

## 遊星ボールミルを用いた機能分離型のコアシェル構造を有する 樹脂微粒子の作製と耐熱性の評価

永井 孝, 綿野 哲\*

### Preparation of Resin Particles with Core-Shell Structure Using a Planetary Ball Mill and Evaluation of Heat Resistance Property

Takashi Nagai and Satoru Watano\*

Received 22 April 2024; Accepted 20 August 2024

In this study, core-shell type particles with a membrane-like shell layer were prepared using a planetary ball mill.  $T_g = 63^\circ\text{C}$  particles ( $8.7\ \mu\text{m}$ ) and  $T_g = 32^\circ\text{C}$  particles ( $7.4\ \mu\text{m}$ ) containing a low melting point material were used for the core particles, and water suspension of acrylic particles ( $150\ \text{nm}$ ) were used for the shell material. Cross-sectional observation showed a membrane-like shell layer with no visible interfaces was produced on the core surface. This is because the shell particles uniformly adhered to the core particle surface, followed by the close packing and deformation due to the capillary force and curing during the vacuum drying. When the processed particles were heated in an oven at the temperature of the  $T_g$  of processed particles, no thermal aggregation and seepage of the low melting point material were observed. It was found that the shell layer effectively protected the core particles.

**Keywords:** Planetary ball mill, Core-shell, Suspension of shell particles, Function separation, Filmed shell layer.

#### 1. 緒 言

近年、温室効果ガスの排出量削減のため、電気、ガスの使用量を削減する省エネルギー化、廃棄物の削減、リサイクル率の向上など環境問題への取り組みが急速に進んでいる。粉体に関する分野においても環境問題への取り組みは積極的に行われている。その一つに電子写真方式の複合機やレーザープリンターで使用するトナーがある[1]。電子写真方式は、紙に転写したトナーを  $200^\circ\text{C}$  以下の温度で紙に熱定着する必要がある。熱定着する工程は、機器が消費する電力の 60~80% を占めるとされている。熱定着の設定温度を低く設定してプリントできる低温定着が可能になれば、大幅に消費電力を削減することができる。定着温度設定を低く設定してトナーを紙に定着させるためには、トナーの主成分である熱可塑性の結着樹脂の  $T_g$  (ガラス転移温度) を低くし、低溶融粘度にすると同時に、紙に転写したトナーを定着装置から離型する役割を持つ低融点材料[2]を含有させる必要がある。しかし、耐熱性が低下するため、輸送中に高温になるような状況下では凝集が発生する。また、樹脂強度も低下

するために、複合機やプリンタ内部の画像を形成する装置内の攪拌で生じる剪断力や粒子同士の衝突により粉碎や粉化が生じるために、微粉が発生して粒子径分布がブロードになり、低融点材料を含有する粒子は内部から低融点材料が染み出して粒子の凝集が発生し、画像品質が低下するなどの問題が生じる。これらの問題を解決する方法としてトナー粒子のコアシェル構造(以下、コアシェル粒子)化がある。シェル層に高  $T_g$  の高強度樹脂を用いて、低溶融粘度の低  $T_g$  のコア粒子を熱や剪断力などからコア粒子を保護する機能を持たせるためである。

コアシェル粒子の作製方法は多数報告されており、化学的方法、乾式法、噴霧乾燥法がある。

化学的方法は化学反応を利用しており、懸濁重合法[3]、界面重合法[4]および乳化凝集法がある[5]がある。乾式法は、処理装置内にコア粒子とシェル粒子を投入し、装置内で強力な衝撃力や剪断力などの機械的外力を粒子に作用させ、コア粒子表面にシェル粒子を均一に付着・固定させて複合化する方法である[6-8]。噴霧乾燥法を用いた複合化は、回転式流動層を用いてコア粒子にシェルになる材料を噴霧してシェル層を形成する方法[9]や、乾式法で使用する装置を使用し、コア粒子にシェル粒子のサスペンションを噴霧する方法[10]がある。

ここで、本研究はトナーのコアシェル粒子化への展開も考慮しているため、トナーに関連する研究状況を調査した。1980年代後半から1990年代前半は、粉碎方式に

大阪公立大学大学院 工学研究科 化学工学分野  
(〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1)  
Department of Chemical Engineering, Osaka Metropolitan University  
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)  
\* Corresponding Author watano@omu.ac.jp

**Table 1** Core particle properties

| Sample                                 | Polyester resin $T_g$<br>[°C] | Polyester resin ratio<br>[%] | Low melting point<br>components ratio [%] | Particle size<br>[ $\mu\text{m}$ ] |
|--|-------------------------------|------------------------------|---|------------------------------------|
| $T_g = 63^\circ\text{C}$ Core particle | 63                            | 100                          | 0   | 8.7                                |
| $T_g = 32^\circ\text{C}$ Core particle | 32                            | 90                           | 10  | 7.4                                |

より作製したトナーをコア粒子として、乾粉のシェル粒子を乾式法によりコアシェル粒子化する報告が見られたが[11,12]、粒子表面、形状および帯電性などの機能性の向上を報告するものであり、シェル層の状態に触れたものは見られなかった。また、昨今の低温定着への対応に必要な、低  $T_g$  の樹脂強度が低い粒子をコア粒子に用いた場合、乾式法は装置の機械的外力による粉碎や、装置内のローターや壁面に付着や融着が発生し、処理ができない場合が想定される。1990年代後半からは、複合機やレーザープリンターの低消費電力化が重要視されるようになり、低温定着を可能にするために、湿式法（水中）で作製するケミカルトナー[13]と一般的に称されるコアシェル化したトナーの作製方法の報告が多く見られた[14]。ケミカルトナーの利点は、コア粒子に低  $T_g$ 、低溶融粘度化した樹脂材料を使用することができ、粉碎方式で作製するトナーでは限界がある低融点材料の含有量を増やすことも可能になり、シェル層でコア粒子を熱や剪断力から保護することで低温定着と耐熱性の両立を可能にしている。ケミカルトナーの例として、乳化凝集法がある[15]。コア粒子は乳化重合により作製したサブミクロンサイズの樹脂粒子を凝集して作製し、コア粒子の液中にシェル材料を投入して付着、合一によりシェル層を形成させ、洗浄、乾燥してコアシェル粒子を作製する方法であり、形成されたシェル層は膜状化しているとした報告がある[15]。複合機やレーザープリンターの低消費電力化に有効なケミカルトナーであるが、その製造過程では粒子表面の不純物を洗浄するために大量の洗浄水を使用し、また、排水処理が必要であるため、環境への負荷という観点において課題があり、また処理工程も多いと思われる。

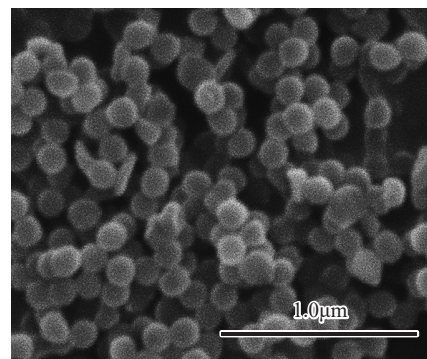
本研究では、化学的手法を使用する湿式法ではなく、コア粒子より  $T_g$  が高いシェル粒子のサスペンションを用いて、乾式、湿式の両方式で異種粒子の複合化が可能であり[16,17]、複合化により緻密に膜状化したシェル層を形成することが期待できる遊星ボールミル[18]を使用して、コアシェル粒子の作製を検討した。また、乾式法ではコアシェル粒子化できない可能性がある、低強度のコア粒子のコアシェル粒子化についても検討した。

本報では、機能分離型のコアシェル型粒子の作製方法と、作製した粒子の耐熱性を評価した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 コア粒子およびシェル材料

コア粒子は、主構成成分であるポリエステル樹脂のみおよび樹脂を結着材料として低融点材料を混合して加熱

**Fig. 1** SEM image of shell particles

溶融後、微粉碎、微小粒子および粗大粒子を排除する分級を行い、体積平均粒子径  $8.7 \mu\text{m}$  と  $7.4 \mu\text{m}$  の試作品の粒子を用いた[19]。ポリエステル樹脂はポリアルコールと芳香環を有する多価カルボン酸を脱水縮合させたものであり[19]、 $T_g = 63^\circ\text{C}$  と  $T_g = 32^\circ\text{C}$  の樹脂強度の異なる2種類の試作品を用いた。低融点材料は、紙に転写したトナーを定着装置から離型する役割を持つ材料である。長鎖脂肪酸と脂肪族アルコールがエステル結合した脂肪族化合物であり[2]、溶融開始温度を  $40^\circ\text{C}$  にした試作品を用いた。コア粒子サンプルの物性を **Table 1** に示す。以下、 $T_g = 63^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  の樹脂を用いたコア粒子をそれぞれ  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子とする。

シェル粒子は  $T_g = 128^\circ\text{C}$ 、粒子径が  $150 \text{ nm}$  の非架橋アクリル樹脂粒子（綜研化学社製 MP-1441）を用いた。**Fig. 1** にシェル粒子のSEM観察結果を示す。凝集していることが確認できる。シェル材料は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの濃度を  $2 \text{ mass}\%$  に調整したイオン交換水にシェル粒子を分散させて、濃度を  $5.0 \text{ mass}\%$  に調整したサスペンションを用いた。

### 2.2 処理装置および処理条件

処理フロー図を **Fig. 2** に示す。処理装置は、遊星ボールミル（FRITSCH社製 PL7型、公転自転比 = 1:-2）を使用し、メノウ製の内容量が  $45 \text{ mL}$  のミルポットにコア粒子  $4.0 \text{ g}$  とサスペンション  $2.0 \text{ g}$  および直径  $2 \text{ mm}$  のジルコニアビーズ  $35 \text{ g}$  を投入し、公転回転数（以下、回転数とする）を  $100 \text{ rpm}$ 、 $500 \text{ rpm}$  に設定し、それぞれ最大  $30 \text{ 分}$  まで室温で処理した（以下、ボールミル処理とする）。ボールミル処理後、ミルポットから処理した試料を、目開き  $1 \text{ mm}$  の篩上に取り出した後、乾燥した。乾燥は、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子を用いて処理したものは  $T_g$  以上の温度に加熱にした場合、熱凝集する可能性があるため、加熱乾燥はせず、真空乾燥器（石井理化機器製作所

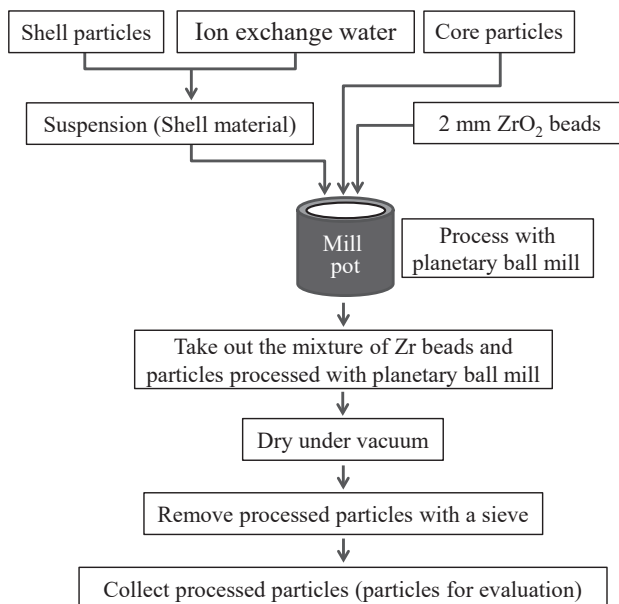


Fig. 2 Processing flow

製真空検体乾燥器 HD-15 型)を用いて、温度は 25°C、ゲージ圧-0.1 MPa で 12 時間行った。乾燥後、篩を振動させて、ジルコニアビーズを取り除いたものを評価に用いた。

### 2.3 コアシェル粒子の評価

ボールミル処理した粒子の物性は、粒子径測定、粒子表面および断面の観察、組成分析、熱特性の測定および耐熱性の評価を行った。

粒子径測定は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置(島津製作所社製 SALD-2100 型)を用い、イオン交換水に測定する粒子投入して測定装置の適正濃度に合わせた後、回分セルを用いて湿式測定を行った。評価には体積平均粒子径を使用した。

表面および断面の観察は SEM(日立ハイテクノロジー社製 Electronic Microscope SU3500 型)を使用した。断面観察はイオンミリング装置(日立製作所社製 IM400 型)を使用して作製したものをを用いた。

組成分析は FT-IR(PerkinElmer 社製 Spectrum One 型)を使用し、透過法(KBr 法)により測定した。

熱特性の評価は DSC(日立ハイテクサイエンス社製 EXTAR DSC7020 型)を使用して  $T_g$  を測定した。測定はアルミパンに試料をセットし、測定温度範囲は  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 30~150°C、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は -20~160°C とし、昇温速度は 10/min で行った。 $T_g$  は熱量のベースラインと低下ラインに接線を引き、接線の交点を  $T_g$  に設定した。

ベースラインの接線は  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 45~60°C 付近、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は 0~50°C 付近に、低下ラインの接線は  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 60~70°C 付近、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は 50~70°C 付近に設定した。

耐熱性の評価は、粉体の流動性を表現する R. L. Carr により提唱された流動性指数[20]を採用するセイシン企

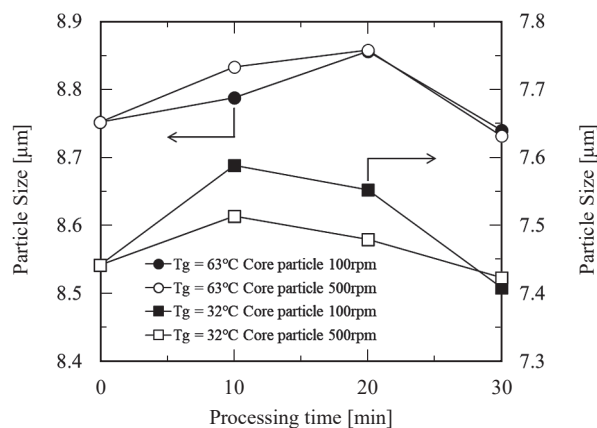


Fig. 3 Temporal change in particle size

業社製多機能型粉体物性測定器 1001K 型[21]を用い、流動性指数の算出するための項目である、安息角、圧縮度、スパチュラ角、凝集度または均一度から、凝集度の測定方法および計算方法を引用して行った。測定にはボールミル処理粒子の、それぞれの  $T_g$  レベルに温度設定したオープンに処理前後の試料を静置し 1 時間加熱して取り出した後、室温に 3 時間以上静置したものを試料に用いた。測定および凝集度の計算は、測定装置の凝集度の測定方法に準拠し、篩は上段から順に、1 段目は目開き 355 μm、2 段目は 255 μm、3 段目は 75 μm の組み合わせを選択し、最上段に蓋、最下段に受け皿を重ねた篩セットを使用した。1 段目の篩上に試料 1 g を投入した篩セットを測定器に篩セット設置し、振動時間は 5 分に設定して行った。凝集度の計算は Eq. (1) により求めた。

$$C_h = (5 \times W_1 + 3 \times W_2 + W_3) \times 20/W \quad (1)$$

式中の  $C_h$  は凝集度[mass%]、 $W$  は 1 段目の篩に投入した試料の質量[g]、 $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$  はそれぞれ振動後の 1 段目、2 段目、3 段目篩上に存在する質量[g]を示す項である。計測器の凝集度測定は、 $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$  の質量は、粉体の凝集特性を示しており、凝集度が高い粉体は、 $W_1$  に多く残留し、凝集度が低い粉体  $W_2$ 、 $W_3$  に分離される。凝集度の計算は  $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$  に重み付け係数がかけられており、 $W_1$  がもっとも重要視され、係数に 5、 $W_2$ 、 $W_3$  のそれぞれに 3、1 がかけられ、凝集度  $C_h$ [21]を求めている。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 遊星ボールミルの処理条件と粒子径の関係

ボールミル処理の回転数を 100 rpm と 500 rpm に設定した時の粒子径の経時変化を Fig. 3 に示す。 $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 100 rpm、500 rpm において、20 分まで粒子径は増加したが、20 分以降は減少する傾向を示した。 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は、100 rpm、500 rpm において 10 分まで粒子径は増加するが、20 分以降は減少した。 $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子と比較すると粒子径が減少する時間が短くなっており、処理時間 10 分における粒子径は 500 rpm より 100 rpm のほうが大粒子径化した。

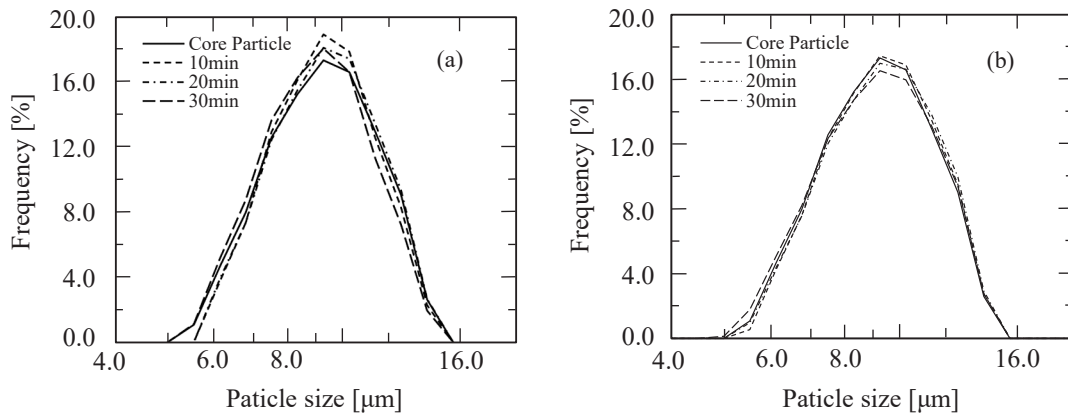


Fig. 4 Temporal change in  $T_g = 63^\circ\text{C}$  core particle size distribution

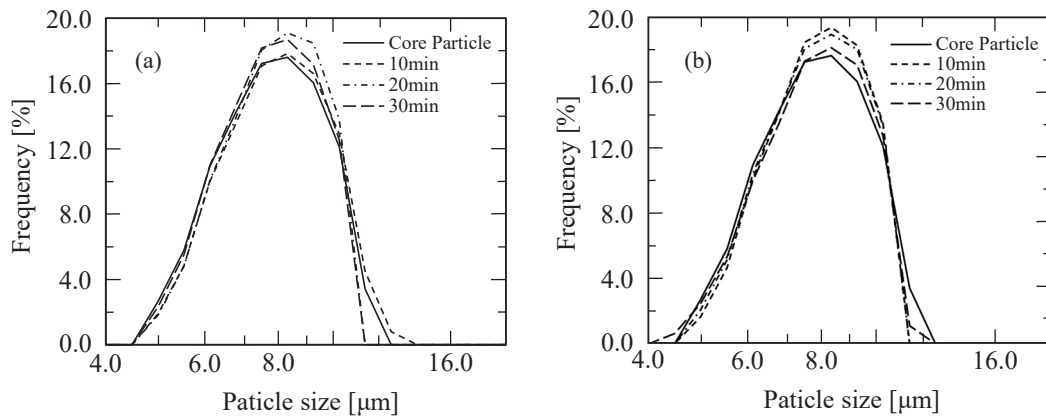


Fig. 5 Temporal change in  $T_g = 32^\circ\text{C}$  core particle distribution

Fig. 4 に  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子を用い、100 rpm、500 rpm で10分から30分までボールミル処理した時の粒子径分布を示す。(a) の100 rpm では10分から30分で8~10  $\mu\text{m}$  の平均粒子径付近の割合がコア粒子より増加し、分布がシャープになったが、30分はコア粒子と同等の分布を示した。(b) の500 rpm では、10分、20分はコア粒子と同等の分布を示したが、30分は8~10  $\mu\text{m}$  の平均粒子径付近の割合が減少し、5  $\mu\text{m}$  以下の小粒子径割合の増加し分布がブロード化した。

Fig. 5 に  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子を用い、100 rpm、500 rpm で10分から30分までボールミル処理した時の粒子径分布を示す。(a) の100 rpm は10分はコアとシェル粒子の複合化によると考えられる11  $\mu\text{m}$  以上の大粒子径と7~9  $\mu\text{m}$  の平均粒子径付近の割合がコア粒子より増加した。20分および30分は粉砕によると考えられる11  $\mu\text{m}$  以上の大粒子径割合の減少がみられ、20分は7~9  $\mu\text{m}$  の平均粒子径付近の割合が増加したが、5  $\mu\text{m}$  以下の小粒子径割合はコア粒子と同等の分布であった。(b) の500 rpm では、10分、20分、30分は粉砕によると考えられる11  $\mu\text{m}$  以上の大粒子径割合がコア粒子より減少し、平均粒子径付近の割合はコア粒子より増加し、30分はコア粒子より5  $\mu\text{m}$  以下の小粒子径割合が増加して粒子径分布はブロード化した。 $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子の処理では処理回

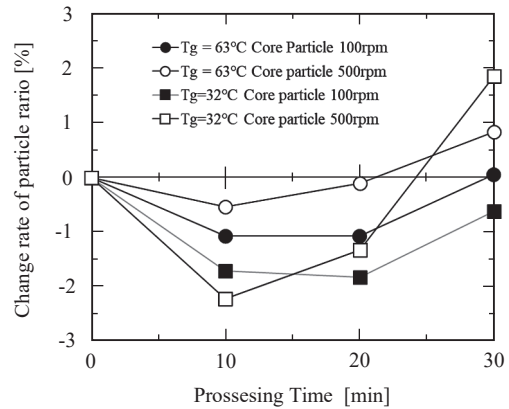


Fig. 6 Change ratio of under 5.47  $\mu\text{m}$  particles after processing compared to unprocessed particles

転数の差による粒子径分布の変化は少ない傾向にあるが、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は粒子強度が弱いために粉砕が起これと考えられ、 $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子より粒子径分布の変化は大きくなった。

Fig. 6 に、粉砕により変化が生じたと考えられる粒子径分布の小粒子径部である計測器の測定レンジ 5.47  $\mu\text{m}$  以下の粒子割合 (ボールミル処理後の 5.47  $\mu\text{m}$  以下の粒子割合とコア粒子の粒子径 5.47  $\mu\text{m}$  以下の粒子割合の差

分) の変化の経時変化を示す。  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子を用いた 100 rpm では、処理時間 10 分にかけて粒子割合が低下し、20 分まで変化はないが、30 分後はコア粒子と同レベルの割合を示し、500 rpm では、処理時間 10 分にかけて粒子割合は減少し、20 分以降は増加して 30 分ではコア粒子より小粒子径の割合が高くなった。  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子を用いたものは 100 rpm では処理時間 10 分にかけて粒子割合は減少した後、20 分まで微減少し、30 分後はコア粒子の小粒子径の割合付近まで増加した。500 rpm では 10 分にかけて粒子割合は減少し、20 分以降増加し、30 分で大幅に増加していた。

処理に使用した遊星ボールミルは、異種粒子の複合化を可能にするとともに、強力な粉砕能力を有する装置である。Fig. 4, Fig. 5 の粒子径分布の変化および Fig. 6 の  $5.47\ \mu\text{m}$  以下の粒子割合の結果から、処理回転数は  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子、  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子ともに 500 rpm 処理は機械的外力の増大による粉砕により  $5.47\ \mu\text{m}$  以下の割合は増加すると考えられ、処理時間は  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 20 分まで、  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は 10 分まで、遊星ボールミルの機械的外力は、コア粒子とシェル粒子の複合化（コアシェル粒子化）に作用し、粒子径が増加したと考えられる。しかし、複合化が完了し、粒子径が最大値を示した以降は、樹脂強度が低い  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子の  $5.47\ \mu\text{m}$  以下の割合が大幅に増加したことから、機械的外力は複合化した粒子の粉砕に作用したと考えられる。コアシェル粒子の作製は粉砕が発生する前の複合化が進行している処理時間に設定する必要がある。

ボールミル処理した粒子の評価は、回転数を 100 rpm とし、処理時間は  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 20 分、  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は 10 分に設定して作製したものを用いた。

### 3.2 表面および断面の観察結果

Fig. 7 に  $T_g = 63^\circ\text{C}$  および  $32^\circ\text{C}$  コア粒子を用いてボールミル処理した粒子表面の SEM 観察結果を示す。A は  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子、B は  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子であり (a) および (c) は未処理のコア粒子、(b) および (d) は処理後である。処理後の粒子は A の  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子、B の  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子ともに未処理のコア粒子より表面が平滑化され、形状は球形化している。

Fig. 8 に断面の観察結果を示す。コア粒子表面にシェル層が形成されていることが認められた。コア粒子表面とシェル層の界面には変形したシェル粒子が認められ、シェル層の下層から上層にかけて粒子形状は認められなくなり、シェル粒子同士の接触界面が認められないレベルにまで膜状化していた。

### 3.3 コア粒子とシェル粒子の付着状態

本研究では、シェル材料にサスペンションを用いた。シェル粒子は乾粉状態において凝集しているため、凝集がなく、液架橋付着力によりシェル粒子を均一にコア粒子に付着させるためである。サスペンションの効果を確認するために、  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子を 4.0 g、乾粉のシェル粒子をコア粒子に対して 5.0 mass% 投入し、100 rpm で処理したものを作製し、表面状態の比較を行った。Fig.

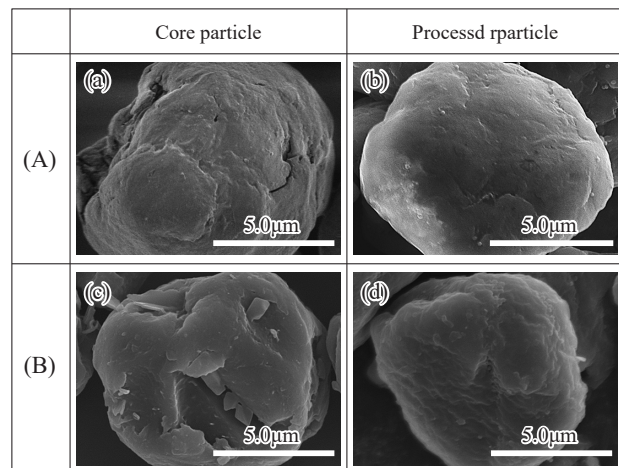


Fig. 7 SEM image of (a)  $T_g = 63^\circ\text{C}$  core particle and (b) Processed particle.

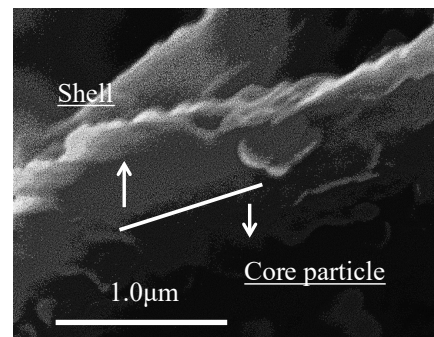


Fig. 8 SEM image of cross section of particle after processing

9 に処理時間による粒子表面の経時変化を SEM で観察した結果を示す。A はサスペンション、B は乾粉のシェル粒子を用いたものである。A のサスペンションを用いたものは、処理開始から 100 rpm に達した 15 秒後はシェル粒子がコア粒子表面に凝集なく拡散して付着し、10 分後は一部にシェル粒子が認められる以外、表面は平滑化し、20 分後は平滑になっている。一方、B の乾粉のシェル粒子は 15 秒後はシェル粒子の凝集が多く見られ、コア粒子表面に塊状で付着している。10 分から 20 分にかけて凝集は減少し、表面のシェル粒子も減少している。20 分の 30 k 倍の粒子表面は、コア粒子にシェル粒子が埋め込まれた部分と、表面に残っていることが確認できた。

乾粉のシェル粒子を用いて処理した時の Fig. 9 の結果から、乾粉シェル粒子がコア粒子に付着した時の付着状態を考察した。プロセスイメージ図を Fig. 10 に示す。(a) 処理開始初期は、シェル粒子の凝集がコアに付着および周辺に存在した状態にあり、(b) 処理中にシェル粒子の凝集は解砕されて減少し、付着した粒はコア粒子表面に付着、埋め込みが生じる。(c) 処理後は解砕されたシェル粒子がコア粒子表面に埋め込まれ (Fig. 10 (c) においてコア粒子の輪郭線を白線で示した)、SEM 観察された表面の埋め込まれた粒子の形状から、シェル粒子の変形はないと考えられる。埋め込まれていない粒子は 1 次粒子ある

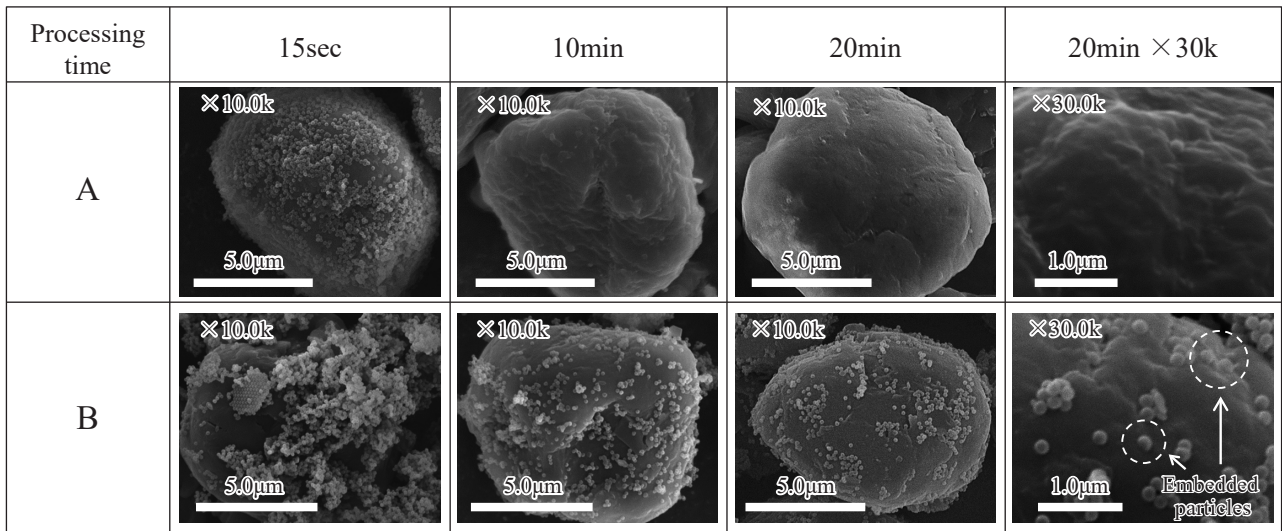


Fig. 9 Temporal change in Shell Particle adhesion state on core particle surface

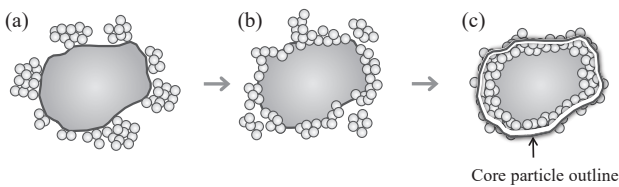


Fig. 10 Processing image processed with dry shell particles

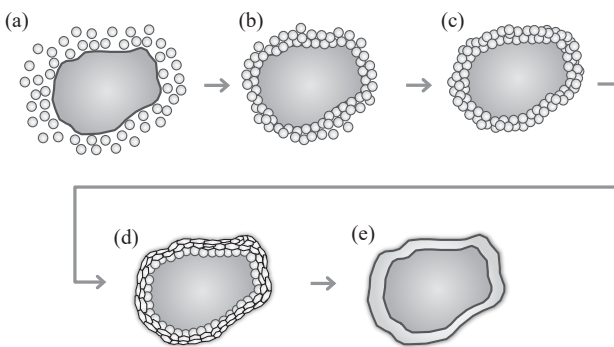


Fig. 11 Process image of core-shell particle formation where shell layer becomes film

いは凝集状態で表面に付着する。シェル粒子の付着量は、密閉容器内の処理であるため投入材料の損失はないが、乾燥後において、乾燥したシェル粒子を用いて処理したものは、評価用試料の作製時などにおいて、表面に付着していた粒子が脱離して減少する可能性はあると考えられる。

Fig. 7, Fig. 8 および Fig. 9 の SEM 観察の結果より、サスペンションを用いたシェル層の形成について、コア粒子表面へシェル粒子の付着開始から、膜状化するまでのプロセスを考察した。プロセスイメージ図を Fig. 11 に示す。(a) はミルポットにコア粒子とサスペンションを投入した状態を示し、コア粒子の表面近傍に、シェル粒子は1次粒子の状態で不規則に存在する。ボールミル処理開

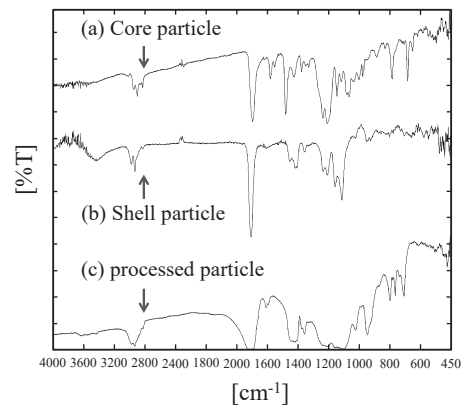


Fig. 12 FT-IR spectrum of (a) Core particles, (b) Shell particle and (c) After processing particles.

始後は、(b) に示すように、コア粒子表面にシェル粒子の均一な付着が始まり、付着したシェル粒子は層状に重なった状態になる。その後、層状に付着したシェル粒子は(c) に示すように、コア粒子表面に均一に配列して、最密充填した状態になり[22]、(d) に示すように、処理装置の機械的外力により、シェル粒子の変形が起り、最密充填と変形が進行し、シェル粒子は連続化してシェル層を形成する[23]。ボールミル処理後の真空乾燥工程において、サスペンションが含有する水分が毛管力[24]により、シェル層表面から拡散されて(e) に示すようにシェル粒子間の界面が確認できないくらいに細密充填した膜状化が起り[10]、毛管圧によるパッキングによるキュアリングにより表面は平滑になり、高密度に膜状化したシェル層を有するコアシェル粒子が作製されると考えている。

#### 3.4 コアシェル型粒子の組成分析と耐熱性評価

Fig. 12 に  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子を用いて、ボールミル処理した粒子の FT-IR による組成分析結果を示す。分析結果より、 $820\text{ cm}^{-1}$  にコア粒子のポリエステル樹脂に起因する芳香族 C-H のピークが認められた。 $1145\text{ cm}^{-1}$  にエ

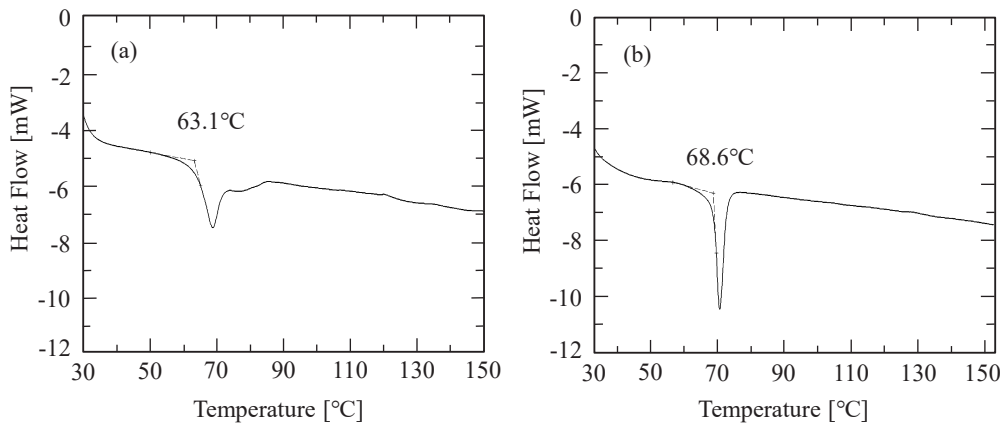


Fig. 13  $T_g$  measurement results by DSC of  $T_g = 63^\circ\text{C}$  core Particle

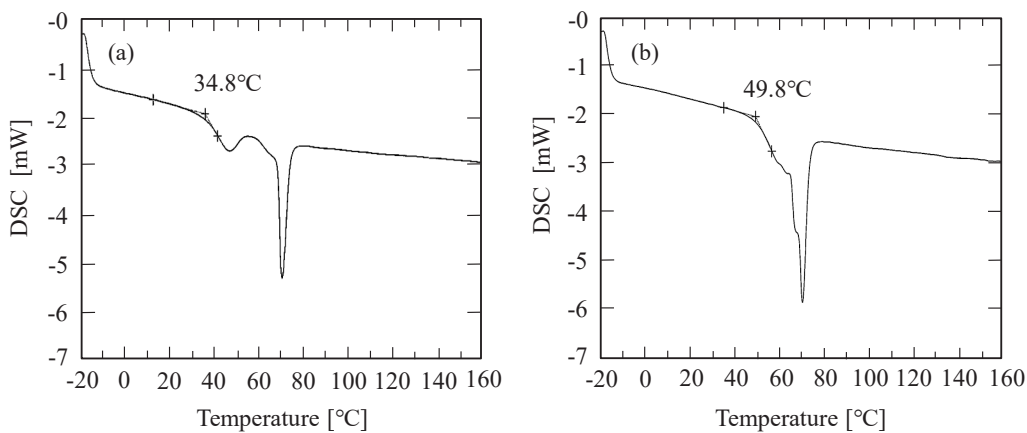


Fig. 14  $T_g$  measurement results by DSC of  $T_g = 32^\circ\text{C}$  core Particle

ステル C-O 伸縮および  $1725\text{ cm}^{-1}$  にエステル C=O 伸縮のピークが認められた。これらはアクリル樹脂粒子であるシェル粒子に起因するピークである。シェル粒子は芳香環を構造中に持たないため、ボールミル処理した粒子は、コア粒子と、シェル粒子両方のスペクトルを有することが確認できた。

Fig. 13 に  $T_g = 63.0^\circ\text{C}$  コア粒子をボールミル処理した粒子、Fig. 14 に  $T_g = 32.0^\circ\text{C}$  コア粒子を処理した粒子の DSC による、 $T_g$  測定した時のチャート図を示す。熱量のベースと低下ラインの接線の交点である  $T_g$  測定結果の比較を Table 2 に示す。 $T_g = 63.0^\circ\text{C}$  コア粒子は  $T_g = 68.6^\circ\text{C}$  を示し  $5.4^\circ\text{C}$  上昇した。 $T_g = 32.0^\circ\text{C}$  コア粒子は  $T_g = 49.8^\circ\text{C}$  を示し、 $17.3^\circ\text{C}$  上昇しており  $T_g$  の上昇が顕著であった。これは、コア粒子とシェル粒子の  $T_g$  の差が大きいため、シェル層の形成により温度の上昇幅が上昇したと考えられる。

### 3.5 シェル層の形成による効果

2 種のコア粒子は、それぞれの  $T_g$  以上の温度に加熱すると凝集が発生する。 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は融点が  $40^\circ\text{C}$  の低熔融粘度材料を含有しているため、融点以上に加熱するとコア粒子内部から表面に低融点材料の染み出しが起り、融点以下の温度に戻ると粒子表面に板状に固化

Table 2  $T_g$  measurement results by DSC

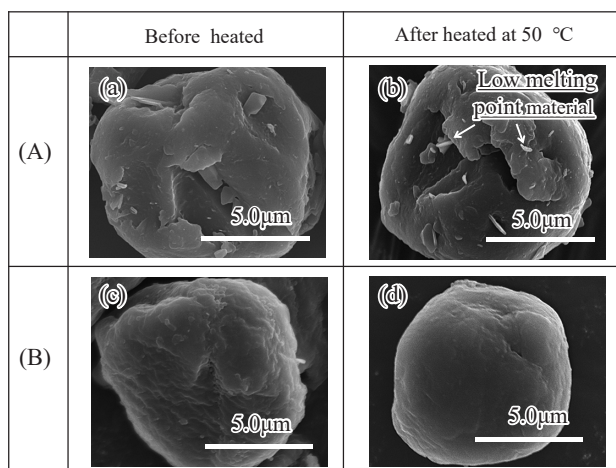
| Sample   | $T_g$ [ $^\circ\text{C}$ ] |
|--|----------------------------|
| $T_g = 63^\circ\text{C}$ Core particle           | 63.2                       |
| $T_g = 32^\circ\text{C}$ Core particle           | 32.5                       |
| Processed $T_g = 63^\circ\text{C}$ Core particle | 68.6                       |
| Processed $T_g = 32^\circ\text{C}$ Core particle | 49.8                       |

した状態で低融点材料が残存することがわかっている。そこで、ボールミル処理した粒子の耐熱性の変化を評価するために、処理した  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は  $70^\circ\text{C}$  で加熱し、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は  $50^\circ\text{C}$  で加熱処理した試料を作製した。加熱温度は、DSC 測定で得た、ボールミル処理後の  $T_g$  測定結果に基づき設定した。作製した試料を用いて、凝集度測定と SEM による表面観察を行った。

Table 3 に凝集度測定の結果を示す。未処理の  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 88.3%、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は 88.2% の凝集度を示した。処理した  $T_g = 63^\circ\text{C}$  コア粒子は 38.8%、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子は 56.5% を示し、凝集度が大幅に低下した。本結果は、未処理のコア粒子の  $T_g$  以上の熱を加えても凝集の発生が大幅に低下させることが可能になることを示しており、シェル層が熱に対するコア粒子の保

**Table 3** Agglomeration rate

| Sample   | Ch [%] |
|--|--------|
| $T_g = 63^\circ\text{C}$ Core particle           | 88.3   |
| $T_g = 32^\circ\text{C}$ Core particle           | 88.2   |
| Processed $T_g = 63^\circ\text{C}$ Core particle | 38.8   |
| Processed $T_g = 32^\circ\text{C}$ Core particle | 56.5   |

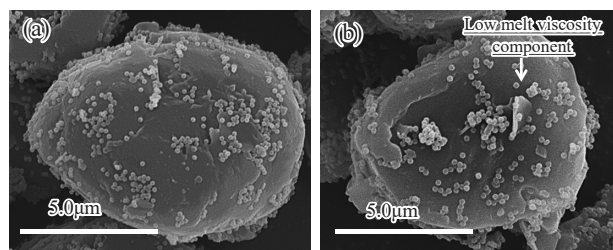


**Fig. 15** SEM image of particle surface after exposure to 50°C for 1 hour

護層として機能した効果と考えられる。

含有する低融点材料の染み出しに対するシェル層の効果を確認するために、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子を加熱処理した試料のSEMによる表面観察結果を Fig. 15 に示す。(a) は、未処理、未加熱のコア粒子、(b) はボールミル処理後の未加熱および(c) はボールミル処理後の加熱後である。(a) のコア粒子表面には、固化した板状の低融点材料が複数認められる。しかし、(b) ボールミル処理後および処理後粒子を加熱処理した粒子表面には認められない。この現象は、融点以上の温度で流動化する低融点材料の染み出しを、シェル層が阻止したためと考えられ、シェル層は緻密に膜状化していると考えられる。

Fig. 11 に示したシェル層の膜状化プロセスの妥当性を確認するために、 $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子と、サスペンションではないシェル粒子を用いてボールミル処理を行い、低融点材料の染み出しが発生するか確認した。乾燥は不要のため、真空乾燥は行っていない。Fig. 16 に乾燥状態のシェル粒子を用いてボールミル処理したものを50°Cで加熱処理した前後のSEM観察結果を示す。(a) は、ボールミル処理後であり、(b) は、(a) の処理後の粒子を50°Cに加熱したものである。(a) の処理後は、表面にシェル粒子が多く点在している。(b) の50°Cに加熱したものは、表面に板状の低融点材料とシェル粒子が認められる、



**Fig. 16** SEM image of particle surface

(a), (b) は乾粉のシェル材で処理した時にコア粒子表面にシェル粒子が埋め込まれ、その上にシェル粒子が附着して点在する状態であり、サスペンションで処理した時にみられた、シェル粒子の最密充填と変形が起こらず、サスペンション使用時に起こる乾燥時の毛管力による膜状化と、キュアリングがないため、コア粒子表面のシェル粒子は膜状化していないため、シェル粒子間から低融点材料が染み出したと考えられる。膜状化したシェル層は、低融点材料の染み出しを阻止する機能を有することが示された。以上より、シェル層の膜状化プロセスを考察した内容の妥当性も証明できたと考えられる。

#### 4. 結 言

遊星ボールミルを使用して、樹脂製のコア粒子と、コア粒子より  $T_g$  が高いシェル粒子のサスペンションを用いて複合化（コアシェル粒子化）処理した後、加熱することなく真空乾燥することにより、コア粒子を熱から保護することで熱凝集の発生を低減し、コア粒子内部の成分の染み出しを阻止することができる緻密に膜状化したシェル層を有するコアシェル粒子を作製できることがわかった。また、低融点材料を含有する  $T_g = 32^\circ\text{C}$  コア粒子を乾燥状態のシェル粒子を用いて処理したものは、コア粒子内部から成分が染み出したことから、Fig. 11 に示した、コア粒子表面にシェル粒子の付着開始からシェル層が膜状化するまでのプロセスの考察は妥当であると考えられる。また、樹脂強度が低い  $T_g = 32^\circ\text{C}$  のコア粒子は、遊星ボールミル処理時の機械的外力による粉砕や容器への融着の発生を懸念したが、いずれの問題も発生せずコアシェル粒子化することができた。

本製法は、膜状化したシェル層を有するコアシェル型粒子の作製が可能であり、化学的手法では必要になる廃液処理が不要となり、工程削減を可能にする可能性があり、環境への負荷低減にも貢献することができると考えられる。

[謝辞] 実験、評価において、大阪公立大学装置工学グループ実験補助員の半田佳枝氏および谷直子氏にご協力を頂いた。記して謝意を表します。

#### Nomenclature

$T_g$  : Glass transition temperature [°C]       $C_h$  : Agglomeration rate [%]



## References

- [1] T. Aoki, Design for environment on toner and developer, *Journal of the Imaging Society of Japan* 44 (2005) 250–258.
- [2] M. Yamada, High purity ester wax for toner suspension, *Journal of the Imaging Society of Japan* 55 (2016) 216–220.
- [3] M. Tanaka, Suspension polymerization, *Journal of the Imaging Society of Japan* 44 (2005) 375–380.
- [4] M. Koishi, T. Kondo, Particle-size and particle-size distribution of microcapsules prepared by the interfacial polymerization method, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 43 (1970) 344–356.
- [5] T. Yamanouchi, Development of KONICA MINOLTA HD (High Definition) digital toner produced by emulsion polymerization and coagulation method, *Journal of the Imaging Society of Japan* 46 (2007) 266–270.
- [6] H. Takebayashi, Preparation of functional particle, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.* 75 (2002) 117–123.
- [7] H. Nakamura, T. Kawaguchi, T. Masuyama, A. Sakuda, T. Saito, K. Kuratani, S. Ohsaki, S. Watano, Dry coating of active material particles with sulfide solid electrolytes for an all-solid-state lithium battery, *J. Power Sources* 448 (2020) 227579.
- [8] H. Nakamura, T. Masuyama, S. Ohsaki, S. Watano, Wet milling of solid electrolyte powder for all-solid-state batteries and application to coating of cathode active material with solid electrolyte, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 60 (2023) 559–566.
- [9] S. Watano, Kinousei hukugou biryushi no sekkei to biryushi processing, *Funsai* 59 (2016) 25–32.
- [10] T. Nagai, T. Mizobe, S. Watano, Surface modification of fine particle by emulsion coating, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 50 (2013) 429–435.
- [11] H. Honda, K. Ono, T. Ishizaka, T. Matsuno, T. Katano, M. Koishi, Surface modification of powders by the high speed impact treatment method, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 24 (1987) 593–599.
- [12] K. Terashita, K. Okuda, T. Teshima, K. Miyamoto, Designing toner particles using a particle coating method and its evaluation, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 35 (1998) 420–426.
- [13] Nihongazougakkaihen, Kemikaru Tona, Tokyodenkaidagaku-syuppanyoku (2008).
- [14] H. Yamazaki, The encapsulation technique in electrophotography, *Journal of the Imaging Society of Japan* 59 (2020) 409–418.
- [15] Y. Matsumura, C. Suzuki, T. Ishiyama, H. Akagi, N. Hyakutake, Technology development of emulsion aggregation toner EA toner for high quality color printing and lower environmental impact, *Journal of the Imaging Society of Japan* 42 (2003) 348–355.
- [16] R. Sonoda, M. Horibe, T. Iwasaki, S. Watano, Improvement of dissolution property of poorly water-soluble drug by using dry coating method with surfactant as core-particles, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 46 (2009) 338–346.
- [17] T. Fujimoto, J. Yamauchi, S. Yamanaka, Y. Kuga, Insulation coating of conductive particles by planetary ball milling, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 50 (2013) 308–404.
- [18] Y. Inoue, Kanshiki hukugouka souchi niyoru kinousei biryushi no sakusei, *Funsai* 11 (2019) 654–659.
- [19] Japanese Patent JP 2018-141967 A 2018-9-13.
- [20] H. Masuda, H. Yoshida, K. Iinoya, Analysis of the Carr's flowability index, *J. Soc. Powder Technol., Japan* 12 (1975) 209–216.
- [21] Measuring instrument of Multi functional powder properties Multi Tester MT-02.
- [22] V. A. Saharan, V. Kukkar, M. Kataria, V. Kharb, P. K. Choudhury, Ordered mixing: Mechanism, process and applications in pharmaceutical formulations, *Asian J. Pharm. Sci.* 3 (2008) 240–259.
- [23] S. Muroi, Koubunshi ratekkusuno kagaku, Kabushikikaisya koubunshi kankoukai (1970) p. 235.
- [24] S. Okada, S. Yashima, Estimation of capillary potential with structural parameters of granular beds, *J. Min. Metall. Inst. Jpn.* 98 (1982) 1147–1152.