(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년06월01일
(11) 등록번호 10-1626735
(24) 등록일자 2016년05월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 5/147 (2006.01) *C08G 18/10* (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
G03G 15/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03G 5/14708 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7001336
(22) 출원일자(국제) 2012년10월18일
심사청구일자 2015년01월19일
(85) 번역문제출일자 2015년01월19일
(65) 공개번호 10-2015-0023801
(43) 공개일자 2015년03월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/006682
(87) 국제공개번호 WO 2014/002152
국제공개일자 2014년01월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2012-144345 2012년06월27일 일본(JP)
JP-P-2012-229478 2012년10월17일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010107968 A
JP2009109861 A
US5489974 A

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고
(72) 발명자
야마다 마사키
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
고야나기 다카시
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 오상균

(54) 발명의 명칭 **현상 부재, 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치**

(57) 요 약

본 발명은 내필르밍성이 우수하고, 또한 높은 도전성이어도 내누설성이 우수한 고품위의 현상 부재의 제공하는 것이다.

상기 현상 부재는, 도전성의 기체와, 상기 기체 상에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 표면을 피복하고 있는 표면층을 갖고, 상기 표면층은, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 구조식 (3)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 제1 수지와, 구조식 (4)에서 나타내는 구조와, 구조식 (5)에서 나타내는 구조 및 구조식 (6)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 제2 수지와, 전자 도전성 필러를 함유한다.

(52) CPC특허분류
C08G 18/4825 (2013.01)
C09D 175/04 (2013.01)
G03G 15/0818 (2013.01)
G03G 15/751 (2013.01)
(72) 발명자
가와무라 구니마사
일본 1468501 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
나카무라 미노루
일본 1468501 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
사쿠라이 유지
일본 1468501 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내
우루시하라 쇼헤이
일본 1468501 도꾜도 오오따꾸 시모마루꼬 3쪼메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

도전성의 기체와, 상기 기체 상에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 표면을 피복하고 있는 표면층을 갖는 현상 부재이며,

상기 표면층은, 제1 수지, 제2 수지 및 전자 도전성 필러를 함유하고,

상기 제1 수지는,

인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에,

하기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와,

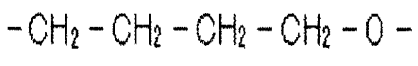
하기 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (3)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 것이며,

상기 제2 수지는,

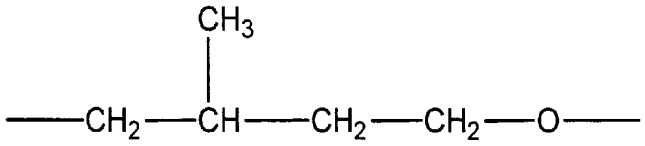
하기 구조식 (4)에서 나타내는 구조와,

하기 구조식 (5)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (6)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 것인 것을 특징으로 하는, 현상 부재:

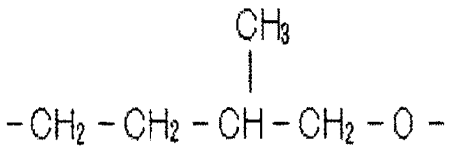
[구조식 1]



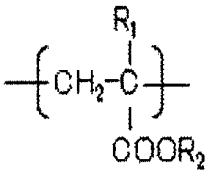
[구조식 2]



[구조식 3]

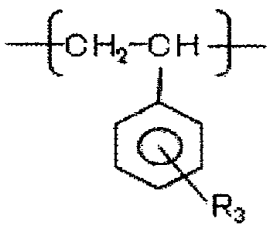


[구조식 4]



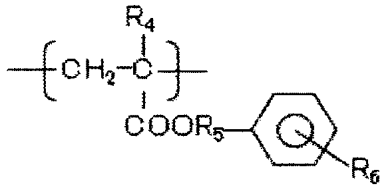
상기 구조식 (4) 중, R_1은 수소 원자 또는 메틸기, R_2는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[구조식 5]



상기 구조식 (5) 중, R_3은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[구조식 6]



상기 구조식 (6) 중, R_4는 수소 원자 또는 메틸기, R_5는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기, R_6은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전자 도전성 필러가, 1차 입자 직경이 17㎚ 이상 20㎚ 이하인 가스 블랙인, 현상 부재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 수지에 있어서, 구조식 (1)에서 나타내는 구조의 몰수: 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 구조식 (3)에서 나타내는 구조의 몰수 총합=50 : 50 내지 80 : 20인, 현상 부재.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제2 수지에 있어서, 구조식 (4)의 몰수: 구조식 (5) 및 구조식 (6)의 몰수의 총합=20: 80 내지 80 : 20인, 현상 부재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2 수지의 수 평균 분자량이 20000 이상, 100000 이하인, 현상 부재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 표면층 중에 있어서의 상기 제2 수지의 함유량은, 상기 표면층 중의 상기 제1 수지의 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상 10 질량부 이하인, 현상 부재.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 탄성층이 실리콘 고무를 포함하는, 현상 부재.

청구항 8

현상 부재가 장착되어 이루어지고, 전자 사진 장치에 착탈 가능한 프로세스 카트리지에 있어서,

상기 현상 부재로서 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 현상 부재를 사용하는 것을 특징으로 하는, 프로세스 카트리지.

청구항 9

잠상을 담지하는 감광체에 대향한 상태에서 토너를 담지하는 현상 부재를 구비하고, 상기 현상 부재가 상기 감광체에 토너를 부여함으로써 상기 잠상을 가시화하는 전자 사진 장치에 있어서,

상기 현상 부재가, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 현상 부재인 것을 특징으로 하는, 전자 사진 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복사기, 프린터 또는 팩시밀리의 수신 장치와 같이 전자 사진 방식을 채용한 장치에 내장되는, 감광체에 접촉 또는 근접시켜서 사용되는 현상 부재에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전자 사진 방식을 사용한 복사기나 팩시밀리나 프린터에 있어서는, 감광체가 대전 수단에 의해 대전되어, 레이저에 의해 정전 잠상을 형성한다. 이어서, 현상 용기 내의 토너가 토너 공급 롤러 및 토너 규제 부재에 의해 현상 부재 상에 도포되고, 감광체와 현상 부재의 접촉부 또는 근접에서 토너에 의한 현상이 행하여진다. 그 후, 감광체 상의 토너는, 전사 수단에 의해 기록지에 전사되고, 열과 압력에 의해 정착되어, 감광체 상에 잔류한 토너는 클리닝 블레이드에 의해 제거된다.

[0003] 비자성 1 성분 접촉 현상 방식의 화상 형성 장치에는, 감광체를 대전시키거나, 정전 잠상을 현상하기 위해서, 10^{3} 내지 10^{10}Ω·㎝의 전기 저항을 갖는 탄성 부재가 사용되고 있다. 본 방식에서는, 서로 압접되어 있는 현상 부재로부터 전자 사진 감광체(드럼)로 토너를 이동시켜서 정전 잠상을 현상하고, 토너상이 형성된다.

[0004] 최근 들어, 전자 사진 방식을 채용한 장치에 사용되는 현상 부재에 필요해지는 성능은 보다 고도로 되어 있으며, 고화질성, 고내구성의 관점에서, 탄성층의 표면에 표면층을 형성한 2층계의 현상 부재가 많이 사용되고 있다.

[0005] 그리고, 표면층에는 우수한 내마모성, 및 토너에의 대전 부여성을 부여할 수 있는 우레탄 수지를 함유시키는 것이 널리 행하여져 오고 있다. 또한, 최근은 대전 부재의 고기능화를 한층 더 도모하기 위해, 표면층의 개량 처방이 제안되어 있다.

[0006] 특허문헌 1에서는, 우레탄 수지에 아크릴 수지를 함유시켜, 내마모성이나 미끄럼 이동성을 향상시키는 것이 개시되어 있다.

[0007] 또한, 특허문헌 2에서는, 폴리에테르계 우레탄 수지에 대하여 소정의 물성을 갖는 아크릴 수지를 함유시켜, 고온 고습도 환경 하에서의 토너 부착을 억제하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-339253호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-139482호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그런데, 전자 사진 장치는 세계 각지에서 사용되어 오고 있으므로, 다양한 환경 하에서도 안정되게 고화질의 전자 사진 화상을 장기에 걸쳐서 출력할 수 있는 것이 요구되고 있다. 그를 위해서는, 현상 부재로서는, 저온 저습 환경(예를 들어, 기온 15℃, 상대 습도 10%) 하에 있어서도, 표면에 토너의 고정 부착, 즉 필르밍(filming)이 발생하기 어려운 것이 필요하다.

[0010] 또한, 전자 사진 화상의 한층 더 고품질화를 위해서, 현상 부재에 대하여 고전압을 인가하는 전자 사진 프로세스가 상정되도록 되어 오고 있다. 이러한 전자 사진 프로세스에 사용되는 현상 부재로서는, 적당한 도전성을 갖는 동시에, 고전압(예를 들어, DC500V 정도)이 인가된 경우에도 누설을 발생하지 않는, 내누설성이 우수한 표

면층을 구비하고 있을 필요가 있다. 표면층으로부터의 누설이 발생한 경우, 표면층에는 통전 파괴 자국이 발생하는 동시에, 전자 사진 화상에는 당해 누설의 발생에 기인하는 가로 줄무늬 형상의 농도 불균일이 발생할 수 있다. 여기서, 표면층에 도전성을 부여하기 위해서, 표면층 중의 바인더 수지에 카본 블랙에 대표되는 전자 도전성 필러를 분산시킨 경우에 있어서, 전자 도전성 필러의 바인더 수지에의 분산이 불충분하면, 표면층 중에 전자 도전성 필러의 응집 부분이 발생하여, 당해 응집 부분에 있어서 누설이 발생하는 경우가 있다.

[0011] 본 발명의 목적은, 저온 저습 환경 하라도 필르밍이 발생하기 어렵고, 또한 내누설성도 우수한 현상 부재를 제공하는 데 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 고품위의 전자 사진 화상을 안정되게 출력할 수 있는 전자 사진 장치 및 그것에 사용되는 프로세스 카트리지를 제공하는 점에 있다.

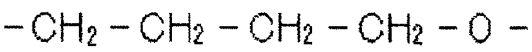
과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 특정한 구조를 갖는 2종류의 수지와 전자 도전성 필러를 표면층에 함유시킴으로써, 상기 목적을 잘 달성할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

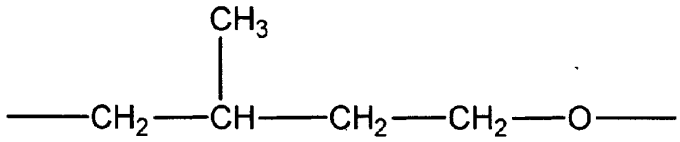
[0014] 즉, 본 발명에 따르면, 도전성의 기체와, 상기 기체 상에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 표면을 피복하고 있는 표면층을 갖고, 상기 표면층은 제1 수지, 제2 수지 및 전자 도전성 필러를 함유하고, 상기 제1 수지는 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에,

[0015] 하기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 하기 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (3)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 것이며, 상기 제2 수지는, 하기 구조식 (4)에서 나타내는 구조와, 하기 구조식 (5)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (6)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 것인 현상 부재가 제공된다.

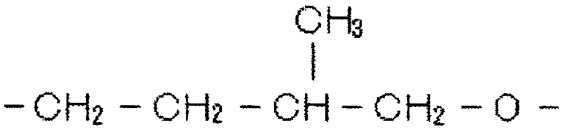
[0016] [구조식 1]

[0017] 

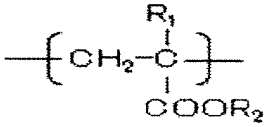
[0018] [구조식 2]

[0019] 

[0020] [구조식 3]

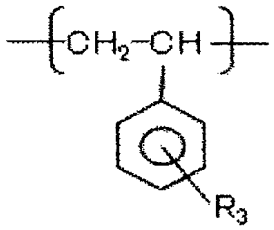
[0021] 

[0022] [구조식 4]

[0023] 

[0024] 상기 구조식 (4) 중, R_1은 수소 원자 또는 메틸기, R_2는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

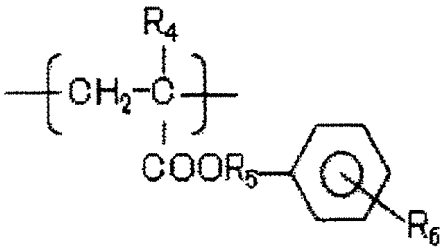
[0025] [구조식 5]



[0026]

[0027] 상기 구조식 (5) 중, R_3은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[0028] [구조식 6]



[0029]

[0030] 상기 구조식 (6) 중, R_4는 수소 원자 또는 메틸기, R_5는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기, R_6은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[0031] 또한, 본 발명에 따르면, 현상 부재가 장착되어 이루어지고, 전자 사진 장치에 착탈 가능한 프로세스 카트리지에 있어서, 상기 현상 부재가 상기 현상 부재인 프로세스 카트리지가 제공된다.

[0032] 또한, 본 발명에 따르면, 잠상을 담지하는 감광체에 대향한 상태에서 토너를 담지하는 현상 부재를 구비하고, 상기 현상 부재가 상기 감광체에 토너를 부여함으로써 상기 잠상을 가시화하는 전자 사진 장치에 있어서, 상기 현상 부재가 상기 현상 부재인 전자 사진 장치가 제공된다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따르면, 특정한 구조 단위를 갖는 우레탄 수지와 아크릴 수지를 함유하는 표면층을 형성함으로써, 유연하여서 내필르밍성이 우수하고, 또한 높은 도전성을 가지면서 내누설성이 우수한 고품위의 현상 부재가 얻어진다.

[0034] 또한, 본 발명에 따르면, 고품위의 전자 사진 화상이 안정적인 제공에 이바지하는 프로세스 카트리지, 및 전자 사진 장치가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 현상 롤러의 일례를 나타내는 개념도이다.

도 2는 본 발명의 프로세스 카트리지의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

도 3은 본 발명의 전자 사진 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

도 4는 본 발명의 현상 롤러를 제조하는데 사용하는 액 순환형 침지 도포 시공 장치의 일례를 나타내는 개념도이다.

도 5는 본 발명의 현상 롤러의 전류값을 측정하는 측정 장치의 개략 구성도이다.

도 6은 본 발명에 관한 제1 수지의 예의 화학 구조의 설명도이다.

도 7은 본 발명에 관한 제1 수지의 다른 예의 화학 구조의 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명에 관한 롤러 형상의 현상 부재(이후,「현상 롤러」라고도 함)(1)는, 도 1에 도시한 바와 같이, 원기둥

형상 또는 중공 원통 형상의 도전성 기체(2) 위에 탄성층(3)이 형성되고, 탄성층(3)의 표면을 표면층(4)이 피복하고 있는 도전성 부재로 구성된다.

[0037] <기체>

[0038] 도전성의 기체(2)는 현상 롤러(1)의 전극 및 지지 부재로서 기능하는 것이다. 구체적인 재질의 예로서는, 알루미늄, 구리 합금, 스테인리스강과 같은 금속 또는 합금; 크롬, 또는 니켈로 도금 처리를 실시한 철; 도전성을 갖는 합성 수지 등을 들 수 있다.

[0039] <탄성층>

[0040] 탄성층(3)은 감광체 표면에 형성된 정전 잠상에 토너를 과부족 없이 공급할 수 있도록, 적절한 닙폭과 닙압을 가지고 감광체에 가압되는 경도나 탄성을, 현상 롤러에 부여하는 것이다. 탄성층(3)은 통상 고무재의 성형체에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 고무 재료로서는 이하의 것을 들 수 있다. 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합 고무(EPDM), 아크릴니트릴-부타디엔 고무(NBR), 클로로프렌 고무(CR), 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, NBR의 수소화물, 우레탄 고무. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0041] 이 중에서도, 특히, 장기에 걸쳐 다른 부재(현상제 규제 블레이드 등)가 접촉한 경우에도 압축 영구 변형을 탄성층에 발생시키기 어려운 실리콘 고무가 바람직하다. 실리콘 고무로서는, 폴리디메틸실록산, 폴리메틸트리플루오로프로필실록산, 폴리메틸비닐실록산, 폴리페닐비닐실록산, 이들 폴리실록산의 공중합체를 들 수 있다.

[0042] 탄성층(3)의 두께 목표로서는, 1.5 내지 5.0㎜, 특히 2.0 내지 4.0㎜의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0043] 탄성층(3) 중에는, 도전성 부여제, 비도전성 충전제, 가교제, 촉매와 같이 각종 첨가제가 적절히 배합된다. 도전성 부여제로서는, 카본 블랙; 알루미늄, 구리와 같이 도전성 금속; 산화아연, 산화주석, 산화티타늄과 같이 도전성 금속 산화물의 미립자를 사용할 수 있다. 이 중, 카본 블랙은 비교적 용이하게 입수할 수 있고, 양호한 도전성이 얻어지므로 특히 바람직하다.

[0044] 도전성 부여제로서 카본 블랙을 사용하는 경우에 있어서의, 고무재 중의 카본 블랙의 함유량 목표로서는, 고무 100 질량부에 대하여 10 내지 80 질량부로 하는 것이 바람직하다. 비도전성 충전제로서는, 실리카, 석영 분말, 산화티타늄, 산화아연 또는 탄산칼슘을 들 수 있다. 가교제로서는, 디-t-부틸퍼옥시드, 2, 5-디메틸-2, 5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 또는 디쿠밀퍼옥시드를 들 수 있다.

[0045] <표면층>

[0046] 본 발명에 관한 표면층은, 특정한 구조를 갖는 2종류의 수지와, 카본 블랙으로 대표되는 전자 도전성 필러를 함유하고 있다.

[0047] <<제1 수지>>

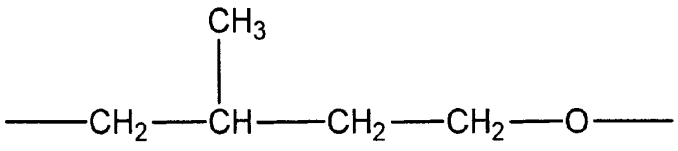
[0048] 본 발명에 관한 제1 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에 하기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 하기 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (3)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지이다.

[0049] 즉, 본 발명에 관한 우레탄 수지는, 하기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 하기 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (3)에서 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 한쪽 또는 양쪽의 구조가, 2개의 우레탄 결합에 의해 끼여 있는 구조를 분자 내에 갖는다.

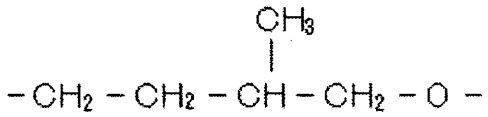
[0050] [구조식 1]

[0051]

[0052] [구조식 2]

[0053] 

[0054] [구조식 3]

[0055] 

[0056] 도 6 및 도 7에 본 발명에 관한 우레탄 수지가 갖는 특징적인 구조의 일부를 나타낸다.

[0057] 도 6에 있어서는, 상기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와 상기 구조식 (2)에서 나타내는 구조가, 인접하는 우레탄 결합 A1 및 A2에 의해 끼여 있다.

[0058] 또한, 도 7에 관한 우레탄 수지에 있어서는, 인접하고 있는 우레탄 결합 B1과 B2에 의해, 및 인접하는 우레탄 결합 C1과 C2에 의해, 상기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와 상기 구조식 (2)에서 나타내는 구조가 끼여 있다. 또한, 도 6 및 도 7에 있어서, p, q, m 및 n은 각각 독립적으로 양의 정수를 나타낸다.

[0059] 상기한 제1 수지로서의 우레탄 수지는, 상기 구조식 (1)에서 나타내는 폴리에테르 성분을 함유하므로, 유연성이 우수하다. 또한, 상기 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 상기 구조식 (3)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 적어도 한쪽을 포함함으로써, 저온 영역에서의 결정성이 현저하게 낮아져 있다. 그로 인해, 본 발명에 관한 우레탄 수지를 포함하는 표면층을 구비하는 현상 부재는, 저온 환경 하에서도 경도가 상승하기 어렵게 되어 있으며, 저온 환경 하에서도 토너에 부여하는 스트레스가 작아, 필르밍을 발생하기 어렵다.

[0060] 또한, 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 구조식 (3)에서 나타내는 구조는, 구조식 (1)에서 나타내는 구조보다도 소수성이 높다. 그로 인해, 본 발명에 관한 우레탄 수지는 물과의 친화성이 저하되고, 우레탄 수지로서는, 비교적 저흡수성으로 할 수 있다. 또한, 고온 영역에 있어서는, 구조식 (2) 또는 구조식 (3)에서 나타내는 구조 중의, 측쇄로서의 메틸기의 존재에 의해 고온 영역에서의 분자 운동성이 억제된다. 그로 인해, 본 발명에 관한 현상 롤러의 표면은, 고온 고습 환경 하에서도 점착성이 상승하기 어렵고, 고온 고습 환경 하에서의 현상 롤러 표면에의 토너의 고정 부착도 유효하게 억제할 수 있다.

[0061] 본 발명에 관한 우레탄 수지로서는, 상기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 상기 구조식 (2) 및 구조식 (3)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 적어도 한쪽이 랜덤하게 공중합되어서 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 관한 우레탄 수지 중,「구조식 (1)에서 나타내는 구조의 몰수」:「구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 구조식 (3)에서 나타내는 구조의 몰수 총합」은, 50 : 50 내지 80 : 20인 것이 바람직하다. 상기한 바와 같이, 본 발명에 관한 우레탄 수지를 랜덤 공중합체로 하는 것, 및 각 구조의 몰비를 상기 수치 범위 내로 하는 것은, 당해 우레탄 수지의 저온 영역에서의 결정성의 보다 한층 저감, 및 고온 영역에서의 분자 운동성의 보다 한층 억제를 도모하는 면에서 유효하다.

[0062] 상기한 바와 같이, 본 발명에 관한 우레탄 수지는, 저온 환경 하에서도 경도가 상승하기 어렵다라고 하는 특성을 갖기 때문에, 본 발명에 관한 1개의 목적인, 표면에의 토너의 필르밍 억제를 달성하는 면에서 매우 유효한 재료라고 할 수 있다.

[0063] 그러나, 본 발명자들의 가일층 검토 결과, 상기 우레탄 수지에 대한 카본 블랙의 분산성이 충분하지 않았다. 그리고, 내누설성이 우수한 현상 부재를 얻는 면에서는, 본 발명에 관한 우레탄 수지에 대한 카본 블랙의 분산성의 개선을 도모할 필요가 있는 것을 인식하였다.

[0064] 여기서, 본 발명에 관한 우레탄 수지에 대한 카본 블랙의 분산성이 충분하지 않은 이유를 본 발명자들은 이하와 같이 고찰하였다.

[0065] 일반적으로, 우레탄 수지는 폴리올쇄 등으로 이루어지는 연질 세그먼트와, 우레탄 결합 부분으로 이루어지며, 강한 응집력을 갖는 경질 세그먼트와의 마이크로 상 분리 구조를 갖는 것이 알려져 있다.

[0066] 특히, 본 발명에 관한 우레탄 수지에 있어서의, 식 (1)에서 나타내는 구조와, 식 (2) 및 식 (3)으로부터 선택되는 적어도 한쪽에서 나타나는 구조를 갖는 연질 세그먼트는, 극성이 매우 낮고, 우레탄 결합으로 이루어지는 경질 세그먼트 사이에서의 극성의 차가 크다. 그로 인해, 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 마이크로 상 분리의 정도가 보다 커지는 경향이 있다.

[0067] 우레탄 수지에의 카본 블랙의 분산에는, 우레탄 결합 부분과 카본 블랙의 표면 관능기와의 높은 친화성에 의거하는 상호 작용이 크게 기여하고 있다. 그러나, 본 발명에 관한 우레탄 수지에 있어서는, 상기한 바와 같이,

경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 큰 극성차에 의해, 경질 세그먼트 부분이 고도로 응집되어 있는 것이라 생각된다. 그로 인해, 경질 세그먼트와 카본 블랙의 상호 작용이 저해되어, 그 결과로서, 카본 블랙의 우레탄 수지 중에의 분산이 불충분해져 있는 것이라 생각된다.

[0068] 따라서, 본 발명자들은, 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 고도인 상 분리 상태를 해제하고, 우레탄 결합 부분과 카본 블랙의 상호 작용을 촉진하는 것이, 본 발명에 관한 우레탄 수지 중에의 카본 블랙의 양호한 분산성에 유효하다고 생각하였다. 그리고, 본 발명자들은 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 양쪽에 친화성을 갖는 부분을 갖는 수지로서, 후술하는 특정한 아크릴 수지를 제2 수지로서, 표면층 중에, 본 발명에 관한 우레탄 수지 및 카본 블랙과 함께 공존시킨 결과, 당해 우레탄 수지 중에의 카본 블랙의 분산성을 개선할 수 있는 것을 발견하였다.

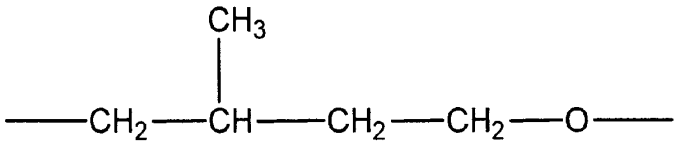
[0069] [주쇄 폴리올의 설명]

[0070] 표면층에 함유되는 우레탄 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에 하기 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 하기 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (3)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는다:

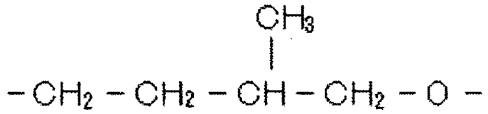
[0071] [구조식 1]

[0072]

[0073] [구조식 2]

[0074] 

[0075] [구조식 3]

[0076] 

[0077] 본 발명에 관한 우레탄 수지는, 예를 들어 테트라히드로푸란과 3-메틸테트라히드로푸란을 개환 공중합하여 얻어지는 폴리에테르폴리올과 이소시아네이트를 반응시킴으로써 얻어진다. 또한, 구조식 (2) 및 구조식 (3)은 모두, 3-메틸테트라히드로푸란을 개환 공중합시켰을 때에 발생하는 구조이다.

[0078] 또한, 본 발명에 관한 우레탄 수지는, 구조식 (1)의 구조와, 구조식 (2) 및 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 폴리에테르디올 또는 상기 폴리에테르디올과 방향족 디이소시아네이트를 반응시킨 수산기 말단 예비 중합체와, 상기 폴리에테르디올과 방향족 이소시아네이트를 반응시킨 이소시아네이트기 말단 예비 중합체를 열경화함으로써 얻어지는 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0079] 통상, 폴리우레탄의 합성에는, 이하와 같은 방법이 사용된다.

[0080] 즉, 폴리올 성분과 폴리이소시아네이트 성분을 혼합, 반응시키는 원샷법 및 일부의 폴리올과 이소시아네이트를 반응시켜서 얻어지는 이소시아네이트기 말단 예비 중합체와, 저분자 디올, 저분자 트리올과 같이 쇄연장제를 반응시키는 방법이 있다.

[0081] 그러나, 구조식 (1)의 구조와, 및 구조식 (2) 및 구조식 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 폴리에테르디올은 극성이 낮은 재료이다. 그로 인해, 극성이 높은 이소시아네이트와의 상용성이 낮고, 우레탄 수지 내에서, 폴리올의 비율이 높은 부분과, 이소시아네이트의 비율이 높은 부분에 마이크로의 상 분리를 발생하기 쉽다. 폴리올의 비율이 높은 부분은 미반응 성분이 잔존하기 쉽고, 잔류하는 미반응 폴리올의 스며나옴에 의해 표면 토너 고정 부착의 원인이 되는 경우가 있다.

[0082] 미반응 폴리올의 잔류는, 고극성의 이소시아네이트를 과잉으로 사용함으로써 저감시킬 수 있지만, 그 결과로서 얻어지는 우레탄 수지는, 흡수율이 높은 것이 된다. 또한 전술한 종래의 우레탄 수지의 합성 방법 모두, 이소

시아네이트끼리의 반응이 높은 비율에서 일어나는 경우가 많고, 고극성인 우레아 결합, 알로파네이트 결합을 발생한다.

[0083] 한편, 구조식 (1)의 구조와, 구조식 (2) 및 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 폴리에테르디올 또는 상기 폴리에테르디올과 방향족 디이소시아네이트를 반응시킨 수산기 말단 예비 중합체와, 상기 폴리에테르디올과 방향족 이소시아네이트를 반응시킨 이소시아네이트기 말단 예비 중합체를 열 경화시킴으로써, 폴리올과 이소시아네이트의 극성차를 작게 할 수 있다.

[0084] 그로 인해 폴리올과 이소시아네이트의 상용성을 향상시켜, 종래예보다 적은 이소시아네이트 비율로, 보다 극성이 낮은 폴리우레탄이 얻어진다. 또한 미반응 폴리올의 잔류를 매우 낮게 억제할 수 있으므로, 미반응 폴리올의 스며나옴에 의한 표면 토너 고정 부착을 억제할 수 있다.

[0085] 구조식 (1)의 구조, 및 구조식 (2) 또는 (3)의 구조로 이루어지는 폴리에테르디올을 방향족 디이소시아네이트와 반응시킨 수산기 말단 예비 중합체로서 사용할 경우, 예비 중합체의 수 평균 분자량으로서는 10000 이상 15000 이하가 바람직하다.

[0086] 또한 이소시아네이트기 말단 예비 중합체로서 사용할 때는, 예비 중합체의 이소시아네이트 함유량이 3.0 질량%로부터 4.0 질량%의 범위에 있는 것이 바람직하다. 수산기 말단 예비 중합체의 분자량, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체의 이소시아네이트 함유량이 이 범위에 있으면, 생성되는 폴리우레탄의 저흡수율화와 미반응 성분의 잔류 억제의 밸런스가 좋아, 토너의 고정 부착의 억제에 한층 더 이바지한다.

[0087] 또한, 본 발명에 관한 폴리우레탄은, 하기 (a)의 수산기 말단 예비 중합체와, 하기 (b)의 이소시아네이트기 말단 예비 중합체를 열경화시킨 것이 보다 바람직하다.

[0088] (a) 구조식 (1)의 구조, 및 구조식 (2) 및 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조로 이루어지는 수 평균 분자량 2000 이상 3000 이하의 폴리에테르디올과 방향족 디이소시아네이트를 반응시킨 수 평균 분자량 10000 이상 15000 이하의 수산기 말단 예비 중합체.

[0089] (b) 구조식 (1)의 구조, 및 구조식 (2) 및 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조로 이루어지는 수 평균 분자량 2000 이상 3000 이하의 폴리에테르디올과 방향족 이소시아네이트를 반응시킨 이소시아네이트기 말단 예비 중합체.

[0090] 수 평균 분자량 2000 이상 3000 이하의 상기 폴리에테르디올을, 수산기 말단 예비 중합체 및 이소시아네이트기 말단 예비 중합체의 원료로서 사용하면, 최종적으로 얻어지는 폴리우레탄의 저흡수율화를 도모할 수 있고, 또한 미반응 성분의 잔류를 억제할 수 있다. 또한 표면층의 강도와 점착성도 우수하기 때문에, 내구성도 향상할 수 있다.

[0091] 2개의 우레탄 결합 사이에는, 구조식 (1)의 구조와, 구조식 (2) 및 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조 이외에, 본 발명의 효과가 손상되지 않을 정도로, 필요에 따라 폴리프로필렌글리콜, 지방족 폴리에스테르를 함유해도 된다.

[0092] 지방족 폴리에스테르로서는, 1, 4-부탄디올, 3-메틸-1, 5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜와 같이 디올 성분, 트리메틸올프로판과 같이 트리올 성분과, 아디프산, 글루타르산, 세박산 등의 디카르복실산과의 축합 반응에 의해 얻어지는 지방족 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다.

[0093] 이 폴리올 성분은 필요에 따라서 미리 2, 4-톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 1, 4-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)와 같이 이소시아네이트에 의해 쇄연장한 예비 중합체로 해도 된다.

[0094] 구조식 (1)의 구조와, 구조식 (2) 및 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조 이외의 성분은, 본 발명의 효과 발현의 관점에서, 폴리우레탄 중, 20 질량% 이하의 함유율로 하는 것이 바람직하다.

[0095] 이 폴리올 성분과 반응시키는 이소시아네이트 화합물로서는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 에틸렌디이소시아네이트, 1, 6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)와 같이 지방족 폴리이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 시클로헥산 1, 3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1, 4-디이소시아네이트와 같이 지환식 폴리이소시아네이트, 2, 4-톨릴렌디이소시아네이트, 2, 6-톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 4, 4-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 폴리메릭디페닐메탄디이소시아네이트, 크실릴렌이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트와 같이 방향족 이소시아네이트 및 이 공중합물이나 이소시아누레이트체, TMP 어덕트체, 뷰렛체, 그 블록체를 사용할 수 있다.

[0096] 이 중에서도 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 폴리메릭디페닐메탄디이소시아네이트와 같이 방향족 이소시아네이트가 보다 적합하게 사용된다.

[0097] 방향족 이소시아네이트와 우레탄 결합끼리 사이에, 구조식 (1)과, 구조식 (2) 및 (3)으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 폴리에테르 성분을 반응시켜서 얻어지는 폴리우레탄은, 유연하면서도 또한 강도가 우수하고, 고온 고습 하에서 점착성이 낮기 때문에 바람직하다.

[0098] 폴리올 성분과 반응시키는 이소시아네이트 화합물의 혼합비는, 폴리올의 수산기 1.0에 대하여, 이소시아네이트기의 비율이 1.2로부터 4.0의 범위인 것이 바람직하다.

[0099] 일반적으로, 우레탄 수지는 폴리올 성분이 응집된 연질 세그먼트와, 이소시아네이트 성분이 응집된 경질 세그먼트로 미크로하게 상 분리하고 있다.

[0100] 특히, 본 발명에 관한 우레탄 수지는, 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 극성차가 커지는 경향이 있고, 일반적인 우레탄 수지와 비교하여, 연질 세그먼트와 경질 세그먼트의 상 분리의 정도가 보다 커지는 경향이 있다.

[0101] 그리고, 이소시아네이트 성분은 카본 블랙일 때 도전성 필러의 표면과 친화성이 높기 때문에, 도전성 필러의 표면과 상호 작용하여, 분산 안정성에 기여하고 있다고 생각된다. 이 이소시아네이트 성분의 응집도가 현저하게 높은 경우, 도전성 필러 표면에 균일하게 흡착 안정화되기 어려워짐으로써 분산성이 저하되어, 내누설성을 저하되게 하는 경우가 있다고 생각된다.

[0102] 그런데, 실리콘 고무를 포함하는 탄성층의 표면에 접하여, 상기 제1 수지를 포함하는 표면층을 설치한 경우, 상기 표면층과 상기 탄성층은 고온 고습 환경 하에 장기간 방치한 경우에 있어서도 양호한 접착성을 나타낸다. 통상, 합성 수지끼리의 접착성은, 화학 결합 외에, 수소 결합, 산-염기 상호 작용과 같은, 주로 극성 관능기의 상호 작용에 의존한다. 그러나, 실리콘 고무는 매우 극성이 낮고, 그 표면은 불활성이다. 그로 인해, 일반적으로, 실리콘 고무를 포함하는 탄성층과 폴리우레탄 수지를 포함하는 표면층의 접착성에 관해서, 극성 관능기에 의한 강한 상호 작용은 기대할 수 없다. 그러나, 본 발명에 관한 제1 수지를 포함하는 표면층은, 실리콘 고무를 포함하는 탄성층은 가혹한 고온 고습 환경 하에서도 양호한 접착성을 나타낸다. 그 상세한 이유는 현재 해명 중인데, 본 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.

[0103] 즉, 인접하는 우레탄 결합 간에 존재하는 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 구조식 (3)에서 나타내는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 우레탄 수지는, 종래의 폴리에테르폴리우레탄과 비교하여, 메틸기를 측쇄에 도입함으로써, 폴리우레탄으로서는 매우 저극성으로 되어 있다. 한편, 부가 경화형 디메틸실리콘 고무의 경화물은, 실록산(Si-O) 결합이 6개로 1회전하는「나선 형상」의 분자 구조를 갖고 있으며, 또한 메틸기가 외측에 배향되어 있는 것이 알려져 있다. 즉, 실리콘 고무의 중합체쇄의 표면은, 소수성의 메틸기로 실질적으로 피복되어 있다. 그로 인해, 본 발명에 관한 탄성층 중의 실리콘 고무 표면의 메틸기와, 표면층 중의 우레탄 수지 중의 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에 도입된 측쇄로서의 메틸기와의 사이에 소수성의 분자 사이에 작용하는 인력이 작용하고 있다. 그 결과로서, 본 발명에 관한 표면층과 탄성층은 우수한 접착성을 나타내는 것이라 생각된다.

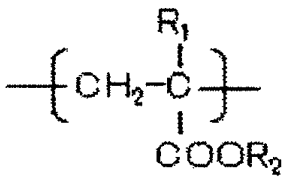
[0104] <<제2 수지>>

[0105] 본 발명에 관한 제2 수지는,

[0106] 하기 구조식 (4)에서 나타내는 구조와,

[0107] 하기 구조식 (5)에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 (6)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖는 아크릴 수지이다. 이후, 제2 수지를 간단히「아크릴 수지」라고도 칭한다.

[0108] [구조식 4]

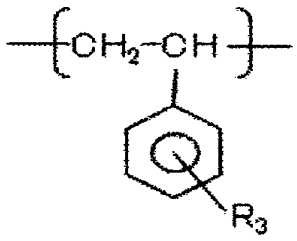


[0109]

[0110] 상기 구조식 (4) 중, R_1은 수소 원자 또는 메틸기, R_2는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나

타낸다.

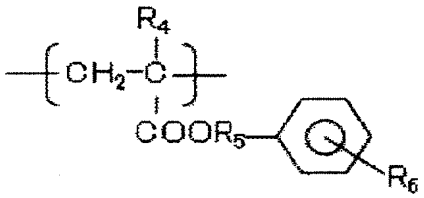
[0111] [구조식 5]



[0112]

[0113] 상기 구조식 (5) 중, R_3은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[0114] [구조식 6]



[0115]

[0116] 상기 구조식 (6) 중, R_4는 수소 원자 또는 메틸기, R_5는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기, R_6은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기를 나타낸다.

[0117] 상기한 본 발명에 관한 아크릴 수지가 함유하는 구조식 (4)는 (메트)아크릴산의 단쇄 알킬에스테르이며, 상기한 제1 수지의 연질 세그먼트를 구성하는, 구조식 (1), (2) 및 (3)에서 나타내는 폴리에테르 구조와 친화성이 높다. 한편, 본 발명에 관한 아크릴 수지가 포함하는 구조식 (5) 및 (6)은 방향환을 갖고, 제1 수지의 경질 세그먼트를 구성하고 있는 우레탄 결합과 친화성을 갖는다. 즉, 제2 수지는 제1 수지의 연질 세그먼트 및 경질 세그먼트의 양쪽에 친화성을 갖는다. 그로 인해, 제2 수지를 제1 수지와 공존시켰을 경우, 제1 수지의 연질 세그먼트와 경질 세그먼트 사이의 상 분리의 경향이 억제되는 것이라 생각된다. 그 결과, 경질 세그먼트를 구성하고 있는 우레탄 결합의 응집을 해제하여, 우레탄 결합과 전자 도전성 필러의 상호 작용이 발생하기 쉬워져, 표면층 중에 있어서의 전자 도전성 필러의 분산성이 향상되는 것이라 생각된다.

[0118] 제2 수지에 있어서,「구조식 (4)의 몰수: 구조식 (5) 및 구조식 (6)의 몰수의 총합」의 비율로서는, 20: 80 내지 80 : 20인 것이 바람직하다.

[0119] 구조식 (4) 중, R_2는 탄소수 1 이상 4 이하의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기이다. R_2가 탄소수 1 이상 4 이하의 직쇄 또는 분기한 알킬기인 것에 의해, 제1 수지의 연질 세그먼트와의 양호한 친화성이 유지된다.

[0120] 아크릴 수지 중에, 구조식 (4)의 구조를 부여하는 단량체의 구체예를 이하에 든다. 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 또한,「(메트)아크릴레이트」는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다(이하, 마찬가지).

[0121] 구조식 (5) 중의 R_3, 및 구조식 (6) 중의 R_6은, 수소 원자 이외에, 탄소수 1 이상 4 이하의 직쇄 또는 분기를 갖는 알킬기이어도 된다. 또한 구조식 (6) 중의 R_5는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기이다. 이에 의해, 제1 수지의 경질 세그먼트와의 양호한 친화성이 유지된다.

[0122] 당해 아크릴 수지 중에, 구조식 (5)의 구조를 부여하는 단량체의 구체예를 이하에 든다. 스티렌, 4-(또는 3-)메틸스티렌, 4-(또는 3-)에틸스티렌, 4-(또는 3-)n-프로필 스티렌, 4-(또는 3-)n-부틸스티렌, 4-(또는 3-)이소프로필스티렌, 4-(또는 3-)sec-부틸스티렌, 4-(또는 3-)이소부틸 스티렌, 4-(또는 3-)tert-부틸스티렌을 들 수 있다.

[0123] 당해 아크릴 수지 중에, 구조식 (6)의 구조를 부여하는 단량체의 구체예를 이하에 든다.

[0124] 벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)메틸벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)에틸벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-프로필 벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-부틸벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소프로필벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)sec-부틸벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소부틸벤질(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)tert-부틸벤질(메트)아크릴레이트,

[0125] 페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)메틸페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)에틸페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-프로필 페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-부틸페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소프로필페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)sec-부틸페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소부틸페닐에틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)tert-부틸페닐에틸(메트)아크릴레이트,

[0126] 페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)메틸페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)에틸페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-프로필페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-부틸페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소프로필페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)sec-부틸페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소부틸페닐프로필(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)tert-부틸페닐프로필(메트)아크릴레이트,

[0127] 페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)메틸페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)에틸페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-프로필페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)n-부틸페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소프로필페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)sec-부틸페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)이소부틸페닐부틸(메트)아크릴레이트, 4-(또는 3-)tert-부틸페닐부틸(메트)아크릴레이트

[0128] 당해 아크릴 수지의 수 평균 분자량은, 상용성과 유연성의 양 관점에서, 20000 이상, 100000 이하인 것이 바람직하다.

[0129] 또한 상기 아크릴 수지의 함유량은 우레탄 수지 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상 10 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0130] [전자 도전성 필러]

[0131] 본 발명의 표면층을 구성하는 우레탄 수지는 전자 도전성 필러를 함유한다. 그리고, 전자 도전성 필러의 구체예로서는, 카본 블랙을 들 수 있다.

[0132] 카본 블랙은 저렴하고, 도전 부여성과 보강성도 우수하므로 적절하게 사용되고, 또한 저항의 환경 변동이 적기 때문에 특히 바람직하다.

[0133] 내누설성의 관점에서, 상기 카본 블랙의 성상으로서는 1차 입자 직경 17㎚ 이상 20㎚ 이하의 가스 블랙인 것이 특히 바람직하다.

[0134] 카본 블랙의 바인더 수지에의 분산성을 높이기 위해서는, 통상은 1차 입자 직경이 큰 카본 블랙을 선택하지만, 도전성의 현저한 저하가 일어날 경우가 있다.

[0135] 가스 블랙은, 원료 가스를 공기 중에서 연소시키기 위하여 표면에 극성 관능기를 부여하기 쉽다. 또한 일반적으로 1차 입자 직경이 작고, 또한 1차 입자 직경의 분포가 작기 때문에, 본 발명의 우레탄 수지와 조합하면 고도전성과 내누설성을 고차원으로 양립시킬 수 있다.

[0136] 상기 카본 블랙의 DBP 흡유량은 80㎖/100g 이상 160㎖/100g 이하이면, 도전성, 경도, 분산성의 밸런스가 양호하여 바람직하다. 카본 블랙의 함유율은, 표면층을 형성하는 총 수지 성분 100 질량부에 대하여, 10 질량부 이상 30 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0137] 미립자

[0138] 현상 부재로서 표면 조도가 필요한 경우에는, 표면층에 조도 제어를 위한 미립자를 첨가해도 된다. 조도 제어용 미립자로서는, 체적 평균 입경이 3 내지 20㎛인 것이 바람직하다. 또한, 표면층에 첨가하는 입자 첨가량이, 표면층의 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 10 내지 100 질량부인 것이 바람직하다. 조도 제어용 미립자에는, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지의 미립자를 사용할 수 있다.

[0139] 표면층의 형성 방법

[0140] 표면층의 형성 방법으로서는 특별히 한정되는 것은 아니나, 도료에 의한 스프레이, 침지, 또는 롤 코팅을 들 수 있다. 침지 도포 시공은, 일본 특허 공개 소57-5047호 공보에 기재되어 있는 침지조 상단부로부터 도료를 오버

플로우 발생시키는 방법이며, 표면층을 형성하는 방법으로서 간편하고 생산 안정성이 우수하다.

[0141] 도 4는 침지 도포 시공 장치의 개략도이다. 부호 25는 원통 형상의 침지조이며, 현상 롤러 외경보다 조금 큰 내경을 갖고, 현상 롤러의 축 방향의 길이보다 큰 깊이를 갖고 있다. 침지조(25)의 상부 테두리 외주에는 환상의 액 수용부가 설치되어 있고, 교반 탱크(27)와 접속되어 있다. 또한 침지조(25)의 저부는 교반 탱크(27)와 접속되어 있다. 교반 탱크(27)의 도료는, 액송 펌프(26)에 의해 침지조(25)의 저부로 보내진다. 침지조의 상단부로부터는, 도료의 오버플로가 발생하고 있으며, 침지조(25)의 상부 테두리 외주의 액 수용부를 통하여 교반 탱크(27)로 복귀된다. 탄성층을 위에 설치한 코어체는 승강 장치(28)에 수직으로 고정되어, 침지조(25) 중에 침지하고, 인상함으로써 표면층(4)을 형성한다.

[0142] 본 발명의 현상 롤러는, 자성 1 성분 현상제나 비자성 1 성분 현상제를 사용한 비접촉형 현상 장치 및 접촉형 현상 장치나, 2 성분 현상제를 사용한 현상 장치 중 어느 쪽에도 적용할 수 있다.

[0143] 본 발명의 프로세스 카트리지는, 적어도 본 발명의 현상 롤러가 장착되어 있으며, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있다. 또한, 본 발명의 전자 사진 장치는 잠상을 담지하는 감광체에 대향한 상태에서 토너를 담지하는 현상 롤러를 구비하고 있고, 현상 롤러가 감광체에 토너를 부여함으로써 잠상을 가시화하는 것이며, 현상 롤러로서 본 발명의 현상 롤러를 사용한다. 본 발명의 현상 롤러는 전자 사진 감광체에 접촉하여 배치되어 있는 것이 바람직하다.

[0144] 본 발명의 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치는, 상기 본 발명의 현상 롤러를 갖는 것이면, 복사기, 팩시밀리, 또는 프린터에 한정되는 것은 아니다.

[0145] 본 발명의 현상 롤러를 탑재한 본 발명의 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치의 일례로서, 비자성 1 성분 현상계 프로세스를 사용한 프린터를 이하에 설명한다. 도 2에 있어서, 현상 장치(10)는 1 성분 토너로서 비자성 토너(8)를 수용한 현상 용기와, 현상 용기 내의 길이 방향으로 연장되는 개구부에 위치해 감광체(5)와 대향 설치된 현상 롤러(1)를 구비하고, 감광체(5) 상의 정전 잠상을 현상하여 토너상을 형성한다.

[0146] 도 3에 도시한 바와 같이, 프린터에는 도시하지 않은 회전 기구에 의해 회전되는 감광체(5)가 구비된다. 감광체(5)의 주위에는, 감광체(5)의 표면을 소정의 극성·전위에 대전시키는 대전 부재(12)와, 대전된 감광체(5)의 표면에 화상 노광을 행하여 정전 잠상을 형성하는, 도시하지 않은 화상 노광 장치가 배치된다. 또한 감광체(5)의 주위에는, 형성된 정전 잠상 위에 토너를 부착시켜서 현상하는 본 발명의 현상 롤러(1)를 갖는 현상 장치(10)가 배치된다. 또한, 종이(22)에 토너상을 전사한 후, 감광체(5) 위를 클리닝하는 장치(13)가 설치된다. 종이(22)의 반송 경로 상에는, 전사된 토너상을 종이(22) 위에 정착시키는 정착 장치(15)가 배치된다.

[0147] <실시예>

[0148] 이하에 본 발명에 관한 구체적인 실시예 및 비교예에 대하여 나타낸다.

[0149] -기체의 준비-

[0150] 기체로서, SUS304로 된 직경 6㎜의 코어 금속에 프라이머(상품명, DY35-051; 도레이 다우코닝샤 제조)를 도포, 베이킹한 것을 준비하였다.

[0151] -탄성층의 형성-

[0152] 상기에서 준비한 기체를 금형에 배치하고, 이하의 재료를 혼합한 부가형 실리콘 고무 조성물을 금형 내에 형성된 캐비티에 주입하였다.

[0153] · 액상 실리콘 고무 재료(상품명, SE6724A/B; 도레이·다우코닝샤 제조) 100 질량부

[0154] · 카본 블랙(상품명, 토카 블랙#4300; 도까이 카본샤 제조) 15 질량부

[0155] · 내열성 부여제로서의 실리카 분체 0.2 질량부

[0156] · 백금 촉매 0.1 질량부

[0157] 계속해서, 금형을 가열하여 실리콘 고무를 150℃, 15분간 가황 경화하고, 탈형한 후, 다시 180℃에서, 1시간 가열하고 경화 반응을 완결시켜, 기체의 외주에 직경 12㎜의 탄성층을 설치하였다.

[0158] -표면층의 제조-

[0159] 이하에, 본 발명에 관한 우레탄 수지를 포함하는 표면층을 얻기 위한 합성예를 나타낸다.

[0160] [수 평균 분자량의 측정]

[0161] 본 실시예 중에 있어서의수 평균 분자량(Mn)의 측정에 사용한 장치, 및 조건은 이하와 같다.

[0162] · 측정 기기: HLC-8120GPC(상품명, 도소샤 제조);

[0163] · 칼럼: TSKgel SuperHZMM(상품명, 도소샤 제조)×2개;

[0164] · 용매: THF;

[0165] · 온도: 40℃;

[0166] · THF의 유속: 0.6㎖/min.

[0167] 또한, 측정 샘플은 0.1 질량%의 THF 용액으로 하였다. 또한 검출기로서 RI(굴절률) 검출기를 사용하여 측정을 행하였다.

[0168] 검량선 작성용의 표준 시료로서, TSK 표준 폴리스티렌(상품명, A-1000, A-2500, A-5000, F-1, F-2, F-4, F-10, F-20, F-40, F-80, F-128; 도소샤 제조)을 사용하여 검량선의 작성을 행하였다. 이것을 기초로 얻어진 측정 샘플의 보유 지지 시간으로부터 수 평균 분자량을 구하였다.

[0169] (폴리에테르디올 A-1의 합성)

[0170] 반응 용기 중에서, 건조 테트라히드로푸란 230.7g(3.2몰), 건조 3-메틸테트라히드로푸란 68.9g(0.8몰)(몰 혼합비 80/20)의 혼합물을, 온도 10℃로 유지하였다. 70% 과염소산 13.1g, 및 무수아세트산 120g을 첨가하여, 2.5시간 반응을 행하였다. 다음으로 반응 혼합물을 20% 수산화나트륨 수용액 600g 중에 주입하고, 정제를 행하였다. 또한 감압 하에서 잔류하는 물 및 용매 성분을 제거하고, 액상의 폴리에테르디올 A-1 218g를 얻었다. 수 평균 분자량은 약 2000이었다.

[0171] (수산기 말단 폴리우레탄폴리올 A-2의 합성)

[0172] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서, 디페닐메탄디이소시아네이트(상품명, 코스모네이트 MDI: 미쯔이 가가꾸샤 제조) 28.4 질량부를 메틸에틸케톤 50.0 질량부에 용해하였다. 다음으로 폴리에테르디올 A-1 200.0g의 메틸에틸케톤 178.4 질량부 용액을 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지하면서, 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 온도 75℃에서 3시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2 226g을 얻었다. 수 평균 분자량은 약 15000이었다. 얻어진 폴리올을 표 1에 나타내었다.

표 1

[0173]

실시예	폴리올종	포함되는 구조식
A-1	폴레에테르폴리올	(1) (2) (3)
A-2	수산기 말단 폴리우레탄폴리올	(1) (2) (3)

[0174] (이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1의 합성)

[0175] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서, 폴리메릭 MDI(상품명, 밀리오네이트 MT; 닛본 폴리우레탄 고교샤 제조) 76.7 질량부를 메틸에틸케톤 80.0 질량부에 용해하였다. 다음으로 폴리에테르디올 A-1 200.0g의 메틸에틸케톤 70.0 질량부 용액을 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지하면서, 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 온도 65℃에서 2 시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 이소시아네이트기기 말단 우레탄 예비 중합체 B-1 229g을 얻었다.

[0176] (이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-2의 합성)

[0177] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서 톨릴렌디이소시아네이트(TDI)(상품명, 코스모네이트 80; 미쯔이 가가꾸샤 제조) 69.6 질량부를 메틸에틸케톤 80.0 질량부에 용해하였다. 다음으로 폴리프로필렌글리콜계 폴리올(상품명, 엑세놀 1030; 아사히 가라스 가부시끼가이샤 제조) 200.0g의 메틸에틸케톤 70.0 질량부 용액을 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지하면서, 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 온도 65℃에서 2시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 이소시아네이트기기 말단 우레탄 예비 중합체 B-2 244g를 얻었

다.

[0178] 이소시아네이트기 말단 예비 중합체를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0179]

실시예	이소시아네이트종	포함되는 구조식
B-1	폴리메릭 MDI	(1) (2) (3)
B-2	TDI	(1) (2) (3)

[0180] (아크릴 수지 C-1의 합성)

[0181] 교반 장치, 온도계, 환류관, 적하 장치 및 질소 가스 도입관을 설치한 반응 용기에 건조 메틸에틸케톤 233.3 질량부를 투입하고, 질소 가스 기류 하에서 온도 87℃로 승온하고, 가열 환류하였다. 다음으로 메타크릴산 메틸 60.0 질량부, 스티렌 40.0 질량부, 개시제(상품명, 카야 에스테르 O; 가야꾸아꾸조샤 제조) 0.2 질량부의 혼합물을 1시간에 걸쳐 서서히 적하하고, 온도를 87℃로 유지한 채 다시 3시간 가열 환류하였다. 다음으로 방랭하여 온도를 실온까지 내려, 아크릴 수지 C-1을 얻었다. 수 평균 분자량은 약 60000이었다.

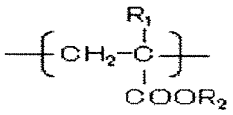
[0182] (아크릴 수지 C-3의 합성)

[0183] 교반 장치, 온도계, 환류관, 적하 장치 및 질소 가스 도입관을 설치한 반응 용기에 건조 메틸에틸케톤 233.3 질량부를 투입하고, 질소 가스 기류 하에서 온도 87℃로 승온하고, 가열 환류하였다. 다음으로 메타크릴산 메틸 30.0 질량부, 메타크릴산n-부틸 30.0 질량부, 스티렌 40.0 질량부, 개시제(상품명, 카야 에스테르 O; 가야꾸아꾸조샤 제조) 0.2 질량부의 혼합물을 1시간에 걸쳐 서서히 적하하고, 온도를 87℃로 유지한 채 다시 3시간 가열 환류하였다. 다음으로 방랭하여 온도를 실온까지 내려, 아크릴 수지 C-3을 얻었다. 수 평균 분자량은 약 70000이었다.

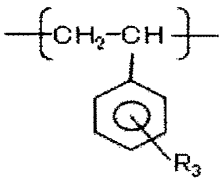
[0184] (아크릴 수지 C-2, C-4 내지 C-14의 합성)

[0185] 단량체종, 몰 혼합비를 표 3과 같이 변경한 것 이외는 마찬가지의 조작을 행하고, 아크릴 수지 C-2, C-4 내지 C-14를 얻었다.

[0186] [구조식 4]

[0187] 

[0188] [구조식 5]

[0189] 

[0190] [구조식 6]

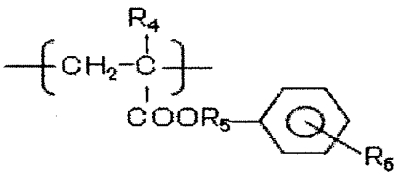
[0191] 

표 3

[0192]

	구조식	(4) 몰 %	(5) 몰 %	R1	R2	R3	R4	R5	R6
C-1	(4) + (5)	60	40	CH_3	CH_3	H	-	-	-
C-2		50	50		n-부틸		-	-	-
C-3		R_2=CH_3:30 n-부틸:30	40		CH_3 +n-부틸		-	-	-
C-4		50	50		tert-부틸		-	-	-
C-5		80	20	H	CH_3	4-CH_3	-	-	-
C-6						4-n-부틸	-	-	-
C-7						3-이소부틸	-	-	-
C-8	(4) + (6)	20	80	CH_3	C_4H_9	-	H	CH_2	H
C-9						-	CH_3	C_4H_9	3-이소프로필
C-10						-	CH_3	C_4H_9	4-n-부틸
C-11	(5)	-	100	-	-	H	-	-	-
C-12	(4)	100	-	CH_3	CH_3	-	-	-	-
C-13	(4) + (5)	80	20	CH_3	n-라우릴	H	-	-	-
C-14	(4) + (6)	50	50	CH_3	CH_3	-	CH_3	CH_2	4-n-헥실

[0193] (실시예 1)

[0194] 이하에, 본 발명에 관한 현상 롤러의 제조법에 대하여 설명한다.

[0195] 표면층(4)의 재료로서, 폴리올 A-1 100.0 질량부에 대하여, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 109.0 질량부, 아크릴 수지 C-1 5.3 질량부, 1차 입자 직경 20㎚의 가스 블랙(상품명, Color Black S-160; 에보닉·데구사 재팬샤 제조) 32.0 질량부를 교반 혼합하였다.

[0196] 다음으로 총 고형분비 30 질량%가 되도록 메틸에틸케톤 이하, 「MEK」라고 줄임)에 용해, 혼합한 후, 샌드밀에 의해 균일하게 분산하고, 표면층 형성용 도료 1을 얻었다. 계속해서, 이 도료를 점도 10 내지 13cps가 되도록 MEK에서 희석 후, 상기 탄성층 상에 침지 도포 시공하였다. 그 후, 건조시키고, 다시 온도 150℃에서 1시간 가열 처리함으로써 탄성층의 외주에 막 두께가 약 20㎛인 표면층을 형성하였다. 이렇게 하여 실시예 1의 현상 롤러를 얻었다.

[0197] (실시예 2 내지 10)

[0198] 표면층의 재료로서 표 4에 나타내는 아크릴 수지의 종류 및 양으로 한 것 이외는 실시예 1의 표면층 형성용 도료 1과 마찬가지로 하여 표면층 형성용 도료 2 내지 10을 얻었다. 그리고 이 표면층 형성용 도료를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 2 내지 10의 현상 롤러를 얻었다.

[0199] (실시예 11)

[0200] 수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2 100.0 질량부에 대하여, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 19.1 질량부, 아크릴 수지 C-3 10.1 질량부, 1차 입자 직경 17㎚의 가스 블랙(상품명, Color Black S-170; 에보닉·데구사 재팬샤 제조) 12.1 질량부를 교반 혼합하여 표면층 형성용 도료 11을 얻었다. 표면층 형성용 도료 11을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 11의 현상 롤러를 얻었다.

[0201] (실시예 12)

[0202] 아크릴 수지를 C-8로 한 것 이외는 표면층 형성용 도료 11과 마찬가지로 하여 표면층 형성용 도료 12를 얻었다. 표면층 형성용 도료 12를 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 12의 현상 롤러를 얻었다.

[0203] (실시예 13)

[0204] 수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2 100.0 질량부에 대하여, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-2 20.9 질량부, 아크릴 수지 C-3 10.3 질량부, 1차 입자 직경 17㎚의 가스 블랙(상품명, Color Black S-170; 에보닉·데구사 재팬샤 제조) 12.3 질량부를 교반 혼합하여 표면층 형성용 도료 13을 얻었다. 이것을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 13의 현상 롤러를 얻었다.

[0205] (실시예 14)

[0206] 아크릴 수지를 C-8로 한 것 이외는 표면층 형성용 도료 13과 마찬가지로 하여 표면층 형성용 도료 14를 얻었다. 표면층 형성용 도료 14를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 14의 현상 롤러를 얻었다.

[0207] (실시예 15)

[0208] 카본 블랙으로서, 1차 입자 직경 25㎚의 퍼니스 블랙(상품명, SUNBLACK X55; 아사히 카본샤 제조)을 사용한 것 이외는 표면층 형성용 도료 1과 마찬가지로 하여 표면층 형성용 도료 15를 얻었다. 이것을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 15의 현상 롤러를 얻었다.

[0209] (실시예 16)

[0210] 카본 블랙을, 1차 입자 직경 23㎚의 퍼니스 블랙(상품명, Printex L; 에보닉·데구사 재팬샤 제조)을 사용한 것 이외는 표면층 형성용 도료 1과 마찬가지로 하여 표면층 형성용 도료 16을 얻었다. 이것을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 16의 현상 롤러를 얻었다.

[0211] (실시예 17)

[0212] 카본 블랙으로서, 1차 입자 직경 13㎚의 퍼니스 블랙(상품명, #2650; 미쯔비시 가가꾸샤 제조)을 사용한 것 이외는 표면층 형성용 도료 1과 마찬가지로 하여 표면층 형성용 도료 17을 얻었다. 이것을 사용한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 하여 실시예 17의 현상 롤러를 얻었다.

[0213] 또한, 본 발명의 표면층이 구조식 (1)과, 구조식 (2) 및 구조식 (3)으로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조, 및 구조식 (4)에서 나타내는 구조와, 구조식 (5)에서 나타내는 구조 및 구조식 (6)에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖고 있는 것은, 예를 들어 열분해 GC/MS, FT-IR, 13C 핵 고체 NMR에 의한 분석에 의해 확인하는 것이 가능하다. 실시예에서 얻어진 각 표면층을, 열분해 GC/MS, FT-IR에 의해 해석한 결과, 구조식 (1)에서 나타내는 구조와, 구조식 (2)에서 나타내는 구조 및 구조식 (3), 및 구조식 (4)에서 나타내는 구조와, 구조식 (5)에서 나타내는 구조 및 구조식 (6)에서 나타내는 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

표 4

[0214]

실시예	표면층			카본 블랙		아크릴	
	폴리올	이소시아네이트					
	No.	No.	폴리올 100g에 대한 배합량(g)	품명	폴리올 100g에 대한 배합량(g)	No	폴리올 100g에 대한 배합량(g)
실시예1	A-1	B-1	109.0	S-160	32.0	C-1	5.3
실시예2						C-2	
실시예3						C-3	
실시예4						C-4	
실시예5						C-5	16.0
실시예6						C-6	
실시예7						C-7	
실시예8						C-8	
실시예9						C-9	
실시예10						C-10	
실시예11	A-2	B-1	19.1	S-170	12.1	C-3	10.1
실시예12						C-8	
실시예13		B-2	20.9		12.3	C-3	10.3
실시예14						C-8	
실시예15	A-1	B-1	109.0	X55	32.0	C-1	5.3
실시예16				Printex L			
실시예17				#2650			

표 5

[0215]

비교예	표면층			카본 블랙		아크릴	
	폴리올	이소시아네이트					
	No.	No.	폴리올 100g에 대한 배합량(g)	품명	폴리올 100g에 대한 배합량(g)	No.	폴리올 100g에 대한 배합량(g)
비교예1	A-2	B-2	20.9	Printex L	12.3	C-11	10.3
비교예2						C-12	
비교예3						C-13	
비교예4						C-14	

[0216] (비교예 1 내지 4)

[0217] 아크릴 수지 및 카본 블랙의 종류를 표 5에 나타내는 아크릴 수지 및 카본 블랙의 종류로 한 것 이외에는, 실시예 13과 마찬가지로 하여, 비교예 1 내지 4의 현상 롤러를 얻었다.

[0218] 이상과 같이 하여 얻어진 실시예 1 내지 17 및 비교예 1 내지 4의 현상 롤러에 대하여 이하의 항목을 평가하였다.

[0219] [표면층의 물성 측정용 시트의 제작]

[0220] 표면층 형성용 도료를 점도 15cps로 조정하고, 막 두께 200㎛가 되도록 알루미늄형으로 캐스트하고, 선플라워 가대에 실어 표면층 형성용 도료의 점도가 표면에 막 형성하지 않을 정도로 상승할 때까지 건조시켰다. 그 후, 수평대에 실어서 실온 하에서 1일 방치하였다. 건조 후, 140℃에서 1시간 가열 경화하고, 실온까지 냉각 후, 형(틀)로부터 떼어내어, 막 두께가 약 200㎛의 물성 측정용의 도전성 수지 시트를 제작하였다.

[0221] [평가 1] 체적 저항률의 측정;

[0222] 상기 방법으로 제작한 물성 측정용의 도전성 수지 시트를 직경 5㎝의 원형으로 펀칭하고, 양면에 백금 증착을 실시한 후, 기온 25℃에서, 상대 습도 50%RH 환경 하에서 24시간 방치하였다. 저항 측정기(상품명: R8340A, 어드밴테스트샤 제조)를 사용하여, 100V의 전압을 인가하여 체적 저항률을 측정하였다. 수치는 n=3으로 측정한 평균값을 사용하였다.

[0223] [평가 2] 통전 파괴 한계의 측정;

[0224] 상기 체적 저항률의 측정 후, 인가 전압을 100V씩 올려서 상기한 체적 저항률의 측정을 반복하여 행하였다. 그리고, 전압 인가 시에 체적 저항값이 크게 저하되어, 측정 샘플 표면에 통전에 의한 파괴 자국이 발생할 때까지 시험을 행하고, 통전 파괴를 발생하지 않는 최대 전압을 통전 파괴 한계로 하였다.

[0225] [평가 3] 현상 롤러의 전류값;

[0226] 도 5에 도시한 바와 같이, 직경 40㎜의 SUS로 된 원통 형상 전극(29)에, 현상 롤러(1)의 기체 노출부에 각 500g의 하중을 더하고, 상기 현상 롤러(1)의 외주면을 접촉시킨다. 이 상태에서 원통 형상 전극(29)을 회전시켜, 동반 주위에 의해, 현상 롤러(1)를 주위 방향으로 24rpm의 속도로 회전시킨다. 회전이 안정된 곳에서, 직류 전원(30)으로부터 기체에 전압을 인가하고, 원통 형상 전극(29) 사이에 50V의 전압을 인가한다. 또한, 이때의 환경은 20℃, 50%RH로 한다. 그때의 전류계(31)에 의해 전류값을 현상 롤러(1)에 1주분 계측하고, 그 평균값을 구하고, 전류값으로 하였다.

[0227] [평가 4] 화상 평가(첫 번째): 현상 롤러의 내누설성의 평가;

[0228] 제작한 현상 롤러를, 전자 사진 화상 형성 장치(상품명: Color Laser Jet3600, Hewlett-Packard샤 제조)를 준비하였다. 또한, 상기 전자 사진 화상 형성 장치용의 흑색 토너용 프로세스 카트리지를 21개 준비하였다. 그리고, 당해 프로세스 카트리지의 현상 롤러로서, 각 실시예 및 각 비교예에 있어서 제작한 현상 롤러를 장착하였다. 또한, 각 프로세스 카트리지의 현상제 규제 블레이드를, 두께 100㎛의 스테인리스강(SUS304)으로 된 현상제 규제 블레이드로 교환하였다. 또한, 현상제 규제 블레이드에 접속된 바이어스 전원으로부터는, 현상 롤러에 접속된 바이어스 전원으로부터 출력되는 전압보다도 500V 낮은 전압을, 현상제 규제 블레이드에 공급하여 화상 출력을 행하였다.

[0229] 상기에서 준비한 각 프로세스 카트리지를, 상기 전자 화상 형성 장치 블랙용 포지션에 장전하고, 온도 15℃, 습도 10%RH의 환경에 24시간 방치하였다. 그 후, 동일 환경에 있어서, 하프톤 화상을 1매 출력하였다. 계속해서, 사이즈가 4 포인트의 알파벳「E」의 문자가, A4 사이즈의 종이 위에 인자율이 2%이 되는 화상(이후,「E 문자 화상」이라고 칭함)을 20000매 연속 출력하였다. 계속해서, 하프톤 화상을 1매 출력하였다. 각 하프톤 화상에 대해서, 현상제 규제 블레이드와 대전 롤러 사이에서의 전류 누설에 기인하는 가로 줄무늬의 유무를 육안으로 관찰하였다. 그리고, 가로 줄무늬가 관찰된 하프톤 화상에 대해서는, 반사 농도계(상품명: Greatag Macbeth RD918, 맥베스샤 제조)를 사용하여, 가로 줄무늬의 발생 부위와 정상적인 하프톤 화상부의 농도차를 측정하였다. 그리고, 관찰 결과를, 다음의 기준에 의거하여 평가하였다.

[0230] A: 가로 줄무늬는 확인되지 않는다.

[0231] B: 매우 경미한 가로 줄무늬가 확인되지만, 농도차는 0.03 미만이다.

[0232] C: 가로 줄무늬가 확인되고, 농도차가 0.05 이상 0.1 미만이다.

[0233] D: 가로 줄무늬가 확인되고, 농도차도 0.1 이상이다.

[0234] [평가 5] 화상 평가(두 번째): 현상 롤러의 내필르밍성의 평가;

[0235] 상기한 화상 평가(첫 번째)에서 2매째의 하프톤 화상을 출력 후, 다시 E 문자 화상을 연속 출력하였다. 그리고, 1000매마다 당해 E 문자 화상에 대해서, 현상 롤러의 표면에 토너가 필르밍한 것에 기인하는 농도 불균일의 유무를 육안으로 관찰하였다. 그리고, 토너의 필르밍에 기인하는 농도 불균일이 처음으로 확인된 시점에서의 출력 매수를 기록하였다.

[0236] 이상의 결과를 표 6 및 표 7에 나타내었다.

표 6

[0237]

실시예	우레탄		아크릴	카본 블랙	평가 결과				
	폴리올	이소시아네이트기 말단 예비 중합체	No.	품명	평가1 (Ω·cm)	평가2 (V)	평가3 (μA)	평가4	평가5 (매)
1	A-1	B-1	C-1	S-160	3.6×10^{8}	800	680	A	26000
2			C-2		1.3×10^{9}	800	540	A	28000
3			C-3		3.4×10^{8}	800	320	A	29000
4			C-4		6.2×10^{8}	800	770	A	28000
5			C-5		6.8×10^{8}	800	760	A	28000
6			C-6		6.0×10^{8}	800	760	A	30000
7			C-7		2.4×10^{9}	800	320	A	28000
8			C-8		8.9×10^{8}	800	210	A	27000
9			C-9		7.9×10^{8}	800	390	A	28000
10			C-10		5.9×10^{8}	800	590	A	27000
11	A-2	B-1	C-3	S-170	1.7×10^{8}	800	460	A	26000
12			C-8		4.3×10^{8}	800	290	A	26000
13		B-2	C-3		9.1×10^{7}	700	890	A	26000
14			C-8		1.7×10^{8}	700	1210	A	27000
15	A-1	B-1	C-1	X55	6.4×10^{10}	600	80	B	24000
16				Printex L	8.0×10^{7}	500	1430	B	22000
17				#2650	9.5×10^{7}	500	1330	B	21000

표 7

[0238]

비교예	우레탄		아크릴	카본 블랙	평가 결과				
	폴리올	이소시아네이트기 말단 예비 중합체	No.	품명	평가1 (Ω·cm)	평가2 (V)	평가3 (μA)	평가4	평가5 (매)
1	A-2	B-2	C-9	Printex L	6.7×10^{8}	300V	980	C	21000
2			C-10		1.9×10^{8}	300V	770	C	21000
3			C-11		3.3×10^{8}	300V	780	C	22000
4			C-12		9.0×10^{7}	300V	1540	C	22000

[0239] 실시예 1 내지 17의 표면층은, 본 발명의 우레탄 수지에 본 발명의 구조를 갖는 아크릴 수지를 함유하고 있으므

로, 구조식 (1), (2), (3)의 구조를 갖는 우레탄의 상 분리 경향이 완화되어 있고, 높은 통전 파괴 한계를 나타내고, 내누설 화상도 양호하다.

[0240] 특히, 1차 입자 직경이 17㎚ 이상 20㎚ 이하의 가스 블랙을 사용한 실시예 1 내지 14는 도전성도 높고, 더 높은 레벨의 통전 파괴 한계, 내누설 화상을 나타낸다. 또한 어떠한 수준에 있어서도 높은 내필르밍성을 나타내고 있다.

[0241] 그에 반해 표면층에, 본 발명의 구조를 갖는 아크릴 수지를 함유하지 않는 비교예 1 내지 4는 우레탄의 상 분리 경향이 완화되어 있지 않고, 통전 파괴 한계가 낮아, 내누설성의 저하가 확인된다.

[0242] 본 출원은 2012년 6월 27일에 출원된 일본 특허 출원 제2012-144345 및 2012년 10월 17일에 출원된 일본 특허 출원 제2012-229478로부터의 우선권을 주장하는 것이며, 그 내용을 인용해서 이 출원의 일부로 하는 것이다.

부호의 설명

[0243] 1: 현상 롤러

2: 도전성 기체

3: 탄성층

4: 표면층

5: 감광체

6: 클리닝 부재

7: 토너 공급 롤러

8: 토너

9: 규제 블레이드

10: 현상 장치

11: 레이저광

12: 대전 부재

13: 클리닝 장치

14: 클리닝용 대전 장치

15: 정착 장치

16: 구동 롤러

17: 전사 롤러

18: 바이어스 전원

19: 텐션 롤러

20: 전사 반송 벨트

21: 종동 롤러

22: 종이

23: 급지 롤러

24: 흡착 롤러

25: 침지조

26: 액송 펌프

27: 교반 탱크

28: 승강 장치

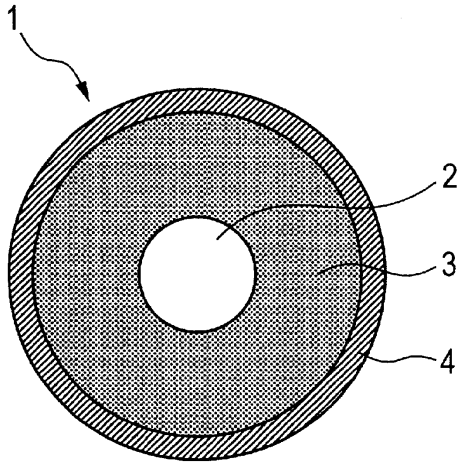
29: 원통 형상 전극

30: 직류 전원

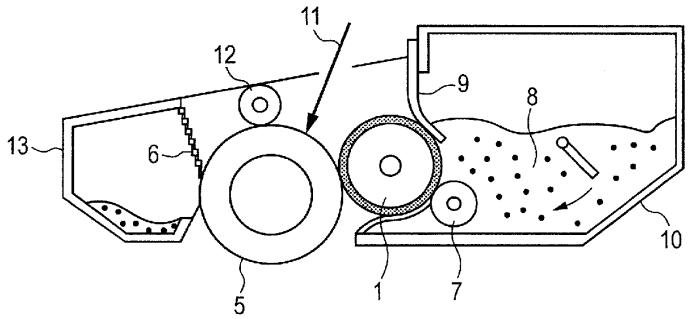
31: 전류계

도면

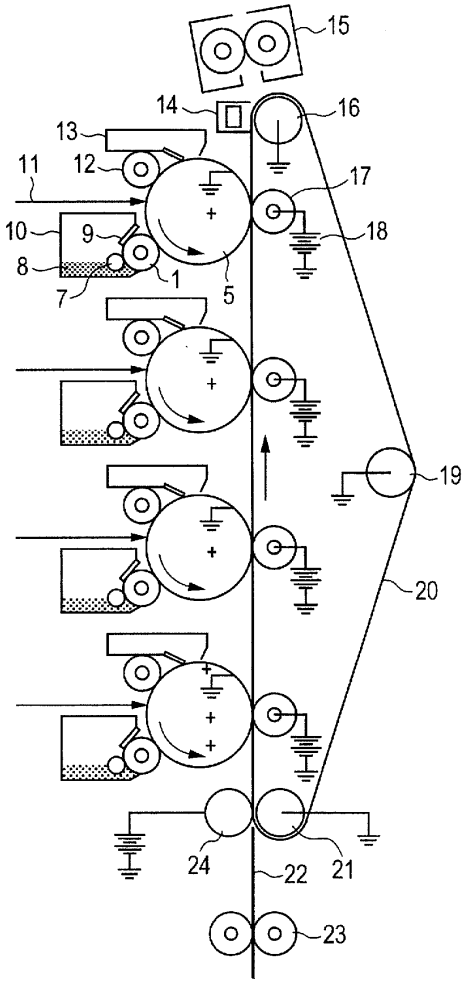
도면1



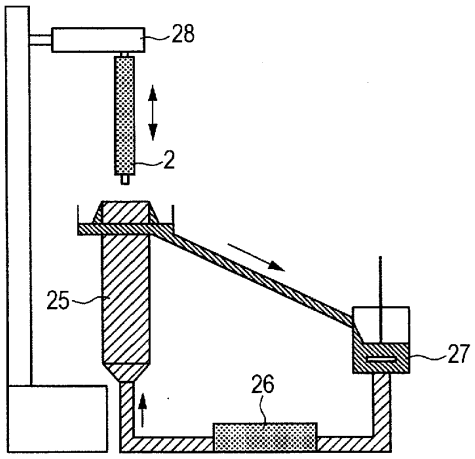
도면2



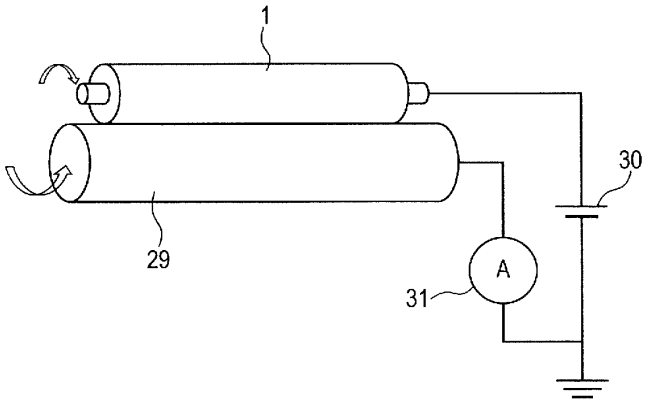
도면3



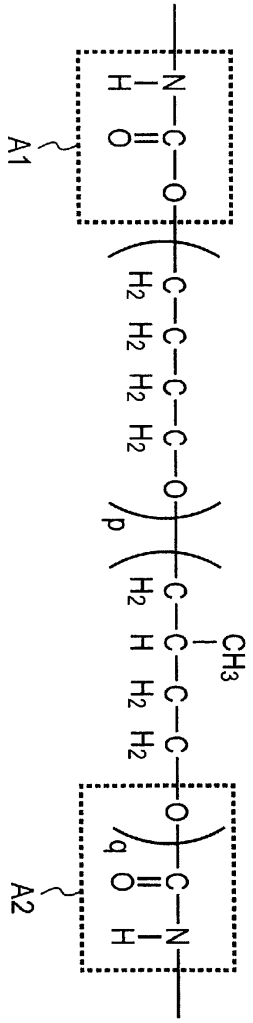
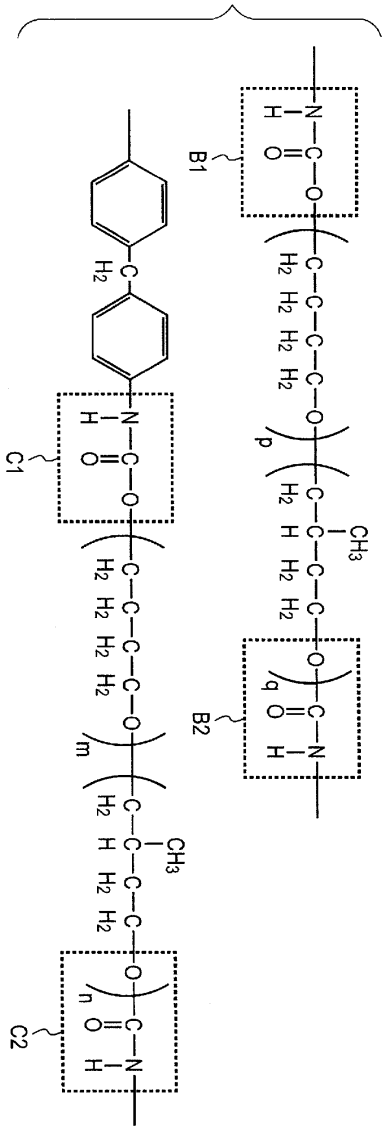
도면4



도면5



도면6



도면7