮した取り組みであると言えます、近年非常に注目されています。トナーはリサイクルがしに

くく、コピーをした後、焼却処分される場合がほとんどです。トナーにバイオマス原料を用いることはカーボンニュートラルの観点からも非常に有用であると考えています。

4 非穀物材料

昨今の世界情勢において、トウモロコシや大豆などの穀物から作られるバイオ燃料、所謂、バイオエタノールが工業的に製造されるにあたり食料需要を切迫させ、コストの高騰など穀物市場に多大な影響が出ました。現在、植物由来樹脂として、最も普及しているものにポリ乳酸(図6)がありますが、これらはトウモロコシやサトウキビ由来の原材料から製造されています。食料需要に関しては、様々な議論がありますが、弊社は、穀物を原材料とするバイオ材料の製造は十分に考慮される必要があると考え、非穀物のバイオマス材料から生産された樹脂を使用したトナーの開発に取り組みました。

非穀物材料には、木材、天然繊維、

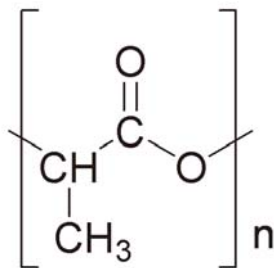


図6 ポリ乳酸の構造式

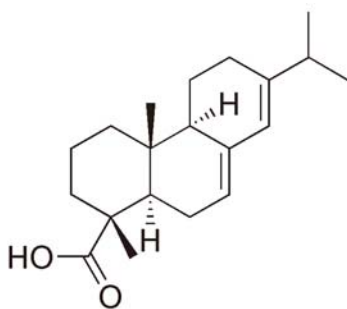


図7 ロジンの主成分
アビエチン酸の構造式

、微生物により生産された原材料、高分子などがありますが、弊社のMycros トナーEPは、ロジン由来の非穀物の原材料を使用しています。ロジンは松脂(まつやに)とも書き、文字通り、天然の松から取れる脂の事です。採取する方法により、ガムロジン、トールロジン、ウッドロジンに分類されますが、それぞれ天然物を精製したものです。各ロジンにより、主成分であるアビエチン酸(図7)の比率が異なり、その他成分は、基本的には、アビエチン酸の異性体になります。ロジンを樹脂の原材料として使用するためには、ポリエステル樹脂の酸成分として使用します。ポリエステル樹脂とは、酸成分とアルコール成分を縮重合させた樹脂ですので、アルコール成分の選択によっては樹脂の特性は異なりますが、アビエチン酸の構造式から、骨格的に剛直で堅い樹脂であることが推測されます。前述のトナー用結着樹脂への要求特性を満足するためには、樹脂の分子骨格は剛直な部分と柔軟な部分をバランスよく組み合わせる必要があります。ロジンを原材料とする樹脂を使いこなすポイントと言えます。

5 バイオマス比率の測定

バイオマス由来の原材料を使用した製品はみかけ上は石油由来の製品と変わらないため、製品中に含まれる炭素中の放射性炭素14を定量することにより、製品中のバイオマス比率を同定することができます。現在は、米国材料試験規格 ASTM D6866 Model-B が一般的に用いられています。

6 Mycros トナーEPの開発

Mycros トナーEPは、トナー中のバイオマス比率を25wt%以上含有し、従来トナーと比べても遜色のない物性を確保することを目標とし

ました。前述のように、ロジン由来のバイオ樹脂はトナー用結着樹脂に適しているわけではないので、樹脂の物性改良はもちろんのこと、トナー材料の配合処方最適化し、トナーとしての物性を確保しました。具体的には、トナー成分の約80%を占める結着樹脂の比率、すなわちバイオ樹脂とその他の樹脂の配合比率、これらの樹脂物性を調整し、最終的にトナー中のバイオマス比率は25wt%以上を確保することができました(図8)。これにより、トナーとしては初めてBPマーク(バイオマスプラマーク)を取得しました(図9)。

尚、BPマークは1989年に設立された民間の任意団体日本バイオプラスチック協会が認定するシンボルマークのことで、バイオマスプラスチック(原料として再生可能な有機資源由来の物質を含み、化学的又は生物学的に合成することにより得られる高分子材料)を、構成成分として含み、製品中のバイオマス比率が25.0wt%以上、協会指定の使用禁

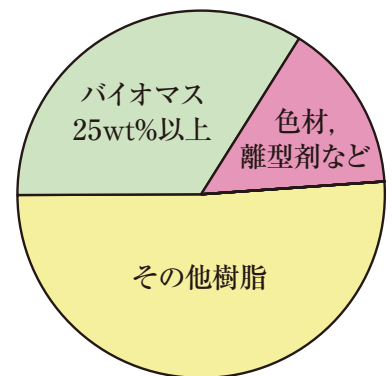


図8 トナー中のバイオマス比率



図9 トナー初のBPマーク

止物質を含まない、バイオマスプラスチック製品に与えられます。2010年6月末までに、131の製品が登録されています。

また、樹脂物性の調整においては、樹脂骨格的に剛直で堅いロジン由来のバイオ樹脂に、柔軟で弾性の高い高分子量樹脂を配合し、トナーとして、粘性と弾性のバランスを確保しました(図10)。図11にトナーの定着性データを記載しました。バイオ樹脂のみ作製した試作トナー①では狭かった定着幅が、MycrosトナーEPでは、高温側の定着性を改善することができ、弊社の従来トナーと同等の定着幅を確保することができました。高分子量樹脂の配合比率を更に上げた試作トナー②では、高温側の定着が改善されたものの、低温側の定着性が劣化してしまい、これは高分子量樹脂の添加によって、軟化温度が上がりすぎ、熔融しにくくなったためだと考えられ、弾性の付与もバランスが重要だということになります。

トナーに要求される特性の中で環境安定性も重要であることは前述した通りですが、生分解性が特徴である一般的なバイオマス、前述のポリ乳酸などは生分解性に優れた樹脂で、トナー用結着樹脂として使用するには、この生分解性は高温高湿環境において、樹脂の加水分解を引き起こし、環境安定性を阻害する要因となります。それに対して、弊社のMycrosトナーEPのロジン由来のバイオ樹脂は耐加水分解性に優れ、トナーとしての、環境安定性も良好です。ロジン由来のバイオ樹脂を温度80℃、相対湿度85%の高温高湿環境に暴露し、暴露時間に対する樹脂の重量平均分子量(Mw)を測定、評価しました(図12)。ポリエステル樹脂全般に、高温高湿環境下では、若干の加水分解は起こります。生分解性に優れるポリ乳酸を使用した樹

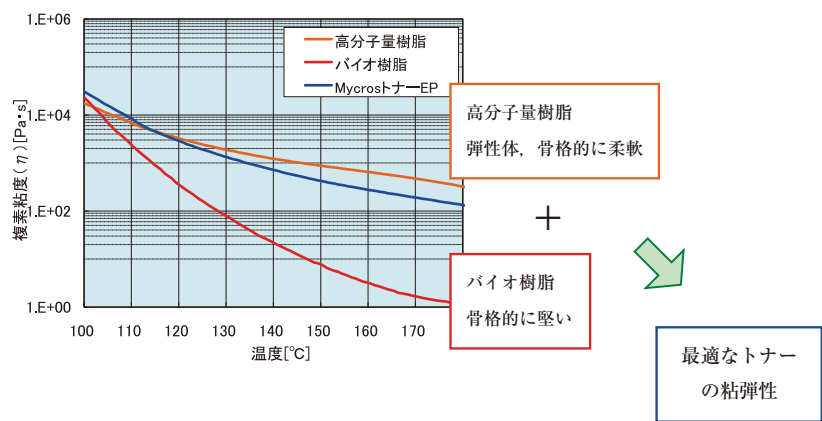


図10 トナーの粘弾性

定着幅												
試作トナー①	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	210℃	220℃	230℃	240℃	250℃
MycrosトナーEP	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	210℃	220℃	230℃	240℃	250℃
試作トナー②	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	210℃	220℃	230℃	240℃	250℃
従来トナー	140℃	150℃	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	210℃	220℃	230℃	240℃	250℃

オフセット 定着可能
高分子量樹脂の配合量 試作トナー① < MycrosトナーEP < 試作トナー②

図11 Mycros トナーEPの定着性

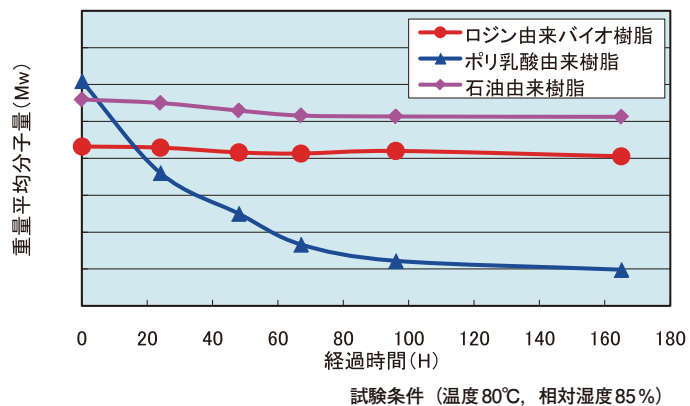


図12 バイオ樹脂の加水分解促進試験

表1 バイオ樹脂の加水分解促進試験データ

	物性項目	加水分解促進試験		変化率
		初期	80℃ 85% × 24H	
ロジン由来バイオ樹脂	ガラス転移温度	60℃	58℃	96%
	軟化温度	107℃	104℃	95%
ポリ乳酸由来バイオ樹脂	ガラス転移温度	57℃	48℃	85%
	軟化温度	110℃	80℃	73%
石油由来樹脂	ガラス転移温度	64℃	60℃	95%
	軟化温度	100℃	96℃	96%

表2 Mycros トナーEP物性表

	弊社従来トナー	Mycros トナーEP
バイオマス比率	0wt%	25wt%以上
ガラス転移温度	61℃	60℃
軟化温度	125℃	132℃

脂のMwが著しく減少しているのに対して、ロジン由来のバイオ樹脂は従来のトナー用樹脂と同等、ほとんど、Mwの減少がありませんでした。樹脂の加水分解による物性への影響を表1に記載しました。樹脂が加水分解するとガラス転移温度、軟化温度ともに減少し、保存性や定着性に影響を与えてしまいます。ロジン由来のバイオ樹脂は高温高湿環境下においても分解することがないので、安定した樹脂物性を維持することができます。

表2にMycros トナーEPの物性をまとめました。バイオマス比率は25wt%以上を確保し、保存性の指標であるガラス転移温度は弊社の従来トナーと同等の性能を確保しました。軟化温度は従来トナーよりも数値が高くなりましたが、保存性や溶解性の両立の為、トナー配合比率を調整した結果であり、従来トナー同等の定着性を確保しました。

7 MX-M753/M623の製品概要

表3にMycros トナーEPを搭載したモノクロ高速複合機の環境技術、表4に製品仕様をまとめました。Mycros トナーEPの環境技術以外にも、消費電力約50%削減を達成するなど、様々な環境技術が搭載されています。

表3 MX-M753/M623に搭載の環境技術

①Mycros トナーEPの環境技術	
・非穀物系バイオマストナーにより、食料需要と競合することなく、CO ₂ 排出量の増加を抑制	
・トナーとして初めて、BPマークを取得	
②MX-M753/M623本体も含めた環境技術	
・ウォームアップタイムの短縮、節電ボタンの搭載により消費電力約50%削減	
・FAX待機時消費電力1W以下	
・国際エネルギースタープログラムに適合	
・エコマーク認定基準に適合	
・欧州RoHS規制に対応	
・グリーン購入法基準に適合	
・プラズマクラスター技術搭載可能（オプション）	

表4 MX-M623/753の製品仕様

形名	MX-M623	MX-M753
複写方式	レーザー静電複写方式	
解像度	コピー	600dpi × 600dpi
	プリンター	1200dpi × 1200dpi
連続複写速度	62枚/分 (A4ヨコ)	75枚/分 (A4ヨコ)
複写サイズ	A3, B4, A4, B5	
ウォームアップタイム	30秒以下	
ファーストコピータイム	4.0秒	3.5秒
電源	AC100V (50Hz/60Hz 共通)	
消費電力	最大約1.45kW	
寸法 (幅×奥行×高さ)	751 × 683 × 1213mm	
本体重量	約191kg	

8 おわりに

非穀物系植物由来の原材料を一定基準以上使用した樹脂の採用により、CO₂排出量の増加を抑制、枯渇資源である石油の節約、食料需要との競合の無いトナーを、世界で初めて、複写機に搭載し、環境先進企業

として、地球環境負荷低減に貢献することができました。

今後も更なる技術開発による、より一層の社会貢献を目指して鋭意努めて参ります。