



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월21일  
 (11) 등록번호 10-0898447  
 (24) 등록일자 2009년05월12일

(51) Int. Cl.

G03G 15/06 (2006.01) G03G 5/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0092401

(22) 출원일자 2007년09월12일

심사청구일자 2007년09월12일

(65) 공개번호 10-2008-0024987

(43) 공개일자 2008년03월19일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00249693 2006년09월14일 일본(JP)

JP-P-2007-00010348 2007년01월19일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP10186834 A\*

JP15167398 A\*

KR1020050036750 A

JP2005301260 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

(72) 발명자

나카무라, 미노루

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

캐논가부시끼가이샤 내

가시와바라, 료파

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

캐논가부시끼가이샤 내

다나까, 아쓰시

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루코 3조메 30방 2고

캐논가부시끼가이샤 내

(74) 대리인

김영, 장수길

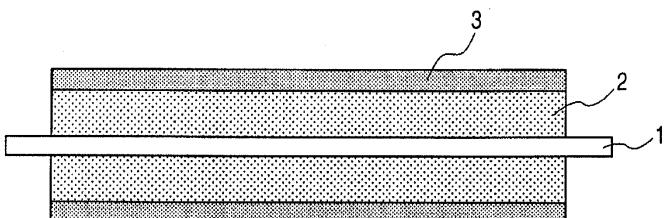
전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 정두한

(54) 현상 부재, 현상 어셈블리 및 전자 사진 화상 형성 장치

**(57) 요 약**

본 발명은 밴딩 발생을 억제할 수 있는 현상 부재에 관한 것이다. 해당 현상 부재는 축체와, 상기 축체 상에 설치된 탄성층과, 표면에 설치된 수지층을 갖는 현상 부재에 있어서, 이 수지층이 우레탄 수지 및 비반응성 실리콘 화합물을 포함하며, 상기 비반응성 실리콘 화합물이 총 탄소수 3 내지 9의 에테르 반복 단위를 갖는 폴리에테르 부를 갖고 있다.

**대 표 도** - 도1

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

축체와, 상기 축체 상에 설치된 탄성층과, 표층으로서 수지층을 갖는 현상 부재에 있어서,  
상기 수지층이 우레탄 수지 및 비반응성 실리콘 화합물을 포함하고,  
상기 비반응성 실리콘 화합물이 총 탄소수 3 내지 9의 에테르 반복 단위를 갖는 폴리에테르부를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 현상 부재.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 수지층의 우레탄 수지가 폴리(에테르 우레탄)인 현상 부재.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 비반응성 실리콘 화합물과 상기 폴리(에테르 우레탄)의 에테르 반복 단위에 포함되는 총 탄소수가 하기 수학식 1을 충족시키는 관계에 있는 현상 부재.

<수학식 1>

$$|x-y| \leq 2$$

상기 수학식 1에서, x는 비반응성 실리콘 화합물의 폴리에테르부에 포함되는 에테르 반복 단위 중 총 탄소수를 나타내고, y는 폴리(에테르 우레탄)에 포함되는 에테르 반복 단위 중 총 탄소수를 나타낸다.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수지층이 우레탄 수지 100 질량부에 대하여 상기 비반응성 실리콘 화합물을 0.1 질량부 이상 20 질량부 이하의 범위로 함유하는 현상 부재.

### 청구항 5

제1항에 기재된 현상 부재와, 상기 현상 부재에 접촉하고 있는 현상제 공급 부재를 갖는 것을 특징으로 하는 현상 어셈블리.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 현상제 공급 부재가 축체와 현상제 공급 부재의 표층으로서 상기 축체 상에 설치된 발포 탄성층을 구비하고, 상기 발포 탄성층이 옥시에틸렌 단위와 옥시프로필렌 단위를 함유하는 폴리에테르부를 갖는 실리콘 화합물을 포함하는 것인 현상 어셈블리.

### 청구항 7

정전 잠상을 담지하기 위한 화상 담지 부재와, 상기 화상 담지 부재를 균일하게 정전기적으로 대전하기 위한 대전 어셈블리와, 균일하게 정전기적으로 대전된 화상 담지 부재에 정전 잠상을 형성하기 위한 노광 장치와, 정전 잠상을 현상제에 의해 현상하여 토너상을 형성하기 위한 현상 어셈블리와, 토너상을 전사하기 위한 전사 어셈블리를 갖는 전자 사진 화상 형성 장치에 있어서, 현상 어셈블리가 제5항에 기재된 현상 어셈블리인 것을 특징으로 하는 전자 사진 화상 형성 장치.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

<1> 본 발명은 복사기 또는 레이저 프린터 등의 전자 사진 화상 형성 장치에 이용되는 현상 롤러 등의 현상 부재, 그것을 이용한 현상 어셈블리 및 전자 사진 화상 형성 장치에 관한 것이다.

## 배경기술

- <2> 복사기, 레이저 프린터, 팩시밀리의 수신 장치 등의 전자 사진 장치에서의 현상법 중 하나로, 비자성 토너 성분의 현상제를 이용하고, 감광 드럼의 정전 잠상에 상기 현상제를 부착시켜 잠상을 가시화하는 가압 현상법이 있다. 가압 현상법은 자성 재료가 불필요하여 간소화나 소형화가 용이하고, 현상제의 컬러화가 용이하다는 등의 이점을 갖기 때문에 다용되고 있다.
- <3> 가압 현상법을 채용한 전자 사진 화상 형성 장치에서는, 회전하는 감광 드럼을 대전 부재에 의해 균일하게 정전 기적으로 대전시킨다. 이어서, 상기 감광 드럼에 레이저광을 조사하여 상기 감광 드럼 상에 정전 잠상을 형성한다. 이어서, 상기 정전 잠상에 현상 어셈블리에 의해 현상제를 공급하고, 상기 정전 잠상을 현상하여 토너상을 얻는다.
- <4> 그 후, 상기 토너상을 전사재(기록재) 위에 전사한다. 마지막으로 전사재 상의 토너상을 가열 등을 하여 상기 전사재에 정착시킨다.
- <5> 한편, 토너상을 전사한 후의 감광 드럼은 그 표면이 제전되어 표면 상에 잔류하는 현상제의 클리닝이 행해진다. 그리고 새로운 화상 형성의 대기 상태가 된다.
- <6> 상기 현상 어셈블리에는 현상제를 수납하고 있는 현상제의 수납 용기, 상기 수납 용기의 개구를 폐색하고, 일부를 수납 용기밖으로 노출시켜 배치되는 현상 롤러, 상기 현상 롤러의 표면에 현상제를 도포하는 현상제 공급 롤러 등을 갖는다.
- <7> 또한, 현상 어셈블리에는 상기 현상제 공급 롤러에 의해 도포된 현상 롤러 표면의 현상제를 보다 균일한 박층에 갖추어지도록 하는 현상 블레이드가 설치되고, 현상 롤러의 회전에 따라, 박막의 현상제가 현상 롤러의 노출부에 반송되도록 되어 있다.
- <8> 박막의 현상제는 현상 롤러의 노출부에서 대향하여 배치되어 회전하는 감광 드럼 상의 정전 잠상에 부착되고, 정전 잠상을 가시화하여 감광 드럼 상에 토너상을 형성한다.
- <9> 이러한 현상 어셈블리에 이용되는 현상 롤러는 소정의 전기 저항값을 갖고, 전기 저항이 변화하지 않는 것이 필요하며, 감광 드럼을 오염시키지 않는 것이 요구된다.
- <10> 이러한 요구를 충족시키는 현상 롤러로서, 일본 특허 제3186541(특허 등록 3186541)호에는, 폴리올 성분으로서 글리세린에 에틸렌옥시드와 프로필렌옥시드를 임의로 부가한 폴리(에테르 폴리올)을 포함하는 우레탄을 이용한 도전 부재가 제안되어 있다.
- <11> 또한, 일본 특허 공개 제2003-167398호 공보에는, 우레탄 수지는 전자 사진 화상 형성 장치의 현상 어셈블리 등에 이용하는 도전 부재의 표층을 형성하는데 바람직하지만, 점착성이 높고, 마찰도 크다는 불리한 성질을 갖는 것이 기재되어 있다. 그리고 우레탄 수지에 폴리실록산 성분을 첨가하면, 상기 점착성, 마찰성의 문제를 해소 할 수 있다는 것이 개시되어 있다.

## 발명의 내용

### 해결 하고자하는 과제

- <12> 그런데 현상제 공급 롤러와 현상 롤러란 작동시에는 서로 회전하여 접촉하고 있다. 또한, 전자 사진 장치가 계속하여 장기간에 걸쳐 작동되지 않는 상태에 놓여진 경우, 이들은 서로 장기간 동일한 위치에서 계속 접촉하게 된다. 그 후, 전자 사진 화상의 형성 공정을 실시하면, 얻어지는 전자 사진 화상에는 줄무늬상의 얼룩(이후 "밴딩"이라 함)이 발생하는 경우가 있다. 밴딩은 특히 하프톤 화상에서 현저하고, 고온 고습(온도 40 °C/습도 95 % RH) 환경하에서 장기간 방치됨으로써 발생하기 쉽다.
- <13> 상기 밴딩의 발생 원인은 반드시 명백한 것은 아니지만, 본 발명자들은 다음과 같이 추측하고 있다. 즉, 현상제 공급 롤러로부터 삼출된 성분이 현상 롤러의 표면에 부착되면 현상 롤러 표면의 화학 조성이 부분적으로 다르게 된다. 이러한 현상 롤러를 이용하여 전자 사진 화상을 형성한 경우, 현상 롤러 표면의 해당 삼출 성분이 부착된 부분과 부착되지 않은 부분으로 토너의 마찰 대전량이 변화한다. 즉, 마찰 대전량이 불균일해진다. 이것이 밴딩이 발생하는 하나의 원인이라고 생각된다.
- <14> 본 발명의 목적은 전자 사진 장치가 계속하여 장기간에 걸쳐 작동되지 않는 상태에 놓여진 후에도, 현상 롤러와

현상제 공급 롤러와의 접촉부에서의 성분의 삼출에 기인하는 전자 사진 화상에의 밴딩의 발생을 억제할 수 있는 현상 롤러를 제공하는 것에 있다.

- <15> 본 발명의 다른 목적은 고속화, 화질의 고품질화 전자 사진 장치에 적용할 수 있고, 현상제 공급 롤러로부터 삼출물이 현상 롤러 표면에 부착하는 것에 기인하는 전자 사진 화상 불량을 억제하여, 고품질의 화상 형성이 가능한 현상 어셈블리 및 전자 사진 화상 형성 장치를 제공하는 것에 있다.

### 과제 해결수단

- <16> 본 발명자들은 현상 롤러와 현상제 공급 롤러와의 장기 접촉에 의한 변형이나, 삼출물에 기인하는 전자 사진 화상 불량을 억제하기 위해서, 현상 롤러의 표면에 설치하는 우레탄 수지층에 대해서 예의 연구를 행하였다. 특히, 상기 일본 특허 공개 제2003-167398호 공보의 개시에 기초하여 우레탄 수지와 폴리실록산을 병용한 수지층에 대해서 검토를 거듭하였다.

- <17> 그 결과, 총 탄소수 3 내지 9의 에테르 반복 단위를 갖는 폴리에테르부를 갖고, 또한 이소시아네이트기와 반응하는 수소 원자를 포함하지 않는 실리콘 화합물을 해당 우레탄 수지층에 함유시켰을 때에, 상기한 목적을 잘 달성할 수 있는 것을 발견하였다.

- <18> 즉, 해당 실리콘 화합물을 포함하는 우레탄 수지층을 표층에 제공한 현상 부재는, 예를 들어 그 표면에 현상제 공급 롤러로부터의 삼출물이 부착된 경우에도, 전자 사진 화상에의 밴딩의 발생을 유효하게 억제할 수 있었다. 해당 현상 부재가 상기한 효과를 발휘하는 이유는 명백하지 않지만, 해당 현상 부재는 그 표면에 현상제 공급 롤러로부터의 삼출물의 부착이 있어도, 현상제에 대한 대전성이 변화하기 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

### 효과

- <19> 즉, 본 발명의 한 양태에 따르면, 축체와, 상기 축체 상에 설치된 탄성층과, 표층으로서 수지층을 갖는 현상 부재에서, 상기 수지층이 우레탄 수지 및 비반응성 실리콘 화합물을 포함하며, 상기 비반응성 실리콘 화합물이 총 탄소수 3 내지 9의 에테르 반복 단위를 갖는 폴리에테르부를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 현상 부재가 제공된다.

- <20> 또한, 본 발명의 다른 양태에 따르면, 상기 현상 부재와, 상기 현상 부재에 접촉하고 있는 현상제 공급 부재를 갖는 것을 특징으로 하는 현상 어셈블리가 제공된다.

- <21> 또한, 본 발명의 더욱 다른 양태에 따르면, 정전 잠상을 담지하기 위한 화상 담지 부재와, 상기 화상 담지 부재를 균일하게 정전기적으로 대전하기 위한 대전 어셈블리와, 균일하게 정전기적으로 대전된 화상 담지 부재에 정전 잠상을 형성하기 위한 노광 장치와, 정전 잠상을 현상제에 의해 현상하여 토너상을 형성하기 위한 현상 어셈블리와, 토너상을 전사재에 전사하기 위한 전사 어셈블리를 갖는 전자 사진 화상 형성 장치에서, 현상 어셈블리가 상기 현상 어셈블리인 것을 특징으로 하는 전자 사진 화상 형성 장치가 제공된다.

- <22> 본 발명의 다른 특징은 첨부된 도면을 참조하여 하기 기재된 예시적인 실시양태로부터 명백해질 것이다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <23> [현상 부재]

- <24> 본 발명의 한 양태에 관한 현상 롤러는, 도 1에 도시한 바와 같이, 축체 (1)과, 축체 (1) 상에 설치된 탄성층 (2)와, 탄성층 (2) 상에 설치된 우레탄 수지층을 포함하는 수지층 (3)을 표면층으로서 갖고 있다.

- <25> 축체 (1)에 대해서;

- <26> 축체 (1)은 탄성층 및 수지층의 지지 부재로서 기능하는 고 강도와, 수지층의 전극으로서 기능하는 고 전기도전성을 갖는 것이 바람직하다. 축체 (1)의 재질로는, 예를 들면 알루미늄, 스테인레스강 등의 금속 또는 합금; 크롬, 니켈 등으로 도금 처리를 실시한 철; 도전성을 갖는 합성 수지 등 도전성 재질을 들 수 있다. 축체의 외경은 예를 들면 4 mm 이상 10 mm 이하 등의 범위로 할 수 있다.

- <27> 탄성층 (2)에 대해서;

- <28> 탄성층 (2)는 발포체이거나 비발포체일 수도 있고, 단층이거나 다층으로 이루어지는 것일 수도 있다. 이러한 탄성층으로는, 적절한 경도를 갖는 에틸렌-프로필렌-디엔 고무나 실리콘 고무 또는 우레탄 등의 엘라스토머나 수지를 기재, 즉 주된 구성 재료로 하고, 전기도전성을 부여하는 도전 물질을 함유한 것이 바람직하다. 탄성층

(2)의 경도는 Asker-C 경도로 25도 이상 75도 이하인 것이 바람직하다. 특히, 30도 이상 70도 이하의 범위가 보다 바람직하다.

<29> 탄성층의 저항 영역(부피 저항율)은  $10^3 \Omega\text{cm}$  이상  $10^{10} \Omega\text{cm}$  이하인 것이 바람직하다. 특히  $10^4 \Omega\text{cm}$  이상  $10^8 \Omega\text{cm}$  이하가 보다 바람직하다.

<30> 부피 저항율에 관해서, 현상 롤러의 전기 저항 측정은 도 3에 도시한 전기 저항 측정기를 이용하여 측정하였다. 현상 롤러의 코어 양단부에 각각 500 g씩 가중을 실시하고, 금속 드럼 (53)에 가압하면서 롤러 회전수 1 rps로 회전시키면서, 전원 (50)으로부터 50 V의 전압을 인가하였다. 이 때 저항 (51)( $10 \text{ k}\Omega$ )에 관한 전압을 전압계 (52)로 30 초간 판독하고, 그 평균값으로 롤러 전기 저항값을 구하였다.

<31> 또한, 탄성층의 두께는 예를 들면 0.2 mm 이상 10.0 mm 이하를 들 수 있고, 바람직하게는 1.0 mm 이상 5.0 mm 이하의 범위이다.

<32> 탄성층의 두께는 탄성층과 수지층을 형성한 현상 롤러로부터 탄성층과 수지층을 적층 상태에서 잘라내고, 임의의 9점의 단면을 노기스(slide gauge)나 적절하게 비디오 현미경(배율 25배 내지 3000배)을 이용하여 측정하고, 그 평균값을 채용할 수 있다.

<33> 상기 탄성층의 기재로는 구체적으로는 폴리우레탄, 천연 고무, 부틸 고무, 니트릴 고무, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 실리콘 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 클로로프렌 고무 및 아크릴 고무를 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서, 실리콘 고무 및 에틸렌-프로필렌-디엔 고무가 특히 바람직하다.

<34> 상기 탄성층에 전기도전성을 부여하기 위해서 이용하는 도전성 물질로는 전자 도전성 물질, 이온 도전성 물질 등 어느 것일 수도 있다. 전자 도전성 물질로는 케젠플랙(KETJEN BLACK) EC, 아세틸렌블랙 등의 도전성 카본, SAF, ISAF, HAF, FEF, GPF, SRF, FT, MT 등의 고무용 카본, 산화 처리를 실시한 컬러 잉크용 카본, 및 그 밖에, 구리, 은, 게르마늄 등의 금속 및 이들의 금속 산화물을 들 수 있다.

<35> 이들 도전성 물질은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 소량으로 도전성을 제어하기 쉽기 때문에 도전성 카본, 고무용 카본, 컬러 잉크용 카본 등의 카본 블랙이 바람직하다.

<36> 이온 도전성 물질로는 과염소산나트륨, 과염소산리튬, 과염소산칼슘, 염화리튬 등의 무기 화합물; 변성 지방족 디메틸암모늄에토술레이트, 스테아릴암모늄아세테이트 등 유기 화합물을 들 수 있다.

<37> 이들 도전성 물질은 탄성층이 상기 적절한 부피 저항율을 갖는데 필요한 양이 이용된다. 도전성 물질은, 예를 들면 상기 기재 100 질량부에 대하여 0.5 질량부 이상 50 질량부 이하의 범위에서 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 1 질량부 이상 30 질량부 이하의 범위에서 사용할 수 있다.

<38> 수지층 (3)에 대해서;

<39> 수지층 (3)은 현상 롤러의 탄성층 (2)의 표면에 설치되고, 단층이거나 다층으로 구성되어 있을 수도 있다. 또한 수지층은 비발포의 중실(中實)(솔리드)인 층인 것이 바람직하다. 발포 형상이 화상에 나타나지 않고, 수지층을 발포체로 함으로써 발생 가능한 현상 롤러로서의 강도 저하의 염려가 없기 때문이다.

<40> 이러한 수지층은 우레탄 수지와 비반응성 실리콘 화합물을 함유하고 있다. 수지층의 저항 영역(부피 저항율)은  $10^3 \Omega\text{cm}$  이상  $10^{11} \Omega\text{cm}$  이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는  $10^4 \Omega\text{cm}$  이상  $10^{10} \Omega\text{cm}$  이하이다. 또한, 수지층의 두께는 예를 들면 0.5  $\mu\text{m}$  이상 200  $\mu\text{m}$  이하를 들 수 있고, 바람직하게는 1.0  $\mu\text{m}$  이상 100  $\mu\text{m}$  이하의 범위이다.

<41> 우레탄 수지에 대해서;

<42> 상기 수지층의 우레탄 수지는 마찰에 의해 현상제를 대전하는 능력이 크고, 내마모성을 갖고 있기 때문에, 현상 롤러의 표면층의 기재로서 이용한다. 우레탄 수지를 해당 표면층을 구성하는 유일한 수지 성분으로 할 수도 있다.

<43> 이러한 우레탄 수지로는 폴리(에테르 우레탄), 폴리(에스테르 우레탄), 폴리(카르보네이트 우레탄), 폴리(올레핀 우레탄), 아크릴 변성 폴리우레탄 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 폴리(에테르 우레탄)은 비반응성 실리콘 화합물의 폴리에테르부와의 친화성이 높고, 비반응성 실리콘 화합물이 수지층으로부터 삼출하는 것을 억제함과 동시에, 왜곡에 대한 회복성이 높다는 점에서 바람직하다. 이

때문에, 블레이드나 감광 드럼에 대한 접촉 왜곡의 발생을 억제할 수 있고, 고품질 화상 형성 특성의 저하를 억제할 수 있다. 폴리(에테르 우레탄)으로는 구체적으로 에테르부에 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올 등의 알코올 유래의 반복 구조를 갖는 것을 들 수 있다.

<44> 비반응성 실리콘 화합물에 대해서;

<45> 비반응성 실리콘 화합물은 탄소수가 총 3, 4, 5, 6, 7, 8 또는 9인 에테르 반복 단위를 갖는 폴리에테르부를 갖는다. 표면층이 상기 언급된 비반응성 실리콘 화합물 및 우레탄 수지를 갖는 현상 부재는, 현상제 공급 롤러로부터의 삼출물에 의한 영향을 억제하고, 또한 폴리에테르기의 농도가 각별히 상승하는 것을 억제하며, 전자 사진 화상에서 밴딩 발생을 억제할 수 있다. 또한, 비반응성 실리콘 화합물은 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 9이하이면 우레탄 수지와의 상용성도 양호하고, 성형성이 우수하다.

<46> 이러한 비반응성 실리콘 화합물의 구체예는 폴리에테르와 폴리실록산과의 직쇄형 블록 중합체, 분지형 그래프트 중합체 등을 포함한다.

<47> 이러한 비반응성 실리콘 화합물에서의 폴리에테르부는 보다 바람직하게는 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 4 내지 6이다.

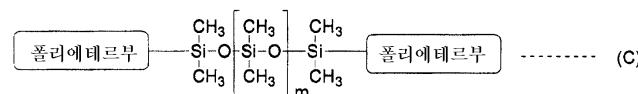
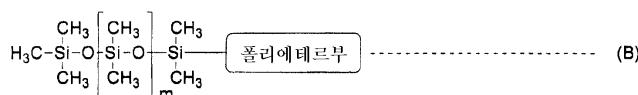
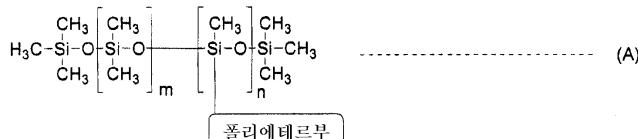
<48> 폴리에테르부로는 총 탄소수 3 내지 9의 에테르 반복 단위의 1종으로 이루어지는 단독 중합체 타입이거나, 2종 이상 포함하는 공중합 타입일 수도 있다. 공중합 타입으로는 랜덤 중합체 타입, 블록 중합체 타입 중 어느 하나일 수도 있다. 이러한 비반응성 실리콘 화합물에서 폴리에테르부는 총 탄소수가 3 내지 9인 에테르 반복 단위에 추가로, 그 밖의 에테르 반복 단위, 구체적으로는 총 탄소수가 3 내지 9 이외의 탄소수의 에테르 반복 단위를 포함할 수 있다. 그 경우의 에테르 반복 단위의 몰비로서, (총 탄소수 3 내지 9의 에테르 반복 단위)/(그 밖의 에테르 반복 단위)=95/5 내지 70/30의 범위가 바람직하다.

<49> 비반응성 실리콘 화합물에서의 폴리실록산은 알킬실록산 등을 단위로 하는 임의의 활성 수소를 포함하지 않는 오르가노폴리실록산인 것이 바람직하고, 오르가노폴리실록산으로는 디메틸폴리실록산이 바람직하다. 실리콘 화합물의 폴리실록산이 오르가노폴리실록산이며, 실리콘 화합물이 우레탄 수지의 이소시아네이트기와 반응성을 갖는 수산기나 아미노기 등의 활성 수소를 갖는 치환기를 포함하지 않는다면, 실리콘 화합물은 비반응성이 된다. 이러한 비반응성 실리콘 화합물은 우레탄 수지와 결합하지 않고, 우레탄 수지와의 결합에 의한 비반응성 실리콘 화합물에서의 분자 운동성의 저하를 억제할 수 있다.

<50> 비반응성 실리콘 화합물에서의 폴리에테르부와 폴리실록산부의 몰비(폴리실록산부/폴리에테르부)가 95/5 내지 20/80인 것이 본 발명의 효과를 발휘할 수 있기 때문에 바람직하다.

<51> 또한, 비반응성 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은  $3,000 \leq M_w \leq 20,000$ 의 범위임으로써, 현상 롤러 표면에 비반응성 실리콘 화합물이 보다 존재하기 쉬워져, 본 발명의 효과를 보다 발휘하기 쉬워진다.

<52> 이러한 비반응성 실리콘 화합물로는 이하의 화학식 (A), (B), (C) 및 (D)에 나타내는 것을 바람직한 것으로서 들 수 있다.



<53>

<54> 또한, 상기 비반응성 실리콘 화합물에서의 폴리에테르부의 에테르 반복 단위에 포함되는 총 탄소수 x와, 우레탄 수지에 포함되는 폴리(에테르 우레탄)의 에테르 반복 단위에 포함되는 총 탄소수 y가 하기 수학식 1에 나타내는 관계에 있는 것이 바람직하다.

### 수학식 1

$$|x-y| \leq 2$$

<55> 비반응성 실리콘 화합물과 폴리(에테르 우레탄)이 상기 관계를 충족시킴으로써, 이들 화합물 사이에서 폴리에테르부에서의 분자간 상호 작용이 현저히 강해진다. 그 결과, 비반응성 실리콘 화합물이 분자 운동성을 유지한 상태에서 견고하게 표면 우레탄 수지층에 유지된다. 또한 현상제에 제공하는 마찰 대전성이 균일해져, 현상제 공급 롤러로부터의 삼출물의 영향을 받기 매우 어려워진다.

<56> 상기 비반응성 실리콘 화합물의 함유량은 수지층에 포함되는 우레탄 수지 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상 20 질량부 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 질량부 이상 10 질량부 이하이다. 비반응성 실리콘 화합물의 함유량이 0.1 질량부 이상이면, 전자 사진 장치가 특히 고온 고습 환경하에서 장기간 방치된 경우에도, 안정적인 농도의 화상이 얻어진다. 또한, 비반응성 실리콘 화합물의 함유량이 20 질량부 이하이면, 왜곡 회복성을 충분히 얻을 수 있다.

<57> 상기 비반응성 실리콘 화합물의 분자 구조는 열 분해 GC/MS, NMR, IR, 원소 분석 등에 의해 동정할 수 있다. 또한, 함유량은 수지층으로부터 추출하여 확인할 수 있다.

<58> 상기 비반응성 실리콘 화합물은 폴리에테르와 폴리실록산과의 각각에 공지된 합성 방법을 이용하여, 서로 반응 할 수 있는 관능기를 도입하고, 이들을 화학 결합시킴으로써 제조할 수 있다. 해당 공지된 합성 방법의 예로는 Si-H기를 갖는 실리콘 오일과 탄소-탄소 이중 결합을 말단에 갖는 폴리에테르와의 부가 반응 및 알코올성 수산기나 카르복실산을 갖는 실리콘 오일이나 폴리에테르를 탈수축합시키는 방법을 들 수 있다.

<59> 상기 수지층은 도전성을 부여하기 위해서 도전제를 함유하는 것이 바람직하다. 수지층에 함유하는 도전제로는 구체적으로는 상기 탄성층에 사용하는 도전제와 마찬가지의 전자 도전성 물질이나 이온 도전성 물질을 들 수 있다. 이들 도전제는, 예를 들면 수지층의 우레탄 수지 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상 50 질량부 이하를 들 수 있다.

<60> 또한, 상기 수지층은 그 표면에 요철을 형성하기 위해서, 굽은 입자를 함유할 수도 있다.

<61> <62> 굽은 입자의 구체예는 EPDM, NBR, SBR, CR, 실리콘 고무 등의 고무의 입자; 폴리스티렌, 폴리올레핀, 폴리염화비닐, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드계의 열가소성 엘라스토머(TPE) 등의 엘라스토머의 입자; PMMA, 우레탄 수지, 불소 수지, 실리콘 수지, 폐놀 수지, 나프탈렌 수지, 푸란 수지, 크실렌 수지, 디비닐벤젠 중합체, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 수지 등의 수지의 입자를 포함한다. 이들 입자는 단독 또는 조합하여 이용할 수 있다.

<63> 이러한 굽은 입자에 의해 형성되는 현상 롤러의 표면 조도 Rz로는, 예를 들면 1  $\mu\text{m}$  이상 15  $\mu\text{m}$  이하로 할 수 있다. 현상 롤러의 표면 조도 Rz의 값은 JIS B 0601:2001에 준한 방법에 의한 측정값으로 할 수 있다.

<64> 본 발명의 현상 부재로는 도 1에 도시한 현상 롤러를 일례로서 들 수 있다. 도 1에 도시한 현상 롤러는 양도전성 샤프트(축체) (1)의 외주에 탄성층 (2)와 표면에 수지층 (3)을 갖는다. 본 발명의 현상 롤러로는 상기 수지층을 표면에 갖는 것이면, 적절하게 탄성층의 상층 또는 하층으로서 기능층을 설치한 것일 수도 있다. 이러한 기능 층에는 상기 비반응성 실리콘 화합물을 함유시킬 수도 있다.

<65> 이러한 현상 롤러를 제조하기 위해서는 적절하게 접착제 등을 도포한 축체 외주에 탄성층을 제조한다. 탄성층의 제조는 축체를 배치한 성형 금형의 캐비티 내에 탄성층 성형용의 조성물을 주입하고, 가열, 활성 에너지선 조사 등에 의해 반응 경화 또는 고화시키고, 축체와 일체화하여 제조하는 방법이 있다. 또한, 미리 탄성층 성형용 조성물을 이용하여 별도 성형한 슬라브나 블록으로부터, 절삭 가공에 의해 튜브상의 소정의 형상 및 치수로 잘라내고, 이러한 튜브 물질에 축체를 압입하여 축체상에 탄성층을 제조할 수도 있다. 또한, 형성된 롤러는 절삭이나 연마 처리에 의해서 소정의 외경을 갖도록 조정할 수도 있다.

<66> 탄성층 상에 수지층을 제조하기 위해서는 목적으로 하는 우레탄 수지를 성형하는 폴리이소시아네이트, 폴리에테르 폴리올 등의 폴리올파, 비반응성 실리콘 화합물, 도전제 등의 첨가제, 굽은 입자 등을 혼련할 수 있다. 혼련은 볼밀 등을 이용하여 경화제, 상기 물질의 경화 촉매를 첨가하고, 교반하여 행할 수 있다. 얻어진 수지층

성형용 조성물을 상기 탄성층의 제조 방법과 마찬가지의 방법 이외에, 분무, 디핑, 도포 등의 도공에 의해 도막을 형성하고, 그 후 경화하는 방법에 의해 수지층으로 제조할 수 있다.

<67> [현상 어셈블리]

본 발명의 현상 어셈블리는 상기 현상 부재와, 현상제 공급 부재를 갖는 것을 특징으로 하고, 복사기, 팩시밀리, 레이저 프린터 등의 전자 사진 화상 형성 장치에 적용된다.

<69> 상기 현상 어셈블리에서 현상 부재로서 상기 현상 롤러를 이용한다.

<70> 또한, 본 발명의 현상 어셈블리에 이용하는 현상제 공급 부재로서 현상제 공급 롤러를 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 현상제 공급 롤러는 양도전성 샤프트(축체)와, 그 외주에 형성된 발포 탄성층을 구비한다. 상기 발포 탄성층이 옥시에틸렌 단위와 옥시프로필렌 단위를 함유하는 폴리에테르부를 갖는 실리콘 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

<71> 현상제 공급 롤러의 발포 탄성층의 기재로는 구체적으로 폴리우레탄, 니트릴 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 천연 고무, 실리콘 고무, 아크릴 고무, 클로로프렌 고무, 부틸 고무, 에피클로로히드린고무 등, 이를 폴리우레탄 및 다양한 고무 원료의 제조 원료인 단량체(이들 단량체도 고무 원료라고도 함)를 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서 폴리우레탄을 바람직한 것으로서 사용할 수 있다.

<72> 이러한 폴리우레탄은 통상 연질 폴리우레탄 품의 제조에 이용하는 폴리에테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 종합체 폴리올 등의 폴리올류와, 2관능 이상의 이소시아네이트기를 갖는 폴리이소시아네이트에 의해 얻어진다.

<73> 폴리이소시아네이트로는 구체적으로는 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트, 오르토톨루이디엔 디이소시아네이트, 나프틸렌 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 카르보디이미드 변성 MDI, 폴리메틸렌 폴리페닐 이소시아네이트, 폴리메릭 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

<74> 현상제 공급 롤러의 발포 탄성층에 함유되는 실리콘 화합물은 정포제로서 역할을 한다. 실리콘 화합물 중 폴리실록산부와 폴리에테르부와의 결합은 블록 중합체, 그래프트 중합체 등을 들 수 있다. 폴리실록산부로는 메틸실록산 등의 알킬실록산을 단위로 하는 오르가노폴리실록산이 좋다. 또한, 폴리에테르부는 옥시에틸렌 단위와 옥시프로필렌 단위를 함유하는 것이 정포성을 조절하기 쉽기 때문에 바람직하다. 이러한 폴리에테르부에서의 옥시에틸렌 단위와 옥시프로필렌 단위의 몰비로는 옥시에틸렌 단위/옥시프로필렌 단위가 20/80 내지 80/20인 것이 바람직하다.

<75> 발포 탄성층에는 추가로 가교제, 발포제(물, 저비점물, 가스체 등), 계면활성제, 촉매, 원하는 전기도전성을 부여하기 위한 도전성 부여제나, 대전 방지제 등의 첨가제를 첨가할 수도 있다.

<76> 축체로는 상기 현상 롤러에 이용하는 것과 동일한 재질, 크기의 것을 구체적으로 들 수 있다.

<77> 현상제 공급 롤러의 외경은 특별히 한정되지 않으며, 그 목적에 따른 외경으로 할 수 있지만, 구체적으로는 10mm 이상 20mm 이하를 들 수 있다.

<78> 현상제 공급 롤러의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 공지된 제조 방법 중에서 알맞은 방법을 선택할 수 있다. 구체적으로는, 발포 탄성층 성형용 조성물을 제조한다. 발포 탄성층 성형용 조성물은 폴리우레탄을 성형하는 폴리올류와 폴리이소시아네이트류, 폴리실록산부와 폴리에테르부를 갖는 상기 실리콘 화합물, 발포제, 필요에 따라서 이용되는 촉매, 가교제, 쇄 연장제, 그 밖의 첨가제를 균질하게 혼합하여 제조한다. 축체를 배치한 성형 금형의 캐비티 내에 발포 탄성층 성형용 조성물을 주입하고, 가열, 활성 에너지선의 조사 등에 의해 발포, 경화 또는 고화시켜, 축체와 일체적으로 발포 탄성층을 성형한다. 또는, 발포 탄성층 성형용 조성물을 이용하여 형성한 발포 탄성재의 슬라브나 블록으로부터 절삭 가공에 의해 튜브상의 소정의 치수 형상으로 절단한 발포 탄성층에 축체를 압입하여 축체 표면 상에 발포 탄성층을 피복하는 방법에 의한 것일 수 있다. 또한, 형성된 롤러는 절삭이나 연마 처리에 의해서 소정의 외경을 갖도록 조정할 수도 있다.

<79> 이러한 현상 롤러 및 현상제 공급 롤러를 갖는 본 발명에 관한 현상 어셈블리로는, 도 2에 도시한 현상 어셈블리 (24)를 일례로서 들 수 있다. 도 2에 도시한 현상 어셈블리 (24)에는, 1 성분 현상제로서 비자성 현상제 (28)을 수용한 현상 용기 (34)와, 현상 용기 (34)의 길이 방향으로 연장하는 개구를 폐색하고, 일부를 현상 용기로부터 노출하도록 배치된 현상제 담지체로서의 현상 롤러 (25)가 설치된다. 현상 롤러는 현상제 용기로부터

노출된 부분에서, 감광 드럼 (21)에 접촉폭으로 접촉하도록 대향하여 설치된다. 현상 용기 (34) 내에는, 현상 롤러 (25)에 현상제를 공급함과 동시에 현상 롤러 상에 잔류하는 현상제를 스크랩핑하는 현상제 공급 롤러 (26)이 현상 롤러와 접촉하여 회전 가능하게 설치된다. 현상 롤러의 회전 방향의 현상제 공급 롤러의 하류측에는 현상 롤러에 접촉하여 현상 블레이드 (27)이 설치되고, 현상 롤러의 회전에 따라 현상 롤러 상의 현상제를 일정 량의 박막상으로 형성한다. 현상 롤러 상의 박막상의 현상제는 노출부에 반송되어 현상 롤러에 대향하는 감광 드럼에 공급된다.

<80> 이러한 현상 어셈블리에서, 계속하여 장기간에 걸쳐 작동되지 않는 상태에 놓여진 후에도, 상기 현상 롤러를 가짐으로써, 현상제 공급 롤러와의 접촉부에서의 성분의 삼출을 억제할 수 있다. 또한, 예를 들어 공급 롤러 성분의 삼출이 발생한 경우에도, 삼출물이 현상 롤러에 부착되는 것을 억제할 수 있다. 이 때문에, 감광 드럼에 현상제를 균일하게 공급할 수 있고, 감광 드럼 상의 정전 잠상을 균일한 현상제 농도로 현상할 수 있으며, 밴딩 발생을 억제할 수 있다.

<81> [전자 사진 화상 형성 장치]

<82> 본 발명에 관한 전자 사진 화상 형성 장치는 정전 잠상을 담지하기 위한 화상 담지 부재를 갖는다. 또한, 화상 담지 부재를 균일하게 정전기적으로 대전하기 위한 대전 어셈블리와, 균일하게 대전된 화상 담지 부재에 정전 잠상을 형성하기 위한 노광 장치와, 정전 잠상을 현상제에 의해 현상하여 토너상을 형성하기 위한 현상 어셈블리와, 토너상을 전사재에 전사하기 위한 전사 어셈블리를 갖는다. 이러한 화상 형성 장치는 현상 어셈블리가 상기 현상 부재를 갖는 현상 어셈블리인 것을 특징으로 한다.

<83> 본 발명의 전자 사진 화상 형성 장치의 일례로서, 도 2의 개략 구성도에 나타내는 것을 들 수 있다. 도 2에 도시한 전자 사진 화상 형성 장치에는 화상 담지 부재로서의 감광 드럼 (21)이 화살표 A 방향으로 회전 가능하게 설치된다. 감광 드럼의 주위에는 대전 부재 (22), 노광 수단 (23), 현상 어셈블리 (24), 전사 부재 (29), 클리닝 부재 (30), 정착 어셈블리 (32) 등이 설치된다.

<84> 이러한 전자 사진 화상 형성 장치에 의해 화상을 형성하는 방법은 이하와 같다. 대전 부재 (22)에 의해 균일하게 정전기적으로 대전된 감광 드럼 (21) 표면에 노광 수단인 레이저팡 (23)에 의해 정전 잠상이 형성된다. 정전 잠상은 현상 어셈블리 (24)에 의해서 현상제가 부여됨으로써 정전 잠상이 현상되고, 현상제 화상으로서 가시화된다. 현상은 노광부에 현상제 화상을 형성하는 반전 현상을 행한다. 감광 드럼 (21) 상의 현상제 화상이 전사 부재인 전사 어셈블리 (29)에 의해서 전사재인 용지 (33)에 전사된다. 현상제 화상이 전사된 용지 (33)은 정착 어셈블리 (32)에 의해 정착 처리되고, 장치 밖으로 배지되어 인쇄 동작이 종료된다.

<85> 한편, 전사되지 않고 감광 드럼상 (21) 상에 잔존한 전사 잔현상제는 감광 드럼 표면을 클리닝하기 위한 클리닝 부재인 클리닝 블레이드 (30)에 의해 스크랩핑되어 폐현상제 용기 (31)에 수납된다. 클리닝된 감광 드럼 (21)은 상술한 작용을 반복하여 행하는 화상 형성 방법에 사용된다.

<86> 상기 전자 사진 화상 형성 장치에서의 현상 어셈블리는 전자 사진 화상 형성 장치 본체에 대하여 착탈 가능한 공정 카트리지에 유지된 현상 어셈블리일 수도 있다.

<87> 본 발명에 관한 현상 부재는 계속하여 장기간에 걸쳐 작동되지 않는 상태에 놓여진 후에도, 현상제 공급 부재와의 접촉부에서 삼출물의 영향에 의한 밴딩 발생을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 현상 어셈블리나 전자 사진 화상 형성 장치는 고속화, 화질의 고품질화가 요구되는 전자 사진 장치에서도, 삼출 성분에 의한 밴딩의 발생을 억제한 고품질의 화상 형성이 가능하다.

<88> <실시예>

<89> 이하에, 본 발명의 실시 양태의 하나로서의 현상 롤러를 레이저빔 프린터에 적용한 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 기술적 범위는 이것으로 한정되는 것은 아니다.

<90> [수지층용 비반응성 실리콘 화합물의 예 및 합성예]

<91> 총 탄소수 3 내지 9의 에테르 반복 단위를 갖는 폴리에테르부를 갖는 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물: No.1, No.2, No.3, No.4, No.5, No.6 및 No.7)을 실시예에 이용하였다. 또한 실리콘 화합물: No.8을 비교예에 이용하였다.

<92> [실리콘 화합물 1]

<93> 총 탄소수 3의 에테르 반복 단위를 갖는 폴리에테르부를 갖는 비반응성 실리콘 화합물로서, TSF4460(상품명: GE

도시바 실리콘사 제조)을 이용하였다.

<94> [실리콘 화합물 2]

총 탄소수 3 및 총 탄소수 2의 에테르 반복 단위들을 갖는 폴리에테르부를 갖는 비반응성 실리콘 화합물로서, SILWET L-7210(상품명: GE 도시바 실리콘사 제조: EO/PO=20/80 몰비)을 이용하였다.

<96> [실리콘 화합물 3]

폴리실록산 화합물(상품명: X22-162C; 신에쓰 가가꾸사 제조) 4.6 g과 이염화옥살릴(알드리치사 제조) 0.003 몰을 벤젠 중, 40 °C에서 5 시간 동안 반응시켜 산염화물을 얻었다.

<98> 얻어진 산염화물 2.0 g과 폴리프로필렌 글리콜 모노부틸에테르(알드리치사 제조 Mn=1,000) 1.5 g을, 디에틸에테르 중에서 소량의 피리딘의 존재하에 실온에서 24 시간 동안 반응시켰다. 그리고, 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 3인 비반응성 실리콘 화합물을 얻었다. 해당 비반응성 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 6600이었다.

<99> [실리콘 화합물 4]

<100> 폴리테트라메틸렌 글리콜(상품명: PTG1000SN; 호도가야 가가꾸 가부시끼가이샤제 Mn=1,000) 10 g과 존스(Jones) 시약을 아세톤 중, 20 °C에서 24 시간 동안 반응시켜, 폴리에테르부 원료 (a)를 얻었다. 또한, 존스 시약은 산화 크롬(VI) 0.014 몰의 2 mL 수용액에 빙냉하면서 농황산 0.022 몰을 첨가하고, 이어서 물 4 mL를 첨가하여 제조하였다.

<101> 이 원료 (a) 5.0 g과 이염화옥살릴(알드리치사 제조) 0.014 몰을 벤젠 중, 40 °C에서 5 시간 동안 반응시켜 산염화물을 얻었다. 얻어진 산염화물 2.5 g과, 폴리실록산 화합물(상품명: X22-170DX; 신에쓰 가가꾸사 제조) 28 g을 디에틸에테르 중에서 소량의 피리딘의 존재하에 실온에서 24 시간 동안 반응시키고, 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 4인 비반응성 실리콘 화합물을 얻었다. 해당 비반응성 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 11,500이었다.

<102> [실리콘 화합물 5]

<103> 1,5-펜탄디올(알드리치사 제조) 1.0 몰과, 1,5-디브로모펜탄(알드리치사 제조) 0.5 몰을 수소화나트륨 0.4 몰의 존재하에 THF(테트라히드로푸란) 중, 실온에서 24 시간 동안 축차적으로 반응시켜 폴리올을 제조하였다. 얻어진 폴리올 10 g과 상기 존스 시약을 아세톤 중, 20 °C에서 24 시간 동안 반응시켜 폴리에테르부 원료 (b)를 얻었다.

<104> 이 원료 (b) 5.0 g과 이염화옥살릴(알드리치사 제조) 0.014 몰을 벤젠 중, 40 °C에서 5 시간 동안 반응시켜 산염화물을 얻었다. 얻어진 산염화물 2.5 g과, 폴리실록산 화합물(상품명: X22-170DX; 신에쓰 가가꾸사 제조) 28 g을 디에틸에테르 중에서 소량의 피리딘의 존재하에 실온에서 24 시간 동안 반응시켜 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 5인 비반응성 실리콘 화합물을 얻었다. 해당 비반응성 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 12,100이었다.

<105> [실리콘 화합물 6]

<106> 1,6-헥산디올(알드리치사 제조) 1.0 몰과, 1,6-디브로모헥산(알드리치사 제조) 0.5 몰을 수소화나트륨 0.4 몰의 존재하에 THF 중, 실온에서 24 시간 동안 축차적으로 반응시켜 폴리올을 제조하였다. 얻어진 폴리올 10 g과 상기 존스 시약을 아세톤 중, 20 °C에서 24 시간 동안 반응시켜 폴리에테르부 원료 (c)를 얻었다.

<107> 이 원료 (c) 5.0 g과 이염화옥살릴(알드리치사 제조) 0.015 몰을 벤젠 중, 40 °C에서 5 시간 동안 반응시켜 산염화물을 얻었다. 얻어진 산염화물 2.3 g과, 폴리실록산 화합물(상품명: X22-170DX; 신에쓰 가가꾸사 제조) 28 g을 디에틸에테르 중에서 소량의 피리딘의 존재하에 실온에서 24 시간 동안 반응시키고, 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 6인 비반응성 실리콘 화합물을 얻었다. 해당 비반응성 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 11,000이었다.

<108> [실리콘 화합물 7]

<109> 1,9-노난디올(알드리치사 제조) 1.0 몰과, 1,9-디브로모노난(알드리치사 제조) 0.5 몰을 수소화나트륨 0.4 몰의 존재하에 THF 중, 실온에서 24 시간 동안 축차적으로 반응시켜 폴리올을 제조하였다. 얻어진 폴리올 10 g과 상기 존스 시약을 아세톤 중, 20 °C에서 24 시간 동안 반응시켜 폴리에테르부 원료 (d)를 얻었다.

<110> 이 원료 (d) 5.0 g과 이염화옥살릴(알드리치사 제조) 0.017 몰을 벤젠 중, 40 °C에서 5 시간 동안 반응시켜 산염화물을 얻었다. 얻어진 산염화물 2.0 g과, 폴리실록산 화합물(상품명: X22-170DX; 신에쓰 가가꾸사 제조) 28 g을 디에틸에테르 중에서 소량의 피리딘의 존재하에 실온에서 24 시간 동안 반응시켰다. 그리고 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 9인 비반응성 실리콘 화합물을 얻었다. 해당 비반응성 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량 ( $M_w$ )는 13,000이었다.

<111> [실리콘 화합물 8]

<112> 폴리실록산 화합물(상품명: X22-162C; 신에쓰 가가꾸사 제조) 4.6 g과 이염화옥살릴(알드리치사 제조) 0.003 몰을 벤젠 중, 40 °C에서 5 시간 동안 반응시켜 산염화물을 얻었다.

<113> 얻어진 산염화물 2.0 g과 폴리에틸렌글리콜 모노메틸에테르(알드리치사 제조, Mn=750) 1.2 g을, 디에틸에테르 중에서 소량의 피리딘의 존재하에 실온에서 24 시간 동안 반응시켰다. 그리고 에테르 반복 단위의 총 탄소수가 2인 비반응성 실리콘 화합물을 얻었다. 해당 비반응성 실리콘 화합물의 중량 평균 분자량( $M_w$ )는 6,100이었다.

<114> 또한, 본 실시예에서 중량 평균 분자량의 측정에는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 분자량 분포의 측정 방법을 이용하였다. GPC에 의한 각각의 크로마토그램의 중량 평균 분자량( $M_w$ )은 다음 조건으로 측정하였다.

<115> GPC 장치로는 굴절률 검출기를 구비하고 있는 HLC-8120GPC(상품명; 도소(주)사 제조)를 이용하였다. 칼럼으로는, 하기의 칼럼을 5개 연결하여 이용하였다.

<116> 가드 칼럼(상품명: TSK guardcolum Super H-L; 도소(주)사 제조)

<117> TSKgel Super H4000(상품명; 도소(주)사 제조),

<118> TSKgel Super H3000(상품명; 도소(주)사 제조),

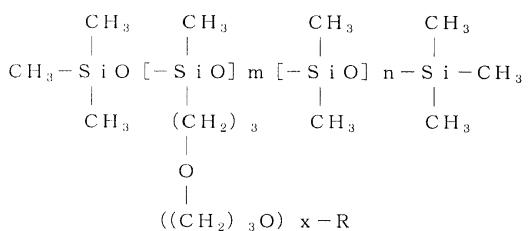
<119> TSKgel Super H2000(상품명; 도소(주)사 제조), 및

<120> TSKgel Super H1000(상품명; 도소(주)사 제조).

<121> 용리액으로서, 고속 액체 크로마토그래피용 툴루엔을 이용하였다. 또한, 측정 조건은 이하와 같이 입구의 온도를 40 °C, 오븐의 온도를 40 °C, 굴절률 검출기의 온도를 40 °C로 하였다. 시료 농도로서 0.3 질량%로 조정한 비반응성 실리콘 화합물의 툴루엔 시료 용액 약 20  $\mu\text{l}$ 를 상기 칼럼에 주입하고, 유속 0.5  $\text{mL}/\text{분}$ 으로 유하하였다. 또한, 검량선의 제조에는 폴리스티렌(상품명: EASICAL PS-2; 중합체 연구소(Polymer Laboratories사 제조))을 이용하였다.

<122> 또한, 상기 No.1 내지 No.8에 관한 실리콘 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.

<123> No.1

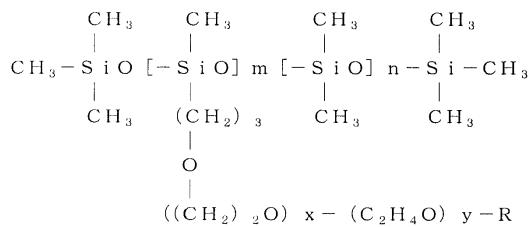


<124>

<125> 상기 구조식에서 m, n, x는 각각 1 이상의 정수를 나타내고, R은 알킬기이다.

&lt;126&gt;

No.2

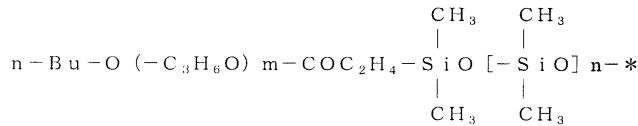


&lt;127&gt;

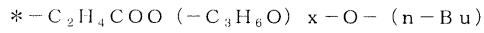
상기 구조식에서, m, n, x, y는 각각 1 이상의 정수를 나타내고, R은 알킬기이다.

&lt;128&gt;

No.3



&lt;130&gt;

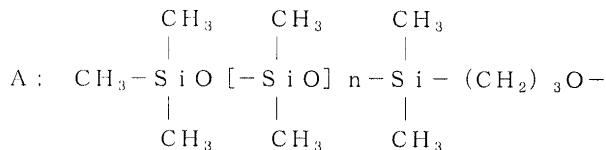
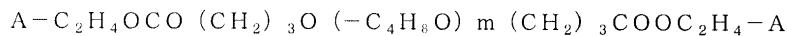


&lt;131&gt;

상기 구조식에서, m, n, x는 각각 1 이상의 정수를 나타내고, n-Bu는 노르말부틸기를 나타낸다.

&lt;132&gt;

No.4

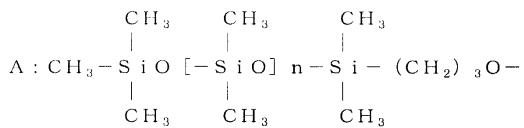


&lt;133&gt;

상기 구조식에서, m, n은 각각 1 이상의 정수이다.

&lt;134&gt;

No.5

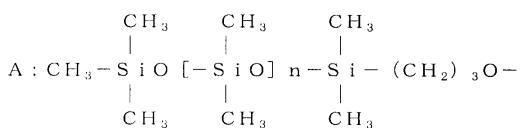


&lt;135&gt;

상기 구조식에서, m, n은 각각 1 이상의 정수이다.

&lt;136&gt;

No.6



&lt;137&gt;

상기 구조식에서, m, n은 각각 1 이상의 정수이다.

&lt;138&gt;

No.7



&lt;139&gt;

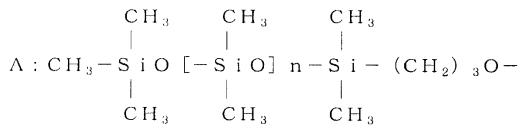
상기 구조식에서, m, n은 각각 1 이상의 정수이다.

&lt;140&gt;

No.8

&lt;141&gt;

No.7

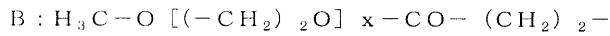
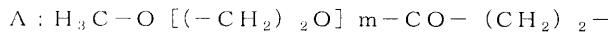
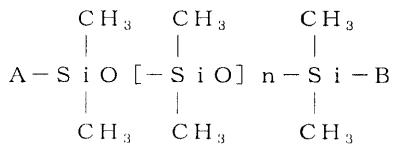


&lt;142&gt;

&lt;143&gt; 상기 구조식에서, m, n은 각각 1 이상의 정수이다.

&lt;144&gt;

No.8



&lt;145&gt;

&lt;146&gt; 상기 구조식에서, m, n, x는 각각 1 이상의 정수이다.

&lt;147&gt; [실시예 1]

&lt;148&gt; (도전성 탄성층의 형성)

&lt;149&gt;

외경 8 mm의 코어(축체)를 내경 16 mm의 원통상 금형 내에 동심이 되도록 설치하였다. 탄성층을 형성하는 재료로서 액상 도전성 실리콘 고무(도레이 디우 코닝 실리콘사 제조 Asker-C 경도: 40도, 부피 저항율  $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ )를 주형하였다. 주형 후, 온도 130 °C의 오븐에 넣어 20 분간 가열 성형하고, 탈형 후, 온도 200 °C의 오븐에서 4 시간 동안 2차 가황을 행하여, 축체 상에 두께 4 mm의 도전성 탄성층을 형성하였다.

&lt;150&gt;

(수지층 성형용 도료의 제조)

&lt;151&gt;

하기 성분 (a1) 및 (a2)를 메틸에틸케톤 용매 중에서 단계적으로 혼합하고, 질소 분위기하에 80 °C에서 3 시간 동안 반응시켜, 중량 평균 분자량 ( $M_w$ )=10,000, 수산기가 18.2인 2관능의 폴리에테르 폴리올 예비 중합체 (1)을 얻었다.

&lt;152&gt;

(a1) 폴리테트라메틸렌 클리콜(상품명: PTG1000SN: 호도가야 가가꾸 가부시끼가이샤제 분자량  $M_n=1,000$ ,  $f=2$ ): 100 질량부

&lt;153&gt;

(a2) 이소시아네이트(상품명: 미리오네이트 MT; 낫본 폴리우레탄 고교 가부시끼가이샤제): 18.7 질량부.

&lt;154&gt;

상기에서 합성한 폴리에테르 폴리올 예비 중합체 (1) 100 질량부, 하기 (b1) 및 (b2)의 혼합액에 메틸에틸케톤을 첨가하고 고형분 28 질량%의 수지층 형성용 원료액을 제조하였다.

&lt;155&gt;

(b1) 이소시아네이트(상품명: C2521; 낫본 폴리우레탄 고교사 제조): 85 질량부

&lt;156&gt;

(b2) 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1): 5 질량부.

&lt;157&gt;

이어서, 상기 수지층 형성용 원료액에 하기 (c1) 및 (c2)를 첨가하고, 볼밀로 교반 분산하여 수지층 형성용 도료를 제조하였다.

&lt;158&gt;

(c1) 카본 블랙(상품명: MA77; 미쓰비시 가가꾸사 제조): 20 질량부

&lt;159&gt;

(c2) 아크릴 수지 입자(상품명: MX-1000; 소켄 가가꾸사 제조): 30 질량부.

&lt;160&gt;

이 도료에, 앞서 성형한 도전성 탄성층을 주위면에 갖는 코어를 덥핑하고, 상기 도전성 탄성층 상에 막 두께 15  $\mu\text{m}$ 의 도막을 형성하였다. 이어서, 온도 80 °C의 오븐으로 15 분간 건조한 후, 온도 140 °C의 오븐으로 4 시간

동안 경화하여 표면에 수지층을 갖는 현상 롤러를 얻었다.

[실시예 2]

<161> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 2) 0.08 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[실시예 3]

<164> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 4) 0.1 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[실시예 4]

<166> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를, 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 4) 20 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[실시예 5]

<168> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 4) 25 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[실시예 6]

<170> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 5) 10 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[실시예 7]

<172> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 6) 5 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[실시예 8]

<174> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 7) 5 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[실시예 9]

<176> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 3) 3 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[비교예 1]

<178> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 사용하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[비교예 2]

<180> 수지층 성형용 도료에 이용한 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 1) 5 질량부를 디메틸실리콘 오일(상품명: SH200; 도레이 다우 코닝사 제조) 3 질량부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 현상 롤러를 제조하였다.

[비교예 3]

<182> 이하의 재료를 혼합하고 메탄올로 희석하였다. 그 후 볼 밀로 교반 분산하여 도료를 제조하였다.

<183> · 레졸 타입의 폐놀 수지(상품명: J-325; 다이닛본 잉크 가가꾸사 제조): 100 질량부,

<184> · 카본 블랙(상품명: MA77; 미쓰비시 가가꾸사 제조): 12 질량부,

<185> · 비반응성 실리콘 화합물(실리콘 화합물 8): 10 질량부.

<186> 이 도료를, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 앞서 성형한 탄성층 상에 딥핑에 의해 막 두께 15  $\mu\text{m}$ 가 되도록 도포하고, 온도 150 °C의 오븐으로 40 분간 가열, 경화하고 수지층을 성형하여 현상 롤러를 얻었다.

<187> [현상제 공급 롤러의 제조]

<188> 이하의 재료를 미리 혼합하였다.

<189> · 폴리올(상품명: FA908; 산요 가세이 고교사 제조): 90 질량부,

<190> · 폴리올(상품명: POP34-28; 산요 가세이 고교사 제조): 10 질량부,

<191> · 제3급 아민 촉매(상품명: TOYOCAT-ET; 도소 가부시끼가이샤제): 0.1 질량부,

<192> · 제3급 아민 촉매(상품명: TOYOCAT-L33; 도소 가부시끼가이샤제 상품명): 0.5 질량부,

<193> · 물(발포제): 2.5 질량부,

<194> · 폴리실록산과 폴리에테르 공중합체(상품명: SH190; 도레이 다우 코닝 실리콘사 제조): 1 질량부.

<195> 그 후, 이 혼합물에 폴리이소시아네이트(상품명: 콜로네이트 1021; 닛본 폴리우레탄 고교 가부시끼가이샤제 NCO %=45) 24 질량부를 첨가하여 혼합 교반하였다. 이어서, 상기 성형 형으로 70 °C, 20 분의 조건으로 외경 5 mm 코어의 주위에 두께 4.5 mm의 폴리우레탄 스플리트로 이루어지는 발포 탄성충을 성형하여 현상제 공급 롤러를 제조하였다.

<196> [화상 평가]

<197> [현상 롤러와 현상제 공급 롤러의 접촉부 밴딩 평가]

<198> 현상 롤러와 현상제 공급 롤러를 컬러 레이저 프린터용 전자 사진 공정 카트리지에 장착하고, 이 카트리지를 상온 상습 환경하(온도 23 °C/습도 55 % RH)에 30일간 방치하였다. 그 후, 컬러 레이저 프린터(컬러 레이저젯 4700: 휴렛 팩커드사 제조)로 실제로 화상을 출력하고, 이하의 기준에 의해 육안으로 화상 평가(밴딩 A)를 행하였다. 이용한 현상제는 컬러 레이저젯 4700의 마젠틱 인쇄 카트리지에 탑재되어 있는 마젠틱 현상제를 그대로 사용하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

<199> A: 밴딩이 전혀 보이지 않는다.

<200> B: 매우 경미한 밴딩이 보이는 정도이다.

<201> C: 밴딩이 경미하게 보인다. 실용상 특별히 문제없다.

<202> 현상 롤러와 현상제 공급 롤러를 장착한 공정 카트리지를 고온 고습 환경하(온도 40 °C/습도 95 % RH)에 30일간 방치하여, 마찬가지로 화상 평가(밴딩 B)를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

<203> [화상 농도 평가]

<204> 현상 롤러와 현상제 공급 롤러를 컬러 레이저 프린터용 전자 사진 공정 카트리지에 장착하고, 이 카트리지를 고온 고습 환경하(온도 40 °C/습도 95 % RH)에 30일간 방치하였다. 그 후, 컬러 레이저 프린터(상품명: 컬러 레이저젯 4700: 휴렛 팩커드사 제조)로 실제로 솔리드흑 화상을 출력하였다. 이용한 현상제는 상기 컬러 레이저 프린터의 마젠틱 인쇄 카트리지에 탑재되어 있는 마젠틱 현상제를 그대로 사용하였다. 반사 농도계(상품명: RD918; 맥베스사 제조)를 사용하여, 솔리드흑 부의 농도를 9점 측정하고, 그 평균값을 화상 농도로 하였다. 통상, 초기의 솔리드 화상 농도는 1.3 이상인 고품질인 화상으로는 바람직하고, 또한 1.35 이상이 되는 것이 보다 바람직하다. 결과를 표 1에 나타낸다.

**표 1**

	x	x - y	양(pbmm)	밴딩 A	밴딩 B	화상농도
실시예 1	3	1	5	A	A	1. 3 6
실시예 2	2, 3	1, 2	0. 0 8	A	B	1. 3 0
실시예 3	4	0	0. 1	A	A	1. 3 5
실시예 4	4	0	2 0	A	A	1. 3 8
실시예 5	4	0	2 5	A	A	1. 3 8
실시예 6	5	1	1 0	A	A	1. 3 7
실시예 7	6	2	5	A	A	1. 3 6
실시예 8	9	5	5	A	B	1. 3 5
실시예 9	3	1	3	A	A	1. 3 5
비교예 1	—	—	—	B	C	1. 3 3
비교예 2	—	—	3	B	C	1. 2 8
비교예 3	2	—	1 0	C	C	1. 2 8

(pbmm) : (질량부)

x : 비반응성 실리콘화합물의 폴리에테르부의 에테르 반복 단위의 탄소수

y : 수지층의 폴리(에테르 우레тан)의 에테르 반복 단위의 탄소수

&lt;205&gt;

&lt;206&gt;

상기한 결과로부터 명백한 바와 같이, 수지층이 폴리에테르부를 갖는 비반응성 실리콘 화합물을 함유하고, 비반응성 실리콘 화합물의 폴리에테르부의 총 탄소수가 3 내지 9의 에테르 반복 단위를 갖는 현상 롤러를 이용한 경우는 밴딩 발생을 억제할 수 있다.

&lt;207&gt;

또한, 장치가 현상제 공급 롤러와 동일한 위치에서 장기간 접촉하여 고온 고습하에서 방치된 경우에도 하프톤 화상에서 밴딩의 발생이 없고, 고품질의 화상을 얻을 수 있다. 또한, 동시에 안정적인 농도의 고품질의 화상이 있었다.

&lt;208&gt;

또한, 본원 특히 청구의 범위, 및 본원 명세서 중에서 수치 범위를 "이상" 및 "이하"로 규정하고 있는 경우, 및 "내지"로 규정하는 경우에는 하한의 수치 및 상한의 수치를 해당 수치 범위 내에 포함하는 것이다.

&lt;209&gt;

본 발명은 예시적인 실시양태를 참조로 기재되었지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시양태에 한정되지 않는다. 하기 청구항의 범주는 이러한 모든 변형물 및 등가물 및 작용물을 포함하는 것으로 꼭넓게 해석되어야 한다.

### 도면의 간단한 설명

&lt;210&gt;

도 1은 본 발명에 관한 현상 롤러의 일례의 사시도를 도시한 도면이다.

&lt;211&gt;

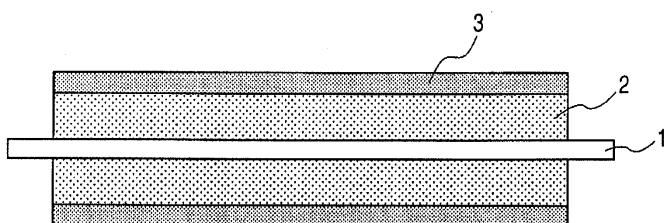
도 2는 본 발명에 관한 전자 사진 화상 형성 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

&lt;212&gt;

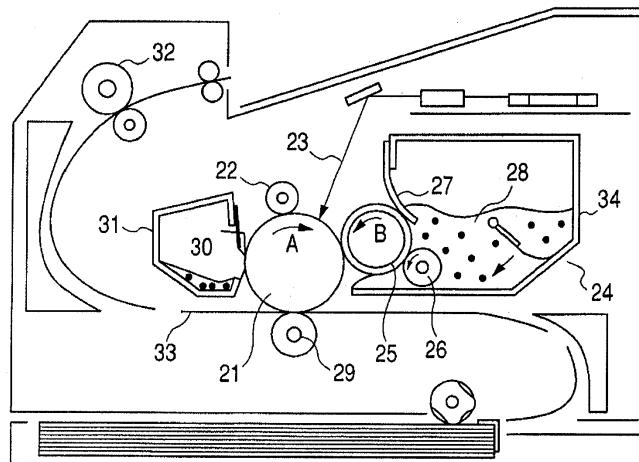
도 3은 현상 롤러의 전기 저항의 측정 방법의 설명도이다.

### 도면

#### 도면1



도면2



도면3

