



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101718962 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 05

(21) 申请号 200910176065. 0

US 5903808 A, 1999. 05. 11, 全文.

(22) 申请日 2009. 09. 25

US 6393243 B1, 2002. 05. 21, 全文.

(30) 优先权数据

CN 101154078 A, 2008. 04. 02, 全文.

2008-252917 2008. 09. 30 JP

审查员 杨婧

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 仓地雅大 山田真树 樱井有治
中村实

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 闫俊萍

(51) Int. Cl.

G03G 15/08 (2006. 01)

G03G 21/18 (2006. 01)

G03G 15/01 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5434653 A, 1995. 07. 18, 全文.

CN 1495233 A, 2004. 05. 12, 全文.

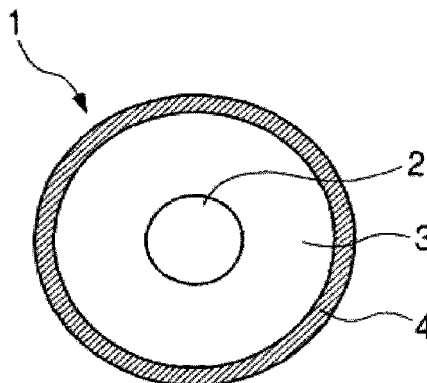
权利要求书 2 页 说明书 31 页 附图 3 页

(54) 发明名称

显影辊、显影辊生产方法、处理盒和电子照相
设备

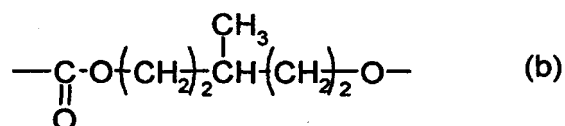
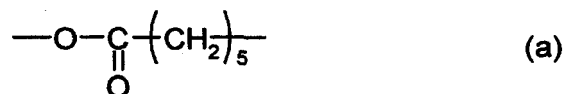
(57) 摘要

本发明涉及显影辊、显影辊生产方法、处理盒和电子照相设备。本发明提供一种显影辊, 其将调色剂供给至感光构件以使在所述感光构件上形成的静电潜像显影。所述显影辊具有包括炭黑和聚氨酯树脂的表面层。所述聚氨酯树脂具有特定结构。所述表面层具有特定酯基浓度和特定氨基甲酸酯基浓度。



1. 一种显影辊,其用于将调色剂供给至感光构件并使在所述感光构件上形成的静电潜像显影,所述显影辊设置有包括炭黑和热固性聚氨酯树脂的表面层,其中

所述热固性聚氨酯树脂具有选自以下化学式 (a) 和 (b) 表示的结构组成的组的至少之一和选自聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架组成的组的至少一种骨架:



和其中所述表面层包括 18 质量份以上至 30 质量份以下的炭黑,基于 100 质量份所述热固性聚氨酯树脂,和

当所述表面层的厚度为 t ,所述表面层的表面为 X ,在距所述表面层的表面为 $t/4$ 位置处的深度为 Y ,和在距所述表面层的表面为 $t/2$ 位置处的深度为 Z 时,同时满足以下表达式 (1) 至 (4):

$$7.5 \leq \text{EcX} \leq 10.0 \quad (1)$$

$$11.0 \leq \text{EcZ} \leq 14.0 \quad (2)$$

$$\text{EcX} \leq \text{EcY} \leq \text{EcZ} \quad (3)$$

$$0.5 \leq \text{UrcX} \leq 2.0 \quad (4)$$

在表达式 (1) 至 (3) 中, EcX 、 EcY 和 EcZ 分别为在位置 X 、 Y 和 Z 处的酯基浓度,在表达式 (4) 中, UrcX 为在位置 X 处的氨基甲酸酯基浓度,

酯基浓度 = $\{[\text{C=O 键百分率}(\%)] - [\text{NH 键百分率}(\%)]\} / [\text{C—C 键百分率}(\%)] \times 100$

其中 $[\text{C=O 键百分率}(\%)]$ 、 $[\text{NH 键百分率}(\%)]$ 和 $[\text{C—C 键百分率}(\%)]$ 为通过 X-射线光电子分光法 ESCA 测量的值;

氨基甲酸酯基浓度 = 通过 ESCA 测量的氮元素的原子%。

2. 一种用于生产根据权利要求 1 所述的显影辊的方法,所述方法包括以下步骤:

在树脂层的外周上形成表面层形成用涂布液的涂膜,然后固化所述涂膜,所述表面层形成用涂布液包括聚氨酯树脂原料混合物,所述聚氨酯树脂原料混合物包括多元醇、炭黑和异氰酸酯化合物,

其中所述聚氨酯树脂原料混合物包括

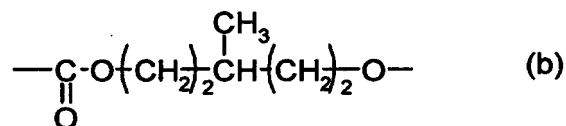
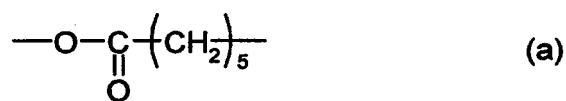
选自以下 D1 和 D2 组成的组的至少之一,和

以下 E:

D1 为聚酯多元醇,其具有在 $1,200 \leq \text{Mn} \leq 2,000$ 范围内的数均分子量 Mn ,并包括选自以下化学式 (a) 和 (b) 表示的单元组成的组的至少之一,

D2 为聚酯多元醇,其具有在 $4,000 \leq \text{Mn} \leq 8,000$ 范围内的数均分子量 Mn ,并包括氨基甲酸酯基和选自以下化学式 (a) 和 (b) 表示的单元组成的组的至少之一,和

E 为聚烯烃多元醇,其具有在 $1,200 \leq \text{Mn} \leq 2,800$ 范围内的数均分子量 Mn ,并包括选自聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架组成的组的至少之一:



3. 根据权利要求 2 所述的用于生产显影辊的方法,其中所述聚氨酯树脂原料混合物包含 D1,D1 为聚酯多元醇,所述聚酯多元醇的原料为选自由 3- 甲基 -1,5- 戊二醇和己内酯二醇组成的组的至少之一。

4. 根据权利要求 2 所述的用于生产显影辊的方法,其中所述聚氨酯树脂原料混合物包括 D2,D2 为通过使聚酯多元醇与异氰酸酯化合物反应获得的预聚物型酯多元醇,所述聚酯多元醇的原料为选自由 3- 甲基 -1,5- 戊二醇和己内酯二醇组成的组的至少之一。

5. 一种处理盒,其包含根据权利要求 1 所述的显影辊和与所述显影辊接触配置的感光鼓,并且其可安装至电子照相设备的主体和可从电子照相设备的主体拆卸。

6. 一种电子照相设备,其设置有根据权利要求 1 所述的显影辊和与所述显影辊接触配置的感光鼓。

显影辊、显影辊生产方法、处理盒和电子照相设备

技术领域

[0001] 本发明涉及显影辊和用于生产显影辊的方法,所述显影辊与设置在电子照相设备如复印机、打印机和传真机的接收设备中的感光构件接触使用。此外,本发明涉及使用该显影辊的处理盒和电子照相设备。

背景技术

[0002] 日本专利申请特开 H9-12192 和 H8-208087 公开了用于电子照相设备的显影辊,所述显影辊具有芯轴和弹性层,所述弹性层包括通过使在芯轴外周上的多元醇与多异氰酸酯反应获得聚氨酯。

[0003] 显影辊需要具有使调色剂摩擦带电至适当水平的功能作为基本功能。然而,在低温低湿环境中,例如,在具有温度 10℃和湿度 10% RH 的环境中,在一些情况下调色剂的摩擦带电性变得过高。这能够导致调色剂局部静电粘附至显影辊表面。从而,在电子照相图像中可能发生斑点状不均匀(下文中也称为“斑点 (blotching)”)。

[0004] 当设置在处理盒或电子照相设备中时,显影辊与显影刮板或感光构件长时间以静止状态静置接触。在此情况下,在具有上述聚氨酯树脂层作为表面层的显影辊与显影刮板或感光构件接触的部分可能发生不容易恢复的变形(下文中称为“永久压缩变形 (permanent compression set)”)。永久压缩变形特别趋向于发生在高温高湿环境中,例如具有温度 40℃和湿度 95% RH 的环境。认为该原因是:在高温高湿环境中显影辊的表面趋向于变得柔软。

发明内容

[0005] 本发明人从他们的研究已发现:在表面层上的调色剂的摩擦带电可通过在含聚氨酯树脂的表面层中引入聚烯烃树脂来调整。然而,由于该表面层容易变得柔软,当包括该表面层的显影辊与感光构件在高温高湿环境中长时间以静止状态抵接时,该表面层可能永久变形。因此,本发明人已发现:为了稳定地生产高品质电子照相图像,对于包括聚氨酯树脂作为粘结剂树脂的显影辊表面层,满足以下特征 1 和 2 两者是重要的。

[0006] 1. 在低温低湿环境中,调色剂的摩擦带电性不容易变得过剩。

[0007] 2. 在高温高湿环境中,不容易发生永久压缩变形。

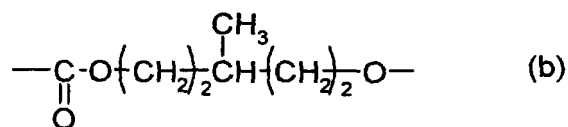
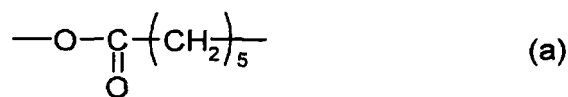
[0008] 本发明在于提供包括高水平地满足上述要求 1 和 2 的表面层的显影辊,和用于生产所述显影辊的方法。此外,本发明提供能够稳定地提供高质量电子照相图像的电子照相设备和处理盒。

[0009] 作为各种研究的结果,本发明人已发现:包括聚氨酯树脂并且其中沿厚度方向的酯基浓度和氨基甲酸酯基浓度最优化的表面层,能够高水平地满足上述要求 1 和 2,由此实现本发明。

[0010] 根据本发明的一个方面,提供用于将调色剂供给至感光构件以使在感光构件上形成的静电潜像显影的显影辊,其设置有包括炭黑和聚氨酯树脂的表面层,其中所述聚氨酯

树脂具有选自以下化学式 (a) 和 (b) 表示的结构的至少之一和选自聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架的至少一种骨架：

[0011]



[0012] 和其中所述表面层包括 18 质量份以上至 30 质量份以下的炭黑,基于 100 质量份所述聚氨酯树脂,当所述表面层的厚度为 t ,所述表面层的表面为 X ,在距所述表面层的表面为 $t/4$ 位置处的深度为 Y ,和在距所述表面侧的表面为 $t/2$ 位置处的深度为 Z 时,同时满足以下表达式 (1) 至 (4) :

$$[0013] \quad 7.5 \leq \text{EcX} \leq 10.0 \quad (1)$$

$$[0014] \quad 11.0 \leq \text{EcZ} \leq 14.0 \quad (2)$$

$$[0015] \quad \text{EcX} \leq \text{EcY} \leq \text{EcZ} \quad (3)$$

$$[0016] \quad 0.5 \leq \text{UrcX} \leq 2.0 \quad (4)$$

[0017] (在式 (1) 至 (3) 中, EcX 、 EcY 和 EcZ 分别为在位置 X 、 Y 和 Z 处的酯基浓度,在式 (4) 中, UrcX 为在表面 X 处的氨基甲酸酯基浓度)。

[0018] 根据本发明的另一方面,提供处理盒,其包括上述显影辊和与该显影辊接触设置的感光鼓,并且其可安装至电子照相设备的主体和可从电子照相设备的主体拆卸。

[0019] 根据本发明的又一方面,提供电子照相设备,其包括上述显影辊和与该显影辊接触设置的感光鼓。

[0020] 根据本发明,能够提供显影辊,所述显影辊具有表面层,所述表面层能够实现兼备抑制在高温高湿环境中永久压缩变形的发生与抑制在低温低湿环境中调色剂的过度摩擦带电。此外,根据本发明,能够提供电子照相设备和处理盒,其稳定地生产高品质电子照相图像。

[0021] 从以下示例性实施方案的描述,本发明的进一步特征将显而易见。

附图说明

[0022] 图 1 为沿垂直于根据本发明显影辊的轴的方向的横截面图。

[0023] 图 2 为用于形成表面层的液体循环型浸涂设备的说明图。

[0024] 图 3 为根据本发明的电子照相设备的横截面图。

[0025] 图 4 为根据本发明的处理盒的横截面图。

具体实施方式

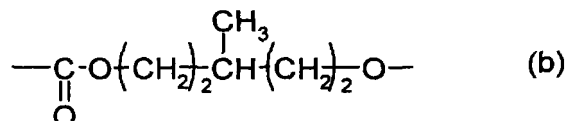
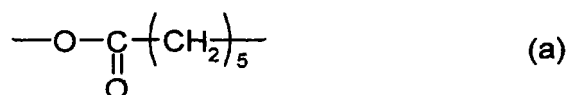
[0026] 图 1 为沿垂直于根据本发明显影辊的轴的方向的横截面图。显影辊 1 具有导电性芯轴 2、在该芯轴外周上形成的树脂层 3 和在该树脂层的外周上形成的表面层 4。

[0027] <表面层 4>

[0028] 表面层包括炭黑和聚氨酯树脂。该聚氨酯树脂具有选自以下化学式 (a) 和 (b)

表示的结构的至少之一和选自聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架的至少一种骨架。

[0029]



[0030] 表面层包括 18 质量份以上至 30 质量份以下的炭黑,基于 100 质量份聚氨酯树脂。

[0031] 此外,当所述表面层的厚度为 t ,所述表面层的表面为 X ,在距所述表面层的表面为 $t/4$ 位置处的深度为 Y ,和在距所述表面层的表面为 $t/2$ 位置处的深度为 Z 时,同时满足以下表达式 (1) 至 (4) :

$$[0032] \quad 7.5 \leq \text{EcX} \leq 10.0 \quad (1)$$

$$[0033] \quad 11.0 \leq \text{EcZ} \leq 14.0 \quad (2)$$

$$[0034] \quad \text{EcX} \leq \text{EcY} \leq \text{EcZ} \quad (3)$$

$$[0035] \quad 0.5 \leq \text{UrcX} \leq 2.0 \quad (4)。$$

[0036] 在表达式 (1) 至 (3) 中, EcX 、 EcY 和 EcZ 分别为在位置 X 、 Y 和 Z 处的酯基浓度,在表达式 (4) 中, UrcX 为在上述位置 X 处的氨基甲酸酯基浓度。

[0037] 以下定义上述酯基浓度。此外, $[\text{C=O 键百分率}(\%)]$ 、 $[\text{NH 键百分率}(\%)]$ 和 $[\text{C-C 键百分率}(\%)]$ 为通过 ESCA(X-射线光电子分光法)测量的值。

$$[0038] \quad \text{酯基浓度} = \{[\text{C=O 键百分率}(\%)] - [\text{NH 键百分率}(\%)]\} / [\text{C-C 键百分率}(\%)] \times 100$$

[0039] 此外,氨基甲酸酯基浓度如下定义。

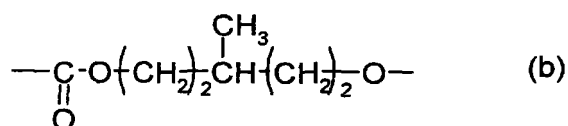
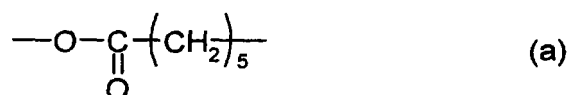
$$[0040] \quad \text{氨基甲酸酯基浓度} = \text{通过 ESCA 测量的 N(氮)元素的原子}\%$$

[0041] 术语“聚氨酯树脂”不是指具有单一组成的聚合物,而是对于具有氨基甲酸酯的聚合物的总称。聚氨酯树脂由硬链段(hard segments)如氨基甲酸酯键、脲基甲酸酯键、缩二脲键等和软链段(soft segments)形成。根据形成软链段的化学键的类型,聚氨酯通常分类为聚酯聚氨酯、聚醚聚氨酯、聚碳酸酯聚氨酯、丙烯酸类聚氨酯、聚烯烃聚氨酯等。

[0042] 根据本发明的聚氨酯树脂为已热固化的聚氨酯树脂。与包括热塑性或未固化聚氨酯树脂作为粘结剂的表面层相比,包括热固性聚氨酯树脂作为粘结剂的表面层能够减小表面层的永久压缩变形并且耐磨耗性和调色剂的摩擦带电性优异。

[0043] 根据本发明的聚氨酯树脂具有选自由以下化学式 (a) 和 (b) 表示的结构的至少之一和选自聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架的至少一种骨架:

[0044]



[0045] 在聚氨酯树脂中,认为由化学式 (a) 和 (b) 表示的结构有助于将表面层的机械性设定至适当的水平,并认为聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架有助于将在表面层上的调色剂的摩擦带电性能设定至适当的水平。

[0046] 化学式 (a) 和 (b) 为包含在聚氨酯树脂中构成软链段的酯基的单元。这些单元对树脂材料的极性具有强烈的影响。特别地,具有此单元的树脂材料与例如聚烯烃或聚醚聚氨酯等的树脂材料相比显示更高的亲水性。此外,软链段的结构对聚氨酯树脂的性质,特别是机械性具有强烈的影响。由于由化学式 (a) 或 (b) 表示的包含酯基的单元,所以链间力 (interchain force) 和聚合物链之间的键变得更强。因此,聚氨酯树脂的耐磨耗性、杨氏模量和断裂强度优异。

[0047] 此外,例如上述酯基浓度和侧链如甲基的存在等因素影响软链段的结晶性。结晶性也对聚氨酯树脂的机械性具有影响。

[0048] 包含选自聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架的至少一种骨架的聚氨酯树脂材料通常归类为聚烯烃树脂。通常,聚烯烃树脂显示比聚酯树脂更高的疏水性,并且不容易被极化,这是因为它们在除端基之外的软链段结构中不包含氧原子。此外,聚烯烃树脂具有相对更低的电荷赋予性。然而,聚烯烃树脂的化学键强度弱,并且机械强度比例如聚醚、聚酯、丙烯酸类和聚碳酸酯聚氨酯等的树脂材料差。特别地,已知在聚酯的脂肪族部分中碳原子数导致所谓的奇偶效果 (odd-even effect),所述奇偶效果影响聚合物的基本性质。

[0049] 本发明人已发现:表面层的机械强度和调色剂的带电性能能够通过以下来优化:使用包括由化学式 (a) 或 (b) 表示的单元,和聚丁二烯骨架或聚异戊二烯骨架的聚氨酯树脂作为在显影辊表面层中的粘结剂树脂,并如下调整沿表面层厚度方向的酯基浓度和氨基甲酸酯基浓度。

[0050] 在根据本发明的表面层中,当所述表面层的厚度为 t ,所述表面层的表面为 X ,在距所述表面层的表面为 $t/4$ 位置处的深度为 Y ,和在距所述表面层的表面为 $t/2$ 位置处的深度为 Z 时,同时满足以下表达式 (1) 至 (4):

$$[0051] \quad 7.5 \leq E_{cX} \leq 10.0 \quad (1);$$

$$[0052] \quad 11.0 \leq E_{cZ} \leq 14.0 \quad (2);$$

$$[0053] \quad E_{cX} \leq E_{cY} \leq E_{cZ} \quad (3);$$

$$[0054] \quad 0.5 \leq U_{rcX} \leq 2.0 \quad (4)。$$

[0055] 在表达式 (1) 至 (3) 中, E_{cX} 、 E_{cY} 和 E_{cZ} 分别为在位置 X 、 Y 和 Z 处的酯基浓度。在表达式 (4) 中, U_{rcX} 为在上述位置 X 处的氨基甲酸酯基浓度。

[0056] 上述酯基浓度如下定义。

$$[0057] \quad \text{酯基浓度} = \{[\text{C=O 键百分率}(\%)] - [\text{NH 键百分率}(\%)]\} / [\text{C-C 键百分率}(\%)] \times 100$$

[0058] 在此情况下, $[\text{C=O 键百分率}(\%)]$ 、 $[\text{NH 键百分率}(\%)]$ 和 $[\text{C-C 键百分率}(\%)]$ 为通过 ESCA (X-射线光电电子分光法) 测量的值。

[0059] 此外,氨基甲酸酯基浓度如下定义。

$$[0060] \quad \text{氨基甲酸酯基浓度} = \text{通过 ESCA 测量的 N (氮) 元素的原子}\%$$

[0061] 如由上式 (1) 至 (3) 所示,酯基的浓度沿表面层的深度方向增大。换言之,越接近于表面层的表面,聚丁二烯骨架或聚异戊二烯骨架的浓度越高。

[0062] 此外,在聚氨酯树脂中的酯基浓度(EcX、EcY 和 EcZ) 和氨基甲酸酯基浓度(UrcX)各自在特定范围内,因而表面层的永久压缩变形减小,并能够抑制调色剂的过度带电。

[0063] 由于由化学式(a)和(b)表示的结构各自包括具有强链间力的酯基,包括由选自化学式(a)和(b)的至少之一表示的结构的聚氨酯树脂在聚合物链之间具有强键。因此,包括该聚氨酯树脂作为粘结剂树脂的表面层的耐磨耗性、杨氏模量和断裂强度优异。此表面层具有小的永久压缩变形。此外,接受电子的最低未占据分子轨道(LUMO)集中在酯基中,因此,能够使表面层赋予调色剂以摩擦电荷的性质合适。

[0064] 即,当设定EcX为7.5%以上时,表面层具有足够的机械性,并且能够抑制永久压缩变形发生。另一方面,当设定EcX为10.0%以下时,能够抑制表面层赋予调色剂以电荷的性质变得过剩,并能够抑制在电子照相图像上的斑点发生。

[0065] 将沿表面层厚度方向的中点Z处的酯基浓度EcZ设定为在 $11.0\% \leq EcZ \leq 14.0\%$ 范围内。对于此的原因为:能够更高水平地实现表面层的机械性和表面层赋予调色剂以电荷的性质之间的平衡。

[0066] 此外,将在X和Z之间的中点处的酯基浓度EcY优选设定为在 $9.0\% \leq EcY \leq 13.0\%$ 的范围内。对于此的原因为:该范围在改进表面层的机械性方面和在抑制永久压缩变形的发生方面是有效的。

[0067] 氨基甲酸酯基浓度(UrcX)为表示在表面层表面附近氮元素的比例的值。当设定UrcX为0.5%以上时,即使在高温高湿环境中也能够获得足够的机械性,并能够抑制在与显影刮板接触的部分处的图像缺陷如图像条纹的发生。另一方面,当设定UrcX为2.0%以下时,能够抑制赋予调色剂过剩的电荷,并能够抑制在低温低湿环境中图像缺陷如斑点的发生。

[0068] EcX、EcY、EcZ和UrcX为通过X-射线光电分光法,即所谓ESCA(或XPS)测量的值。ESCA为能够鉴定在显影辊表面层的表面附近(沿深度方向数十nm)的元素组成和化学键状态的分析方法。此外,使用富勒烯(C_{60})离子,ESCA为能够使沿膜厚度方向的化学键状态分布定量同时精确蚀刻表面层的方法。以下将详细地描述在本发明中通过ESCA(X-射线光电分光法)测量的在表面层中EcX、EcY、EcZ和UrcX的定义。

[0069] 在聚氨酯树脂中由化学式(a)和(b)表示的结构、聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架的存在能够通过红外光谱(IR),或在将该树脂材料水解后通过使用热解气相色谱法(Pyr-GC)来确认。

[0070] 根据本发明的表面层包括炭黑(C)。炭黑(C)有助于设定表面层的机械性和导电性在适当的水平。对于改进聚氨酯树脂的机械性能够采用的方法包括增大交联密度,或添加补强填料如炭黑。交联密度的增大导致氨基甲酸酯基浓度增大。然而,氨基甲酸酯基在氮原子上具有一个孤立电子对,并显示优异的负电荷赋予性。因而,如果氨基甲酸酯基浓度过多地增大,在一些情况下显示过剩的电荷赋予性。因此,在本发明中,从设定机械性和电荷赋予性在适当水平的观点,炭黑需要作为必要组分被包括。因此,根据本发明的聚氨酯树脂原料混合物包括18质量份以上至30质量份以下的炭黑(C),基于100质量份的聚氨酯树脂原料混合物的树脂组分。

[0071] 在表面层中炭黑的含量需要为18至30质量份,基于100质量份聚氨酯树脂组分。通过设定炭黑含量为18质量份以上,不仅能够获得合适的导电性,而且能够将电荷赋予性

设定在合适的水平,并能够抑制永久压缩变形。另一方面,期望设定炭黑含量为 30 质量份以下,因为能够获得在聚氨酯树脂组分中炭黑的分散均匀性,并能够获得良好的耐泄漏性。

[0072] 表面层 4 可包括球状细颗粒,所述球状细颗粒在显影辊表面上形成凹凸,以在该表面上赋予适当的表面粗糙度。在表面层 4 中包括球状细颗粒使得更容易使显影辊表面的表面粗糙度均匀,即使当表面层 4 已磨耗时,也能够降低表面粗糙度的变化,并使表面状态保持恒定。球状细颗粒可具有体积平均粒径 8 至 30 μm 。球状细颗粒的体积粒径的测量能够通过使用设置有液体模块(liquid module)的激光衍射粒径分布分析仪(商品名:LS-230,由 Beckman Coulter Inc. 制造)来进行。将微量表面活性剂添加至约 10cc 水中,向其中,添加约 10mg 细颗粒,并借助于超声分散机分散 10 分钟,然后在以下条件下进行测量:测量次数为一次,测量时间为 90 秒。可将通过该测量方法获得的值用作体积平均粒径值。球状细颗粒的含量优选 1 至 100 质量份,基于 100 质量份表面层 4 的树脂。

[0073] 用于球状细颗粒的材料实例包括聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、丙烯酸类树脂和聚碳酸酯树脂。这些球状细颗粒可例如通过悬浮聚合或通过分散聚合来生产。

[0074] 除了上述组分之外,根据需要,上述表面层 4 可在不损害上述组分的功能的范围内包含各种添加剂。此类添加剂的实例包括填料、增量剂、硫化剂、交联剂、硫化助剂、交联助剂、抗氧化剂、防老剂和加工助剂。

[0075] 表面层 4 的厚度优选 1 至 50 μm ,更优选 3 至 25 μm 。如果表面层 4 的厚度为 1 μm 以上,能够抑制在表面层 4 之下的层中包含的低分子量组分的析出。此外,当该厚度为 1 μm 以上时,在本发明中的酯基和氨基甲酸酯基浓度能够通过 ESCA 分析来精确测量。如果表面层 4 的厚度为 50 μm 以下,能够防止显影辊的硬度变高,并能够防止调色剂熔融粘附。

[0076] <表面层 4 的生产方法>

[0077] 如上所述,在根据本发明的表面层中,需要适当地控制在表面附近的酯基浓度、沿厚度方向的酯基分布和在表面附近的氨基甲酸酯基浓度。在表面层的表面附近的酯基浓度和表面附近的氨基甲酸酯基浓度强烈地影响表面层的电荷赋予性。此外,沿厚度方向的酯基的浓度强烈地影响在表面层中聚氨酯树脂的机械性。因此,为了形成该表面层,选择多元醇作为原料是重要的。

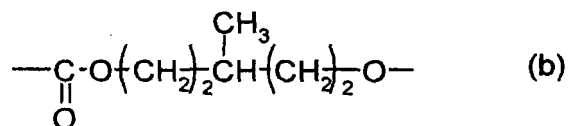
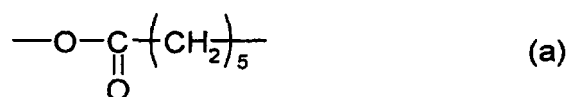
[0078] 具有上述结构的表面层 4 可通过在弹性层 3 的外周上形成表面层形成用涂布液的涂膜,然后固化该涂膜来生产,所述表面层形成用涂布液包括含有以下 (D1) 或 (D2)、以下 (E)、炭黑和异氰酸酯化合物的聚氨酯树脂原料混合物。

[0079] (D1) 为聚酯多元醇,其具有在 $1,200 \leq \text{Mn} \leq 2,000$ 的范围内的数均分子量 (Mn),并包括由以下化学式 (a) 和 (b) 表示的单元的至少之一。

[0080] (D2) 为聚酯多元醇,其具有在 $4,000 \leq \text{Mn} \leq 8,000$ 的范围内的数均分子量 (Mn),并包括氨基甲酸酯基和由以下化学式 (a) 和 (b) 表示的单元的至少之一。

[0081] (E) 聚烯烃多元醇,其具有在 $1,200 \leq \text{Mn} \leq 2,800$ 范围内的数均分子量 (Mn),并包括聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架的至少之一。

[0082]



[0083] 所述 (E) 比所述 (D1) 和 (D2) 的极性低。因而,越接近于涂膜表面,所述 (E) 与所述 (D1) 或 (D2) 的摩尔比越大。然而,即使 (D1) 或 (D2) 和 (E) 在涂膜中不完全相容,相分离也不会发生,这是因为它们的极性差别处于适当的水平。通过固化该涂膜获得的表面层具有“与 (E) 和异氰酸酯之间的反应相关的聚氨酯树脂”和“与 (D1) 或 (D2) 和异氰酸酯之间的反应相关的聚氨酯树脂”的比例,其沿表面层的厚度方向朝向表面增大。

[0084] 当将在上述涂布液中 (D1) 或 (D2) 和 (E) 的质量含量分别定义为 M_D 和 M_E 时, M_D/M_E 的值优选 8.8 以上至 82.8 以下。当设定 M_D/M_E 的值为 8.8 以上时,能够确实抑制在所得表面层中 EcY 和 EcZ 的值变小。此外,能够确实抑制 (D1) 或 (D2) 和 (E) 彼此不相容。此外,能够实现抑制表面层的永久压缩变形和设定调色剂摩擦带电性在适当水平。此外,能够抑制炭黑不充分分散,并能够获得均匀的电荷赋予性和适当的导电性。

[0085] 当将 M_D/M_E 的值设定为 82.8 以下时,能够适当设定在涂膜表面附近 (E) 组分的量,并能够将使在表面层上的调色剂摩擦带电的性能设定在更适当的水平。

[0086] 《(D1), (D2)》

[0087] 与 (D1) 和 (D2) 相关的聚酯多元醇包括由式 (a) 和 (b) 表示的单元的至少之一。可将通过直接酯化反应或通过开环聚合反应获得的聚酯多元醇用作该聚酯多元醇。可选择地,也可适当使用通过聚酯多元醇和异氰酸酯的链扩展获得的聚氨酯多元醇预聚物。

[0088] 通过直接酯化反应合成的聚酯多元醇可通过作为原料的多元酸和多元醇的脱水缩合获得。多元酸的实例包括己二酸、间苯二酸、四氯代苯二甲酸酐、HET 酸、四溴代苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、间苯二酸 (isophthalic acid)、对苯二酸、四氢化邻苯二甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸酐、琥珀酸、癸二酸、富马酸、偏苯三酸、二聚酸、马来酸酐、1,12-十二烷二酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸和 5-钠磺基间苯二甲酸。在这些中,特别优选己二酸、间苯二酸、对苯二酸和癸二酸,因为这些酸容易获得。

[0089] 作为用于普通酯多元醇的原料的多元醇的实例包括 1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、乙二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、双酚 A、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、羟基新戊酰羟基新戊酸酯 (hydroxypivalylhydroxypivalate)、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和 2,4-二乙基-1,5-戊二醇等。

[0090] 在本发明中,特别优选其原料为 3-甲基-1,5-戊二醇的聚酯多元醇。与典型的多元醇的熔点 (-10°C 至 200°C) 相比,3-甲基-1,5-戊二醇显示明显低的熔点 (-50°C)。因此,由于能够容易地控制在聚氨酯树脂中在具有酯基的软链段中的结晶度,3-甲基-1,5-戊二醇有助于显示机械性,这是因为如下详细描述的和 (E) 的相容性的改进。此外,特别期望 3-甲基-1,5-戊二醇,这是因为由于在其化学结构中的甲基导致其显示疏水性,因而

与 (E) 具有适当的相容性。

[0091] 也特别优选以下：通过作为原料的 ϵ -己内酯的开环聚合反应获得的聚己内酯二醇，和通过形成聚己内酯二醇的预聚物合成的聚酯多元醇（预聚物型酯多元醇）。在该聚己内酯二醇中，从与 (E) 的相容性的观点，特别优选无定形或具有低熔点的类型的那些。

[0092] (D1) 的 M_n 在 $1,200 \leq M_n \leq 2,000$ 的范围内。当 M_n 为 1,200 以上时，能够有效地抑制表面层的氨基甲酸酯基浓度 (UrcX) 增大，并能够有效地抑制调色剂在低温低湿环境中过度带电。此外，当 M_n 为 2,000 以下时，能够抑制在表面层表面处的 UrcX 过度降低，并能够抑制表面层的永久压缩变形在高温高湿环境中变大。

[0093] (D2) 的 M_n 在 $4,000 \leq M_n \leq 8,000$ 的范围内。

[0094] 《(E)》

[0095] (E) 为包括聚丁二烯骨架或聚异戊二烯骨架的至少之一的聚烯烃多元醇。该聚烯烃多元醇的具体实例包括聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇和氢化聚异戊二烯多元醇。

[0096] 为了根据需要适当调节机械性和极性，也可优选使用由多元醇形成的预聚物。该预聚物可各自单独或组合使用。

[0097] (E) 的数均分子量 M_n 在 $1,200 \leq M_n \leq 2,800$ 的范围内。当数均分子量在该范围内时，能够抑制 (E) 与树脂材料 (D1) 或 (D2) 变得不相容。当该 M_n 为 1,200 以上时，能够抑制表面层的氨基甲酸酯基浓度 (UrcX) 降低，并能够抑制调色剂在低温低湿环境中过度带电。当该 M_n 为 2,800 以下时，能够抑制氨基甲酸酯基浓度过度降低，并能够抑制永久压缩变形增大。此外，能够获得充分的表面取向。

[0098] 《异氰酸酯》

[0099] 作为固化剂的异氰酸酯化合物不特别限定。实例包括但不限于，二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、碳二亚胺改性 MDI、苯二甲撑二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯，其共聚物，及其嵌段体 (blocks) 和混合物。

[0100] 在上述实例中，特别优选在变性部分 (variable moiety) (软链段部分) 中包括由上述化学式 (a) 和 (b) 表示的单元的至少之一的预聚物异氰酸酯，这是因为其与多元醇的相容性和调整物理性质的容易性。作为构成包括由上述化学式 (a) 和 (b) 表示的单元的变性部分的原料，可使用与用于上述多元醇相同的材料。

[0101] 特别优选添加异氰酸酯化合物，以使异氰酸酯指数在 1.0 至 1.5 的范围内，相对于多元醇化合物。当以该范围添加异氰酸酯化合物时，能够抑制由于未反应的多元醇导致的永久压缩变形增大，和能够抑制硬度的过度增加。“异氰酸酯指数”是指在异氰酸酯化合物中异氰酸酯基团的摩尔数与在多元醇组分中羟基的摩尔数之间的比例 ($[NCO]/[OH]$)。

[0102] 为了将炭黑分散于涂布液中，优选使用通过氧化处理而具有表面官能团的氧化处理炭黑。氧化处理炭黑的 pH 值优选 5.0 以下。由于氧化处理炭黑在表面上具有极性基团，所以改进与形成表面层的树脂组分的亲和性。因而，即使以能够赋予充分导电性的范围使用该炭黑，也能够将该炭黑均匀地分散。此外，能够抑制随着时间发生的凝集，并能够抑制图像缺陷如重影和泄漏的发生。为了保持显影辊表面层的强度和表现适当的导电性，炭黑

优选具有平均粒径 15 至 40nm。为了相同的原因,炭黑的 DBP 吸油量优选 60 至 180ml/100g。该炭黑的实例包括通过槽法或炉法生产的炭黑。此外,根据需要的物理性质,可将两种以上炭黑组合共混。

[0103] 可用于包括 (D1) 或 (D2) 和 (E) 的表面层形成用涂布液的溶剂的实例包括甲乙酮、甲苯和醇。可用于在弹性层上形成涂布液的涂膜的方法的实例包括涂布法如喷涂、浸涂和辊涂。表面层可通过以下形成:干燥在树脂层上形成的涂膜来除去溶剂,然后在从其除去溶剂的情况下固化该涂膜。固化也可通过加热或电子束照射来进行。

[0104] 当将浸涂用于涂膜形成时,优选使用具有示于图 2 的示意构造图中的循环机构的涂布设备。示于图 2 的循环机构具有浸渍槽 205。浸渍槽 205 具有略大于辊 206 的外径的内径,在所述辊 206 上已形成树脂层 3。浸渍槽 205 具有比辊 206 沿轴方向更长深度的圆筒形。设置浸渍槽 205 以将其轴向设定为沿垂直方向。环状液体接受部 208 设置在浸渍槽 205 的上端部外周上。将液体接受部 208 通过管 209 连接至搅拌槽 207,所述管 209 连接至液体接受部 208 的底面。浸渍槽 205 的下部连接至泵 211,所述泵 211 经由管 213 使表面层形成用涂布液 210 循环。泵 211 和搅拌槽 207 通过连接管 212 连接。搅拌槽 207 设置有用用于搅拌表面层形成用涂布液 210 的搅拌叶片 214,所述搅拌叶片 214 保持在搅拌槽 207 的内部。该涂布设备设置有升降设备 215,所述升降设备 215 用于在浸渍槽 205 上部沿浸渍槽 205 的轴方向升降升降板 216。可使悬挂在升降板 216 上的辊 206 进入浸渍槽 205 和从浸渍槽 205 收回。为了通过使用该涂布设备在树脂层 3 上形成表面层 4,驱动泵 211 以将容纳于搅拌槽 207 中的表面层形成用涂布液 210 经由管 212 和 213 供给至浸渍槽 205。通过驱动升降设备 215 将升降板 216 降下,并使辊 206 进入充填有表面层形成用涂布液 210 的浸渍槽 205 中。将因为辊 206 的进入导致已从浸渍槽的上端 205a 流出的表面层形成用涂布液 210 接受在液体接受部 208 中,并经由管 209 返回搅拌槽 207。随后,通过驱动该升降设备将升降板升高,并使辊 206 以预定速度退出浸渍槽 205,由此在树脂层 3 上形成涂膜。将搅拌叶片 214 在搅拌槽 207 中旋转以搅拌该涂布液并抑制内含物的沉降,由此维持涂布液的均匀性。具有在其上形成的涂膜的辊从升降板 216 取出,然后将该涂膜干燥并固化以形成表面层 4。

[0105] < 芯轴 2 >

[0106] 导电性芯轴 2 不限定,只要其具有对于显影辊需要的强度,和用于用作能够将带电的调色剂转移至感光构件的电极的导电性即可。该材料的实例包括金属如铝、不锈钢和铜,及其合金;用铬和镍等电镀的铁,和导电性合成树脂。

[0107] < 树脂层 3 >

[0108] 树脂层 3 的厚度优选 1mm 以上至 5mm 以下。树脂层 3 的硬度可为 20 以上至 80 以下,以 Asker-C 硬度计。“Asker-C 硬度”根据 The Society of Rubber Industry, Japan, standard SRIS101 使用 Asker-C 硬度弹力 (spring) 型橡胶硬度测试仪 (由 Koubunshi Keiki Co., Ltd. 制造) 来测量。在本发明中,在将上述硬度测试仪在 10N 的力下压向显影辊 30 秒后获得测量值,所述显影辊已在常温常湿 (温度 23℃,湿度 50% RH) 环境中静置 12 小时。

[0109] 树脂层 3 可为发泡体或非发泡体。树脂层 3 的材料的实例包括乙烯-丙烯-二烯共聚物橡胶 (EPDM)、丁腈橡胶 (NBR)、氯丁橡胶 (CR)、天然橡胶 (NR)、异戊二烯橡胶 (IR)、

环氧橡胶、脲醛橡胶 (urea rubber)、三聚氰胺橡胶、邻苯二甲酸二烯丙酯橡胶、聚碳酸酯橡胶、丁苯橡胶 (SBR)、苯乙烯橡胶、氟橡胶、硅橡胶、氯醚橡胶 (epichlorohydrine rubber)、NBR 的氢化物、聚硫橡胶和聚氨酯橡胶。这些材料可各自单独或组合使用。

[0110] 为了在半导体区域中具有电阻的显影辊,优选树脂层 3 具有导电性。为了树脂层 3 具有导电性,优选树脂层 3 包含基于离子导电机理或电子导电机理的导电赋予剂。可使用的该导电赋予剂的实例包括以下物质的细颗粒:石墨、炭黑、导电性金属如铝或铜,导电性金属氧化物如氧化锌、氧化锡、氧化钛等。这些可各自单独或组合使用。在这些实例中,炭黑相对容易获得,并能够提供良好的带电性,因而炭黑是优选的。树脂层 3 可具有 1×10^3 至 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的体积电阻率。如果体积电阻率在 1×10^3 至 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内,调色剂能够均匀地带电。树脂层 3 的体积电阻率的更优选范围为 1×10^3 至 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

[0111] 图 3 和 4 分别显示具有在其上安装的根据本发明的显影辊的彩色电子照相图像形成设备和处理盒的横截面。

[0112] 示于图 3 的彩色电子照相图像形成设备具有对于黄色 Y、品红色 M、青色 C 和黑色 BK 的各彩色调色剂设置的在串联系统中的图像形成单元 10a 至 10d。这些图像形成单元 10a 至 10d 具有基本相同的构造。图像形成单元 10a 至 10d 设置有沿箭头方向旋转的作为潜像承载构件的感光构件 21。在感光构件 21 的外周上设置以下:用于使感光构件 21 均匀充电的充电辊 26,用于通过用激光光 25 照射已均匀充电的感光构件 21 形成静电潜像的曝光单元,和显影设备 22,所述显影设备 22 用于将调色剂供给至在其上形成静电潜像的感光构件 21 以显影静电潜像。此外,在感光构件 21 的外周上设置以下:具有转印辊 31 的转印构件,所述转印构件用于通过以下方式转印在感光构件 21 上的调色剂图像至记录介质 36 如纸张上:通过记录介质(转印材料)36 的背面施加来自偏压电源 32 的偏压,所述记录介质 36 通过进给辊 37 进给并通过输送带 34 输送。在驱动辊 30、从动辊 35 和张紧辊 33 之上和周围安装输送带 34。控制输送带 34 以使其输送记录介质 36 同时与各图像形成单元协同移动,从而将在各图像形成单元上形成的调色剂图像转印并依次叠加在记录介质 36 上。记录介质 36 被静电吸引至输送带 34 并通过即将在记录介质 36 到达输送带 34 之前设置的吸取辊 38 的作用输送。

[0113] 感光构件 21 和显影辊 1 在预定压力下彼此接触设置。感光构件 21 和显影辊 1 在感光构件 21 与显影辊 1 之间的接触位置处沿相同方向旋转。显影辊 1 可以其中显影辊 1 不与感光构件 21 接触的方式使用。在此情况下,在感光构件 21 附近设置显影辊 1。

[0114] 将在记录介质 36 上叠加并转印的调色剂图像通过定影设备 29 定影,然后通过输送设备(在该图中未示出)从电子照相图像形成设备中排出。记录介质 36 可通过剥离设备 39 的作用从输送带 34 剥离,然后送至定影设备 29。图像形成单元 10 设置有具有清洁刮板 28 的清洁构件,和废调色剂容器 27,所述清洁构件用于除去未转印并残留在感光构件 21 上的调色剂,所述废调色剂容器 27 用于容纳从感光构件擦掉的调色剂。清洁过的感光构件 21 能够形成图像,并等待随后的图像形成。此外,仅显影设备 22,或感光构件 21、充电辊 26、显影设备 22、清洁刮板 28 和废调色剂容器 27 作为一个单元,可形成于可拆卸的处理盒中,所述处理盒可连接至电子照相设备的主体和可从电子照相设备的主体拆卸。设置于各图像形成单元 10a 至 10d 的显影设备 22 设置有包含调色剂 23 的调色剂容器 24 和显影辊 1,设置所述显影辊 1 以塞住调色剂容器的开口并在露出调色剂容器的部分面向感光构件。调色

剂容器 24 内部设置有辊形调色剂涂布构件 7 和显影刮板 9, 所述辊形调色剂涂布构件 7 与显影辊 1 接触以将调色剂供给至显影辊 1, 所述显影刮板 9 用于将供给至显影辊 1 的调色剂形成薄膜并进行摩擦充电。作为显影刮板 9, 可使用以下: 其中在金属板上安装橡胶弹性构件的构件, 具有弹簧特征的构件如由 SUS 或磷青铜制成的薄板, 或通过在其表面上叠置树脂或橡胶层形成的构件。在显影辊上的调色剂层可通过施加比施加至显影辊 1 的电压更高的电压至显影刮板 9 来控制。为此目的, 优选使用由 SUS 或磷青铜制成的薄板作为显影刮板 9。将来自偏压电源 (在该图中未示出) 的电压施加至显影辊 1 和显影刮板 9 两者。以绝对值计, 施加至显影刮板 9 的电压优选比施加至显影辊 1 的电压高 100 至 300V。从除去残留在显影辊 1 上的调色剂的观点, 优选以下作为调色剂涂布构件 7: 例如, 在芯轴上设置有发泡海绵体或聚氨酯泡沫, 或其中在芯轴中植入人造纤维、聚酰胺等的毛刷结构的构件。可将该调色剂涂布构件 7 具有与显影辊 1 抵接的合适的接触宽度来设置。此外, 优选调色剂涂布构件 7 在接触部分沿与显影辊 1 相反的方向旋转。

[0115] 示于图 4 中的根据本发明的处理盒 301 可连接至上述电子照相图像形成设备体和可从上述电子照相图像形成设备体拆卸。在处理盒 301 中, 本发明的显影辊 1、感光构件 21、调色剂涂布构件 7、显影刮板 9、调色剂 23、调色剂容器 24、充电辊 26 和清洁刮板 28 通过机身 302 一体化地保持。

[0116] [实施例]

[0117] 在以下各实施例和比较例中, 将示例和具体解释生产具有树脂层的辊的方法。

[0118] (具有树脂层的芯轴的生产)

[0119] 在各实施例和比较例中要用于生产显影辊的具有树脂层的芯轴以以下方式生产。

[0120] 制备由不锈钢制成的直径 8mm 的芯轴用于芯轴。将底漆 (商品名 :DY35-051, 由 Dow Corning Toray Co., Ltd. 制造) 施涂至该芯轴的外周上, 然后在 150℃ 的温度下将其烘焙 30 分钟。烘焙后底漆的厚度为 1 μ m。

[0121] 将以下材料混合, 以制备具有乙烯基的液态硅橡胶的基础材料 A。

[0122] - 在两端具有乙烯基和重均分子量 (Mw) 为 10,000 的二甲基聚硅氧烷 :50 质量份,

[0123] - 在两端具有乙烯基和 Mw 为 2,000,000 的二甲基聚硅氧烷 :50 质量份,

[0124] - 炭黑 (商品名 :Raven 860 Ultra, 由 Columbian Chemicals Company 制造) :6 质量份。

[0125] 将以下材料混合以制备具有 SiH 基和乙烯基的液态硅橡胶的基础材料 B。

[0126] - 在两端具有乙烯基和重均分子量 (Mw) 为 10,000 的二甲基聚硅氧烷 :50 质量份,

[0127] - 在两端具有乙烯基和 Mw 为 2,000,000 的二甲基聚硅氧烷 :50 质量份,

[0128] - 炭黑 (商品名 :Raven 860 Ultra, 由 Columbian Chemicals Company 制造) :6 质量份

[0129] - 固化催化剂 (2 质量% 的氯铂酸的异丙醇溶液) :0.5 质量份,

[0130] - 甲基氢聚硅氧烷 :3 质量份 (其中 SiH 基团含量为 1.1 摩尔的量, 基于 1 摩尔包含于液态硅橡胶基础材料 A 和液态硅橡胶基础材料 B 中的乙烯基)。

[0131] 将基础材料 A 和基础材料 B 以质量比 1 : 1 混合, 从而制备未硫化硅橡胶材料。

[0132] 然后, 将芯轴放置在圆筒状模具中, 并将上述未硫化硅橡胶材料注入模具的内部 (模腔)。接下来, 将该模具加热以在 150℃ 下硫化和固化该硅橡胶材料 15 分钟, 然后将所

得产物冷却并从模具中取出。其后,将产物在 180℃下加热 1 小时以完成固化反应,从而在芯轴外周上形成由硅橡胶组成的树脂层。生产的树脂层具有直径为 16mm。

[0133] < 预聚物多元醇和预聚物异氰酸酯化合物的合成方法 >

[0134] [预聚物多元醇 1(Pre-P1) 的合成]

[0135] -100 质量份酯二醇

[0136] (由己二酸和 3- 甲基 -1,5- 戊二醇制成 ;Mn = 1,000)

[0137] (商品名 :P-1010,由 Kuraray Co.,Ltd. 制造)

[0138] -43 质量份异氰酸酯化合物

[0139] (商品名 :Millionate MT,由 Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd. 制造)

[0140] 将上述组分分阶段混合于甲乙酮 (MEK) 溶剂中。将所得混合物在氮气气氛下在 80℃下反应 6 小时,以生产具有数均分子量 Mn 为 5,400 的酯改性预聚物多元醇 1(Pre-P1)。

[0141] [预聚物多元醇 2(Pre-P2) 的合成]

[0142] -100 质量份酯二醇

[0143] (由己二酸和 3- 甲基 -1,5- 戊二醇制成 ;Mn = 500)

[0144] (商品名 :P-510,由 Kuraray Co.,Ltd. 制造)

[0145] -54 质量份异氰酸酯化合物

[0146] (商品名 :Millionate MT,由 Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd. 制造)

[0147] 将上述组分分阶段混合于甲乙酮溶剂中。将所得混合物在氮气气氛下在 80℃下反应 5 小时,以生产具有数均分子量 Mn 为 3,600 的酯改性预聚物多元醇 2(Pre-P2)。

[0148] [预聚物多元醇 3(Pre-P3) 的合成]

[0149] -100 质量份酯二醇

[0150] (由己二酸和 3- 甲基 -1,5- 戊二醇制成 ;Mn = 500)

[0151] (商品名 :P-530,由 Kuraray Co.,Ltd. 制造)

[0152] -52 质量份异氰酸酯化合物

[0153] (商品名 :Millionate MT,由 Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd. 制造)

[0154] 将上述组分分阶段混合于甲乙酮溶剂中。将所得混合物在氮气气氛下在 80℃下反应 5 小时,以生产具有数均分子量 Mn 为 4,000 的酯改性预聚物多元醇 3(Pre-P3)。

[0155] [预聚物多元醇 4(Pre-P4) 的合成]

[0156] -100 质量份己内酯二醇

[0157] (商品名 :L-220AL,由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造,Mn = 1900)

[0158] -32 质量份异氰酸酯化合物

[0159] (商品名 :Millionate MT,由 Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd. 制造)

[0160] 将上述组分分阶段混合于甲乙酮溶剂中。将所得混合物在氮气气氛下在 80℃下反应 8 小时,以生产具有数均分子量 Mn 为 8,000 的酯改性预聚物多元醇 4(Pre-P4)。

[0161] [预聚物多元醇 5(Pre-P5) 的合成]

[0162] -100 质量份酯二醇

[0163] (由己二酸和 3- 甲基 -1,5- 戊二醇制成。Mn = 2000)

[0164] (商品名 :P-2010,由 Kuraray Co.,Ltd. 制造)

[0165] -31 质量份异氰酸酯化合物

- [0166] (商品名:Millionate MT,由Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd. 制造)
- [0167] 将上述组分分阶段混合于甲乙酮溶剂中。将所得混合物在氮气气氛下在80℃下反应8小时,以生产具有数均分子量Mn为8,200的酯改性预聚物多元醇5(Pre-P5)。
- [0168] [预聚物多元醇6(Pre-P6)的合成]
- [0169] -100质量份酯二醇
- [0170] (由己二酸和1,6-己二醇制成。Mn = 900)
- [0171] (商品名:ADEKA NEWACE YG-108,由ADEKA Corporation 制造)
- [0172] -38质量份异氰酸酯化合物
- [0173] (商品名:Millionate MT,由Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd. 制造)
- [0174] 将上述组分分阶段混合于甲乙酮溶剂中。将所得混合物在氮气气氛下在80℃下反应7小时,以生产具有数均分子量Mn为6,200的酯改性预聚物多元醇6(Pre-P6)。
- [0175] [预聚物多元醇7(Pre-P7)的合成]
- [0176] -100质量份酯二醇
- [0177] (由己二酸和1,4-丁二醇制成。Mn = 1000)
- [0178] (商品名:ADEKA NEWACE YG-108,由ADEKA Corporation 制造)
- [0179] -33质量份异氰酸酯化合物
- [0180] (商品名:Millionate MT,由Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd. 制造)
- [0181] 将上述组分分阶段混合于甲乙酮溶剂中。将所得混合物在氮气气氛下在80℃下反应6小时,以生产具有数均分子量Mn为5,000的酯改性预聚物多元醇7(Pre-P7)。
- [0182] [预聚物异氰酸酯1(Pre-BI1)的合成]
- [0183] -100质量份己内酯二醇
- [0184] (商品名:L-212AL,由Daicel Chemical Industries Ltd. 制造,Mn = 1,200)
- [0185] -90质量份多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯
- [0186] (商品名:Cosmonate M-100,由Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc. 制造)
- [0187] 在氮气气氛下,将上述组分加热并在90℃下反应2小时。随后,添加丁基溶纤剂以将固含量设定为70质量%。然后,将28质量份甲乙酮肟在反应温度为50℃的条件下逐滴加入,由此获得酯改性预聚物异氰酸酯1(Pre-BI1)。
- [0188] [预聚物异氰酸酯2(Pre-BI2)的合成]
- [0189] -100质量份酯二醇
- [0190] (由己二酸和3-甲基-1,5-戊二醇制成。Mn = 1000)
- [0191] (商品名:P-1010,由Kuraray Co.,Ltd. 制造)
- [0192] -140质量份多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯
- [0193] (商品名:Cosmonate M-100,由Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc. 制造)
- [0194] 在氮气气氛下,将上述组分加热并在90℃下反应2小时。随后,添加丁基溶纤剂以将固含量设定为70质量%。然后,将36质量份甲乙酮肟在反应温度随后降至50℃的条件下逐滴加入,由此获得酯改性预聚物异氰酸酯2(Pre-BI2)。
- [0195] [预聚物异氰酸酯3(Pre-BI3)的合成]
- [0196] -100质量份己内酯二醇
- [0197] (商品名:L-212AL,由Daicel Chemical Industries Ltd. 制造,Mn = 1,200)

- [0198] -124 质量份多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯
- [0199] (商品名:Cosmonate M-100,由 Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc. 制造)
- [0200] 在氮气气氛下,将上述组分加热并在 90℃下反应 2 小时。随后,添加丁基溶纤剂以将固含量设定为 70 质量%。然后,将 32 质量份甲乙酮肟在反应温度随后降至 50℃的条件下逐滴加入,由此获得酯改性预聚物异氰酸酯 3(Pre-BI3)。
- [0201] [预聚物异氰酸酯 4(Pre-BI4) 的合成]
- [0202] -100 质量份酯二醇
- [0203] (由己二酸和 3-甲基-1,5-戊二醇制成。Mn = 1000)
- [0204] (商品名:P-1010,由 Kuraray Co., Ltd. 制造)
- [0205] -92 质量份多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯
- [0206] (商品名:Cosmonate M-100,由 Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc. 制造)
- [0207] 在氮气气氛下,将上述组分加热并在 90℃下反应 2 小时。随后,添加丁基溶纤剂以将固含量设定为 70 质量%。然后,将 27 质量份甲乙酮肟在反应温度为 50℃的条件下逐滴加入,由此获得酯改性预聚物异氰酸酯 4(Pre-BI4)。
- [0208] [预聚物异氰酸酯 5(Pre-BI5) 的合成]
- [0209] -100 质量份酯二醇
- [0210] (由己二酸和 1,6-己二醇制成。Mn = 900)
- [0211] (商品名:ADEKA NEWACE YG-108,由 ADEKA Corporation 制造)
- [0212] -78 质量份多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯
- [0213] (商品名:Cosmonate M-200,由 Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc. 制造)
- [0214] 在氮气气氛下,将上述组分加热并在 90℃下反应 2 小时。随后,添加丁基溶纤剂以将固含量设定为 70 质量%。然后,将反应温度降至 50℃,将 42 质量份甲乙酮肟逐滴加入,由此获得酯改性预聚物异氰酸酯 5(Pre-BI5)。
- [0215] [预聚物异氰酸酯 6(Pre-BI6) 的合成]
- [0216] -100 质量份酯二醇
- [0217] (由己二酸和 1,4-丁二醇制成。Mn = 1000)
- [0218] (商品名:ADEKA NEWACE YG-108,由 ADEKA Corporation 制造)
- [0219] -86 质量份多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯
- [0220] (商品名:Cosmonate M-200,由 Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc. 制造)
- [0221] 在氮气气氛下,将上述组分加热并在 90℃下反应 2 小时。随后,添加丁基溶纤剂以将固含量设定为 70 质量%。然后,将 36 质量份甲乙酮肟在反应温度随后降至 50℃的条件下逐滴加入,由此获得酯改性预聚物异氰酸酯 6(Pre-BI6)。
- [0222] 表面层形成用涂布液(1)的制备
- [0223] -100 质量份 Pre-P1(Mn:5,400)
- [0224] -10 质量份聚丁二烯多元醇
- [0225] (商品名:Poly-Bd R-45HT,由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2,800)
- [0226] -37.8 质量份 Pre-BI1
- [0227] 全部上述合成的 Pre-BI1 至 Pre-BI6 对应于 D2。
- [0228] 将上述材料用作树脂组分。将 18 质量份炭黑(商品名:X-15,由 Asahi Carbon

Co., Ltd. 制造) 和甲乙酮添加至 100 质量份上述材料的混合物中, 将所得混合物混合并搅拌 1 小时。向其中, 进一步添加甲乙酮, 以使总固含量为 33 质量%, 并进一步混合和搅拌 1 小时。将所得混合溶液借助于横式珠磨机 (商品名: NVM-03, 由 IMEX Corporation 制造) 在 7m/sec 的圆周速度、1cc/min 的流速和 15°C 的分散温度下分散 3 小时。在此情况下, 使用具有直径 S 为 1.5mm 的玻璃珠 (商品名: DMB 503B, 由 Potters Ballotini Co., Ltd. 制造)。接下来, 作为用于粗糙度调节的树脂颗粒, 添加 5 质量份聚氨酯树脂颗粒 (商品名: Art PearlCF-600T, 由 Negami Chemical Industry Co., Ltd. 制造), 基于 100 质量份树脂组分固成分, 并进一步分散 1 小时。然后, 将该溶液用甲乙酮稀释, 以将固含量设定为 23 质量%。将该溶液过滤通过 300 目筛以生产表面层形成用涂布液 (1)。

[0229] 表面层形成用涂布液 (2) 的制备

[0230] 除了将 18 质量份炭黑 (商品名: X-15, 由 Asahi Carbon Co., Ltd. 制造) 改变为 23 质量份之外, 以与表面层形成用涂布液 (1) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (2)。

[0231] 表面层形成用涂布液 (3) 的制备

[0232] 除了将 18 质量份炭黑 (商品名: X-15, 由 Asahi Carbon Co., Ltd. 制造) 改变为 30 质量份之外, 以与表面层形成用涂布液 (1) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (3)。

[0233] 表面层形成用涂布液 (4) 的制备

[0234] -100 质量份己内酯二醇

[0235] (商品名: Placel L-212AL, 由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造, Mn = 1, 200)

[0236] -12 质量份聚丁二烯多元醇

[0237] (商品名: Poly-Bd R-45HT, 由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2, 800)

[0238] -240.3 质量份 Pre-BI2

[0239] 除了将树脂组分改变为上述材料之外, 以与表面层形成用涂布液 (2) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (4)。

[0240] 表面层形成用涂布液 (5) 的制备

[0241] -100 质量份己内酯二醇

[0242] (商品名: Placel L-212AL, 由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造, Mn = 1, 200)

[0243] -4 质量份聚丁二烯多元醇

[0244] (商品名: Poly-Bd R-45HT, 由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2, 800)

[0245] -231.3 质量份 Pre-BI2

[0246] 除了将树脂组分改变为上述材料之外, 以与表面层形成用涂布液 (2) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (5)。

[0247] 表面层形成用涂布液 (6) 的制备

[0248] -100 质量份己内酯二醇

[0249] (商品名: Placel L-212AL, 由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造, Mn = 1, 200)

[0250] -5 质量份聚丁二烯多元醇

[0251] (商品名: Poly-Bd R-45HT, 由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2, 800)

[0252] -183.7 质量份 Pre-BI3

[0253] 除了将树脂组分改变为上述材料和将炭黑改变为“炭黑（商品名：X-55，由 Asahi Carbon Co., Ltd. 制造）”之外，以与表面层形成用涂布液（2）中相同的方式制备表面层形成用涂布液（6）。

[0254] 表面层形成用涂布液（7）的制备

[0255] -100 质量份己内酯二醇

[0256] （商品名：Placel L-212AL，由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造，Mn = 1, 200）

[0257] -15 质量份聚丁二烯多元醇

[0258] （商品名：Poly-Bd R-45HT，由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造，Mn = 2, 800）

[0259] -213.2 质量份 Pre-BI3

[0260] 除了将树脂组分改变为上述材料之外，以与表面层形成用涂布液（6）中相同的方式制备表面层形成用涂布液（7）。

[0261] 表面层形成用涂布液（8）的制备

[0262] -100 质量份己内酯二醇

[0263] （商品名：Placel L-212AL，由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造，Mn = 1, 200）

[0264] -3 质量份聚丁二烯多元醇

[0265] （商品名：Poly-Bd R-15HT，由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造，Mn = 1, 200）

[0266] -205.0 质量份 Pre-BI3

[0267] 除了将树脂组分改变为上述材料之外，以与表面层形成用涂布液（6）中相同的方式制备表面层形成用涂布液（8）。

[0268] 表面层形成用涂布液（9）的制备

[0269] -100 质量份己内酯二醇

[0270] （商品名：Placel L-220AL，由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造，Mn = 1, 900）

[0271] -10 质量份聚异戊二烯多元醇

[0272] （商品名：Poly-ip，由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造，Mn = 2, 500）

[0273] -135.4 质量份 Pre-BI3

[0274] 除了将树脂组分改变为上述材料之外，以与表面层形成用涂布液（6）中相同的方式制备表面层形成用涂布液（9）。

[0275] 表面层形成用涂布液（10）的制备

[0276] -100 质量份酯二醇

[0277] （商品名：NS 2400，由 ADEKA Corporation 制造，由己二酸和 3-甲基-1,5-戊二醇制成，Mn = 2, 000）

[0278] -10 质量份聚异戊二烯多元醇

[0279] （商品名：Poly-ip，由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造，Mn = 2, 500）

[0280] -111.4 质量份 Pre-BI3

[0281] 除了将树脂组分改变为上述材料之外，以与表面层形成用涂布液（2）中相同的方式

式制备表面层形成用涂布液 (10)。

[0282] 表面层形成用涂布液 (11) 的制备

[0283] 除了将该溶液用甲乙酮稀释以将固含量设定为 12 质量%之外,以与表面层形成用涂布液 (10) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (11)。

[0284] 表面层形成用涂布液 (12) 的制备

[0285] 除了将该溶液用甲乙酮稀释以将固含量设定为 32 质量%之外,以与表面层形成用涂布液 (10) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (12)。

[0286] 表面层形成用涂布液 (13) 的制备

[0287] -100 质量份己内酯二醇

[0288] (商品名:Placel L-205AL,由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造, Mn = 500)

[0289] -10 质量份聚异戊二烯多元醇

[0290] (商品名:Poly-ip,由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2,500)

[0291] -560.2 质量份 Pre-BI2

[0292] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液 (2) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (13)。

[0293] 表面层形成用涂布液 (14) 的制备

[0294] -100 质量份 Pre-P2 (Mn :3600)

[0295] -20 质量份氢化聚异戊二烯多元醇

[0296] (商品名:TH-21,由 Kuraray Co., Ltd. 制造, Mn = 2,700)

[0297] -76.1 质量份 Pre-BI2

[0298] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液 (2) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (14)。

[0299] 表面层形成用涂布液 (15) 的制备

[0300] -100 质量份 Pre-P3 (Mn :4000)

[0301] -5 质量份氢化聚异戊二烯多元醇

[0302] (商品名:TH-21,由 Kuraray Co., Ltd. 制造, Mn = 2,700)

[0303] -56.8 质量份 Pre-BI2

[0304] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液 (2) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (15)。

[0305] 表面层形成用涂布液 (16) 的制备

[0306] -100 质量份 Pre-P4 (Mn :8000)

[0307] -22 质量份聚丁二烯多元醇

[0308] (商品名:Poly-Bd R-15HT,由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 1,200)

[0309] -78.6 质量份 Pre-BI1

[0310] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液 (2) 中相同的方式制备表面层形成用涂布液 (16)。

[0311] 表面层形成用涂布液 (17) 的制备

[0312] -100 质量份 Pre-P4 (Mn :8000)

- [0313] -5 质量份聚丁二烯多元醇
- [0314] (商品名:Poly-Bd R-15HT,由 Idemitsu Petroleum Co.,Ltd. 制造,Mn = 1,200)
- [0315] -36.2 质量份 Pre-BI1
- [0316] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(17)。
- [0317] 表面层形成用涂布液(18)的制备
- [0318] -100 质量份 Pre-P5(Mn:8200)
- [0319] -15 质量份聚丁二烯多元醇
- [0320] (商品名:NISSO-B3000,由 Nippon Soda Co.,Ltd. 制造,Mn = 3,200)
- [0321] -26.4 质量份 Pre-BI1
- [0322] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(18)。
- [0323] 表面层形成用涂布液(19)的制备
- [0324] -100 质量份己内酯二醇
- [0325] (商品名:Placel L-220AL,由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造,Mn = 1,900)
- [0326] -10 质量份聚丁二烯多元醇
- [0327] (商品名:NISSO-B1000,由 Nippon Soda Co.,Ltd. 制造,Mn = 1,000)
- [0328] -151.8 质量份 Pre-BI3
- [0329] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(19)。
- [0330] 表面层形成用涂布液(20)的制备
- [0331] 除了将炭黑的量改变为 15 质量份之外,以与表面层形成用涂布液(1)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(20)。
- [0332] 表面层形成用涂布液(21)的制备
- [0333] 除了将炭黑的量改变为 32 质量份之外,以与表面层形成用涂布液(1)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(21)。
- [0334] 表面层形成用涂布液(22)的制备
- [0335] -100 质量份酯二醇
- [0336] (商品名:YG-108,由 ADEKA Corporation 制造,Mn = 900)
- [0337] -15 质量份聚丁二烯多元醇
- [0338] (商品名:NISSO-B1000,由 Nippon Soda Co.,Ltd. 制造,Mn = 1,000)
- [0339] -311.7 质量份 Pre-BI5
- [0340] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(22)。
- [0341] 表面层形成用涂布液(23)的制备
- [0342] -100 质量份己内酯二醇
- [0343] (商品名:Placel L-220AL,由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造,Mn = 1,900)

- [0344] -2 质量份聚丁二烯多元醇
- [0345] (商品名:NISSO-B1000,由 Nippon Soda Co., Ltd. 制造, Mn = 1,000)
- [0346] -153.1 质量份 Pre-BI6
- [0347] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(23)。
- [0348] 表面层形成用涂布液(24)的制备
- [0349] -100 质量份 Pre-P6(Mn:5600)
- [0350] -10 质量份聚异戊二烯多元醇
- [0351] (商品名:Poly-ip,由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2,500)
- [0352] -51.6 质量份 Pre-BI5
- [0353] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(24)。
- [0354] 表面层形成用涂布液(25)的制备
- [0355] -100 质量份己内酯二醇
- [0356] (商品名:Placel L-220AL,由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造, Mn = 1,900)
- [0357] -10 质量份聚异戊二烯多元醇
- [0358] (商品名:Poly-ip,由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2,500)
- [0359] -158.5 质量份 Pre-BI6
- [0360] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(25)。
- [0361] 表面层形成用涂布液(26)的制备
- [0362] -100 质量份 Pre-P7(Mn:5000)
- [0363] -5 质量份聚丁二烯多元醇
- [0364] (商品名:Poly-Bd R-45HT,由 Idemitsu Petroleum Co., Ltd. 制造, Mn = 2,800)
- [0365] -47.9 质量份 Pre-BI6
- [0366] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(26)。
- [0367] 表面层形成用涂布液(27)的制备
- [0368] -100 质量份 Pre-P5(Mn:8200)
- [0369] -18.5 质量份聚丁二烯多元醇
- [0370] (商品名:NISSO-B3000,由 Nippon Soda Co., Ltd. 制造, Mn = 3,200)
- [0371] -38.4 质量份 Pre-BI2
- [0372] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(27)。
- [0373] 表面层形成用涂布液(28)的制备
- [0374] -100 质量份己内酯二醇
- [0375] (商品名:Placel L-205AL,由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造, Mn = 500)

[0376] -2 质量份聚丁二烯多元醇

[0377] (商品名:NISSO-B1000,由 Nippon Soda Co., Ltd. 制造, Mn = 1,000)

[0378] -431.7 质量份 Pre-BI1

[0379] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(28)。

[0380] 表面层形成用涂布液(29)的制备

[0381] -100 质量份己内酯二醇

[0382] (商品名:Placel L-220AL,由 Daicel Chemical Industries Ltd. 制造, Mn = 1,900)

[0383] -10 质量份聚丙烯多元醇

[0384] (商品名:EXCENOL 3020,由 Asahi Glass Co., Ltd. 制造, Mn = 3,200)

[0385] -154.2 质量份 Pre-BI2

[0386] 除了将树脂组分改变为上述材料之外,以与表面层形成用涂布液(2)中相同的方式制备表面层形成用涂布液(29)。

[0387] 表面层形成用涂布液(1)至(29)的组成一起示于以下表 1-1 至 1-5。

[0388] 表 1-1

[0389]

表面层形成用涂布液		1	2	3	4	5	6	7	8
(D1) 多元醇	商品名 或编号	-			Placel L212AL				
	Mn	-			1200				
(D2) 多元醇	商品名 或编号	Pre-P1			-				
	Mn	5400			-				
(E) 多元醇	商品名 或编号	Poly-Bd R-45HT							Poly-Bd R-15HT
	烯烃骨 架	丁二烯							
	Mn	2800							1200
M _D /M _E		13.8			28.4	82.8	56.7	20.9	102
异氰酸 酯(D2)	商品名 或编号	Pre-BI1			Pre-BI2		Pre-BI3		
包括于聚氨酯中 的酯结构		(a)和(b)			(a)和(b)		(a)		
炭黑	商品名 或编号	X-15					X-55		
	含量	18份	23份	30份	23份				

[0390] 表 1-2

[0391]

表面层形成用涂布液		9	10	11	12	13	14	15
(D1)多元醇	商品名或编号	Placel L220AL	NS2400			Placel L205A L	-	
	Mn	1900	2000			500		
(D2)多元醇	商品名或编号	-	-				Pre-P2	Pre-P3
	Mn	-	-				3600	4000
(E)多元醇	商品名或编号	Poly-ip	Poly-ip				TH-21	
	烯炔骨架	异戊二烯	异戊二烯				氢化异戊二烯	
	Mn	2500	2500				2700	
M _D /M _E		23.5	21.1			66.0	8.8	31.4
异氰酸酯 (D2)	商品名或编号	Pre-BI3	Pre-BI3			Pre-BI2		
包括于聚氨酯中的酯结构		(a)	(a)和(b)				(b)	
炭黑	商品名或编号	X-55	X-15					
	含量	23份	23份					

[0392] 表 1-3

表面层形成用涂布液		16	17	18	19
(D1) 多元醇	商品名或编号	-			Placel L220AL
	Mn	-			1900
(D2) 多元醇	商品名或编号	Pre-P4		Pre-P5	-
	Mn	8000		8200	-
(E) 多元醇	商品名或编号	Poly-Bd R-15HT		NISSO-B3000	NISSO-B1000
	烯烃骨架	丁二烯			
	Mn	1200		3200	1000
M_D/M_E		8.2	27.2	8.4	25.2
异氰酸酯 (D2)	商品名或编号	Pre-BI1		Pre-BI1	Pre-BI3
包括于聚氨酯中的酯结构		(a)		(a)和(b)	(a)
炭黑	商品名或编号	X-15			
	含量	23份			

[0393]

[0394] 表 1-4

[0395]

表面层形成用涂布液		20	21	22	23	24
(D1)多元醇	商品名或编号	-		YG-108	Placcel L-220A L	-
	Mn			900	1900	-
(D2)多元醇	商品名或编号	Pre-P1		-		Pre-P6
	Mn	5400		-		6200
(E)多元醇	商品名或编号	Poly-Bd R-45HT		NISSO-B1000		Poly-ip
	烯炔骨架	丁二烯				异戊二烯
	Mn	2800		1000		2500
M _D /M _E		13.8		-	126.6	-
异氰酸酯 (D2)	商品名或编号	Pre-BI1		Pre-BI5	Pre-BI6	Pre-BI5
包括于聚氨酯中的酯结构		(a)和(b)		- 1,6-HD	(a)和 1,4-BD	- 1,6-HD
炭黑	商品名或编号	X-15				X-15
	含量	15份	32份	23份		23份

[0396] 表 1-5

[0397]

表面层形成用涂布液		25	26	27	28	29
(D1) 多元醇	商品名 或编号	Placel L-220AL	-		Placel L205AL	Placel L-220AL
	Mn	1900	-		500	1900
(D2) 多元醇	商品名 或编号	-	Pre-P7	Pre-P5	-	-
	Mn	-	5000	8200	-	-
(E) 多元醇	商品名 或编号	Poly-ip	Poly-Bd R-45HT	NISSO- B3000	NISSO- B1000	EXCENOL 3020
	烯烃骨 架	异戊二 烯	丁二烯			-
	Mn	2500	2800	3200	1000	3200
M_D/M_E		25.9	-	7.5	265.9	-
异氰酸酯 (D2)	商品名 或编号	Pre-BI6		Pre-BI2	Pre-BI1	Pre-BI2
包括于聚氨酯中的 酯结构		(a)	- 1,4-BD	(b)	(a)	(a)和(b)
炭黑	商品名 或编号	X-15				
	含量	23 份				

[0398] [实施例 1]

[0399] 将保持在 23℃ 的液温下的表面层形成用涂布液 (1) 从具有内径 32mm 和长度 300mm 的圆筒体的底部以每分钟 250cc 的速率注入该圆筒体中。从圆筒体上端流出的涂布液从底部再循环回圆筒体中。将生产的在其上具有形成的树脂层的芯轴以 100mm/s 的浸入速度浸渍于圆筒体中,然后停留 10 秒,其后在初始速度为 300mm/s 和最终速度为 200mm/s 下拉出,接着自然干燥 60 分钟。接下来,将在树脂层外周上形成的涂膜在 140℃ 下进行热处理 2 小时,并固化,从而生成具有厚度为 10 μm 的表面层的在实施例 1 中的显影辊 (1)。

[0400] [实施例 2] 至 [实施例 10]

[0401] 除了使用表面层形成用涂布液 (2) 至 (10) 代替表面层形成用涂布液 (1) 之外,与实施例 1 相同的方式生产在各实施例中的显影辊。结果示于表 2 中。

[0402] [实施例 11]

[0403] 除了使用表面层形成用涂布液 (11) 代替表面层形成用涂布液 (1) 之外,与实施例 1 相同的方式生产具有 3 μm 厚树脂层的在实施例 11 中的显影辊 (11)。结果示于表 2 中。

[0404] [实施例 12]

[0405] 除了使用表面层形成用涂布液 (12) 代替表面层形成用涂布液 (1) 之外, 以与实施例 1 相同的方式生产具有 $25\mu\text{m}$ - 厚树脂层的在实施例 12 中的显影辊 (12)。结果示于表 2 中。

[0406] [实施例 13] 至 [实施例 19]

[0407] 除了使用表面层形成用涂布液 (13) 至 (19) 代替表面层形成用涂布液 (1) 之外, 以与实施例 1 相同的方式生产在各实施例中的显影辊。结果示于表 2 中。

[0408] [比较例 1] 至 [比较例 10]

[0409] 除了使用表面层形成用涂布液 (20) 至 (29) 代替表面层形成用涂布液 (1) 之外, 以与实施例 1 相同的方式生产在各比较例中的显影辊。结果示于表 3 中。

[0410] 接下来, 将描述在本发明的实施例和比较例中的 ESCA 分析、结构分析、表面层膜厚度测量和 GPC 测量方法。此外, 还描述了在本发明中定义的 EcX、EcY、EcZ 和 UrcX。

[0411] [显影辊评价 / 表面层原料评价]

[0412] (ESCA 分析方法)

[0413] ESCA 分析使用购自 ULVAC-PHI, Inc. 的 Quantum 2000 在以下条件下来进行。

[0414] X- 射线源 : 单色 Al K α

[0415] X- 射线设定 : $100\mu\text{m}$ ϕ (25W(15KV))

[0416] 光电子取出 (takeoff) 角 : 45 度

[0417] 中和条件 : 同时使用读数电子枪 (flood gun) 和离子枪

[0418] 分析区域 : $\phi 100\mu\text{m}$

[0419] 通能 (Pass Energy) : 23.5eV

[0420] 步长 : 0.1eV

[0421] EcX、EcY、EcZ 和 UrcX 从以下来确定 : 通过 ESCA 分析的定量分析检测的源自树脂层的元素碳 (C)、氮 (N)、氧 (O) 和硅 (Si) 的原子%, 以及通过状态分析检测的 C 1s 峰和 N 1s 峰之间的表面积比。此外, 在 C 1s 峰中, 在 285.0eV 处检测出的峰归属于 C-C 键, 在 286.6eV 处检测出的峰归属于 C-O 键, 在 289.3eV 处检测出的峰归属于 C=O 键。在 N 1s 峰中, 在 400.4eV 处检测出的峰归属于 NH 键。在 O 1s 峰中, 在 532.4eV 处检测出的峰归属于 Si-O 键, 在 533.7eV 处检测出的峰归属于 C-O 键。在 Si2p 峰中, 在 102.5eV 处检测出的峰归属于 Si-O 键。

[0422] 关于在聚氨酯树脂中的氨基甲酸酯基浓度, 由于在固化的聚氨酯树脂中氮 (N) 的量源自氨基甲酸酯基, 所以将接近于最上表面的氮的原子% 值定义为 UrcX。当在 C1s 峰的状态分析中在 289.3eV 处的强峰归属于 C=O 键时, 测量该 C=O 键 (下文中, 称为“总 C=O 键”) 作为源自酯基的 C=O 键和源自氨基甲酸酯基的 C=O 键的总和。氨基甲酸酯基的 NH 键的数量和 C=O 键的数量之间的比为 1 : 1, 因而, 在本发明中, 将通过从总 C=O 键减去 NH 键获得的值作为源自酯基的 C=O 键, 并根据下式定义在本发明中的酯基浓度。

[0423] 酯基浓度 = $\{[\text{C=O 键百分率}(\%)] - [\text{NH 键百分率}(\%)]\} / [\text{C-C 键百分率}(\%)] \times 100$

[0424] 此外, 在本发明中的各 EcX、EcY、EcZ 和 UrcX 测量在各 X、Y 和 Z 的三个不同位置处进行, 并采用所得值的算术平均。此处, 各元素的定量分析使用各 C1s (B. E. 280 至 295eV)、N1s (B. E. 395 至 410eV) 和 O1s (B. E. 525 至 540eV) 峰来进行, 以确定各原子%。

[0425] 例如,基于在显影辊(1)的表面层最上表面(X)中的元素的定量分析结果,C、N、O和Si的原子%分别为70.8%、1.4%、20.9%和6.9%,结果 U_{rcX} 为1.4。此外,基于显影辊(1)的状态分析,C1s光谱的C-O键(源自氨基甲酸酯基和酯基)、C-C键和COO键的峰表面积比分别为10.9%、80.9%和8.2%。从这些值,在显影辊(1)的表面层最上表面(X)处C-C键和COO键的比率分别为57.2% ($0.708 \times 0.809 \times 100$)和5.8% ($0.708 \times 0.082 \times 100$)。基于这些值和 U_{rcX} ,计算显影辊(1)的 E_{cX} 并发现为8.7%。

[0426] 此外, E_{cY} 和 E_{cZ} 值在以下条件下在蚀刻表面层后评价。

[0427] - 溅射离子 : C_{60} 离子

[0428] - 溅射加速电压 :4kV

[0429] - 光栅尺寸 : $2 \times 0.5\text{mm}^2$

[0430] 以与 E_{cX} 中相同的方式测量 E_{cY} 和 E_{cZ} 。结果,发现 E_{cY} 和 E_{cZ} 分别为9.9%和12.5%。对于在实施例和比较例中生产的显影辊的结果示于表1至3中。

[0431] (表面层结构分析)

[0432] 获得的显影辊的表面层结构通过热解GC-MS和 $^1\text{H-NMR}$ 分析来确定。首先,将显影辊的表面层用生物切割机(bio cutter)薄薄地切割并收集。然后,将收集的材料用氢氧化钠进行加碱水解。随后,在耐压分解容器内进一步进行热解并分离为多元醇、二酸和异氰酸酯。接下来,通过热解GC-MS和 $^1\text{H-NMR}$ 评价如此分离的材料,结果,确认化学式(a)和(b)的链段混合,并且表面层具有丁二烯骨架。对于在实施例和比较例中生产的显影辊的结果示于表1至3中。

[0433] (用于测量表面层膜厚度的方法)

[0434] 表面层的膜厚度可通过切割显影辊并观察横截面来测量。更具体地,在如稍后所述进行图像评价后,将在显影辊上的调色剂用浸渍有甲醇的布擦掉。将显影辊在距其两端5mm的位置和沿纵向的中心部用剃刀切割,直到芯轴,由此制备具有厚度1mm大小的测量样品。这些测量样品的横截面用数字显微镜(VH-2450,由Keyence Corporation制造)观察。对于各测量样品,沿显影辊的周向在三个不同的点处通过上述方法进行测量。将在该九个点处测量的值的算术平均定义为显影辊表面层的膜厚度。对于在实施例和比较例中生产的显影辊的结果示于表1至3中。

[0435] (多元醇的数均分子量)

[0436] 使用高效液相色谱分析仪“HLC-8120GPC”(商品名,由Tosoh Corporation制造),其中将两根“TSK gel Super HM-M”(商品名,由Tosoh Corporation制造)GPC柱串联连接。通过使用四氢呋喃(THF)作为洗脱液(elute)和示差折光检测器,在温度40℃,流速0.6mL/min的条件下测量作为测量样品的在THF中的0.1质量%溶液。校准曲线使用几种单分散标准聚苯乙烯(由Tosoh Corporation制造)作为标准样品来制作。数均分子量(M_n)从基于该校准曲线获得的测量样品的保留时间来确定。对于在实施例和比较例中生产的显影辊的结果示于表2-1至2-3中。

[0437] [图像评价]

[0438] [在低温低湿环境中的斑点]

[0439] 将显影辊安装在改造的电子照相处理盒EP-85K(商品名,由Canon Inc.制造,颜色:黑色,使用100 μm -厚磷青铜刮板作为显影刮板)中。将该电子照相处理盒在具有温

度 10℃和湿度 10% RH 的环境中静置 3 天。随后,在相同的环境中,将电子照相处理盒安装在改造的打印机 LBP5500(商品名,由 Canon Inc. 制造,将其改造以使刮板偏压能够施加至显影刮板上并且能够在 40rpm 下进行全色打印)上。在以下偏压条件下输出十个半色调图像:对于显影刮板偏压施加的刮板偏压为 -200V,相对于施加至显影辊的显影偏压。在低温低湿环境中这些半色调图像的斑点水平根据以下评价标准来评价。对于在实施例和比较例中生产的显影辊的结果示于表 2-1 至 2-3 中。

[0440] A:在第一张的图像上没有观察到斑点。

[0441] B:在第一至第五张的图像上观察到轻微的斑点,但对于实际使用没有问题。

[0442] C:在第一至第十张的图像上观察到斑点,但对于电子照相图像没有问题。

[0443] D:即使在 10 张以上输出图像后,也观察到斑点。

[0444] [刮板偏压泄漏]

[0445] 在进行关于斑点的评价后,在相同的环境中,输出一个半色调图像,同时相对于显影偏压,在 0V 至 -400V 范围内,以 100V 的间隔施加刮板偏压。根据以下评价标准,对于该半色调图像评价显影辊相对于刮板偏压的耐泄漏性。对于在实施例和比较例中生产的显影辊的结果示于表 1 至 3 中。

[0446] A:即使当输出图像同时相对于显影偏压施加 -400V 刮板偏压时,也没有观察到黑色横纹。

[0447] B:即使当输出图像同时相对于显影偏压施加 -300V 刮板偏压时,也没有观察到黑色横纹。然而,当输出图像同时相对于显影偏压施加 -400V 刮板偏压时,发现黑色横纹。

[0448] C:即使当输出图像同时相对于显影偏压施加 -200V 刮板偏压时,也没有观察到黑色横纹。然而,当输出图像同时相对于显影偏压施加 -300V 刮板偏压时,观察到黑色横纹。

[0449] D:当输出图像同时相对于显影偏压施加 -100V 刮板偏压时,观察到黑色横纹。

[0450] [通过高温高湿环境中长期接触的显影刮板引起的图像条纹的评价]

[0451] 将显影辊安装在改造的电子照相处理盒 EP-85K(商品名,由 Canon Inc. 制造,颜色:黑色,使用 100 μ m-厚磷青铜刮板作为显影刮板)中。将该电子照相处理盒在具有温度 40℃和湿度 95% RH 的环境中静置 20 天。然后,将该电子照相处理盒在具有温度 30℃和湿度 85% RH 的环境中静置 24 小时。随后,在相同的环境中,将电子照相处理盒安装在改造的打印机 LBP5500(商品名,由 Canon Inc. 制造,将其改造以使刮板偏压能够施加至显影刮板上并且能够在 40rpm 下进行全色打印)上。在相对于显影偏压设定为 -150V 的刮板偏压下输出三个实心黑色图像。由于与显影刮板接触静置的显影辊表面层的变形导致的图像条纹根据以下评价标准来评价。对于在实施例和比较例中生产的显影辊的结果示于表 2-1 至 2-3 中。

[0452] A:在实心黑色图像上几乎观察不到由于表面层的变形导致的图像条纹。

[0453] B:在实心黑色图像中观察到轻微的由于表面层的变形导致的图像条纹。

[0454] C:在实心黑色图像上明显观察到由于表面层的变形导致的图像条纹。然而,当将该盒在常温常湿环境(温度 23℃,湿度 50% RH)中静置 24 小时,然后再次形成实心黑色图像时,观察不到图像条纹。

[0455] D:在实心黑色图像上明显观察到由于表面层的变形导致的图像条纹。此外,即使当将该盒在常温常湿环境(温度 23℃,湿度 50% RH)中静置 24 小时,然后再次形成实心黑

色图像时,也观察到图像条纹。

[0456] 表 2-1

[0457]

实施例编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
表面层形成用涂布液编号		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
表面层膜厚度(μm)		10								
ESCA 测量	EcX	8.7	8.2	7.9	7.5	7.5	9.7	7.5	7.5	9.1
	EcY	9.9	10.4	9.2	9.0	10.9	12.0	8.0	13.0	11.8
	EcZ	12.5	12.3	11.6	11.0	11.0	13.6	14.0	14.0	13.1
	UrcX	1.4	1.3	1.1	0.7	1.8	2.0	0.9	1.9	1.2
评价 结果	在低温低湿中的斑点	A	A	A	A	B	C	A	C	A
	耐泄漏性	A	A	C	C	B	A	B	B	A
	在高温高湿中的图像条纹	C	B	A	C	C	A	B	A	A

[0458] 表 2-2

[0459]

实施例编号		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
表面层形成用涂布液编号		(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
表面层膜厚度(μm)		10	3	25	10						
ESCA测量	EcX	8.8	8.6	9.4	9.2	10.0	10.0	10.0	10.0	7.9	8.4
	EcY	10.9	9.8	11.6	11.9	10.1	10.9	10.1	13.0	8.4	9.5
	EcZ	12.7	11.9	12.8	13.8	11.0	11.0	14.0	14.0	11.4	12.9
	UrcX	1.5	1.3	1.5	1.8	1.3	0.8	0.6	0.7	0.5	1.9
评价结果	在低温低湿中的斑点	A	A	A	C	B	A	A	A	A	C
	耐泄漏性	A	A	A	B	A	B	B	C	C	B
	在高温高湿中的图像条纹	A	B	A	A	B	C	C	B	C	A

[0460] 表 2-3

[0461]

比较例编号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
表面层形成用涂布液编号		(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)
表面层膜厚度(μm)		10									
ESCA测量	EcX	8.6	7.7	7.4	10.4	7.8	8.9	9.4	7.6	9.8	9.5
	EcY	9.9	9.1	9.5	13.1	8.5	9.9	8.7	8.1	11.2	9.6
	EcZ	12.5	11.1	12.9	13.8	10.6	14.1	9.3	11.2	13.9	9.2
	UrcX	1.4	0.9	1.7	2.0	0.5	0.9	0.7	0.3	2.1	0.7
评价结果	在低温低湿中的斑点	C	A	A	D	A	B	A	A	D	A
	耐泄漏性	A	D	D	D	C	D	D	B	B	D
	在高温高湿中的图像条纹	D	C	C	A	D	C	D	D	A	D

[0462] 如表 2-1 和 2-2 所示,在实施例 1 至 19 中生产的显影辊的表面层具有兼具优异的机械性和合适的赋予调色剂以电荷的性能,并形成高品质电子照相图像。此外,耐刮板偏压

泄漏性也优异。特别地,在实施例 9、10 和 12 中生产的显影辊中,抑制由于在高温高湿环境中显影辊的表面层变形导致的图像条纹的发生,并能够高水平地实现在低温低湿环境中斑点和泄漏图像的抑制。

[0463] 此外,在实施例 9 至 12 中生产的显影辊在表面层中的 EcX、EcY、EcZ 和 UrcX 中具有良好的平衡,添加的炭黑量特别地最合适。

[0464] 比较例 1 的显影辊的表面层具有少量添加的炭黑,因而,由于在表面层中永久变形水平增大,观察到图像条纹。此外,辊电阻增大,在低温低湿环境中观察到由于过度充电导致的斑点。

[0465] 比较例 2 的显影辊的表面层具有过高的炭黑含量,因而炭黑没有充分分散。此外,确认显著的刮板偏压泄漏。

[0466] 关于比较例 3 的显影辊,聚烯烃骨架以过度不均匀的状态分布在表面层的表面上,并且 EcX 值过低。因此,检测到显著的刮板偏压。此外,由于聚氨酯树脂不具有由化学式 (a) 和 (b) 表示的结构,即使 EcZ 值足够高,机械性也低。因此,也观察到由于在显影辊表面层中的永久变形导致的图像条纹。

[0467] 比较例 4 的显影辊的表面层具有高的 EcX 值,在图像上观察到斑点。

[0468] 比较例 5 的显影辊具有低的 EcZ 值,机械性不充分。因此,观察到由显影辊的变形引起的显著的图像条纹。

[0469] 比较例 6 的显影辊的表面层具有高的 EcZ 值,检测到显著的刮板偏压泄漏。此外,由于组分 (D) 和 (E) 的不相容性,机械性降低,虽然 EcZ 值高,但观察到由于显影辊表面层的永久变形导致的图像条纹。

[0470] 关于比较例 7 的显影辊的表面层,聚氨酯树脂不包括由化学式 (a) 和 (b) 表示的结构。这意味着在 EcX、EcY 和 EcZ 之间的平衡不良,机械性显著降低。此外,明显地观察到由于显影辊表面层的永久变形导致的图像条纹。此外,在表面层中炭黑的分散性显著劣化,观察到刮板偏压泄漏图像的显著发生。

[0471] 比较例 8 的显影辊的表面层的机械性差,并且 UrcX 值过低。因此,观察到由显影辊的变形引起的显著的图像条纹。

[0472] 比较例 9 的显影辊的表面层具有过高的 UrcX 值,因而,赋予调色剂以电荷的性质过高,结果在低温低湿环境中观察到斑点状图像。

[0473] 比较例 10 的显影辊的表面层不包含聚丁二烯骨架和聚异戊二烯骨架。因此,机械性显著降低,观察到由显影辊的变形引起的图像条纹。此外,由于在树脂材料之间的不相容性,炭黑的分散性显著劣化,并观察到刮板偏压泄漏图像的显著发生。

[0474] 从上述内容清楚地看到:当满足在本发明中规定的条件时,能够实现抑制在高温高湿环境中由显影辊的变形导致的图像条纹和抑制在低温低湿环境中的斑点和刮板偏压泄漏图像两者。

[0475] 尽管本发明参考示例性实施方案进行描述,但应理解本发明不限于公开的示例性实施方案。以下的权利要求书的范围符合最宽的解释,以致包括所有的改进和等同结构和功能。

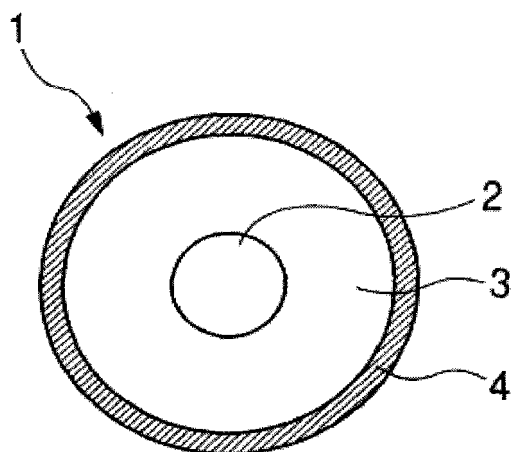


图 1

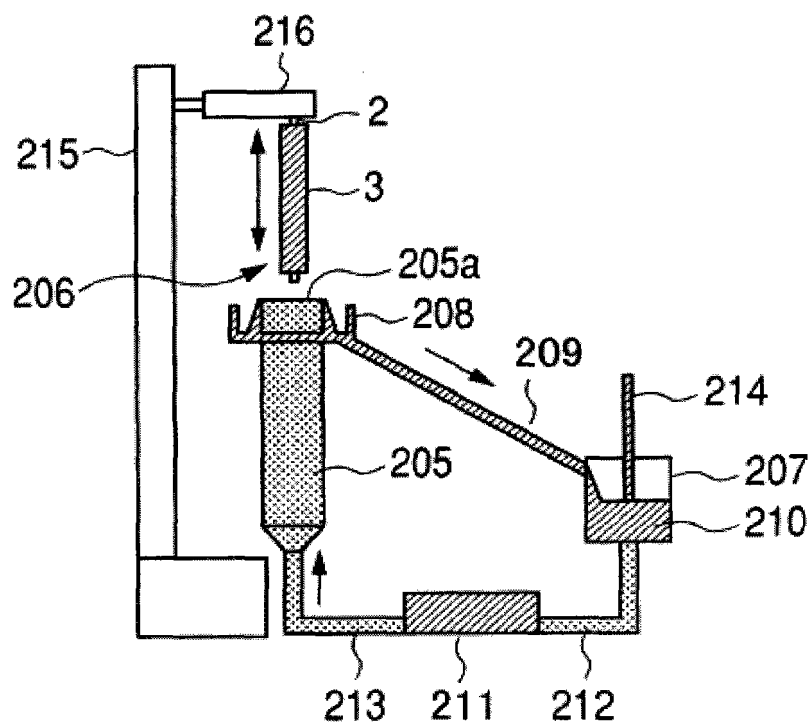


图 2

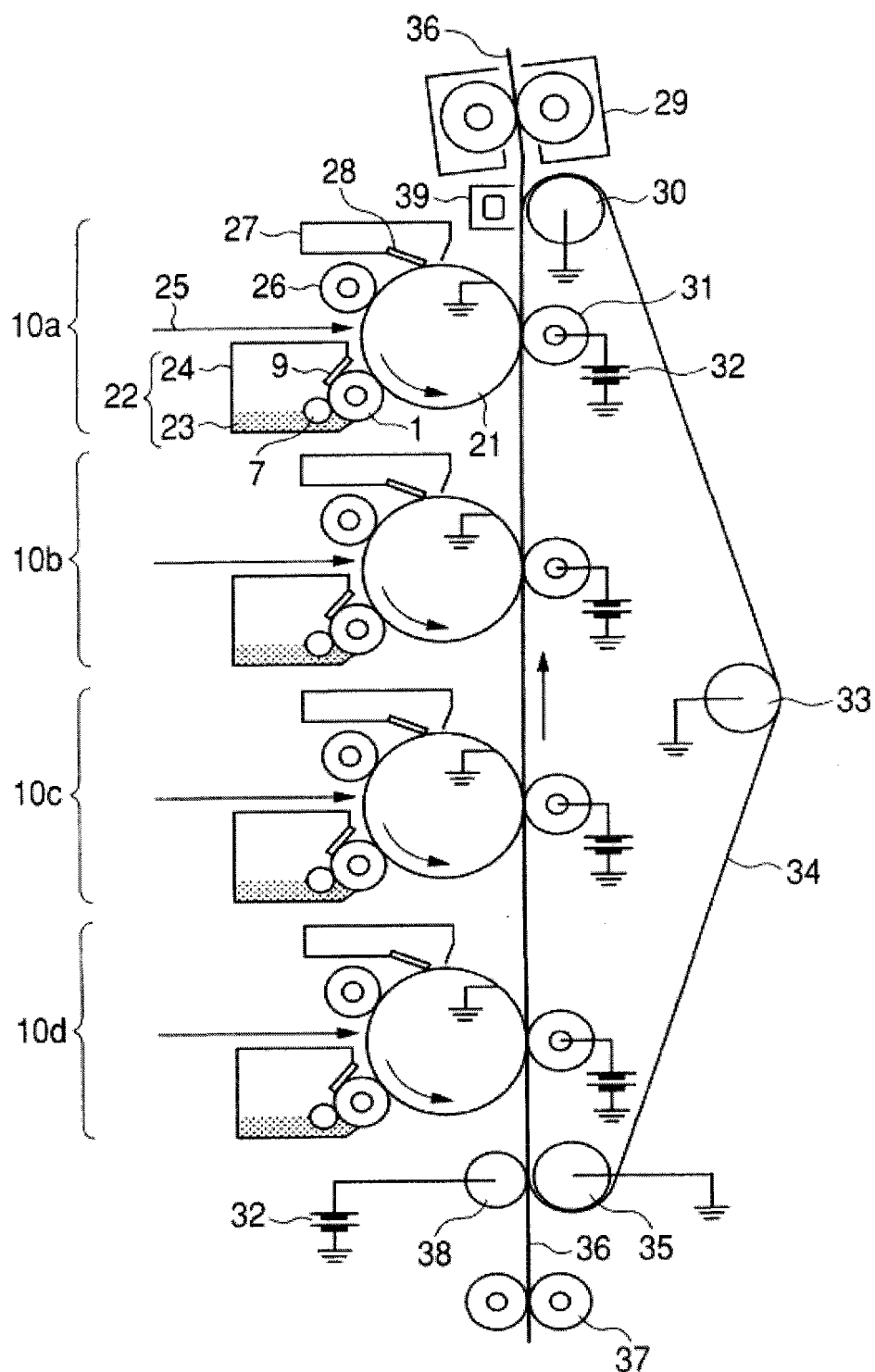


图 3

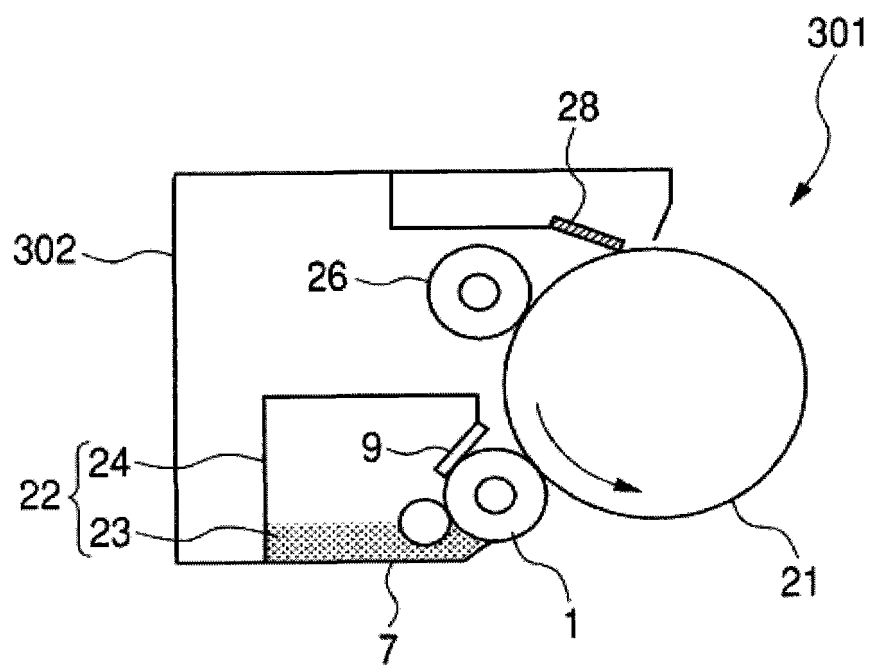


图 4