

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5600719号
(P5600719)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014. 10. 1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014. 8. 22)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 G 15/08 (2006.01)

G O 3 G 15/08 5 O 1 D

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2012-229478 (P2012-229478)
 (22) 出願日 平成24年10月17日(2012. 10. 17)
 (65) 公開番号 特開2014-29453 (P2014-29453A)
 (43) 公開日 平成26年2月13日(2014. 2. 13)
 審査請求日 平成26年6月20日(2014. 6. 20)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-144345 (P2012-144345)
 (32) 優先日 平成24年6月27日(2012. 6. 27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100094112
 弁理士 岡部 譲
 (74) 代理人 100096943
 弁理士 臼井 伸一
 (74) 代理人 100101498
 弁理士 越智 隆夫
 (74) 代理人 100107401
 弁理士 高橋 誠一郎
 (74) 代理人 100106183
 弁理士 吉澤 弘司
 (74) 代理人 100128668
 弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 現像部材、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性の基体と、該基体の上に形成された弾性層と、該弾性層の表面を被覆している表面層とを有する現像部材であって、

該表面層は、第1の樹脂、第2の樹脂および電子導電性フィラーを含有し、

該第1の樹脂は、

隣接する2つのウレタン結合の間に、

下記構造式(1)で示される構造と、

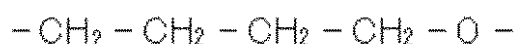
下記構造式(2)で示される構造および下記構造式(3)で示される構造から選ばれる一方または両方の構造とを有するものであり、

該第2の樹脂は、

下記構造式(4)で示される構造と、

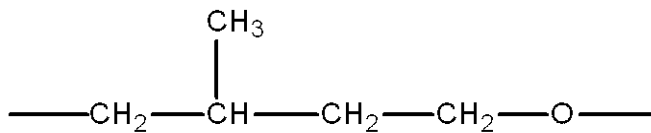
下記構造式(5)で示される構造および下記構造式(6)で示される構造から選ばれる一方または両方の構造とを有するものであることを特徴とする現像部材；

【化 1】



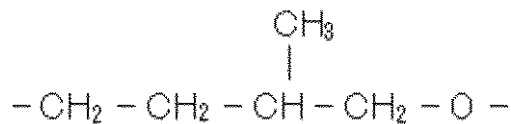
構造式(1)

【化 2】



構造式 (2)

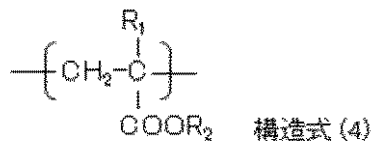
【化 3】



構造式 (3)

10

【化 4】

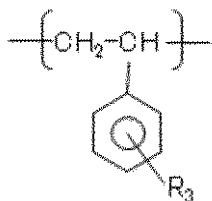


構造式 (4)

20

上記構造式 (4) 中、 R_1 は水素原子もしくはメチル基、 R_2 は炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【化 5】

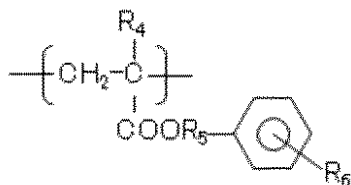


構造式 (5)

30

上記構造式 (5) 中、 R_3 は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【化 6】



構造式 (6)

40

上記構造式 (6) 中、 R_4 は水素原子もしくはメチル基、 R_5 は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、 R_6 は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【請求項 2】

前記電子導電性フィラーが、一次粒子径が 17 nm 以上 20 nm 以下のガスブラックである請求項 1 に記載の現像部材。

【請求項 3】

50

前記第 1 の樹脂において、構造式 (1) で示される構造のモル数：構造式 (2) で示される構造および構造式 (3) で示される構造のモル数の総和 = 5 0 : 5 0 ~ 8 0 : 2 0 である請求項 1 または 2 に記載の現像部材。

【請求項 4】

前記第 2 の樹脂において、構造式 (4) のモル数：構造式 (5) および構造式 (6) のモル数の総和 = 2 0 : 8 0 ~ 8 0 : 2 0 である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の現像部材。

【請求項 5】

前記第 2 の樹脂の数平均分子量が 2 0 0 0 0 以上、1 0 0 0 0 0 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の現像部材。

10

【請求項 6】

前記表面層中における前記第 2 の樹脂の含有量は、該表面層中の前記第 1 の樹脂の 1 0 0 質量部に対して、1 質量部以上 1 0 質量部以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の現像部材。

【請求項 7】

前記弾性層がシリコンゴムを含む請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の現像部材。

【請求項 8】

現像部材が装着されてなり、電子写真装置に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、該現像部材として請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の現像部材を用いることを特徴とするプロセスカートリッジ。

20

【請求項 9】

潜像を担持する感光体に対向した状態でトナーを担持する現像部材を備え、該現像部材が前記感光体にトナーを付与することにより該潜像を可視化する電子写真装置において、該現像部材が、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の現像部材であることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複写機、プリンターあるいはファクシミリの受信装置の如き電子写真方式を採用した装置に組み込まれる、感光体に接触または近接させて使用される現像部材に関する。また、本発明は、プロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

電子写真方式を用いた複写機やファクシミリやプリンターにおいては、感光体が帯電手段により帯電され、レーザーにより静電潜像を形成する。次に、現像容器内のトナーがトナー供給ローラ及びトナー規制部材により現像部材上に塗布され、感光体と現像部材との接触部または近接でトナーによる現像が行われる。その後、感光体上のトナーは、転写手段により記録紙に転写され、熱と圧力により定着され、感光体上に残留したトナーはクリーニングブレードによって除かれる。

【0003】

40

非磁性一成分接触現像方式の画像形成装置には、感光体を帯電させたり、静電潜像を現像するため、 $10^3 \sim 10^{10}$ ・ c m の電気抵抗を有する弾性部材が用いられている。本方式では、互いに圧接されている現像部材から電子写真感光体 (ドラム) へトナーを移動させて静電潜像を現像し、トナー像が形成される。

【0004】

近年、電子写真方式を採用した装置に使用される現像部材に必要とされる性能はより高度になっており、高画質性、高耐久性の観点から、弾性層の表面に表面層を設けた二層系の現像部材が多く用いられるようになっている。

【0005】

そして、表面層には、優れた耐磨耗性、および、トナーへの帯電付与性を与えることの

50

できるウレタン樹脂を含有させることが広く行われてきている。また、近年は、帯電部材のより一層の高機能化を図るべく、表面層の改良処方提案されている。

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 では、ウレタン樹脂にアクリル樹脂を含有させ、耐摩耗性や摺動性を向上させることが開示されている。

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 2 では、ポリエーテル系ウレタン樹脂に対し、所定の物性を有するアクリル樹脂を含有させ、高温高湿度環境下でのトナー付着を抑制することが開示されている。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 3 3 9 2 5 3 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 1 3 9 4 8 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

ところで、電子写真装置は世界各地で使用されてきていることから、多様な環境の下でも安定して高画質の電子写真画像を長期に亘って出力し得ることが求められている。そのためには、現像部材としては、低温低湿環境（例えば、気温 1 5 、相対湿度 1 0 % ）下においても、表面にトナーの固着、すなわち、フィルミングが生じにくいものであることが必要である。

20

【 0 0 1 0 】

また、電子写真画像のより一層の高品質化のために、現像部材に対して高電圧を印加する電子写真プロセスが想定されるようになってきている。このような電子写真プロセスに用いられる現像部材としては、適当な導電性を有すると共に、高電圧（例えば、DC 5 0 0 V 程度）を印加された場合にもリークを生じない、耐リーク性に優れた表面層を備えていることが必要である。表面層からのリークが発生した場合、表面層には通電破壊跡が発生すると共に、電子写真画像には当該リークの発生に起因する横スジ状の濃度ムラが生じ得る。ここで、表面層に導電性を付与するために、表面層中のバインダー樹脂にカーボンブラックに代表される電子導電性フィラーを分散させた場合において、電子導電性フィラーのバインダー樹脂への分散が不十分であると、表面層中に電子導電性フィラーの凝集部分が生じ、当該凝集部分においてリークが発生する場合がある。

30

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、低温低湿環境下であってもフィルミングが生じにくく、かつ、耐リーク性にも優れた現像部材を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の他の目的は、高品位な電子写真画像を安定して出力できる電子写真装置及びそれに用いられるプロセスカートリッジを提供する点にある。

【 課題を解決するための手段 】

40

【 0 0 1 3 】

本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、特定の構造を有する 2 種の樹脂と電子導電性フィラーとを表面層に含有させることにより、上記の目的を良く達成できることを見出し、本発明を為すに至った。

すなわち、本発明によれば、

導電性の基体と、該基体の上に形成された弾性層と、該弾性層の表面を被覆している表面層とを有し、該表面層は、第 1 の樹脂、第 2 の樹脂および電子導電性フィラーを含有し、

該第 1 の樹脂は、

隣接する 2 つのウレタン結合の間に、

50

下記構造式(1)で示される構造と、

下記構造式(2)で示される構造および下記構造式(3)で示される構造から選ばれる一方または両方の構造と、を有するものであり、

該第2の樹脂は、

下記構造式(4)で示される構造と、

下記構造式(5)で示される構造および下記構造式(6)で示される構造から選ばれる一方または両方の構造と、を有するものである現像部材が提供される。

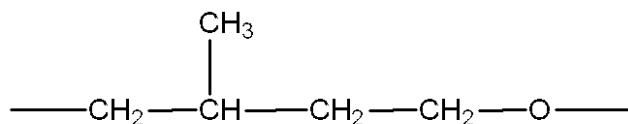
【化1】



構造式(1)

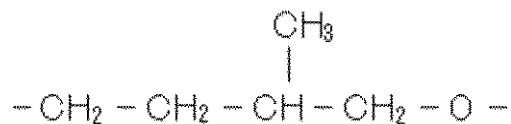
10

【化2】



構造式(2)

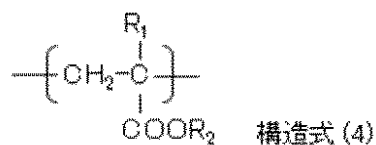
【化3】



構造式(3)

20

【化4】

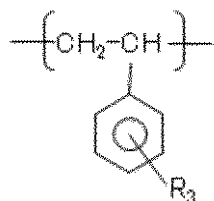


構造式(4)

30

上記構造式(4)中、 R_1 は水素原子もしくはメチル基、 R_2 は炭素数1～4の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【化5】

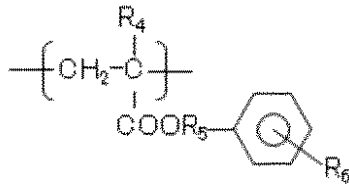


構造式(5)

40

上記構造式(5)中、 R_3 は水素原子もしくは炭素数1～4の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【化 6】



構造式 (6)

上記構造式 (6) 中、 R_4 は水素原子もしくはメチル基、 R_5 は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、 R_6 は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 4 の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【0014】

また、本発明によれば、現像部材が装着されてなり、電子写真装置に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、該現像部材が上記の現像部材であるプロセスカートリッジが提供される。

【0015】

さらに、本発明によれば、潜像を担持する感光体に対向した状態でトナーを担持する現像部材を備え、該現像部材が前記感光体にトナーを付与することにより該潜像を可視化する電子写真装置において、該現像部材が上記の現像部材である電子写真装置が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、特定の構造単位を有するウレタン樹脂とアクリル樹脂とを含有する表面層を形成することにより、柔軟で耐フィルミング性に優れ、かつ高い導電性を有しながら耐リーク性に優れる高品位の現像部材が得られる。

【0017】

また、本発明によれば、高品位な電子写真画像の安定的な提供に資するプロセスカートリッジ、及び電子写真装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】本発明の現像ローラの一例を示す概念図である。

【図 2】本発明のプロセスカートリッジの一例を示す概略構成図である。

【図 3】本発明の電子写真装置の一例を示す概略構成図である。

【図 4】本発明の現像ローラを製造するのに用いる液循環型浸漬塗工装置の一例を示す概念図である。

【図 5】本発明の現像ローラの電流値を測定する測定装置の概略構成図である。

【図 6】本発明に係る第 1 の樹脂の例の化学構造の説明図である。

【図 7】本発明に係る第 1 の樹脂の他の例の化学構造の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明に係るローラ形状の現像部材（以降、「現像ローラ」ともいう）1 は、図 1 に示すように、円柱状または中空円筒状の導電性の基体 2 の上に弾性層 3 が形成され、弾性層 3 の表面を表面層 4 が被覆している導電性部材から構成される。

【0020】

< 基体 >

導電性の基体 2 は、現像ローラ 1 の電極および支持部材として機能するものである。具体的な材質の例としては、アルミニウム、銅合金、ステンレス鋼の如き金属または合金；クロム、又はニッケルで鍍金処理を施した鉄；導電性を有する合成樹脂等が挙げられる。

【0021】

< 弾性層 >

10

20

30

40

50

弾性層 3 は、感光体表面に形成された静電潜像にトナーを過不足なく供給することができるよう、適切なニップ幅とニップ圧をもって感光体に押圧されるような硬度や弾性を、現像ローラに付与するものである。弾性層 3 は、通常ゴム材の成型体により形成されることが好ましい。ゴム材料としては以下のものが挙げられる。エチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴム (EPDM)、アクリルニトリル - ブタジエンゴム (NBR)、クロロブレンゴム (CR)、天然ゴム (NR)、イソブレンゴム (IR)、スチレン - ブタジエンゴム (SBR)、フッ素ゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、NBR の水素化物、ウレタンゴム。これらは単独であるいは 2 種以上を混合して用いることができる。

この中でも、特に、長期に亘り他の部材 (現像剤規制ブレード等) が当接した場合にも圧縮永久歪みを弾性層に生じさせにくいシリコンゴムが好ましい。シリコンゴムとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルトリフルオロプロピルシロキサン、ポリメチルビニルシロキサン、ポリフェニルビニルシロキサン、これらポリシロキサンの共重合体が挙げられる。

【0022】

弾性層 3 の厚さの目安としては、1.5 ~ 5.0 mm、特に、2.0 ~ 4.0 mm の範囲にあることが好ましい。

【0023】

弾性層 3 中には、導電性付与剤、非導電性充填剤、架橋剤、触媒の如き各種添加剤が適宜配合される。導電性付与剤としては、カーボンブラック；アルミニウム、銅の如き導電性金属；酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタンの如き導電性金属酸化物の微粒子を用いることができる。このうち、カーボンブラックは比較的容易に入手でき、良好な導電性が得られるので特に好ましい。

導電性付与剤としてカーボンブラックを用いる場合における、ゴム材中のカーボンブラックの含有量の目安としては、ゴム 100 質量部に対して 10 ~ 80 質量部とすることが好ましい。非導電性充填剤としては、シリカ、石英粉末、酸化チタン、酸化亜鉛又は炭酸カルシウムが挙げられる。架橋剤としては、ジ - t - ブチルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン又はジクミルパーオキシドが挙げられる。

【0024】

< 表面層 >

本発明に係る表面層は、特定の構造を有する 2 種の樹脂と、カーボンブラックに代表される電子導電性フィラーとを含有している。

【0025】

< 第 1 の樹脂 >

本発明に係る第 1 の樹脂は、隣接する 2 つのウレタン結合の間に下記構造式 (1) で示される構造と、下記構造式 (2) で示される構造および下記構造式 (3) で示される構造から選ばれる一方または両方の構造とを有するウレタン樹脂である。

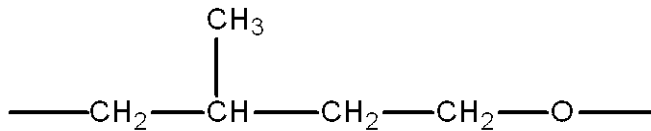
すなわち、本発明に係るウレタン樹脂は、下記構造式 (1) で示される構造と、下記構造式 (2) で示される構造および下記構造式 (3) で示される構造からなる群から選択される何れか一方または両方の構造とが、2 つのウレタン結合によって挟まれている構造を分子内に有する。

【化 7】



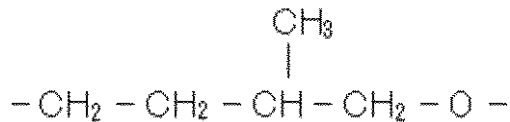
構造式 (1)

【化 8】



構造式 (2)

【化 9】



構造式 (3)

【0026】

図 6 および図 7 に本発明に係るウレタン樹脂が有する特徴的な構造の一部を示す。

図 6 においては、前記構造式 (1) で示される構造と前記構造式 (2) で示される構造とが、隣接するウレタン結合 A 1 及び A 2 によって挟まれている。

また、図 7 に係るウレタン樹脂においては、隣接しているウレタン結合 B 1 と B 2 とによって、および、隣接するウレタン結合 C 1 と C 2 とによって、前記構造式 (1) で示される構造と前記構造式 (2) で示される構造とが挟まれている。なお、図 6 および図 7 において、p、q、m および n は各々独立に正の整数を表す。

上記した第 1 の樹脂としてのウレタン樹脂は、上記構造式 (1) で示されるポリエーテル成分を含むため、柔軟性に優れる。また、上記構造式 (2) で示される構造および上記構造式 (3) で示される構造から選択される少なくとも一方を含むことにより、低温域での結晶性が著しく低くなっている。そのため、本発明に係るウレタン樹脂を含む表面層を具備する現像部材は、低温環境下でも硬度が上昇し難く、低温環境下でもトナーに与えるストレスが小さく、フィルミングを生じにくい。

【0027】

さらに、構造式 (2) で示される構造および構造式 (3) で示される構造は、構造式 (1) で示される構造よりも疎水性が高い。そのため、本発明に係るウレタン樹脂は、水との親和性が低下し、ウレタン樹脂としては、比較的に低吸水性とすることができる。更に、高温域においては、構造式 (2) または構造式 (3) で示される構造中の、側鎖としてのメチル基の存在により高温域での分子運動性が抑制される。そのため、本発明に係る現像ローラの表面は、高温高湿環境下においても粘着性が上昇しにくく、高温高湿環境下での現像ローラ表面へのトナーの固着をも有効に抑制し得る。

【0028】

本発明に係るウレタン樹脂としては、上記構造式 (1) で示される構造と、上記構造式 (2) および構造式 (3) で示される構造から選ばれる少なくとも一方とがランダムに共重合されてなるものが好ましい。また、本発明に係るウレタン樹脂中、「構造式 (1) で示される構造のモル数」：「構造式 (2) で示される構造および構造式 (3) で示される構造のモル数の総和」は、50 : 50 ~ 80 : 20 であることが好ましい。上記したように、本発明に係るウレタン樹脂をランダム共重合体とすること、および、各構造のモル比を上記の数値範囲内とすることは、当該ウレタン樹脂の低温域での結晶性のより一層の低減、および、高温域での分子運動性のより一層の抑制を図る上で有効である。

【0029】

上記したように、本発明に係るウレタン樹脂は、低温環境下においても硬度が上昇しにくいという特性を有するため、本発明に係る 1 つの目的である、表面へのトナーのフィルミングの抑制を達成する上で極めて有効な材料といえる。

【 0 0 3 0 】

しかしながら、本発明者らの更なる検討の結果、上記のウレタン樹脂に対するカーボンブラックの分散性が十分でなかった。そして、耐リーク性に優れた現像部材を得る上では、本発明に係るウレタン樹脂に対するカーボンブラックの分散性の改善を図る必要があることを認識した。

【 0 0 3 1 】

ここで、本発明に係るウレタン樹脂に対するカーボンブラックの分散性が十分でない理由を本発明者らは以下のように考察した。

一般に、ウレタン樹脂は、ポリオール鎖等からなるソフトセグメントと、ウレタン結合部分からなり、強い凝集力を有するハードセグメントとのミクロ相分離構造を有することが知られている。

10

特に、本発明に係るウレタン樹脂における、式(1)で示される構造と、式(2)および式(3)から選択される少なくとも一方で示される構造とを有するソフトセグメントは、極性が極めて低く、ウレタン結合からなるハードセグメントとの間での極性の差が大きい。そのため、ソフトセグメントとハードセグメントとのミクロ相分離の程度がより大きくなる傾向にある。

ウレタン樹脂へのカーボンブラックの分散には、ウレタン結合部分とカーボンブラックの表面官能基との高い親和性に基づく相互作用が大きく寄与している。しかし、本発明に係るウレタン樹脂においては、上記したように、ハードセグメントとソフトセグメントとの大きな極性差により、ハードセグメント部分が高度に凝集しているものと考えられる。そのため、ハードセグメントとカーボンブラックとの相互作用が阻害され、その結果として、カーボンブラックのウレタン樹脂中への分散が不十分となっているものと考えられる。

20

【 0 0 3 2 】

そこで、本発明者らは、ハードセグメントとソフトセグメントとの高度な相分離状態を解し、ウレタン結合部分とカーボンブラックとの相互作用を促すことが、本発明に係るウレタン樹脂中へのカーボンブラックの良好な分散性に有効であると考えた。そして、本発明者らは、ソフトセグメントとハードセグメントの双方に親和性を有する部分を有する樹脂として、後述する特定のアクリル樹脂を第二の樹脂として、表面層中に、本発明に係るウレタン樹脂およびカーボンブラックと共に共存させたところ、当該ウレタン樹脂中へのカーボンブラックの分散性を改善できることを見出した。

30

【 0 0 3 3 】

[主鎖ポリオールの説明]

表面層に含有されるウレタン樹脂は、隣接する2つのウレタン結合の間に下記構造式(1)で示される構造と、下記構造式(2)で示される構造および下記構造式(3)で示される構造から選ばれる一方または両方の構造を有する：

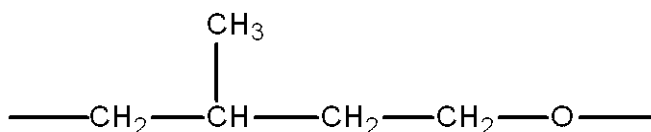
【化10】



構造式(1)

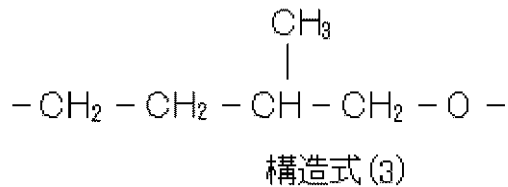
40

【化11】



構造式(2)

【化 1 2】



【0034】

10

本発明に係るウレタン樹脂は、例えば、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフランを開環共重合して得られるポリエーテルポリオールとイソシアネートとを反応させることで得られる。なお、構造式(2)および構造式(3)は、何れも、3-メチルテトラヒドロフランを開環共重合させた際に生じる構造である。

また、本発明に係るウレタン樹脂は、構造式(1)の構造と、構造式(2)および(3)から選ばれる少なくとも一つの構造を有するポリエーテルジオールまたは該ポリエーテルジオールと芳香族ジイソシアネートを反応させた水酸基末端プレポリマーと、該ポリエーテルジオールと芳香族イソシアネートを反応させたイソシアネート基末端プレポリマーとを熱硬化することにより得られるものとするのが好ましい。

【0035】

20

通常、ポリウレタンの合成には、以下の如き方法が用いられる。

すなわち、ポリオール成分とポリイソシアネート成分を混合、反応させるワンショット法および一部のポリオールとイソシアネートを反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーと、低分子ジオール、低分子トリオールの如き鎖延長剤とを反応させる方法がある。

【0036】

しかし、構造式(1)の構造と、および構造式(2)及び構造式(3)から選ばれる少なくとも一つの構造とを有するポリエーテルジオールは極性が低い材料である。そのため、極性の高いイソシアネートとの相溶性が低く、ウレタン樹脂内において、ポリオールの比率の高い部分と、イソシアネートの比率が高い部分とにミクロの相分離を生じやすい。ポリオールの比率の高い部分は未反応成分が残存しやすく、残留する未反応ポリオールの染み出しにより表面トナー固着の原因となる場合がある。

30

【0037】

未反応ポリオールの残留は、高極性のイソシアネートを過剰に使用することで低減させることができるが、その結果として得られるウレタン樹脂は、吸水率が高いものになる。また前述した従来のウレタン樹脂の合成方法のいずれも、イソシアネート同士の反応が高い比率で起こる場合が多く、高極性であるウレア結合、アロファネート結合を生じる。

【0038】

一方、構造式(1)の構造と、構造式(2)および(3)から選ばれる少なくとも一つの構造を有するポリエーテルジオールまたは該ポリエーテルジオールと芳香族ジイソシアネートを反応させた水酸基末端プレポリマーと、該ポリエーテルジオールと芳香族イソシアネートを反応させたイソシアネート基末端プレポリマーとを熱硬化させることにより、ポリオールとイソシアネートとの極性差を小さくすることができる。

40

【0039】

そのためポリオールとイソシアネートの相溶性を向上させ、従来例より少ないイソシアネート比率で、より極性の低いポリウレタンが得られる。さらに未反応ポリオールの残留を非常に低く抑えることが可能であるため、未反応ポリオールの染み出しによる表面トナー固着を抑制することができる。

【0040】

構造式(1)の構造、および構造式(2)または(3)の構造からなるポリエーテルジオール

50

を芳香族ジイソシアネートと反応させた水酸基末端プレポリマーとして使用する場合、プレポリマーの数平均分子量としては10000以上15000以下が好ましい。

【0041】

またイソシアネート基末端プレポリマーとして使用する際は、プレポリマーのイソシアネート含有量が3.0質量%から4.0質量%の範囲にあることが好ましい。水酸基末端プレポリマーの分子量、イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート含有量がこの範囲にあると、生成するポリウレタンの低吸水性化と未反応成分の残留抑制のバランスが良く、トナーの固着のより一層の抑制に資する。

【0042】

また、本発明に係るポリウレタンは、下記(a)の水酸基末端プレポリマーと、下記(b)のイソシアネート基末端プレポリマーとを熱硬化させたものであることがより好ましい。

10

(a) 構造式(1)の構造、および構造式(2)及び(3)から選ばれる少なくとも一つの構造からなる数平均分子量2000以上3000以下のポリエーテルジオールと芳香族ジイソシアネートを反応させた数平均分子量10000以上15000以下の水酸基末端プレポリマー。

(b) 構造式(1)の構造、および構造式(2)及び(3)から選ばれる少なくとも一つの構造からなる数平均分子量2000以上3000以下のポリエーテルジオールと芳香族イソシアネートを反応させたイソシアネート基末端プレポリマー。

【0043】

20

数平均分子量2000以上3000以下の該ポリエーテルジオールを、水酸基末端プレポリマーおよびイソシアネート基末端プレポリマーの原料として用いると、最終的に得られるポリウレタンの低吸水性化を図ることができ、また未反応成分の残留を抑制することができる。さらに表面層の強度と粘着性にも優れるため、耐久性も向上することができる。

【0044】

2つのウレタン結合の間には、構造式(1)の構造と、構造式(2)および(3)から選ばれる少なくとも一つの構造以外に、本発明の効果が損なわれない程度に、必要に応じてポリプロピレングリコール、脂肪族ポリエステルを含有してもよい。

脂肪族ポリエステルとしては、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコールの如きジオール成分、トリメチロールプロパンの如きトリオール成分と、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸等のジカルボン酸との縮合反応により得られる脂肪族ポリエステルポリオールが挙げられる。

30

【0045】

これらのポリオール成分は必要に応じてあらかじめ2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、1,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)の如きイソシアネートにより鎖延長したプレポリマーとしてもよい。

【0046】

構造式(1)の構造と、構造式(2)および(3)から選ばれる少なくとも一つの構造以外の成分は、本発明の効果発現の観点から、ポリウレタン中、20質量%以下の含有率とすることが好ましい。

40

【0047】

これらのポリオール成分と反応させるイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、エチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)の如き脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、シクロヘキサン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネートの如き脂環式ポリイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフ

50

タレンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート及びこれらの共重合物やイソシアヌレート体、TMPアダクト体、ピウレット体、そのブロック体を用いることができる。

【0048】

この中でもトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネートがより好適に用いられる。

【0049】

芳香族イソシアネートとウレタン結合同士の間に、構造式(1)と、構造式(2)および(3)から選ばれる少なくとも一つの構造を有するポリエーテル成分とを反応させて得られるポリウレタンは、柔軟かつ強度に優れ、高温高湿下で粘着性が低いため好ましい。

10

【0050】

ポリオール成分と反応させるイソシアネート化合物の混合比は、ポリオールの水酸基1.0に対してイソシアネート基の比率が1.2から4.0の範囲であることが好ましい。

【0051】

一般に、ウレタン樹脂は、ポリオール成分が凝集したソフトセグメントと、イソシアネート成分が凝集したハードセグメントにミクロに相分離している。

【0052】

特に、本発明に係るウレタン樹脂は、ソフトセグメントとハードセグメントとの極性差が大きくなる傾向にあり、一般的なウレタン樹脂と比較して、ソフトセグメントとハードセグメントとの相分離の度合いがより大きくなる傾向にある。

20

【0053】

そして、イソシアネート成分は、カーボンブラックのごとき導電性フィラーの表面と親和性が高いため、導電性フィラーの表面と相互作用し、分散安定性に寄与していると考えられる。このイソシアネート成分の凝集度が著しく高い場合、導電性フィラー表面に均一に吸着安定化しにくくなることで分散性が低下し、耐リーク性を低下させる場合があると考えられる。

ところで、シリコーンゴムを含む弾性層の表面に接して、上記第1の樹脂を含む表面層を設けた場合、該表面層と該弾性層とは、高温高湿環境下に長期間放置した場合においても良好な接着性を示す。通常、合成樹脂同士の接着性は、化学結合に加えて、水素結合、酸-塩基相互作用のような、主に極性官能基の相互作用に依存する。しかし、シリコーンゴムは非常に極性が低く、その表面は不活性である。そのため、一般に、シリコーンゴムを含む弾性層とポリウレタン樹脂を含む表面層との接着性に関して、極性官能基による強い相互作用は期待できない。しかしながら、本発明に係る第1の樹脂を含む表面層は、シリコーンゴムを含む弾性層とは、苛酷な高温高湿環境下においても良好な接着性を示す。その詳細な理由は現在解明中であるが、本発明者らは以下のように推測している。

30

すなわち、隣接するウレタン結合間に存在する構造式(1)で示される構造と、構造式(2)で示される構造および構造式(3)で示される構造からなる群から選ばれる少なくとも一つの構造とを有するウレタン樹脂は、従来のポリエーテルポリウレタンと比較して、メチル基を側鎖に導入したことにより、ポリウレタンとしては非常に低極性となっている。一方、付加硬化型ジメチルシリコーンゴムの硬化物は、シロキサン(Si-O)結合が6個で1回転する「らせん状」の分子構造を有しており、かつ、メチル基が外側に配向していることが知られている。つまり、シリコーンゴムのポリマー鎖の表面は、疎水性のメチル基で実質的に被覆されている。そのため、本発明に係る弾性層中のシリコーンゴム表面のメチル基と、表面層中のウレタン樹脂中の隣接する2つのウレタン結合の間に導入された側鎖としてのメチル基との間に疎水性の分子間に働く引力が作用している。その結果として、本発明に係る表面層と弾性層とは優れた接着性を示すものと考えられる。

40

【0054】

<<第2の樹脂>>

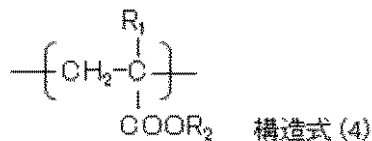
本発明に係る第2の樹脂は、

下記構造式(4)で示される構造と、

50

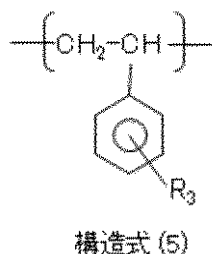
下記構造式(5)で示される構造および下記構造式(6)で示される構造から選ばれる一方または両方の構造とを有するアクリル樹脂である。以降、第2の樹脂を単に「アクリル樹脂」とも称する。

【化13】



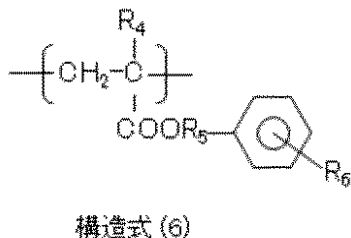
上記構造式(4)中、 R_1 は水素原子もしくはメチル基、 R_2 は炭素数1～4の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【化14】



上記構造式(5)中、 R_3 は水素原子もしくは炭素数1～4の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【化15】



上記構造式(6)中、 R_4 は水素原子もしくはメチル基、 R_5 は炭素数1～4のアルキレン基、 R_6 は水素原子もしくは炭素数1～4の直鎖または分岐を有するアルキル基を表す。

【0055】

上記した本発明に係るアクリル樹脂が含有する構造式(4)は、(メタ)アクリル酸の短鎖アルキルエステルであり、前記した第1の樹脂のソフトセグメントを構成する、構造式(1)、(2)および(3)で表されるポリエーテル構造と親和性が高い。一方、本発明に係るアクリル樹脂が含む構造式(5)および(6)は芳香環を有し、第1の樹脂のハードセグメントを構成しているウレタン結合と親和性を有する。すなわち、第2の樹脂は、第1の樹脂のソフトセグメントおよびハードセグメントの双方に親和性を有する。そのため、第2の樹脂を第1の樹脂と共存させた場合、第1の樹脂のソフトセグメントとハードセグメントとの間の相分離の傾向が抑制されるものと考えられる。その結果、ハードセグメントを構成しているウレタン結合の凝集が解れ、ウレタン結合と電子導電性フィラーとの相互作用が生じやすくなり、表面層中における電子導電性フィラーの分散性が向上するものと考えられる。

【0056】

第2の樹脂において、「構造式(4)のモル数：構造式(5)及び構造式(6)のモル数の総和」の比率としては、20：80～80：20であることが好ましい。

【0057】

10

20

30

40

50

構造式(4)中、 R_2 は炭素数1以上4以下の直鎖または分岐を有するアルキル基である。 R_2 が炭素数1以上4以下の直鎖または分岐したアルキル基であることにより、第1の樹脂のソフトセグメントとの良好な親和性が維持される。

【0058】

アクリル樹脂中に、構造式(4)の構造を与えるモノマーの具体例を以下に挙げる。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、が挙げられる。なお、「(メタ)アクリレート」はメタアクリレートあるいはアクリレートを意味する(以下、同様)。

10

【0059】

構造式(5)中の R_3 、および構造式(6)中の R_6 は、水素原子の他に、炭素数1以上4以下の直鎖または分岐を有するアルキル基であってもよい。また構造式(6)中の R_5 は炭素数1以上4以下のアルキレン基である。これにより、第1の樹脂のハードセグメントとの良好な親和性が維持される。

【0060】

当該アクリル樹脂中に、構造式(5)の構造を与えるモノマーの具体例を以下に挙げる。スチレン、4-(または3-)メチルスチレン、4-(または3-)エチルスチレン、4-(または3-) *n*-プロピルスチレン、4-(または3-) *n*-ブチルスチレン、4-(または3-)イソプロピルスチレン、4-(または3-) *sec*-ブチルスチレン、4-(または3-)イソブチルスチレン、4-(または3-) *tert*-ブチルスチレン、が挙げられる。

20

【0061】

当該アクリル樹脂中に、構造式(6)の構造を与えるモノマーの具体例を以下に挙げる。

ベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-)メチルベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-)エチルベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-プロピルベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-ブチルベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソプロピルベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *sec*-ブチルベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソブチルベンジル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *tert*-ブチルベンジル(メタ)アクリレート、

30

フェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)メチルフェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)エチルフェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-プロピルフェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-ブチルフェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソプロピルフェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *sec*-ブチルフェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソブチルフェニルエチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *tert*-ブチルフェニルエチル(メタ)アクリレート、

フェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-)メチルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-)エチルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-プロピルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-ブチルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソプロピルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *sec*-ブチルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソブチルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *tert*-ブチルフェニルプロピル(メタ)アクリレート、

40

フェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)メチルフェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)エチルフェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-プロピルフェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *n*-ブチルフェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソプロピルフェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *sec*-ブチルフェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-)イソブチルフェニルブチル(メタ)アクリレート、4-(または3-) *tert*-ブチルフェニルブチル(メタ)アクリレート、

50

）*n*-ブチルフェニルブチル（メタ）アクリレート、4-（または3-）イソプロピルフェニルブチル（メタ）アクリレート、4-（または3-）*sec*-ブチルフェニルブチル（メタ）アクリレート、4-（または3-）イソブチルフェニルブチル（メタ）アクリレート、4-（または3-）*tert*-ブチルフェニルブチル（メタ）アクリレート。

【0062】

当該アクリル樹脂の数平均分子量は、相溶性と柔軟性の両観点から、20000以上、100000以下であることが好ましい。

【0063】

また該アクリル樹脂の含有量はウレタン樹脂100質量部に対し、1質量部以上10質量部以下であることが好ましい。

【0064】

[電子導電性フィラー]

本発明の表面層を構成するウレタン樹脂は電子導電性フィラーを含有する。そして、電子導電性フィラーの具体例としては、カーボンブラックが挙げられる。

カーボンブラックは安価であり、導電付与性と補強性にも優れるため好適に用いられ、また抵抗の環境変動が少ないため特に好ましい。

耐リーク性の観点から、該カーボンブラックの性状としては一次粒子径17nm以上20nm以下のガスブラックであることが特に好ましい。

【0065】

カーボンブラックのバインダー樹脂への分散性を高めるためには、通常は一次粒子径が大きいカーボンブラックを選択するが、導電性の著しい低下が起こる場合がある。

【0066】

ガスブラックは、原料ガスを空気中で燃焼させるため表面に極性官能基を付与しやすい。また一般的に一次粒子径が小さく、かつ一次粒子径の分布が小さいため、本発明のウレタン樹脂と組み合わせると高導電性と耐リーク性を高次元で両立させることができる。

【0067】

該カーボンブラックのDBP吸油量は80ml/100g以上160ml/100g以下であると、導電性、硬度、分散性のバランスが良好であり好ましい。カーボンブラックの含有率は、表面層を形成する総樹脂成分100質量部に対して10質量部以上30質量部以下であることが好ましい。

【0068】

微粒子

現像部材として表面粗度が必要な場合は、表面層に粗さ制御のための微粒子を添加してもよい。粗さ制御用微粒子としては、体積平均粒径が3~20μmであることが好ましい。また、表面層に添加する粒子添加量が、表面層の樹脂固形分100質量部に対し、10~100質量部であることが好ましい。粗さ制御用微粒子には、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂の微粒子を用いることができる。

【0069】

表面層の形成方法

表面層の形成方法としては特に限定されるものではないが、塗料によるスプレー、浸漬、又はロールコートが挙げられる。浸漬塗工は、特開昭57-5047号公報に記載されているような浸漬槽上端から塗料をオーバーフローさせる方法であり、表面層を形成する方法として簡便で生産安定性に優れている。

【0070】

図4は浸漬塗工装置の概略図である。25は円筒形の浸漬槽であり、現像ローラ外径よりわずかに大きな内径を有し、現像ローラの軸方向の長さより大きな深さを有している。浸漬槽25の上縁外周には環状の液受け部が設けられており、攪拌タンク27と接続されている。また浸漬槽25の底部は攪拌タンク27と接続されている。攪拌タンク27の塗料は、液送ポンプ26によって浸漬槽25の底部に送り込まれる。浸漬槽の上端部からは

10

20

30

40

50

、塗料がオーバーフローしており、浸漬槽 25 の上縁外周の液受け部を介して攪拌タンク 27 に戻る。弾性層を上 に 設けた芯体は昇降装置 28 に垂直に固定され、浸漬槽 25 中に浸漬し、引き上げることで表面層 4 を形成する。

【0071】

本発明の現像ローラは、磁性一成分現像剤や非磁性一成分現像剤を用いた非接触型現像装置及び接触型現像装置や、二成分現像剤を用いた現像装置等いずれにも適用することができる。

【0072】

本発明のプロセカートリッジは、少なくとも本発明の現像ローラが装着されており、電子写真装置の本体に着脱可能に構成されている。また、本発明の電子写真装置は、潜像を担持する感光体に対向した状態でトナーを担持する現像ローラを備えており、現像ローラが感光体にトナーを付与することにより潜像を可視化するものであり、現像ローラとして本発明の現像ローラを用いる。本発明の現像ローラは電子写真感光体に当接して配置されていることが好ましい。

【0073】

本発明のプロセカートリッジ及び電子写真装置は、上記本発明の現像ローラを有するものであれば、複写機、ファクシミリ、又はプリンターに限定されるものではない。

【0074】

本発明の現像ローラを搭載した本発明のプロセカートリッジ及び電子写真装置の一例として、非磁性一成分現像系プロセスを用いたプリンターを以下に説明する。図 2 において、現像装置 10 は、一成分トナーとして非磁性トナー 8 を収容した現像容器と、現像容器内の長手方向に延在する開口部に位置し感光体 5 と対向設置された現像ローラ 1 とを備え、感光体 5 上の静電潜像を現像してトナー像を形成する。

【0075】

図 3 に示すように、プリンターには図示しない回転機構により回転される感光体 5 が備えられる。感光体 5 の周りには、感光体 5 の表面を所定の極性・電位に帯電させる帯電部材 12 と、帯電された感光体 5 の表面に画像露光を行って静電潜像を形成する、不図示の画像露光装置とが配置される。更に感光体 5 の周りには、形成された静電潜像上にトナーを付着させて現像する本発明の現像ローラ 1 を有する現像装置 10 が配置される。さらに、紙 22 にトナー像を転写した後、感光体 5 上をクリーニングする装置 13 が設けられる。紙 22 の搬送経路上には、転写されたトナー像を紙 22 上に定着させる定着装置 15 が配置される。

【実施例】

【0076】

以下に本発明に係る具体的な実施例及び比較例について示す。

【0077】

- 基体の用意 -

基体として、SUS304製の直径6mmの芯金にプライマー（商品名、DY35-051；東レダウコーニング社製）を塗布、焼付けしたものを用意した。

【0078】

- 弾性層の形成 -

上記で用意した基体を金型に配置し、以下の材料を混合した付加型シリコーンゴム組成物を金型内に形成されたキャビティに注入した。

・液状シリコーンゴム材料（商品名、SE6724A/B；東レ・ダウコーニング社製）
100質量部

・カーボンブラック（商品名、トーカブラック#4300；東海カーボン社製）
15質量部

・耐熱性付与剤としてのシリカ粉体 0.2質量部

・白金触媒 0.1質量部

続いて、金型を加熱してシリコーンゴムを150、15分間加硫硬化し、脱型した後

10

20

30

40

50

、さらに 180 、1 時間加熱し硬化反応を完結させ、基体の外周に直径 12 mm の弾性層を設けた。

【0079】

- 表面層の調製 -

以下に、本発明に係るウレタン樹脂を含む表面層を得るための合成例を示す。

【0080】

[数平均分子量の測定]

本実施例中における数平均分子量 (Mn) の測定に用いた装置、並びに条件は以下の通りである。

- ・測定機器：HLC-8120GPC (商品名、東ソー社製)；
- ・カラム：TSK gel SuperHZMM (商品名、東ソー社製) × 2 本；
- ・溶媒：THF；
- ・温度：40；
- ・THFの流速：0.6 ml/min。

なお、測定サンプルは 0.1 質量% の THF 溶液とした。更に検出器として RI (屈折率) 検出器を用いて測定を行った。

検量線作成用の標準試料として、TSK 標準ポリスチレン (商品名、A-1000、A-2500、A-5000、F-1、F-2、F-4、F-10、F-20、F-40、F-80、F-128；東ソー社製) を用いて検量線の作成を行った。これを基に得られた測定サンプルの保持時間から数平均分子量を求めた。

【0081】

(ポリエーテルジオール A-1 の合成)

反応容器中で、乾燥テトラヒドロフラン 230.7 g (3.2 モル)、乾燥 3-メチルテトラヒドロフラン 68.9 g (0.8 モル) (モル混合比 80/20) の混合物を、温度 10 に保持した。70% 過塩素酸 13.1 g、及び無水酢酸 120 g を加え、2.5 時間反応を行った。次に反応混合物を 20% 水酸化ナトリウム水溶液 600 g 中に注ぎ、精製を行った。さらに減圧下残留する水及び溶媒成分を除去し、液状のポリエーテルジオール A-1 218 g を得た。数平均分子量は約 2000 であった。

【0082】

(水酸基末端ポリウレタンポリオール A-2 の合成)

窒素雰囲気下、反応容器中で、ジフェニルメタンジイソシアネート (商品名、コスモネート MDI；三井化学社製) 28.4 質量部をメチルエチルケトン 50.0 質量部に溶解した。次にポリエーテルジオール A-1 200.0 g のメチルエチルケトン 178.4 質量部溶液を反応容器内の温度を 65 に保持しつつ、徐々に滴下した。滴下終了後、温度 75 で 3 時間反応させた。得られた反応混合物を室温まで冷却し、水酸基末端ウレタンプレポリマー A-2 226 g を得た。数平均分子量は約 15000 であった。得られたポリオールを表 1 に示す。

【0083】

【表 1】

表 1

実施例	ポリオール種	含まれる構造式
A-1	ポリエーテルポリオール	(1) (2) (3)
A-2	水酸基末端ポリウレタンポリオール	(1) (2) (3)

【0084】

(イソシアネート基末端プレポリマー B-1 の合成)

窒素雰囲気下、反応容器中で、ポリメリック MDI (商品名、ミリオネート MT；日本ポリウレタン工業社製) 76.7 質量部をメチルエチルケトン 80.0 質量部に溶解した。次にポリエーテルジオール A-1 200.0 g のメチルエチルケトン 70.0 質量部溶液を反応容器内の温度を 65 に保持しつつ、徐々に滴下した。滴下終了後、温度

65 で2時間反応させた。得られた反応混合物を室温まで冷却し、イソシアネート基機末端ウレタンプレポリマー B - 1 229 gを得た。

【0085】

(イソシアネート基末端プレポリマー B - 2 の合成)

窒素雰囲気下、反応容器中でトリレンジイソシアネート(TDI)(商品名、コスモネート80;三井化学社製)69.6質量部をメチルエチルケトン 80.0質量部に溶解した。次にポリプロピレングリコール系ポリオール(商品名、エクセノール1030;旭硝子株式会社製)200.0gのメチルエチルケトン 70.0質量部溶液を反応容器内の温度を65に保持しつつ、徐々に滴下した。滴下終了後、温度65で2時間反応させた。得られた反応混合物を室温まで冷却し、イソシアネート基機末端ウレタンプレポリマー B - 2 244 gを得た。

【0086】

イソシアネート基末端プレポリマーを表2に示す。

【0087】

【表2】

表2

実施例	イソシアネート種	含まれる構造式
B-1	ポリメリックMDI	(1)(2)(3)
B-2	TDI	(1)(2)(3)

【0088】

(アクリル樹脂 C - 1 の合成)

攪拌装置、温度計、還流管、滴下装置および窒素ガス導入管を取り付けた反応容器に乾燥メチルエチルケトン 233.3質量部を仕込み、窒素ガス気流下で温度87に昇温し、加熱還流した。次にメタクリル酸メチル 60.0質量部、スチレン 40.0質量部、開始剤(商品名、カヤエステルO;化薬アクゾ社製)0.2質量部の混合物を1時間かけて徐々に滴下し、温度を87に保ったままさらに3時間加熱還流した。次に放冷して温度を室温まで下げ、アクリル樹脂C - 1を得た。数平均分子量は約60000であった。

【0089】

(アクリル樹脂 C - 3 の合成)

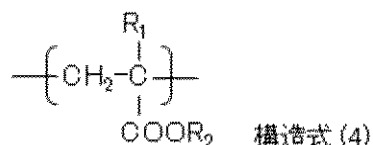
攪拌装置、温度計、還流管、滴下装置および窒素ガス導入管を取り付けた反応容器に乾燥メチルエチルケトン 233.3質量部を仕込み、窒素ガス気流下で温度87に昇温し、加熱還流した。次にメタクリル酸メチル 30.0質量部、メタクリル酸n - ブチル 30.0質量部、スチレン 40.0質量部、開始剤(商品名、カヤエステルO;化薬アクゾ社製)0.2質量部の混合物を1時間かけて徐々に滴下し、温度を87に保ったままさらに3時間加熱還流した。次に放冷して温度を室温まで下げ、アクリル樹脂C - 3を得た。数平均分子量は約70000であった。

【0090】

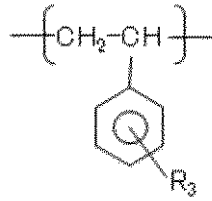
(アクリル樹脂 C - 2、C - 4 ~ C - 14 の合成)

モノマー種、モル混合比を表3のように変更した以外は同様の操作を行い、アクリル樹脂 C - 2、C - 4 ~ C - 14を得た。

【化16】

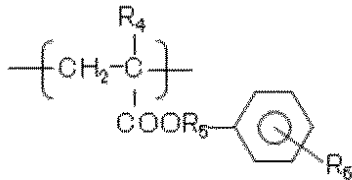


【化 1 7】



構造式 (5)

【化 1 8】



構造式 (6)

【 0 0 9 1】

【表 3】

表3

	構造式	(4) モル%	(5)モル%	R1	R2	R3	R4	R5	R6
C-1	(4) + (5)	60	40	CH ₃	CH ₃	H	-	-	-
C-2		50	50		n-Butyl		-	-	-
C-3		R ₂ =CH ₃ :30 n-Butyl:30	40		CH ₃		-	-	-
C-4		50	50		tert-Butyl		-	-	-
C-5	(4) + (5)	80	20	H	CH ₃	4-CH ₃	-	-	-
C-6						4-n-Butyl	-	-	-
C-7						3-Isobutyl	-	-	-
C-8	(4) + (6)	20	80	CH ₃	C ₄ H ₉	-	H	CH ₂	H
C-9						-	CH ₃	C ₄ H ₉	3-Isopropyl
C-10						-	CH ₃	C ₄ H ₉	4-n-Butyl
C-11	(5)	-	100	-	-	H	-	-	-
C-12	(4)	100	-	CH ₃	CH ₃	-	-	-	-
C-13	(4) + (5)	80	20	CH ₃	n-Lauryl	H	-	-	-
C-14	(4) + (6)	50	50	CH ₃	CH ₃	-	CH ₃	CH ₂	4-n-Hexyl

【 0 0 9 2】

(実施例 1)

以下に、本発明に係る現像ローラの製造法について説明する。

【 0 0 9 3】

表面層 4 の材料として、ポリオール A - 1 100.0 質量部に対し、イソシアネート基末端プレポリマー B - 1 109.0 質量部、アクリル樹脂 C - 1 5.3 質量部、一次粒子径 20 nm のガスブラック (商品名、Color Black S - 160 ; エポニック・デグサジャパン社製) 32.0 質量部を撈拌混合した。

次に総固形分比 30 質量%になるようにメチルエチルケトン (以下、「MEK」と略す) に溶解、混合の後、サンドミルにて均一に分散し、表面層形成用塗料 1 を得た。ついで、この塗料を粘度 10 ~ 13 cps になるよう MEK で希釈後、前記弾性層上に浸漬塗工した。その後、乾燥させ、さらに温度 150 にて 1 時間加熱処理することで弾性層の外周に膜厚が約 20 μm の表面層を設けた。こうして実施例 1 の現像ローラを得た。

【0094】

(実施例2～10)

表面層の材料として表4に示すアクリル樹脂の種類および量としたこと以外は実施例1の表面層形成用塗料1と同様にして表面層形成用塗料2～10を得た。そしてこれらの表面層形成用塗料を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例2～10の現像ローラを得た。

【0095】

(実施例11)

水酸基末端ウレタンプレポリマー A - 2 100.0質量部に対し、イソシアネート基末端プレポリマー B - 1 19.1質量部、アクリル樹脂 C - 3 10.1質量部、一次粒子径17nmのガスブラック(商品名、Color Black S - 170;エポニック・デグサジャパン社製)12.1質量部を攪拌混合して表面層形成用塗料11を得た。表面層形成用塗料11を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例11の現像ローラを得た。

10

【0096】

(実施例12)

アクリル樹脂をC - 8としたこと以外は表面層形成用塗料11と同様にして表面層形成用塗料12を得た。表面層形成用塗料12を用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例12の現像ローラを得た。

【0097】

(実施例13)

水酸基末端ウレタンプレポリマー A - 2 100.0質量部に対し、イソシアネート基末端プレポリマー B - 2 20.9質量部、アクリル樹脂 C - 3 10.3質量部、一次粒子径17nmのガスブラック(商品名、Color Black S - 170;エポニック・デグサジャパン社製)12.3質量部を攪拌混合して表面層形成用塗料13を得た。これを用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例13の現像ローラを得た。

20

【0098】

(実施例14) アクリル樹脂をC - 8としたこと以外は表面層形成用塗料13と同様にして表面層形成用塗料14を得た。これを用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例14の現像ローラを得た。

30

【0099】

(実施例15)

カーボンブラックとして、一次粒子径25nmのファーンズブラック(商品名、SUNBLACK X55;旭カーボン社製)を用いたこと以外は表面層形成用塗料1と同様にして表面層形成用塗料15を得た。これを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例15の現像ローラを得た。

【0100】

(実施例16)

カーボンブラックを、一次粒子径23nmのファーンズブラック(商品名、Printex L;エポニック・デグサジャパン社製)を用いたこと以外は表面層形成用塗料1と同様にして表面層形成用塗料16を得た。これを用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例16の現像ローラを得た。

40

【0101】

(実施例17)

カーボンブラックとして、一次粒子径13nmのファーンズブラック(商品名、#2650;三菱化学社製)を用いたこと以外は表面層形成用塗料1と同様にして表面層形成用塗料17を得た。これを用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例17の現像ローラを得た。

【0102】

なお、本発明の表面層が構造式(1)と、構造式(2)および構造式(3)から選ばれる

50

一方または両方の構造、及び構造式(4)で示される構造と、構造式(5)で示される構造および構造式(6)で示される構造から選ばれる一方または両方の構造を有していることは、例えば熱分解GC/MS、FT-IR、¹³C核固体NMRによる分析により確認することが可能である。実施例で得られた各表面層を、熱分解GC/MS、FT-IRにより解析した結果、構造式(1)で示される構造と、構造式(2)で示される構造および構造式(3)、及び構造式(4)で示される構造と、構造式(5)で示される構造および構造式(6)で示される構造とを有していることが確認された。

【0103】

【表4】

表4

実施例	表面層			カーボンブラック		アクリル	
	ポリオール	イソシアネート					
	No.	No.	ポリオール100gに対する配合量(g)	品名	ポリオール100gに対する配合量(g)	No.	ポリオール100gに対する配合量(g)
実施例1	A-1	B-1	109.0	S-160	32.0	C-1	5.3
実施例2						C-2	
実施例3						C-3	
実施例4						C-4	
実施例5						C-5	16.0
実施例6						C-6	
実施例7						C-7	
実施例8						C-8	
実施例9						C-9	
実施例10						C-10	
実施例11	A-2	B-1	19.1	S-170	12.1	C-3	10.1
実施例12					C-8		
実施例13		B-2	20.9		12.3	C-3	10.3
実施例14					C-8		
実施例15	A-1	B-1	109.0	X55	32.0	C-1	5.3
実施例16				Printex L			
実施例17				#2650			

【0104】

【表5】

表5

比較例	表面層			カーボンブラック		アクリル	
	ポリオール	イソシアネート		品名	ポリオール100gに対する配合量(g)	No.	ポリオール100gに対する配合量(g)
	No.	No.	ポリオール100gに対する配合量(g)				
比較例1	A-2	B-2	20.9	Printex L	12.3	C-11	10.3
比較例2						C-12	
比較例3						C-13	
比較例4						C-14	

【0105】

(比較例1～4)

アクリル樹脂およびカーボンブラックの種類を表5に示すアクリル樹脂およびカーボンブラックの種類とした以外は、実施例13と同様にして、比較例1～4の現像ローラを得た。

【0106】

以上のようにして得られた実施例1～17及び比較例1～4の現像ローラについて以下の項目を評価した。

【0107】

[表面層の物性測定用シートの作製]

表面層形成用塗料を粘度15cpsに調整し、膜厚200μmになるようにアルミ型にキャストし、サンフラワー架台に載せ表面層形成用塗料の粘度が表面に膜形成しない程度に上昇するまで乾燥させた。その後、水平台に載せて室温下1日放置した。乾燥後、14

10

20

30

40

50

0 で1時間加熱硬化し、室温まで冷却後、型からはがし、膜厚が約200 μmの物性測定用の導電性樹脂シートを作製した。

【0108】

[評価1]体積抵抗率の測定；

上記方法で作製した物性測定用の導電性樹脂シートを直径5 cmの円形に打ち抜き、両面に白金蒸着を施した後、気温25、相対湿度50% RH環境下24時間放置した。抵抗測定機（商品名：R8340A、アドバンテスト社製）を用いて、100 Vの電圧を印加して体積抵抗率を測定した。数値は $n = 3$ で測定した平均値を用いた。

【0109】

[評価2]通電破壊限界の測定；

上記の体積抵抗率の測定の後、印加電圧を100 Vずつ上げて上記した体積抵抗率の測定を繰り返し行った。そして、電圧印加時に体積抵抗値が大きく低下し、測定サンプル表面に通電による破壊跡が発生するまで試験を行い、通電破壊を生じない最大電圧を通電破壊限界とした。

【0110】

[評価3]現像ローラの電流値；

図5に示すように、直径40 mmのSUS製円筒状電極29に、現像ローラ1の基体露出部に各500 gの荷重を加え、該現像ローラ1の外周面を当接させる。この状態で円筒状電極29を回転させ、連れ周りにより、現像ローラ1を周方向に24 rpmの速度で回転させる。回転が安定したところで、直流電源30より基体に電圧を印加し、円筒状電極29との間に50 Vの電圧を印加する。なお、この時の環境は、20、50% RHとする。その時の電流計31にて電流値を現像ローラ1の1周分計測し、その平均値を求めて、電流値とした。

【0111】

[評価4]画像評価（その1）：現像ローラの耐リーク性の評価；

作製した現像ローラを、電子写真画像形成装置（商品名：Color Laser Jet 3600、Hewlett-Packard社製）を用意した。また、上記電子写真画像形成装置用の黒色トナー用プロセスカートリッジを21個用意した。そして、当該プロセスカートリッジの現像ローラとして、各実施例および各比較例において作製した現像ローラを装着した。また、各プロセスカートリッジの現像剤規制ブレードを、厚さ100 μmのステンレス鋼（SUS304）製の現像剤規制ブレードに交換した。さらに、現像剤規制ブレードに接続されたバイアス電源からは、現像ローラに接続されたバイアス電源から出力される電圧よりも500 V低い電圧を、現像剤規制ブレードに供給して画像出力を行った。

【0112】

上記で用意した各プロセスカートリッジを、上記電子画像形成装置ブラック用ポジションに装填し、温度15、湿度10% RHの環境に24時間放置した。その後、同環境において、ハーフトーン画像を1枚出力した。引き続いて、サイズが4ポイントのアルファベット「E」の文字が、A4サイズの紙上に印字率が2%となるような画像（以降、「E文字画像」と称する）を20000枚連続出力した。引き続いて、ハーフトーン画像を1枚出力した。各ハーフトーン画像について、現像剤規制ブレードと帯電ローラとの間での電流のリークに起因する横スジの有無を目視で観察した。そして、横スジが観察されたハーフトーン画像については、反射濃度計（商品名：Greatag Macbeth RD 918、マクベス社製）を用いて、横スジの発生部位と正常なハーフトーン画像部との濃度差を測定した。そして、観察結果を、下記の基準に基づき評価した。

A：横スジは確認されない。

B：極軽微な横スジが確認されるが、濃度差は0.03未満である。

C：横スジが確認され、濃度差が0.05以上0.1未満である。

D：横スジが確認され、濃度差も0.1以上である。

【0113】

【評価5】画像評価（その2）：現像ローラの耐フィルミング性の評価；

上記の画像評価（その1）にて2枚目のハーフトーン画像を出力後、さらに、E文字画像を連続出力した。そして、1000枚ごとに当該E文字画像について、現像ローラの表面にトナーがフィルミングしたことに起因する濃度ムラの有無を目視で観察した。そして、トナーのフィルミングに起因する濃度ムラが初めて確認された時点での出力枚数を記録した。

【0114】

以上の結果を表6および表7に示す。

【0115】

【表6】

表6

実施例	ウレタン		アクリル	カーボンブラック	評価結果				
	ポリオール	イソシアネート基末端プレポリマー	No.	品名	評価1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	評価2 (V)	評価3 (μA)	評価4	評価5 (枚)
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

【0116】

【表7】

表7

比較例	ウレタン		アクリル	カーボンブラック	評価結果				
	ポリオール	イソシアネート基末端プレポリマー	No.	品名	評価1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	評価2 (V)	評価3 (μA)	評価4	評価5 (枚)
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

【0117】

実施例1～17の表面層は、本発明のウレタン樹脂に本発明の構造を有するアクリル樹脂を含有しているため、構造式(1)、(2)、(3)の構造を有するウレタンの相分離傾向が緩和されており、高い通電破壊限界を示し、耐リーク画像も良好である。

【0118】

特に、一次粒子径が17nm以上20nm以下のガスブラックを用いた実施例1～14は、導電性も高く、より高いレベルの通電破壊限界、耐リーク画像を示す。またいずれの

10

20

30

40

50

水準においても高い耐フィルミング性を示している。

【 0 1 1 9 】

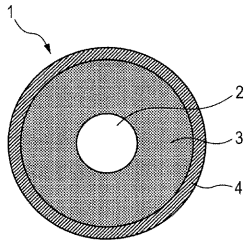
それに対し表面層に、本発明の構造を有するアクリル樹脂を含有しない比較例 1 ~ 4 はウレタンの相分離傾向が緩和されておらず、通電破壊限界が低く、耐リーク性の低下が認められる。

【 符号の説明 】

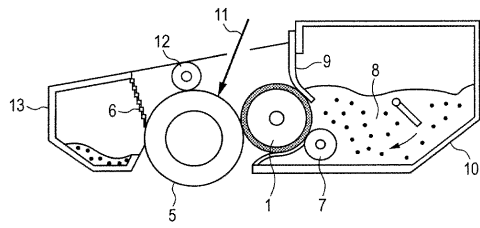
【 0 1 2 0 】

1 : 現像ローラ	
2 : 導電性基体	
3 : 弾性層	10
4 : 表面層	
5 : 感光体	
6 : クリーニング部材	
7 : トナー供給ローラ	
8 : トナー	
9 : 規制ブレード	
1 0 : 現像装置	
1 1 : レーザー光	
1 2 : 帯電部材	
1 3 : クリーニング装置	20
1 4 : クリーニング用帯電装置	
1 5 : 定着装置	
1 6 : 駆動ローラ	
1 7 : 転写ローラ	
1 8 : バイアス電源	
1 9 : テンションローラー	
2 0 : 転写搬送ベルト	
2 1 : 従動ローラ	
2 2 : 紙	
2 3 : 給紙ローラ	30
2 4 : 吸着ローラ	
2 5 : 浸漬槽	
2 6 : 液送ポンプ	
2 7 : 攪拌タンク	
2 8 : 昇降装置	
2 9 : 円筒状電極	
3 0 : 直流電源	
3 1 : 電流計	

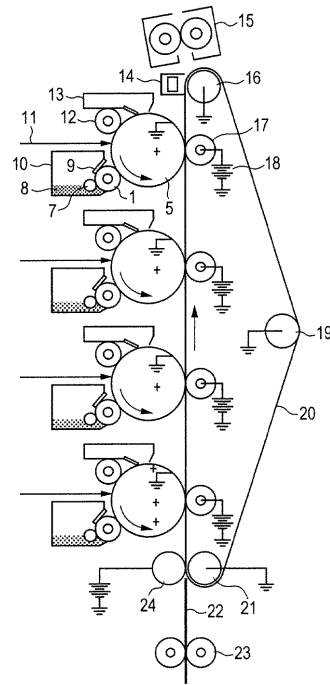
【図 1】



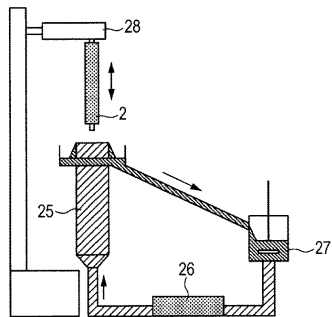
【図 2】



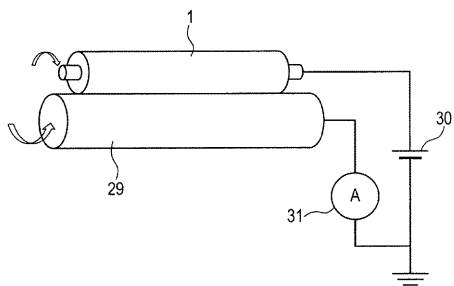
【図 3】



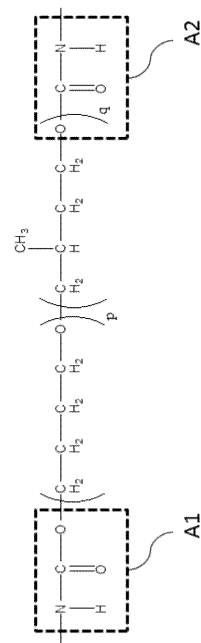
【図 4】



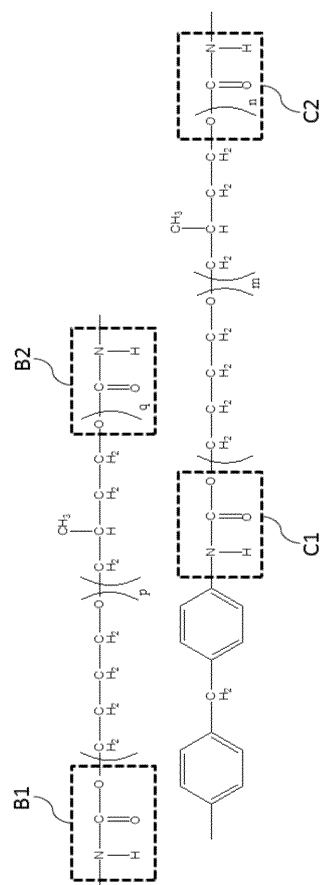
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

- (74)代理人 100134393
弁理士 木村 克彦
- (74)代理人 100174230
弁理士 田中 尚文
- (72)発明者 山田 真樹
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 小柳 崇
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 櫻井 有治
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 河村 邦正
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 中村 実
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 漆原 聖平
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開2010-107968(JP,A)
特開2009-109861(JP,A)
特開2011-74217(JP,A)
特開2004-339253(JP,A)
特開2008-139482(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 15/08