(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月8日(08.08.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/150677 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 21/00 (2006.01)　*G03G 15/08* (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)　*G03G 15/16* (2006.01)
G03G 15/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/040467

(22) 国際出願日：　2018年10月31日(31.10.2018)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-014616　2018年1月31日(31.01.2018)　JP

(71) 出願人：住友理工株式会社(**SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED**) [JP/JP]；〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者：宮川　新平 (**MIYAGAWA, Shimpei**)；〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 齋藤 仁宏(**SAITO, Yoshihiro**)；〒4858550 愛知県小牧市東三丁目１番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP).

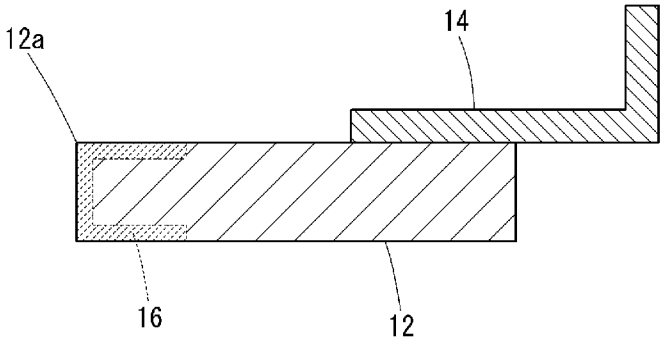
(74) 代理人：特許業務法人上野特許事務所(**WENO & PARTNERS**)；〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目２１番２３号ケイエスイセヤビル８階 Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING BLADE FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICES, AND BLADE FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICES

(54) 発明の名称：電子写真機器用ブレードの製造方法および電子写真機器用ブレード

[図3]



(57) **Abstract:** Provided are: a method for manufacturing such a blade for electrophotographic devices that it becomes possible to prevent a toner to pass through the blade due to the cracking of a tip of the blade or the variation in pressing force of the blade against a member of interest when an impregnation processing is carried out; and a blade for electrophotographic devices. The method includes: an impregnation step of impregnating the surface of at least a part of a blade-shaped substrate containing a urethane rubber with a blocked isocyanate in which an isocyanate group is blocked with a blocking agent, wherein the part includes a part that can come into contact with a member of interest; and a hardening step of dissociating the blocking agent from the blocked isocyanate with which the substrate is impregnated in the impregnation step, and then hardening a released isocyanate in the substrate to form a hardened section in at least a part of the substrate, wherein the part includes a part that can come into contact with the member of interest. In the method, the isocyanate released from the block isocyanate comprises an aromatic isocyanate.

WO 2019/150677 A1

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

— 補正された請求の範囲(条約第19条(1))

(57) 要約:含浸処理を行う場合において先端部の欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられる電子写真機器用ブレードの製造方法および電子写真機器用ブレードを提供すること。ウレタンゴムを含むブレード状の基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からイソシアネート基がブロック剤でブロックされたブロックイソシアネートを含浸する含浸工程と、前記含浸工程で前記基材に含浸した前記ブロックイソシアネートから前記ブロック剤を解離し、遊離したイソシアネートを前記基材中で硬化して前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部を形成する硬化工程と、を有し、前記ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが、芳香族イソシアネートを含む。

明　細　書

発明の名称 ：

電子写真機器用ブレードの製造方法および電子写真機器用ブレード

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真機器用ブレードの製造方法および電子写真機器用ブレードに関し、さらに詳しくは、電子写真機器におけるクリーニングブレードや層形成ブレードなどとして好適な電子写真機器用ブレードの製造方法および電子写真機器用ブレードに関するものである。

背景技術

[0002] 電子写真方式を採用する複写機、プリンター、ファクシミリなどの電子写真機器において、感光ドラムや転写ベルトなどの相手部材との摺接によって相手部材の表面に残留する残留トナーを除去するために用いられるクリーニングブレードや、現像ロールの外周面に均一なトナー層を形成するために用いられる層形成ブレードなどのブレードが設けられている。

[0003] ブレードの基材には、耐摩耗性等の力学的特性に優れるウレタンゴムが用いられることがある。しかし、ウレタンゴムを用いたブレードは、当接する相手部材に対して摩擦が大きく、当接部を中心にめくれやスティックスリップが生じることがある。これにより、トナーのすり抜けなどが生じることがある。また、トナーの小径化に伴い、トナーの掻き取り性を高める必要が生じており、例えば感光ドラムに対してブレードを線当てで当接することが求められている。このため、当接部を中心に、ブレードの先端を高硬度化することが求められている。例えば特許文献１には、相手部材との当接部にイソシアネート化合物を含浸させウレタンゴムと反応させて硬化層を形成することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００４－２８００８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 相手部材との当接部を高硬度化すると、相手部材に対するニップ幅が狭くなり、摩擦係数も低下する。これにより、めくれやスティックスリップが抑えられ、トナーの掻き取り性が向上する。一方で、相手部材に対するニップ幅が狭くなる分、当接時において表面硬度のばらつきの影響が大きくなり、応力集中による先端部の欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが発生しやすくなる。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、含浸処理を行う場合において先端部の欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられる電子写真機器用ブレードの製造方法および電子写真機器用ブレードを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため本発明に係る電子写真機器用ブレードの製造方法は、ウレタンゴムを含むブレード状の基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からイソシアネート基がブロック剤でブロックされたブロックイソシアネートを含浸する含浸工程と、前記含浸工程で前記基材に含浸した前記ブロックイソシアネートから前記ブロック剤を解離し、遊離したイソシアネートを前記基材中で硬化して前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部を形成する硬化工程と、を有し、前記ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが、芳香族イソシアネートを含むことを要旨とするものである。

[0008] 前記ブロックイソシアネートの分子量は、５００以下であることが好ましい。前記ブロックイソシアネートにおける前記ブロック剤の解離温度は、１００～１６０℃の範囲内であることが好ましい。前記硬化部のマルテンス硬さは２．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上であり、かつ、前記硬化部のマルテンス硬さのばらつきは１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。前記含浸工程前における前記基材の押し込み深さ５０μｍのマルテンス硬さが、０．１～１．０Ｎ／

ｍｍ^{2}の範囲内であることが好ましい。前記基材のウレタンゴムは、ポリオール、ポリイソシアネート、鎖延長剤、架橋剤を含むウレタン組成物の硬化物から形成されたものであり、前記ウレタン組成物において、前記鎖延長剤と前記架橋剤の合計に対し前記鎖延長剤が４０質量％以上含まれることが好ましい。

[0009] そして、本発明に係る電子写真機器用ブレードは、ウレタンゴムを含むブレード状の基材を有し、前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からイソシアネート基がブロック剤でブロックされたブロックイソシアネートが含浸され、前記基材に含浸された前記ブロックイソシアネートから前記ブロック剤が解離されてイソシアネートが遊離され、遊離された前記イソシアネートが前記基材中で硬化されて前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部が設けられており、前記ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが、芳香族イソシアネートを含むことを要旨とするものである。

発明の効果

[0010] 本発明に係る電子写真機器用ブレードの製造方法によれば、上記含浸工程でブロックイソシアネートを含浸するので、イソシアネート基の活性を維持したまま所望の含浸深さまで含浸することができる。そして、続く硬化工程でその含浸したブロックイソシアネートからブロック剤を解離し、芳香族イソシアネートを含む遊離したイソシアネートを基材中で硬化するので、硬度が十分に上がった硬化部を均一に形成することができる。これにより、相手部材に当接する部分において硬度のばらつきが抑えられ、先端部の欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられる。

[0011] この際、ブロックイソシアネートの分子量が５００以下であると、ブロックイソシアネートが基材により浸み込みやすく、表面硬度が高くなりやすい。そして、ブロックイソシアネートにおけるブロック剤の解離温度が１００～１６０℃の範囲内であると、含浸工程においてイソシアネート基の活性を維持しやすく、また、硬化工程において基材のウレタンゴムの熱劣化が抑え

られやすい。そして、硬化部のマルテンス硬さが２．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上であると、トナーの掻き取り性に優れ、硬化部のマルテンス硬さのばらつきが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であると、先端部の欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられやすい。そして、含浸工程前における基材の押し込み深さ５０μｍのマルテンス硬さが０．１～１．０Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲内であると、めくれやスティックスリップ、当接する相手部材の削れが抑えられやすい。そして、基材のウレタンゴムにおける鎖延長剤の割合が上記であると、ブロックイソシアネートが基材により浸み込みやすく、表面硬度が高くなりやすい。

[0012] そして、本発明に係る電子写真機器用ブレードによれば、基材に含浸されたブロックイソシアネートから遊離された芳香族イソシアネートを含むイソシアネートが基材中で硬化されて上記硬化部が設けられていることから、所望の含浸深さまでイソシアネート基の活性を維持した状態で、基材中で芳香族イソシアネートを含むイソシアネートが硬化されているため、硬度が十分に上がった硬化部を均一に形成することができる。これにより、相手部材に当接する部分において硬度のばらつきが抑えられ、先端部の欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る電子写真機器用ブレードの模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る電子写真機器用ブレードが回転する感光ドラムの外周面上を摺動する様子を示した模式図である。

[図3]含浸処理を行う範囲の一例を示した断面図である。

[図4]硬化部のマルテンス硬さの測定方法を示した模式図である。図４（ａ）は、ブレードの側面図であり、図４（ｂ）は、ブレードの平面図である。ブレード１は、平板状（ブレード状）のブレード部２と、断面Ｌ字状の金属金具からなる保持部３を有する。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて詳細に説明する。図１は、

本発明の一実施形態に係る電子写真機器用ブレード（以下、本ブレードということがある。）を示す模式図であり、図２は、ブレードが感光ドラムの外周面上を摺動する様子を示した模式図である。図３は、含浸処理を行う範囲の一例を示した断面図である。

[0015] 図１に示すように、本発明の一実施形態に係る電子写真機器用ブレード（本ブレード）１０は、ブレード部１２を備える。ブレード部１２には、ブレード部１２を保持する保持部１４が取り付けられている。ブレード部１２は、平板状（ブレード状）の形状をしている。保持部１４は、断面Ｌ字状の金属金具などからなる。ブレード部１２は、その先端部（稜線部）１２ａで相手部材に当接（摺接）する。この先端部（稜線部）１２ａが、当接部となる。

[0016] 本ブレード１０は、電子写真機器におけるクリーニングブレードや層形成ブレードなどとして好適なものである。クリーニングブレードの相手部材としては、感光ドラムや転写ベルトなどが挙げられる。層形成ブレードの相手部材としては、現像ロールなどが挙げられる。いずれのブレードも、相手部材に当接（摺接）する。クリーニングブレードは、相手部材に当接（摺接）して残留トナーを除去する。例えば図２に示すように、ブレード部１２は、その先端部（稜線部）１２ａで感光ドラム２０の外周面２０ａに接触し、回転する感光ドラム２０の外周面２０ａ上を摺動する。これにより、感光ドラム２０の外周面２０ａ上に残留するトナーを除去する。その先端部１２ａを含む部分が、クリーニングを受ける被クリーニング部材である感光ドラム２０に当接する当接部となる。層形成ブレードは、相手部材である現像ロールの表面に当接（摺接）し、現像ロールの外周面に均一なトナー層を形成する。

[0017] ブレード部１２の基材は、ウレタンゴムを含む。ブレード部１２の基材は、ウレタン組成物の硬化物で構成される。ブレード部１２の基材は、含浸処理を行う前のウレタン組成物によって形成された成形体である。図３に示すように、ブレード部１２において、基材の先端部１２ａを含む当接部を含む

部分には、その表面から基材に含浸されたブロックイソシアネートから遊離されたイソシアネートが基材中で硬化されてなる硬化部１６が設けられている。

[0018] 本ブレード１０は、本発明に係る電子写真機器用ブレードの製造方法（以下、本製造方法ということがある。）により製造することができる。以下に、本製造方法を説明する。本製造方法は、含浸工程と、硬化工程と、を有する。

[0019] 含浸工程は、ウレタンゴムを含むブレード状の基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からブロックイソシアネートを含浸する工程である。ブロックイソシアネートは、イソシアネート基がブロック剤でブロックされたものである。ブロックイソシアネートは、所定の解離温度以上の温度において、ブロック剤が解離し、イソシアネートが遊離するものである。遊離するイソシアネートは、ブロックイソシアネートを形成するイソシアネートである。

[0020] ブロックイソシアネートを形成するイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、ＭＤＩやポリメリックＭＤＩの混合物であるクルードＭＤＩ（ｃ－ＭＤＩ）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（ＴＭＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、オルトトルイジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）、ナフチレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、パラフェニレンジイソシアネート（ＰＤＩ）、リジンジイソシアネートメチルエステル（ＬＤＩ）、ジメチルジイソシアネート（ＤＤＩ）、多量体であるＭＤＩヌレート、ＨＤＩヌレート、ＴＤＩヌレート、これらを尿素化、ビュレット化、アロファネート化、カルボジイミド化、ウレタン化などした変性体などが挙げられる。また、上記するＭＤＩなどのポリイソシアネートとポリオールとを反応させ

て得られるＮＣＯ末端のウレタンプレポリマーを用いてもよい。これらは、ブロックイソシアネートを形成するイソシアネートとして１種単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0021] ブロックイソシアネートを形成するイソシアネートとして芳香族イソシアネートを含むと、反応性の高い芳香族イソシアネートによって表面硬度が高くなる。したがって、ブロックイソシアネートを形成するイソシアネートとして芳香族イソシアネートを含む。芳香族イソシアネートは、芳香環にイソシアネート基が直接結合するイソシアネートである。芳香族イソシアネートとしては、ＭＤＩ、ポリメリックＭＤＩ、クルードＭＤＩ、ＴＤＩ、ＴＯＤＩ、ＮＤＩ、ＰＤＩなどが挙げられる。

[0022] ブロックイソシアネートは、含浸工程において基材に浸み込みやすく、表面硬度が上がりやすいなどの観点から、分子量５００以下であることが好ましい。より好ましくは、分子量４８０以下、さらに好ましくは分子量４５０以下である。

[0023] ブロックイソシアネートは、含浸工程においてブロック剤が解離しないでイソシアネート基の活性を維持しやすいなどの観点から、解離温度１００℃以上であることが好ましい。より好ましくは１２０℃以上である。また、硬化工程においてブロック剤が解離するための加熱温度を低く抑えられ、基材のウレタンゴムの熱劣化が抑えられやすいなどの観点から、解離温度１６０℃以下であることが好ましい。より好ましくは、解離温度１４０℃以下である。

[0024] ブロックイソシアネートを形成するブロック剤としては、活性水素を持つ化合物が用いられる。活性水素を持つ化合物としては、オキシム類、ピラゾール類、カルバゾール類、第二級アミン、β－ジカルボニル化合物、ラクタム類、フェノール類などが挙げられる。これらは、ブロックイソシアネートを形成するブロック剤として１種単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0025] オキシム類としては、アルドオキシム、ケトオキシムが挙げられる。アル

ドオキシムとしては、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシムなどが挙げられる。ケトオキシムとしては、ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、メチルアミルケトオキシム、アセトオキシム、シクロヘキサノンオキシムなどが挙げられる。ピラゾール類としては、ピラゾール、３－メチルピラゾール、３，５－ジメチルピラゾールなどが挙げられる。カルバゾール類としては、カルバゾールが挙げられる。第二級アミンとしては、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ（ｔｅｒｔ－ブチル）アミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、エチルブチルアミン、エチルイソブチルアミン、エチル（ｔｅｒｔ－ブチル）アミン、ジシクロヘキシルアミン、Ｎ－メチルアニリン、ジフェニルアミン、ピペリジン、２－メチルピペリジン、２，６－ジメチルピペリジン、２，２，６，６－テトラメチルピペリジンなどが挙げられる。β－ジカルボニル化合物としては、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのマロン酸ジエステルや、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどのアセト酢酸エステルなどが挙げられる。ラクタム類としては、ε－カプロラクタムなどが挙げられる。フェノール類としては、フェノールなどが挙げられる。

[0026] ブロック剤としては、ブロックイソシアネートの貯蔵安定性に優れる、ブロックイソシアネートの解離温度が好適であるなどの観点から、メチルエチルケトオキシム、ジイソプロピルアミン、フェノール、ε－カプロラクタム、マロン酸ジエチル、３，５－ジメチルピラゾール、アセト酢酸エチルなどが好ましい。また、比較的ブロックイソシアネートの解離温度が低い傾向にあるなどの観点から、３，５－ジメチルピラゾール、メチルエチルケトオキシムが好ましい。

[0027] ブロックイソシアネートは、ブロックイソシアネートを含む硬化性組成物を用いて基材に含浸することができる。この硬化性組成物は、ブロックイソシアネートのみが含まれるものであってもよいし、ブロックイソシアネートの他に、溶剤や添加剤が含まれるものであってもよい。また、本発明を阻害

しない範囲において、ブロック剤でブロックされていないイソシアネートが含まれるものであってもよい。

[0028] 溶剤としては、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、トルエン、メタノールなどが挙げられる。溶剤を用いることで、固形分濃度を調整し、含浸深さ（含浸量）を調整することができる。固形分濃度とは、溶剤以外の成分合計の濃度（質量％）である。硬化性組成物の固形分濃度としては、０．１～８０質量％の範囲内であることが好ましい。より好ましくは１．０～７０質量％の範囲内、さらに好ましくは３．０～６０質量％の範囲内である。

[0029] ブロックイソシアネートの含浸は、例えばブロックイソシアネートを含む硬化性組成物の液中にブレード部１２の基材の一部または全部を所定時間浸漬する、ブレード部１２の基材の一部または全部に上記硬化性組成物の液を噴射（スプレー）する、刷毛などで塗布することにより、行うことができる。この際、基材表面に上記硬化性組成物の余分な液が残る場合には、拭き取る、溶剤で洗浄することにより除去することができる。含浸する際の時間、温度などの条件は、所望の含浸量に応じて適宜設定すればよい。

[0030] ブロックイソシアネートをブレード部１２の基材に浸み込ませる深さ（含浸深さ）は、表面硬度と基材の物性維持などの観点から適宜調整すればよいが、好ましくは表面から５０μｍ以上の範囲であり、表面から３００μｍ以下の範囲である。より好ましくは、表面から１００μｍ以上の範囲であり、表面から２００μｍ以下の範囲である。表面から５０μｍ以上の範囲であると、表面硬度を確保しやすい。表面から３００μｍ以下の範囲であると、基材の物性を確保しやすい。

[0031] 硬化工程は、上記含浸工程で基材に含浸したブロックイソシアネートからブロック剤を解離し、遊離したイソシアネートを基材中で硬化して基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部１６を形成する工程である。硬化工程では、ブロックイソシアネートからブロック剤を解離する温度以上の温度に、ブロックイソシアネートを含浸した基材を加熱する。この

際、基材のウレタンゴムの熱劣化が抑えられやすいなどの観点から、加熱温度は１６０℃以下であることが好ましい。より好ましくは１５０℃以下、さらに好ましくは１４０℃以下である。一方、ブロックイソシアネートからブロック剤を効率的に解離することができるなどの観点から、加熱温度は１００℃以上であることが好ましい。より好ましくは１１０℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上である。

[0032] 硬化工程において、遊離したイソシアネートは、基材中の水酸基と反応し、あるいは自己架橋することで、硬化する。これにより、基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部１６が形成される。

[0033] ブレード部１２の硬化部１６は、マルテンス硬さが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以上であることが好ましい。より好ましくは２．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、さらに好ましくは３．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上である。硬化部１６のマルテンス硬さが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以上であると、表面硬度に優れ、トナーの掻き取り性に優れる。そして、ブレード部１２の硬化部１６は、硬さのばらつきが小さくなるようにする。例えば、硬化部１６のマルテンス硬さのばらつきが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。これにより、ブレード部１２の先端部（当接部）１２ａの欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられやすい。また、この観点から、より好ましくは、硬化部１６のマルテンス硬さのばらつきが１．０Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。

[0034] 硬化部１６のマルテンス硬さのばらつきは、含浸に用いるイソシアネートが基材中の水分と反応し部分的に失活することで、硬化工程において十分に反応・硬化しない箇所が発生するために生じると推察される。本発明では、上記含浸工程で、ブロックされていないイソシアネートではなくブロックイソシアネートを含浸するので、イソシアネート基の活性を維持したまま所望の含浸深さまで含浸することができる。そして、続く硬化工程でその含浸したブロックイソシアネートからブロック剤を解離し、遊離したイソシアネートを基材中で硬化するので、硬化前に基材中の水分と反応し部分的に失活することが抑えられ、硬度が十分に上がった硬化部１６を均一に形成すること

ができる。これにより、相手部材に当接する部分において硬度のばらつきが抑えられ、ブレード部１２の先端部（当接部）１２ａの欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられる。

[0035] ブレード部１２の硬化部１６のマルテンス硬さは、相手部材に向き合う面において、先端部（稜線部）１２ａから５０μｍ離れた位置で、先端部（稜線部）１２ａが伸びる方向の中央位置からその両側に２０ｍｍピッチで各５点合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの平均値で表すことができる。そして、硬化部１６のマルテンス硬さのばらつきは、その合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの最大値と最小値の差で表すことができる。

[0036] ブレード部１２の硬化部１６は、先端部１２ａのメクレを抑えるなどの観点から、摩擦係数は、０．９以下であることが好ましい。より好ましくは０．８以下、０．７以下、０．６以下である。硬化部１６の摩擦係数（μ）は、静動摩擦係数計を用いて測定することができる。硬化部１６の摩擦係数（μ）は、ウレタン組成物の組成やブロックイソシアネートの種類、ブロックイソシアネートを含む硬化性組成物の固形分濃度、含浸量（含浸深さ）などにより、所定の範囲に設定することができる。

[0037] ブレード部１２の基材は、ウレタン組成物を所定の成形金型に注入して成形することにより作製することができる。注型成形は、プレポリマー法、セミワンショット法、ワンショット法に準じて行うことができる。加工性に優れるなどから、セミワンショット法が好ましい。セミワンショット法においては、ポリイソシアネートおよびポリオールからウレタンプレポリマー（主剤液）を調製し、ポリオール、必要に応じて鎖延長剤、架橋剤、触媒、添加剤などを配合して硬化剤液を調製し、主剤液および硬化剤液を所定の割合で混合してウレタン組成物とし、このウレタン組成物を成形金型に注入して反応・硬化させることにより、所定の形状のブレード部１２の基材を作製することができる。保持部１４は、成形時においてブレード部１２の基材に一部を埋没させることにより、あるいは、ブレード部１２の基材の成形後に接着

剤を用いて所定位置に接着することにより、ブレード部１２の基材と一体化させることができる。

[0038] ブレード部１２の基材を形成するウレタン組成物は、ポリオールおよびポリイソシアネートを含有する。ポリオールおよびポリイソシアネートは、ウレタンゴムを形成するために用いられるウレタンゴム形成用のポリオールおよびポリイソシアネートであれば特に限定されるものではない。

[0039] ウレタン組成物のポリオールとしては、特に限定されるものではなく、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール等が挙げられる。これらのうちでは、ポリエステルポリオールがより好ましい。

[0040] ポリエステルポリオールは、多塩基性有機酸と低分子量のポリオールとから得られ、水酸基を末端基とするものを好適なものとして挙げることができる。ポリウレタンを形成するためのポリオールとしてポリエステルポリオールを用いることで、耐久に必要な耐摩耗性を確保することができる。多塩基性有機酸は、特に限定されるものではないが、シュウ酸，コハク酸，グルタル酸，アジピン酸，ピメリン酸，スベリン酸，アゼライン酸，セバシン酸，イソセバシン酸等の飽和脂肪酸、マレイン酸，フマル酸等の不飽和脂肪酸、フタル酸，イソフタル酸，テレフタル酸等の芳香族酸等のジカルボン酸、無水マレイン酸，無水フタル酸等の酸無水物、テレフタル酸ジメチル等のジアルキルエステル、不飽和脂肪酸の二量化によって得られるダイマー酸等が挙げられる。多塩基性有機酸とともに用いられる低分子量のポリオールとしては、特に限定するものではなく、例えば、エチレングリコール，ジエチレングリコール，トリエチレングリコール，プロピレングリコール，ジプロピレングリコール，ブチレングリコール，ネオペンチルグリコール，１，６－ヘキシレングリコール等のジオール、トリメチロールエタン，トリメチロールプロパン，ヘキサントリオール，グリセリン等のトリオール、ソルビトール等のヘキサオール等が挙げられる。

[0041] ポリエステルポリオールとしては、具体的には、ポリエチレンアジペート

（ＰＥＡ）、ポリブチレンアジペート（ＰＢＡ）、ポリヘキシレンアジペート（ＰＨＡ）、エチレンアジペートとブチレンアジペートとの共重合体（ＰＥＡ／ＢＡ）などをより好適なものとして挙げることができる。これらは、１種単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらのうちでは、耐摩耗性の向上、耐久性の向上などの観点から、ポリブチレンアジペート（ＰＢＡ）が特に好ましい。

[0042] ポリエステルポリオールは、数平均分子量１０００～３０００のものが好ましい。ポリウレタンの粘弾性の指標となるｔａｎδピーク温度、ｔａｎδピーク値を調整して、物性確保、成形性の向上が得られやすい。この観点から、その数平均分子量はより好ましくは１５００～２５００の範囲内である。

[0043] ポリエーテルポリオールとしては、ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）、ポリテトラメチレングリコール（ＰＴＭＧ）、これらのエチレンオキサイド変性タイプポリオール、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）等が挙げられる。ポリエーテルポリオールの平均分子量（Ｍｎ）は、１０００～１００００の範囲が好ましい。

[0044] ウレタン組成物のポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、ＭＤＩやポリメリックＭＤＩの混合物であるクルードＭＤＩ（ｃ－ＭＤＩ）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（水添ＭＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（ＴＭＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、オルトトルイジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）、ナフチレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、パラフェニレンジイソシアネート（ＰＤＩ）、リジンジイソシアネートメチルエステル（ＬＤＩ）、ジメチルジイソシアネート（ＤＤＩ）、多量体であるＭＤＩヌレート、ＨＤＩヌレート、ＴＤＩヌレート、これらを尿素化、ビュレット化、アロファネート化、カル

ボジイミド化、ウレタン化などした変性体などが挙げられる。これらは、ウレタン組成物のイソシアネートとして１種単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらのうちでは、耐摩耗性の向上、取扱いやすさ、入手容易、コストなどの観点から、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）が特に好ましい。

[0045] ウレタン組成物のポリイソシアネートは、上記するＭＤＩなどのポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得られるＮＣＯ末端のウレタンプレポリマーを用いてもよい。ポリイソシアネートとして用いられるウレタンプレポリマーは、ＮＣＯ末端とするため、ＮＣＯ％が５～３０質量％の範囲内であることが好ましい。ＮＣＯ％は、下記の式で算出される。

[数1]

$$\mathrm{NCO\%} = \frac{\dfrac{\text{ﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ重量}}{\text{ﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ当量}} - \dfrac{\text{ﾎﾟﾘｵｰﾙ重量}}{\text{ﾎﾟﾘｵｰﾙ当量}} \times 42.02}{\text{ﾎﾟﾘｲｿｼｱﾈｰﾄ重量} + \text{ﾎﾟﾘｵｰﾙ重量}} \times 100$$

[0046] ポリイソシアネートの配合量は、耐摩耗性の向上を図りやすい、強度を確保しやすい、ヘタリにくいなどの観点から、ＮＣＯインデックス（イソシアネートインデックス）が１１０以上となるように設定することが好ましい。ＮＣＯインデックスは、より好ましくは１１５以上、さらに好ましくは１２０以上、１２５以上、１３０以上である。一方、硬くなりすぎない、低温下でクリーニング性を満足する、成形しやすいなどの観点から、ＮＣＯインデックスが２５０以下となるように設定することが好ましい。ＮＣＯインデックスは、より好ましくは２００以下、さらに好ましくは１８０以下である。ＮＣＯインデックスは、イソシアネート基と反応する活性水素基（水酸基、アミノ基など）の合計当量１００に対するイソシアネート基の当量として算出する。

[0047] ウレタン組成物には、ポリオール、ポリイソシアネートに加えて、鎖延長

剤、架橋剤、触媒、発泡剤、界面活性剤、難燃剤、着色剤、充填剤、可塑剤、安定剤、離型剤、導電剤等を含有させてもよい。触媒は、ウレタン組成物のウレタン化反応を促進する触媒として用いられる触媒である。

[0048] 鎖延長剤は、ポリウレタンと反応可能な、ジオールやジアミンなどの２官能の化合物である。数平均分子量３００以下のものが好ましい。鎖延長剤としては、１，４－ブタンジオール（１，４－ＢＤ）、エチレングリコール（ＥＧ）、１，６－ヘキサンジオール（１，６－ＨＤ）、ジエチレングリコール（ＤＥＧ）、プロピレングリコール（ＰＧ）、ジプロピレングリコール（ＤＰＧ）、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、キシレングリコール、トリエチレングリコールなどのジオールや、２，２‘，３，３’－テトラクロロ－４，４‘－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジクロロ－４，４‘－ジフェニルメタン、トリメチレン－ビス（４－アミノベンゾエート）、４，４’－ジアミノ－３，３‘－ジエチル－５，５’－ジメチルジフェニルメタン等の芳香族ジアミン等が挙げられる。これらは、１種単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらのうちでは、ポリウレタンの硬さ、ポリウレタンの粘弾性の指標となるｔａｎδピーク温度、ｔａｎδピーク値を調整して、物性確保、成形性の向上が得られやすいなどの観点から、１，４－ブタンジオール（１，４－ＢＤ）、エチレングリコール（ＥＧ）、１，６－ヘキサンジオール（１，６－ＨＤ）などが好適である。

[0049] 架橋剤は、ポリウレタンと反応可能な、トリオールやトリアミンなどの３官能以上の化合物である。数平均分子量３００以下のものが好ましい。架橋剤としては、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、１，２，６－ヘキサントリオールなどが挙げられる。これらは、１種単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらのうちでは、ポリウレタンの硬さ、ポリウレタンの粘弾性の指標となるｔａｎδピーク温度、ｔａｎδピーク値を調整して、物性確保、成形性の向上が得られやすいなどの観点から、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ

）などが好適である。

[0050] ウレタン組成物において、鎖延長剤と架橋剤の比率は、ブロックイソシアネートが基材に浸み込みやすくなる（含浸しやすくなる）などの観点から、鎖延長剤と架橋剤の合計に対し鎖延長剤が４０質量％以上であることが好ましい。より好ましくは、５０質量％以上である。一方、基材の永久変形、成形性などの観点から、鎖延長剤と架橋剤の合計に対し鎖延長剤が８０質量％以下であることが好ましい。より好ましくは、７５質量％以下である。

[0051] 触媒としては、特に限定はなく、例えば、第三級アミン等のアミン系化合物、有機錫化合物等の有機金属化合物等があげられる。この触媒は、ウレタン化およびイソシアヌレート化を促進する触媒である。第三級アミンとしては、例えば、トリエチルアミン等のトリアルキルアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラメチル－１，３－ブタンジアミン等のテトラアルキルジアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミノアルコール、エトキシル化アミン，エトキシル化ジアミン，ビス（ジエチルエタノールアミン）アジペート等のエステルアミン、トリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキシルアミン等のシクロヘキシルアミン誘導体、Ｎ－メチルモルホリン，Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）－ジメチルモルホリン等のモルホリン誘導体、Ｎ，Ｎ′－ジエチル－２－メチルピペラジン，Ｎ，Ｎ′－ビス－（２－ヒドロキシプロピル）－２－メチルピペラジン等のピペラジン誘導体等が挙げられる。また、有機錫化合物としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキソエート）等のジアルキル錫化合物や、２－エチルカプロン酸第１錫、オレイン酸第１錫等が挙げられる。これらは、１種単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらのなかでは、加水分解しにくい、ブリードによる汚染が少ないなどの観点から、トリエチレンジアミン（ＴＥＤＡ）が好適に用いられる。

[0052] ウレタン組成物における触媒の含有量は、ウレタン化反応を好適に促進する範囲であれば特に限定されるものではない。例えば、ポリオール１００質量部に対し、０．０１～５質量部の範囲内が好ましい。より好ましくは０．

１～３質量部の範囲内である。

[0053] ブレード部１２の基材は、ブレード部１２の先端部１２ａのメクレが抑えられやすいなどの観点から、マルテンス硬さが０．１Ｎ／ｍｍ^{2}以上であることが好ましい。より好ましくは０．２Ｎ／ｍｍ^{2}以上である。また、ブレード部１２の先端部１２ａの摩耗や欠けが抑えられやすい、当接する相手部材の削れが抑えられやすいなどの観点から、マルテンス硬さが１．０Ｎ／ｍｍ^{2}以下が好ましい。より好ましくは０．８Ｎ／ｍｍ^{2}以下である。ブレード部１２の基材のマルテンス硬さは、含浸工程前の基材のマルテンス硬さである。ブレード部１２の基材のマルテンス硬さは、押し込み深さ５０μｍのマルテンス硬さである。基材の任意のいずれの位置においても、マルテンス硬さが所定範囲であればよい。ブレード部１２の基材のマルテンス硬さは、ウレタン組成物を調整することにより、所定の範囲に設定することができる。

[0054] 以上の構成の本製造方法によれば、上記含浸工程でブロックイソシアネートを含浸するので、イソシアネート基の活性を維持したまま所望の含浸深さまで含浸することができる。そして、続く硬化工程でその含浸したブロックイソシアネートからブロック剤を解離し、芳香族イソシアネートを含む遊離したイソシアネートを基材中で硬化するので、硬度が十分に上がった硬化部１６を均一に形成することができる。これにより、相手部材に当接する部分において硬度のばらつきが抑えられ、先端部１２ａの欠けや相手部材への押圧力のばらつきによるトナーのすり抜けが抑えられる。

[0055] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

実施例

[0056] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこの構成に限定されるものではない。

[0057] （実施例１～７）

＜ウレタン組成物の調製＞

真空脱泡したＰＢＡ（４４質量部）とＭＤＩ（５６質量部）を混合し、窒素雰囲気下８０℃で１８０分間反応させることにより、主剤（ＮＣＯ末端ウレタンプレポリマー、ＮＣＯ％＝１７．０％）を調製した。次いで、ＰＢＡ（８７質量部）と、１，４ＢＤとＴＭＰとがモル比５：５で混合された低分子量ポリオール（１３質量部）と、硬化触媒としてのＴＥＤＡ（０．０１質量部）を窒素雰囲気下８０℃で６０分間混合することにより、硬化剤（水酸基価２１０（ＫＯＨｍｇ／ｇ））を調製した。次いで、真空雰囲気下、主剤（１００質量部）と硬化剤（９４質量部）を６０℃で３分間混合し、十分に脱泡した。これにより、ウレタン組成物を調製した。

・ＰＢＡ（ポリブチレンアジペート）：日本ポリウレタン工業製「ニッポラン４０１０」

・ＭＤＩ（４，４‘－ジフェニルメタンジイソシアネート）：日本ポリウレタン工業製「ミリオネートＭＴ」

・ＴＭＰ（トリメチロールプロパン）：三菱ガス化学製

・１，４ＢＤ（１，４－ブタンジオール）：三菱化学製

・ＴＥＤＡ（トリエチレンジアミン）：東ソー製

[0058] ＜硬化性組成物の調製＞

７０℃に加温したベースイソシアネート（芳香族イソシアネート）に対し、温度変化が生じないように２時間かけてブロック剤をゆっくり滴下し、ブロック剤を加え終えた後、７０℃を保ったまま１時間反応を続けた。これにより、ブロックイソシアネートを合成した。その後、室温まで冷却し、固形分濃度が１０質量％になるようにＴＨＦで希釈することにより、表面処理に用いる硬化性組成物を調製した。

（ベースイソシアネート）

・ＭＤＩ：東ソー製「ミリオネートＭＴ」

・ＴＤＩ：東ソー製「コスモネートＴ１００」

・ポリメリックＭＤＩ：ＢＡＳＦ　ＩＮＯＡＣ　ポリウレタン製「ルプラネートＭ５Ｓ」

（ブロック剤）

・ジメチルピラゾール：東京化成製

・ＭＥＫオキシム（メチルエチルケトオキシム）：東京化成製

・ジイソプロピルアミン：東京化成製

・ε－カプロラクタム：東京化成製

[0059] ＜ブレードの作製＞

ブレード用成形型内に板状保持具を配置し、調製したウレタン組成物を成形型内に注入した後、１３０℃に加熱してウレタン組成物を硬化させ、脱型、裁断することにより、ブレード部と保持部とが一体となった成形体を作製した。次いで、調製した上記硬化性組成物中にブレード部の所定範囲（図３に示すように当接部を含む先端部）を３０分間浸漬し、ブレード部の基材に上記硬化性組成物を含浸させた（含浸深さ１００μｍ）。次いで、ブレード部の基材の表面に残留する（浸み込んでいない）硬化性組成物をＭＥＫにて洗浄・除去した。次いで、１６０℃で２０分加熱することにより、ブレード部に含浸させた硬化性組成物を硬化させた。以上により、ブレードを作製した。

[0060] （比較例１）

基材に対し、ブロックイソシアネートおよびイソシアネートを含浸しなかった以外は実施例と同様にして、比較例１のブレードを作製した。

[0061] （比較例２）

含浸させる硬化性組成物において、ブロックイソシアネートではなくイソシアネート（ＭＤＩ）を用いた以外は実施例と同様にして、比較例２のブレードを作製した。

[0062] （比較例３）

硬化性組成物の調製において、ベースイソシアネートとしてＨＤＩを用いた以外は実施例と同様にして、比較例３のブレードを作製した。

・ＨＤＩ：東ソー製「ＨＤＩ」

[0063] 作製した各ブレードについて、硬化部のマルテンス硬さを測定し、硬化部

の硬度ばらつきを調べた。また、作製した各ブレードについて、印字間歇耐久試験を行い、トナーすり抜け、先端部欠けの不具合の発生を調べた。ウレタン組成物の配合（質量部）および硬化性組成物の情報とともに評価結果を以下の表に示す。

[0064]（硬化部のマルテンス硬さの測定方法）

図４（ａ）（ｂ）に示すように、作製したブレード１の相手部材に向き合う面において、先端部（稜線部）２ａから５０μｍ離れた位置で、先端部（稜線部）２ａが伸びる方向の中央位置からその両側に２０ｍｍピッチで各５点合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さを測定し、１０点の平均値を硬化部のマルテンス硬さとし、１０点の最大値と最小値の差を硬化部の硬度ばらつきとした。

[0065]（トナーすり抜け）

クリーニングブレードとしてブレードを市販のレーザープリンター（ＨＰ製「Ｃｏｌｏｒ　Ｌａｓｅｒ　ＪｅｔＰｒｏ　Ｍ４５２ｄｗ」に組み込み、ＨＨ環境（３０℃×８５％ＲＨ）にて、５％印字間歇耐久試験で１０，０００枚印刷した。軟らかいためにブレードの相手部材に当接する部分全体にわたってトナーがすり抜け、ドラム表面にトナーすり抜けに起因する融着物が見られるか、また、その融着物による画像不具合が発生しているか、確認した。ドラム表面上に融着物の発生が無く、画像上も融着に起因する不具合が発生していない場合を、トナーすり抜け防止効果が特に良好「◎」、ドラム表面上に軽微な融着物の発生は確認できるものの、画像上で融着に起因する不具合が発生していない場合を、トナーすり抜け防止効果が良好「○」、ドラム表面上に融着物の発生が確認でき、画像上で融着に起因する軽微な画像不具合が発生した場合を、トナーすり抜け防止効果がやや良好「△」、ドラム表面上に融着物の発生が確認でき、画像上で融着に起因する画像不具合が発生した場合を、トナーすり抜け防止効果が不良「×」とした。

[0066]（先端部欠け）

クリーニングブレードとしてブレードを市販のレーザープリンター（ＨＰ

製「Ｃｏｌｏｒ　Ｌａｓｅｒ　ＪｅｔＰｒｏ　Ｍ４５２ｄｗ」に組み込み、ＬＬ環境（１０℃×１０％ＲＨ）にて、５％印字間歇耐久試験で１０，０００枚印刷した。ブレードの先端部（当接部）に深さ２μｍ以上の欠けが発生し、これによる帯電ロールの汚れに起因する画像不具合を確認した場合を不合格「×」、いずれも確認されなかった場合を合格「○」とした。

[0067]

[表1]

			実施例							比較例		
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
基材	プレポリマー	PBA	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
		MDI	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44
		NCO%(質量%)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	硬化剤	ポリイソシアネート	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87
		鎖延長剤:a	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	3.9	6.5	6.5	6.5
		架橋剤:b	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	9.1	6.5	6.5	6.5
		a/(a+b) 質量%	50	50	50	50	50	50	30	50	50	50
		水酸基価[KOHmg/g]	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
	硬化触媒	TEDA	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	硬化剤量(対プレポリマー100質量部)		94	94	94	94	94	94	94	94	94	94
	含浸前マルテンス硬さ(N/mm^2)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.3
ブロックイソシアネート	イソシアネート	No.	〈1〉	〈2〉	〈3〉	〈4〉	〈5〉	〈6〉	〈1〉	–	–	〈7〉
			MDI	MDI	MDI	TDI	ポリメリック MDI	MDI	MDI	–	MDI	HDI
	ブロック剤		DMP	MEKO	DIPA	MEKO	MEKO	ε-cap.	DMP	–	–	MEKO
	分子量		442	424	452	348	655	400	442	–	250	342
	解離温度(℃)		105	130	140	130	130	158	105	–	–	130
硬化部のマルテンス硬さ(N/mm^2)			5.2	3.8	4.5	6.0	1.5	1.6	1.5	–	6.3	1.1
硬化部の硬度ばらつき(N/mm^2)			1.1	0.7	1.2	0.8	0.3	0.3	0.2	–	2.7	0.2
トナーすり抜け			◎	◎	◎	◎	△	△	△	×	◎	×
先端部欠け			○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

MDI:ジフェニルメタンジイソシアネート
TDI:トリレンジイソシアネート
ポリメリックMDI:ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート
HDI:ヘキサメチレンジイソシアネート
DMP:ジメチルピラゾール
MEKO:MEKオキシム
DIPA:ジイソプロピルアミン
ε-cap.:ε-カプロラクタム

[0068] 実施例から、ブレード部の当接部を含む範囲にブロックイソシアネートを含浸し、含浸したブロックイソシアネートからブロック剤を解離し、芳香族イソシアネートを含む遊離したイソシアネートをブレード部の基材中で硬化することで、十分な硬度上昇が生じるとともに硬度のばらつきが抑えられ、軟らかいことによる当接部全体にわたるトナーすり抜けも、先端部の欠けによるトナーのすり抜けも抑えられることがわかる。一方、イソシアネートで含浸処理していない場合には、先端部の欠けによるトナーのすり抜けは生じないが、軟らかいことによる当接部全体にわたるトナーすり抜けは抑えられない（比較例１）。また、ブロックされていないイソシアネートを含浸して硬化した場合には、十分な硬度上昇が生じているので、軟らかいことによる当接部全体にわたるトナーすり抜けは生じないが、硬度のばらつきが抑えられず、先端部の欠けによるトナーのすり抜けが抑えられないことがわかる（比較例２）。また、ブロックイソシアネートを含浸して硬化した場合でも、ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが脂肪族イソシアネートである場合には、十分な硬度上昇が得られず、当接部全体にわたるトナーすり抜けを抑えられない。（比較例３）

[0069] そして、実施例５とその他の実施例から、ブロックイソシアネートの分子量が５００以下であると、ブロックイソシアネートが含浸しやすくなり、硬化部のマルテンス硬度がより高くなり、当接部全体にわたるトナーすり抜けがより抑えられやすい。また、実施例６とその他の実施例から、ブロックイソシアネートの解離温度が１４０℃以下であると、硬化部のマルテンス硬度がより高くなり、当接部全体にわたるトナーすり抜けがより抑えられやすい。また、実施例７と実施例１から、基材において、鎖延長剤と架橋剤の合計に対する鎖延長剤が４０質量％以上含まれることで、ブロックイソシアネートが含浸しやすくなり、硬化部のマルテンス硬度がより高くなり、当接部全体にわたるトナーすり抜けがより抑えられやすい。

[0070] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改

変が可能である。

請求の範囲

[請求項1] ウレタンゴムを含むブレード状の基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からイソシアネート基がブロック剤でブロックされたブロックイソシアネートを含浸する含浸工程と、

前記含浸工程で前記基材に含浸した前記ブロックイソシアネートから前記ブロック剤を解離し、遊離したイソシアネートを前記基材中で硬化して前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部を形成する硬化工程と、を有し、

前記ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが、芳香族イソシアネートを含むことを特徴とする電子写真機器用ブレードの製造方法。

[請求項2] 前記ブロックイソシアネートの分子量が５００以下であることを特徴とする請求項１に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

[請求項3] 前記ブロックイソシアネートにおける前記ブロック剤の解離温度が、１００～１６０℃の範囲内であることを特徴とする請求項１または２に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

[請求項4] 前記硬化部のマルテンス硬さが２．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上であり、かつ、前記硬化部のマルテンス硬さのばらつきが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

ただし、

前記硬化部は、相手部材に当接する稜線部を有し、

前記硬化部のマルテンス硬さは、前記相手部材に向き合う面において、前記稜線部から５０μｍ離れた位置で、前記稜線部が伸びる方向の中央位置からその両側に２０ｍｍピッチで各５点合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの平均値であり、

前記硬化部のマルテンス硬さのばらつきは、前記合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの最大値と最小値の差

である。

[請求項5] 前記含浸工程前における前記基材の押し込み深さ５０μｍのマルテンス硬さが、０．１～１．０Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲内であることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

[請求項6] 前記基材のウレタンゴムが、ポリオール、ポリイソシアネート、鎖延長剤、架橋剤を含むウレタン組成物の硬化物から形成されたものであり、前記ウレタン組成物において、前記鎖延長剤と前記架橋剤の合計に対し前記鎖延長剤が４０質量％以上含まれることを特徴とする請求項１から５のいずれか１項に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

[請求項7] ウレタンゴムを含むブレード状の基材を有し、前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からイソシアネート基がブロック剤でブロックされたブロックイソシアネートが含浸され、前記基材に含浸された前記ブロックイソシアネートから前記ブロック剤が解離されてイソシアネートが遊離され、遊離された前記イソシアネートが前記基材中で硬化されて前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部が設けられており、前記ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが、芳香族イソシアネートを含むことを特徴とする電子写真機器用ブレード。

補正された請求の範囲
[2019年4月24日(24.04.2019) 国際事務局受理]

［請求項１］（補正後）ウレタンゴムを含むブレード状の基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からイソシアネート基がブロック剤でブロックされたブロックイソシアネートを含浸する含浸工程と、

前記含浸工程で前記基材に含浸した前記ブロックイソシアネートから前記ブロック剤を解離し、遊離したイソシアネートを前記基材中で硬化して前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部を形成する硬化工程と、を有し、

前記ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが、芳香族イソシアネートを含み、

前記硬化部のマルテンス硬さが２．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上であり、かつ、前記硬化部のマルテンス硬さのばらつきが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることを特徴とする電子写真機器用ブレードの製造方法。

ただし、

前記硬化部は、相手部材に当接する稜線部を有し、

前記硬化部のマルテンス硬さは、前記相手部材に向き合う面において、前記稜線部から５０μｍ離れた位置で、前記稜線部が伸びる方向の中央位置からその両側に２０ｍｍピッチで各５点合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの平均値であり、

前記硬化部のマルテンス硬さのばらつきは、前記合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの最大値と最小値の差である。

［請求項２］ 前記ブロックイソシアネートの分子量が５００以下であることを特徴とする請求項１に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

［請求項３］ 前記ブロックイソシアネートにおける前記ブロック剤の解離温度が、１００～１６０℃の範囲内であることを特徴とする請求項１または２に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

［請求項４］（補正後）前記含浸工程前における前記基材の押し込み深さ５０μｍのマルテンス硬さが、０．１～１．０Ｎ／ｍｍ^{2}の範囲内であることを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

［請求項５］（補正後）前記基材のウレタンゴムが、ポリオール、ポリイソシアネート、鎖延長剤、架橋剤を含むウレタン組成物の硬化物から形成されたものであり、前記ウレタン組成物において、前記鎖延長剤と前記架橋剤の合計に対し前記鎖延長剤が４０質量％以上含まれることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載の電子写真機器用ブレードの製造方法。

［請求項６］（補正後）ウレタンゴムを含むブレード状の基材を有し、前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部の表面からイソシアネート基がブロック剤でブロックされたブロックイソシアネートが含浸され、前記基材に含浸された前記ブロックイソシアネートから前記ブロック剤が解離されてイソシアネートが遊離され、遊離された前記イソシアネートが前記基材中で硬化されて前記基材の相手部材に当接する部分を含む少なくとも一部に硬化部が設けられており、前記ブロックイソシアネートから遊離するイソシアネートが、芳香族イソシアネートを含み、前記硬化部のマルテンス硬さが２．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上であり、かつ、前記硬化部のマルテンス硬さのばらつきが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以下であることを特徴とする電子写真機器用ブレード。

ただし、

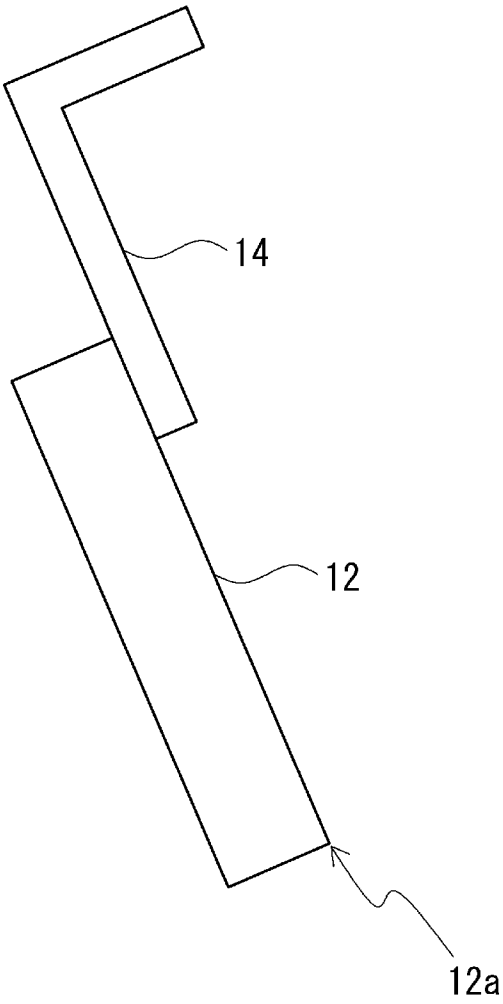
前記硬化部は、相手部材に当接する稜線部を有し、

前記硬化部のマルテンス硬さは、前記相手部材に向き合う面において、前記稜線部から５０μｍ離れた位置で、前記稜線部が伸びる方向の中央位置からその両側に２０ｍｍピッチで各５点合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの平均値であり、

前記硬化部のマルテンス硬さのばらつきは、前記合計１０点の位置における押し込み深さ１μｍのマルテンス硬さの最大値と最小値の差である。

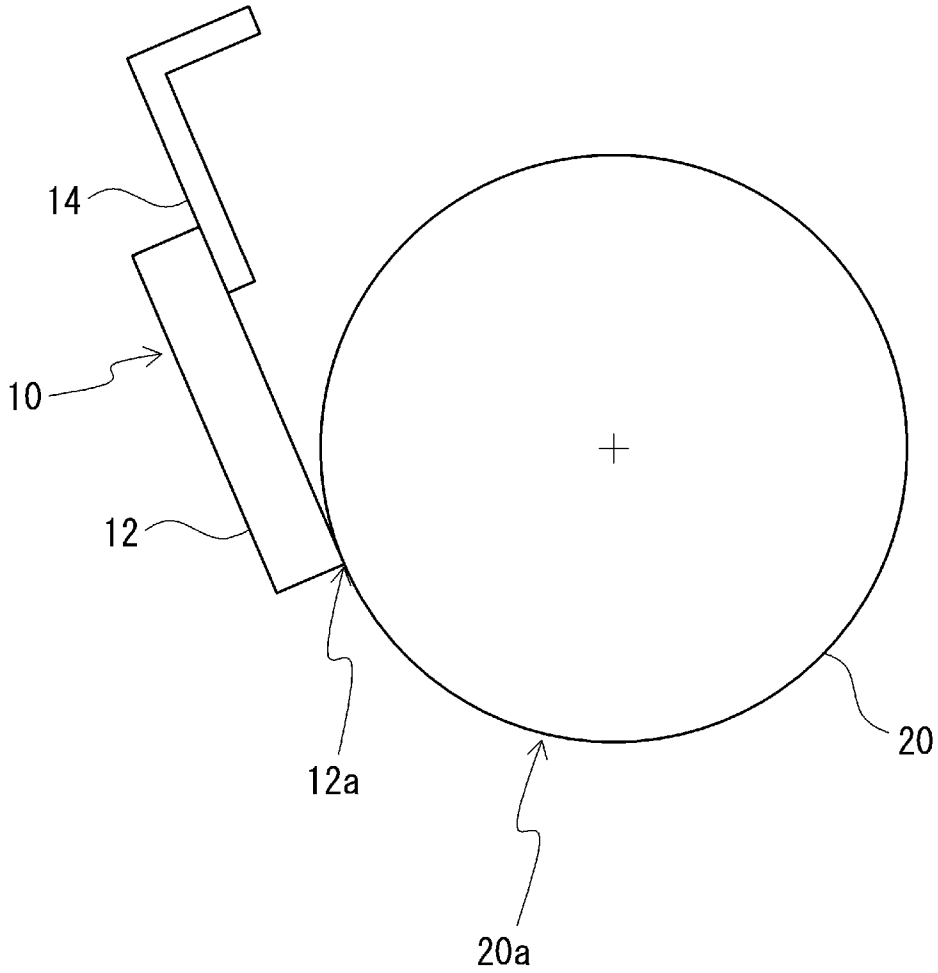
［請求項７］（削除）

[図1]

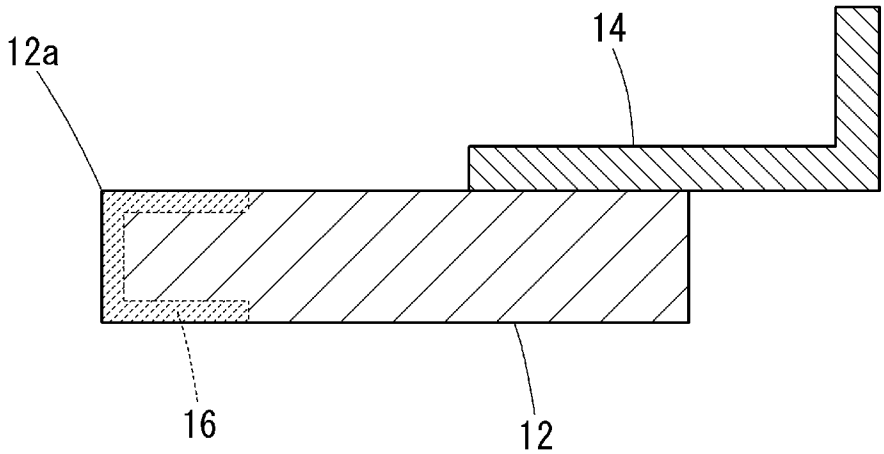


10

[図2]



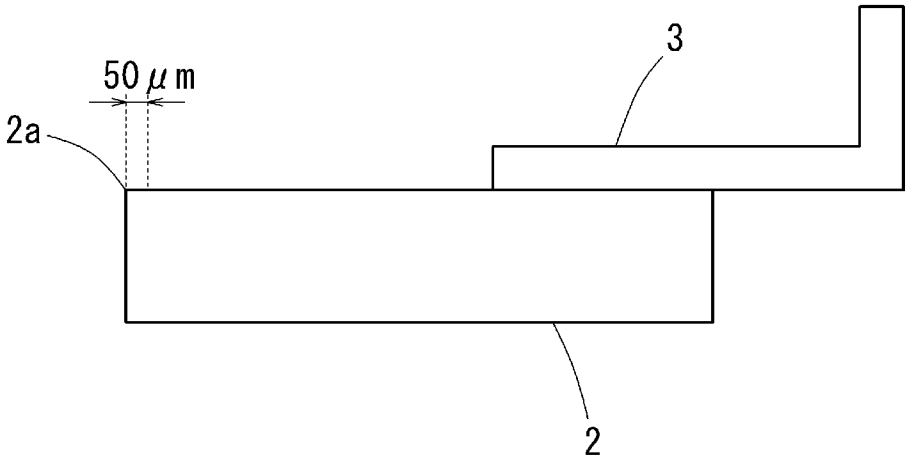
[図3]



10

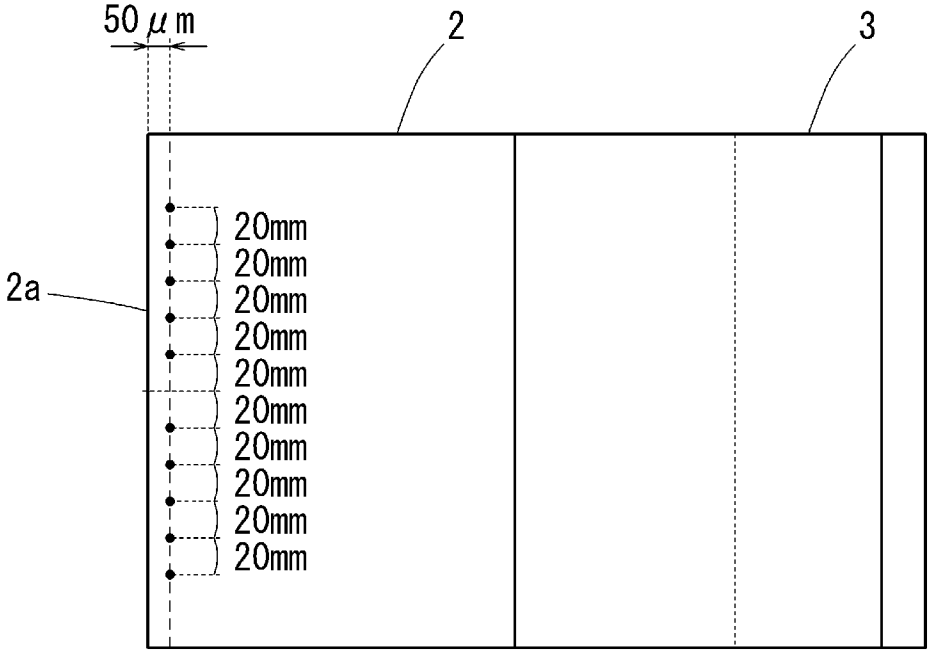
[図4]

(a)


50 μ m
2a
3
2

1

(b)


50 μ m
2
3
2a
20mm
20mm
20mm
20mm
20mm
20mm
20mm
20mm
20mm
20mm

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/040467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03G21/00(2006.01)i, C08G18/80(2006.01)i, G03G15/00(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i, G03G15/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03G21/00, C08G18/80, G03G15/00, G03G15/08, G03G15/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2015-191084 A (SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) 02 November 2015, paragraphs [0002], [0003], [0005], [0017]-[0027], [0032]-[0034], [0045], [0052], fig. 3 & US 2016/0297989 A1, paragraphs [0002], [0003], [0005], [0021]-[0031], [0036]-[0038], [0049], [0056], fig. 3 & WO 2015/146453 A1 & CN 106104392 A	1-3, 5-7 4
Y A	JP 2007-156093 A (CANON CHEM INC.) 21 June 2007, paragraphs [0033], [0044] (Family: none)	1-3, 5-7 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 16.01.2019	Date of mailing of the international search report 29.01.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/040467

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 8-248851 A (BANDO CHEMICAL IND.) 27 September 1996, paragraphs [0011], [0024] (Family: none)	2-3, 5-6 1, 4, 7
Y A	JP 2017-226828 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS CMP HOLDINGS, INC.) 28 December 2017, paragraphs [0001], [0055], [0066] & US 2017/0361421 A1, paragraphs [0001], [0055], [0066] & CN 107520742 A & KR 10-2017-0142887 A & TW 201809139 A	2-3, 5-6 1, 4, 7
Y A	JP 2017-097220 A (SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) 01 June 2017, paragraphs [0017], [0053]-[0055], [0060], tables 1, 2 (Family: none)	5-6 1-4, 7
A	JP 2006-111676 A (CANON CHEM INC.) 27 April 2006, paragraphs [0032], [0036] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-245944 A (CANON INC.) 02 September 2004, paragraphs [0001], [0002], [0053]-[0055], [0111]-[0114] (Family: none)	1-7
A	JP 2010-134310 A (RICOH CO., LTD.) 17 June 2010, paragraphs [0054]-[0057], [0068], [0080]-[0082], table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2015-158654 A (RICOH CO., LTD.) 03 September 2015, paragraph [0080], table 2 & US 2017/0017194 A1, paragraph [0172], table 2 & WO 2015/156110 A1 & KR 10-2016-0141837 A & CN 106255926 A	1-7
A	US 2014/0153987 A1 (JEONG, S. C.) 05 June 2014, paragraphs [0049]-[0053] & EP 2738623 A2 & KR 10-2014-0070243 A & CN 103853000 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４０４６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03G21/00(2006.01)i, C08G18/80(2006.01)i, G03G15/00(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i, G03G15/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03G21/00, C08G18/80, G03G15/00, G03G15/08, G03G15/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 2015-191084 A (住友理工株式会社) 2015.11.02,[0002],[0003],[0005],[0017]-[0027],[0032]-[0034],[0045],[0052],図3 & US2016/0297989 A1, [0002],[0003],[0005],[0021]-[0031],[0036]-[0038],[0049],[0056],図3 & WO 2015/146453 A1 & CN 106104392 A	1-3,5-7 4
Y A	JP 2007-156093 A (キヤノン化成株式会社) 2007.06.21,[0033],[0044] (ファミリーなし)	1-3,5-7 4

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１６．０１．２０１９	２９．０１．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｃ　６００８
田代　憲司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 8-248851 A (バンドー化学株式会社) 1996.09.27, [0011],[0024] (ファミリーなし)	2-3,5-6 1,4,7
Y A	JP 2017-226828 A (ローム　アンド　ハース　エレクトロニック　マテリアルズ　シーエムピー　ホウルディングス　インコーポレイテッド) 2017.12.28, [0001],[0055],[0066] & US 2017/0361421 A1, [0001],[0055],[0066] & CN 107520742 A & KR 10-2017-0142887 A & TW 201809139 A	2-3,5-6 1,4,7
Y A	JP 2017-097220 A (住友理工株式会社) 2017.06.01, [0017],[0053]-[0055],[0060],表 1-2 (ファミリーなし)	5-6 1-4,7
A	JP 2006-111676 A (キヤノン化成株式会社) 2006.04.27, [0032],[0036] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-245944 A (キヤノン株式会社) 2004.09.02, [0001]-[0002],[0053]-[0055],[0111]-[0114] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-134310 A (株式会社リコー) 2010.06.17, [0054]-[0057],[0068],[0080]-[0082],表 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2015-158654 A (株式会社リコー) 2015.09.03, [0080],表 2 & US 2017/0017194 A1, [0172],表 2 & WO 2015/156110 A1 & KR 10-2016-0141837 A & CN 106255926 A	1-7
A	US 2014/0153987 A1 (JEONG,Soon-cheol) 2014.06.05, [0049]-[0053] & EP 2738623 A2 & KR 10-2014-0070243 A & CN 103853000 A	1-7