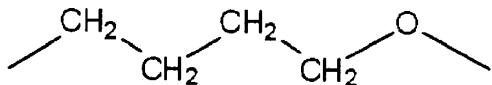

	(19) 대한민국특허청(KR)	(11) 공개번호 10-2014-0033507
	(12) 공개특허공보(A)	(43) 공개일자 2014년03월18일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>G03G 15/08</i> (2006.01)	(71) 출원인 캐논 가부시끼가이샤 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고	
(21) 출원번호 10-2014-7003237	(72) 발명자 고야나기 다카시 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내	
(22) 출원일자(국제) 2012년05월15일 심사청구일자 2014년02월07일	야마다 마사키 일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메 30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내 (뒷면에 계속)	
(85) 번역문제출일자 2014년02월07일		
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/003167		
(87) 국제공개번호 WO 2013/011610 국제공개일자 2013년01월24일		
(30) 우선권주장 JP-P-2011-156960 2011년07월15일 일본(JP)	(74) 대리인 박충범, 장수길	
전체 청구항 수 : 총 4 항		
(54) 발명의 명칭 현상제 담지체, 전자 사진 프로세스 카트리지 및 전자 사진 화상 형성 장치		

(57) 요 약

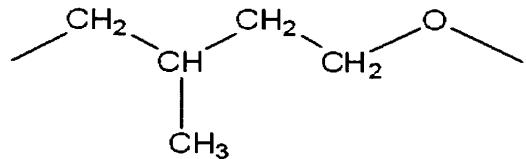
고화질과 화상 내구성이 우수하고, 또한 가혹한 고온 고습 환경 하에서 장기에 걸쳐 방치된 경우에도, 안정되고 균일한 화상을 출력하기 위한 현상 롤러 및 상기 현상 롤러를 사용한 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공한다.

축심체, 탄성층 및 상기 탄성층의 표면을 피복하고 있는 표면층을 갖는 현상 롤러이며, 상기 표면층은 우레탄 수지를 함유하고, 상기 우레탄 수지는 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 A), B) 중 적어도 한쪽의 구조를 갖고, A) 하기 화학식 (1)에 의해 나타내는 구조와, 하기 화학식 (2)에 의해 나타내는 구조 및 하기 화학식 (3)에 의해 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 한쪽의 구조, B) 하기 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조, 또한 상기 표면층에, ISO14577-1에 의거하는, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상인, 폴리우레탄 수지 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는 현상 롤러.

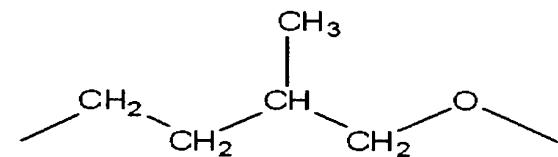
[화학식 1]



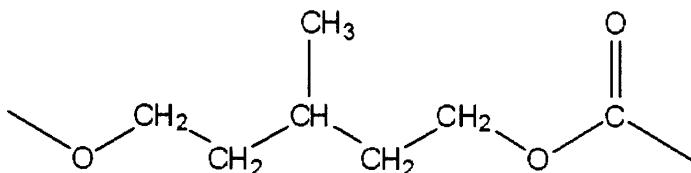
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(72) 발명자

가와무라 구니마사

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

사쿠라이 유지

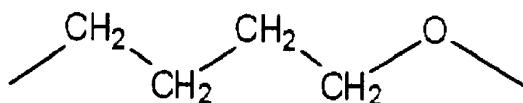
일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3초메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

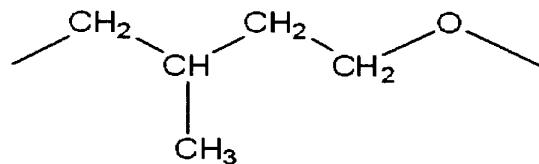
청구항 1

축심체, 탄성층 및 상기 탄성층의 표면을 폐복하고 있는 표면층을 갖는 현상 롤러이며,
 상기 표면층은 우레탄 수지를 함유하고,
 상기 우레탄 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 A) 및 B) 중 적어도 한쪽의 구조를 갖고,
 A) 하기 화학식 (1)에 의해 나타내는 구조 및 하기 화학식 (2)에 의해 나타내는 구조 및 하기 화학식 (3)에 의해 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 한쪽의 구조,
 B) 하기 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조,
 또한, 상기 표면층에, ISO14577-1에 의거하는, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상인, 폴리우레탄 수지 입자를 함유하는 것을 특징으로 하는, 현상 롤러.

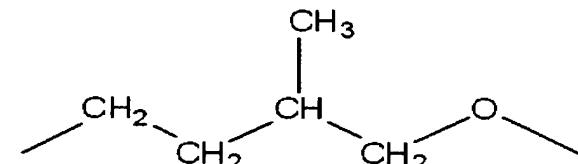
[화학식 1]



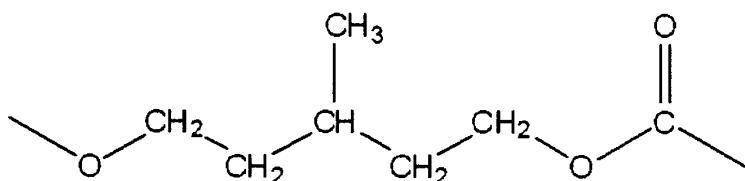
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 탄성층의 표면을 폐복하고 있는 우레탄 수지의 Tg와, 상기 표면층에 함유되는 폴리우레탄 수지 입자의 Tg가, 모두 -50°C 이하이며, 또한 그들 Tg의 차가 10°C 이내인 것을 특징으로 하는, 현상 롤러.

청구항 3

정전 잠상이 형성되는 드럼과, 드럼 위의 정전 잠상을 현상하는 현상 부재를 구비하고, 전자 사진 화상 형성 장치의 본체에 쟁탈 가능한 전자 사진 프로세스 카트리지에 있어서,

상기 현상 부재가 제1항 또는 제2항에 기재된 현상 롤러인 것을 특징으로 하는, 전자 사진 프로세스 카트리지.

청구항 4

정전 잠상이 형성되는 드럼과, 드럼 위의 정전 잠상을 현상하는 현상 부재를 구비하는 전자 사진 화상 형성 장치에 있어서,

상기 현상 부재가 제1항 또는 제2항에 기재된 현상 롤러인 것을 특징으로 하는, 전자 사진 화상 형성 장치.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 전자 사진 화상 형성 장치에 사용되는 현상제 담지체, 전자 사진 프로세스 카트리지 및 전자 사진 화상 형성 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

전자 사진 화상 형성 장치에 있어서는, 감광체(드럼)가 대전 수단에 의해 대전되고, 레이저에 의해 드럼 위에 정전 잠상이 형성된다. 이어서, 현상 용기 내의 현상제(토너)가 현상제 담지체에 의해 반송되어, 드럼과 현상제 담지체의 근접부에서 드럼 위의 정전 잠상은 토너에 의해 현상된다. 그 후, 드럼 위의 토너는 전사 수단에 의해 기록지에 전사되어, 열과 압력에 의해 정착된다. 이러한 현상법에 사용되는 현상제 담지체 중 하나로서, 금속 심체의 주위에 탄성층을 설치하고, 그 위에 필요에 따라서 단층 또는 복수의 표면층을 형성한 구성의 현상제 담지체를 들 수 있다.

[0003]

최근 들어, 출력 화상의 재현성·균일성에 대한 요구는, 보다 고도인 것이 되고, 이 중에서, 현상제 담지체에는 토너 반송성이, 고도로 안정될 것이 요구된다. 이로 인해, 여러 가지 환경에, 장기간에 걸쳐 방치한 경우에도, 현상제 담지체의 토너 반송 능력을 손상시키지 않는 것이 필요하게 된다.

[0004]

특히, 고온 고습 환경 하에서는, 현상제 담지체의 표면 점착성이 증대하는 경우가 있다. 이 경우, 현상제 담지체의 표면에 접촉되어 있던 토너가 당해 표면에 고착되어, 현상제 담지체의 토너 반송 능력이 불균일하게 되고, 최종적으로 형성되는 전자 사진 화상에 결함을 발생시키는 경우가 있다.

[0005]

특히 문헌 1에서는, 롤러 표면에, 특정한 조성을 포함하여 이루어지는 폴리테트라메틸렌글리콜계의 폴리우레탄을 함유시켜, 각 온습도 환경 하에서의 폐해를 억제하는 방법이 보고되어 있다.

[0006]

또한 특히 문헌 2에서는, 유연한 폴리우레탄 수지 입자를 함유하는 표면층을 갖는 롤러의, 장기 사용에 의한, 표면 조도의 변화를 억제하기 위한 대책 방법이 보고되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007]

(특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-141192호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2009-116009호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

현상제 담지체의 표면에는, 토너 반송성의 안정화를 위해, 고분자 수지 입자가 첨가되어 있는 경우가 있다. 또한 현상제 담지체는, 통상 토너를 균일하게 반송하기 위한 규제 부재(규제 블레이드)로부터 압력을 받고 있는

상태에 있다. 그로 인해, 규제 블레이드로부터 가해지는 외력에 의해, 규제 블레이드 접촉부에 위치하는 현상제 담지체의 표면의 수지 입자가 변형되어, 현상제 담지체와 규제 블레이드의 접촉부에 있어서의 현상제 담지체의 표면 조도가 소정의 값으로부터 저하됨으로써, 전자 사진 화상의 품위가 손상되는 경우가 있다.

[0009] 특히 문헌 1에서는, 각 온습도 환경 하에서의 폐해를 억제하는 방법이 보고되어 있다. 그러나 상기 문헌에서 개시된 폴리우레탄 수지를 사용해도, 규제 블레이드 접촉부의 수지 입자 변형에 의한, 롤러 표면 조도의 국소적인 저하에 대해서는 충분하다고 할 수 없어, 장기 방치 후에, 균일한 화상을 출력할 수 없는 경우가 있다. 또한 특히 문헌 2에서 개시된 폴리우레탄 수지 입자를 사용해도, 각 온습도 환경 하에서의 폐해를 억제할 수 없을 가능성이 있고, 특히 롤러 표면 조도의 국소적인 저하에 대해서는 충분히 개선할 수 있는 것은 아니었다.

[0010] 본 발명의 목적은, 가혹한 고온 고습 환경 하에 장기에 걸쳐 방치된 경우에도, 안정되고 균일한 화상을 출력하기 위한 현상제 담지체를 제공하는 데 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 고품위의 전자 사진 화상을 안정적으로 형성할 수 있는 전자 사진 프로세스 카트리지 및 전자 사진 화상 형성 장치를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 목적에 맞는 현상 롤러를 제공하기 위해 예의 연구, 검토를 거듭하여 본 발명에 이르렀다.

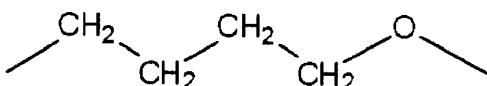
[0013] 즉, 본 발명에 따르면, 축심체, 탄성층 및 상기 탄성층의 표면을 피복하고 있는 표면층을 갖고, 상기 표면층은 우레탄 수지를 함유하고, 상기 우레탄 수지는 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 A) 및 B) 중 적어도 한 쪽의 구조를 갖고,

[0014] A) 하기 화학식 (1)에 의해 나타내는 구조 및 하기 화학식 (2)에 의해 나타내는 구조 및 하기 화학식 (3)에 의해 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 한쪽의 구조,

[0015] B) 하기 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조,

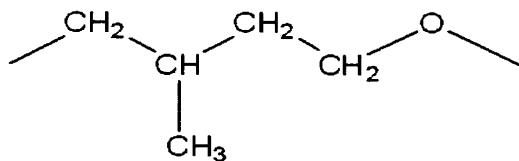
[0016] 또한, 상기 표면층에, ISO14577-1에 의거하는, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상인, 폴리우레탄 수지 입자를 함유하는 현상 롤러를 얻을 수 있다 :

[화학식 1]



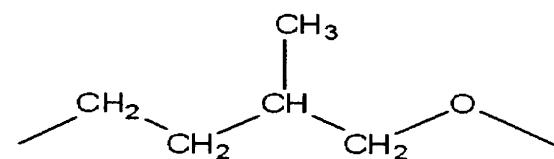
[0018]

[화학식 2]



[0020]

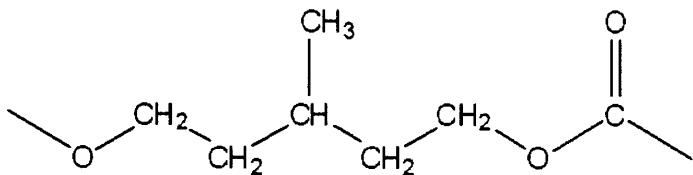
[화학식 3]



[0022]

[0023]

[화학식 4]



[0024]

[0025]

또한, 본 발명에 따르면, 상기 현상 롤러가 현상 부재로서 장착되어 이루어져, 정전 잡상이 형성되는 드럼과, 드럼 위의 정전 잡상을 현상하는 현상 부재를 구비하고, 전자 사진 화상 형성 장치의 본체에 탈착 가능한 전자 사진 프로세스 카트리지를 얻을 수 있다.

[0026]

또한 본 발명에 따르면, 정전 잡상이 형성되는 드럼과, 드럼 위의 정전 잡상을 현상하는 현상 부재를 구비하고, 상기 현상 부재가 상기 현상 롤러인 것을 특징으로 하는 전자 사진 화상 형성 장치를 얻을 수 있다.

발명의 효과

[0027]

본 발명에 따르면, 가혹한 고온 고습 환경 하에 장기에 걸쳐 방치된 경우에도, 안정되고 균일한 화상을 출력할 수 있다. 또한, 본 발명에 관한 현상 롤러를 사용함으로써, 고품위의 전자 사진 프로세스 카트리지 및 전자 사진 화상 형성 장치를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028]

도 1은 본 발명의 현상 롤러의 일례를 나타내는 개념도이다.

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

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

도 4는 액 순환형 침지 도포 시공 장치의 일례를 나타내는 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본 발명의 현상 롤러는, 도 1에 도시한 바와 같이, 축심체(2)의 외주면에 탄성층(3)이 설치되고, 이 탄성층(3)의 표면에 표면층(4)이 피복된 구성을 갖는다.

[0030]

<축심체>

[0031]

축심체(2)는 전극 및 지지 부재로서 기능하는 것으로, 예를 들어 알루미늄, 구리 합금, 스테인리스강과 같은 금속 또는 합금; 크롬 또는 니켈로 도금 처리를 실시한 철; 도전성을 갖는 합성 수지와 같은 도전성의 재질로 구성된다. 축심체(2)의 외경은, 통상 4 내지 10mm의 범위이다.

[0032]

<탄성층>

[0033]

탄성층(3)은 드럼 표면에 형성된 정전 잡상에 토너를 과부족 없이 공급할 수 있도록, 적절한 넙쪽과 넙암을 가지고 드럼에 가압되는 경도나 탄성을, 현상 롤러에 부여하는 것이다. 이 탄성층은, 통상 고무 재료의 성형체에 의해 형성된다. 상기 고무재로서는, 종래부터 도전성 고무 롤러에 사용되고 있는 다양한 고무재를 사용할 수 있다. 고무 재료에 사용하는 고무로서는, 구체적으로는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합 고무(EPDM), 아크릴나트릴-부타디엔 고무(NBR), 클로로포렌 고무(CR), 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, NBR의 수소화물, 다황화고무, 우레탄 고무 등의 고무 재료를 단독이나 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이 중에서도, 특히 세트 성능 등의 변형에 대한 안정성의 관점에서 실리콘 고무를 사용하는 것이 바람직하다. 실리콘 고무로서는, 폴리디메틸실록산, 폴리메틸트리플루오로프로필실록산, 폴리메틸비닐실록산, 폴리페닐비닐실록산, 이들 폴리실록산의 공중합체 등을 들 수 있다.

[0034]

탄성층(3)의 두께는 1.0 내지 8.0mm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 2.0 내지 5.0mm의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.

[0035]

탄성층(3)은 복수의 층으로 형성되어도 좋고, 또한 축심체(2)와 탄성층(3) 사이, 탄성층(3)과 표면층(4) 사이에

는 중간층을 설치해도 좋고, 또한 표면층(4)의 외주에 다른 수지층이나 보호층을 1층 이상 적층시켜도 된다.

[0036] 탄성층(3)에는, 도전성 부여제, 비도전성 충전제, 가교제, 촉매와 같이 각종 첨가제가 적절히 배합된다. 도전성 부여제로서는 카본 블랙; 알루미늄, 구리와 같은 도전성 금속; 산화아연, 산화주석, 산화티타늄과 같은 도전성 금속 산화물의 미립자를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 카본 블랙은 비교적 낮은 첨가량으로 양호한 도전성을 얻을 수 있으므로 특히 바람직하다. 도전성 부여제로서 카본 블랙을 사용할 경우에는, 고무제 중의 고무 100 질량부에 대하여 10 내지 80 질량부 배합되는 것이 보다 바람직하다. 비도전성 충전제로서는, 실리카, 석영 분말, 산화티타늄, 산화아연 또는 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 가교제로서는, 디-t-부틸페옥시드, 2, 5-디메틸-2, 5-디(t-부틸페옥시)헥산 또는 디쿠밀페옥시드를 들 수 있다. 촉매로서는, 백금계 촉매, 로듐계 촉매, 팔라듐계 촉매를 들 수 있고, 특히 백금계 촉매가 바람직하다.

[0037] <표면층>

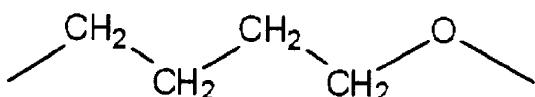
[0038] 표면층(4)은 매트릭스를 이루는 폴리우레탄 수지 중에, 폴리우레탄 수지 입자가 분산되어 있다.

[0039] 매트릭스를 이루는 폴리우레탄 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 A), B) 중 적어도 한쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지를 함유한다:

[0040] A) 하기 화학식 (1)에 의해 나타내는 구조 및 하기 화학식 (2)에 의해 나타내는 구조 및 하기 화학식 (3)에 의해 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 한쪽의 구조,

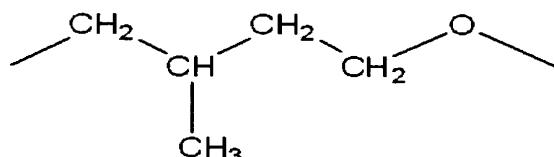
[0041] B) 하기 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조:

[화학식 1]



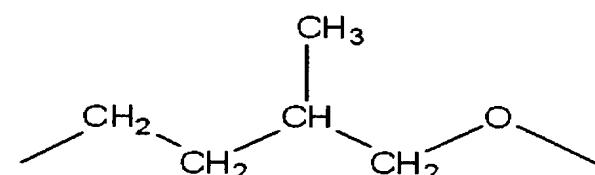
[0043]

[화학식 2]



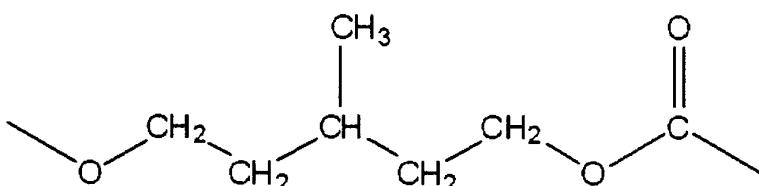
[0045]

[화학식 3]



[0047]

[화학식 4]



[0049]

[0050] <폴리우레탄 수지 입자>

[0051] 본 발명에 관한, 폴리우레탄 수지 입자는 ISO14577-1에 의거하는, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상이다.

[0052] 본 발명에 관한 표면층에는, 토너 반송성의 안정화를 위해, 고분자 수지 입자로서 폴리우레탄 수지의 미립자가 첨가된다. 폴리우레탄 수지 입자는, 다른 고분자 수지 입자에 비교하여 저온 영역까지 높은 유연성이 발현된다고 하는 특징이 있다. 그로 인해, 환경에 구애되지 않고, 안정되고 균일한 토너 반송 성능을 갖는 현상 룰러를 얻는 면에서 적합하다. 또한, 가교형 폴리우레탄 수지 입자는, 용제에 침범되기 어렵고, 또한 팽윤되기 어렵기 때문에, 안정된 도료를 제조하는 면에서 우수하다. 폴리우레탄 수지 입자는, 체적 평균 입경이 3 내지 20 μm 인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서의 폴리우레탄 수지 입자의 체적 평균 입경은, 레이저 회절 입도 분포 측정 장치[예를 들어, LA-750 {호리바 세이사꾸쇼 가부시끼가이샤 제조}, 또는 광산란 입도 분포 측정 장치[예를 들어, ELS-8000 {오츠카 덴시 가부시끼가이샤 제조}]]를 사용하여 측정할 수 있다. 또한, 표면층에 첨가하는 입자 첨가량이, 표면층의 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 1 내지 150 질량부인 것이 바람직하다. 폴리우레탄 수지 입자는, 1종류 또는 2종류 이상을 병용하여 사용할 수 있다.

[0053] 본 발명에 사용하는 폴리우레탄 수지 입자는, ISO14577-1에 의거하는, 압입 작업의 탄성 부분은, 80% 이상이며, 바람직하게는 85% 이상이다. 현상제 담지체는, 통상 현상 담지체에 접촉하는 규제 블레이드의 압력을 받고 있는 상태에 있으므로, 표면층에 수지 입자를 첨가한 경우, 규제 블레이드로부터 가해지는 외력에 의해, 규제 블레이드 접촉부에 위치하는 현상제 담지체 표면의 수지 입자가 변형된다고 생각된다.

[0054] 그러나 표면층 중의 수지 입자로서, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상인 폴리우레탄 수지 입자를 사용한 경우, 당해 폴리우레탄 수지 입자는 규제 블레이드에 의해 가압되어, 압축·변형되었다고 해도, 규제 블레이드에 의한 가압이 해제되었을 때에는, 당해 수지 입자는 원래의 형상으로 쉽게 회복된다.

[0055] 그로 인해, 현상제 담지체의 규제 블레이드와 접촉되어 있지 않은 표면에 있어서의 표면 조도와, 규제 블레이드가 접촉되어 있던 표면에 있어서의 표면 조도 사이에 차가 발생하기 어려워, 토너 반송 성능이나 토너에 대한 대전 부여성에도 차가 발생하기 어려워진다.

[0056] 이에 반해, 표면층 중의 수지 입자로서, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 미만인 수지 입자를 사용한 경우, 당해 수지 입자는 규제 블레이드에 의해 장기에 걸쳐서 가압되어, 압축 변형된 경우, 규제 블레이드에 의한 가압이 해제된 후도, 원래의 형상으로는 쉽게 회복되지 않는다. 그로 인해, 규제 블레이드가 접촉되어 있던 현상제 담지체의 표면에는, 주위와 비교하여 표면 조도가 낮아지는 경우가 있다. 즉, 규제 블레이드와 접촉되어 있지 않은 부위의 표면 조도와, 규제 블레이드와 접촉되어 있던 부위의 표면 조도가, 의도와는 달리, 그에 의해 토너의 반송 성능이나 토너에 대한 마찰 전하의 부여 성능에 편차가 발생하게 된다.

[0057] 그런데, 폴리우레탄 수지 입자는, 일반적으로 Tg를 낮게 함으로써, 보다 저온 영역에 있어서도 높은 유연성을 발현시킬 수 있으므로, 본 발명에 있어서는 Tg가 낮은 폴리우레탄 수지 입자를 선택하는 것이 바람직하다.

[0058] Tg가 낮은 폴리우레탄 수지 입자를 얻는 방법으로서는, 폴리우레탄 수지 입자를 합성할 때에, 폴리올 성분으로서, 폴리에테르폴리올 또는 폴리에스테르폴리올을 사용하는 방법이 보고되어 있다(일본 특허 공개 제2010-24319호).

[0059] 본 발명에 관한 폴리에스테르 수지 입자로서는, 시판되고 있는 것 중에서 상기한 특성을 나타내는 것을 선택하여 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어 이하의 것을 들 수 있다.

[0060] . 「아트 펄 P-800T」(상품명, 네가미 고교샤 제조),

[0061] . 「아트 펄 JB-800T」(상품명, 네가미 고교샤 제조),

[0062] . 「다이내믹 비즈 UCN-5070D」(상품명, 다이니찌 세까 고교샤 제조),

[0063] . 「다이내믹 비즈 UCN-5150D」(상품명, 다이니찌 세까 고교샤 제조).

[0064] 또한, 본 발명에 관한 폴리에스테르 수지 입자는, 공지된 폴리에스테르 수지 입자의 제조 방법을 원용함으로써 제조할 수도 있다.

[0065] 여기서, ISO14577-1에 의거하는, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상인 폴리에스테르 수지 입자를 얻기 위한 하나의 지침으로서는, 폴리에스테르 수지 입자의 손실 정접($\tan \delta$)의 최대값의 온도[이후, 이 온도를 유리 전이 온도(T_g)로 함]를 가능한 한 낮은 온도로 하는 것을 들 수 있다. 그를 위해서는, 폴리에스테르 수지 입자의 원

료로서, 후술하는 폴리우레탄 수지 입자 C-7 및 C-8의 합성에 있어서 사용한 것과 같은, 수 평균 분자량이 6000 정도인 폴리올(상품명: 구라레 폴리올 P-6010, 구라레샤 제조) 등을 사용하는 것이 유효하다.

[0066] 또한, 다른 지침으로서는, 폴리에스테르 수지 입자의 $\tan \delta$ 의 손실 탄성률의 항의 값을 작게 하는 것을 들 수 있다. 그를 위해서는, 예를 들어 폴리에스테르 수지 입자의 원료로서, 후술하는 폴리우레탄 수지 입자 C-5의 합성에 있어서 사용한 것과 같은, 3관능 이상의 폴리올(상품명: 플락셀 320, 다이셀 가가꾸 고교사 제조) 등을 사용하는 것이 유효하다.

[0067] <매트릭스 중합체로서의 폴리우레탄 수지>

[0068] 본 발명에 관한 표면층의 매트릭스 중합체로서 사용되는 폴리우레탄 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 A), B) 중 적어도 한쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지이다.

[0069] A) 화학식 (1)에 의해 나타내는 구조와, 화학식 (2)에 의해 나타내는 구조 및 화학식 (3)에 의해 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 한쪽의 구조, B) 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조.

[0070] 보다 구체적으로는, 본 발명에 관한 폴리우레탄 수지는, 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에 이하와 같은 구조를 갖는 것이다.

[0071] (i) 상기 화학식 (1) 및 (2)에 의해 나타내는 구조,

[0072] (ii) 상기 화학식 (1) 및 (3)에 의해 나타내는 구조,

[0073] (iii) 상기 화학식 (1), (2) 및 (3)에 의해 나타내는 구조,

[0074] (iv) 상기 화학식 (1), (2) 및 (4)에 의해 나타내는 구조,

[0075] (v) 상기 화학식 (1), (3) 및 (4)에 의해 나타내는 구조,

[0076] (vi) 상기 화학식 (1), (2), (3) 및 (4)에 의해 나타내는 구조.

[0077] 이러한 구조를 갖는 폴리우레탄 수지는, 종래의 폴리우레탄 수지에 비해, 측쇄에 메틸기가 도입됨으로써, 폴리우레탄 수지로서 매우 낮은 극성을 나타내는 것이다. 그로 인해 가혹한 고온 고습 환경(예를 들어, 온도 40°C, 상대 습도 95%RH)에 있어서도, 롤러 표면의 현저한 점착성의 상승을 억제할 수 있어, 토너 고착에 의한 표면 조도 이상에 기인하는, 토너 반송성의 이상을 방지할 수 있다.

[0078] 또한, 폴리우레탄 수지의 측쇄에 도입된 메틸기는, 폴리우레탄 수지의 배향 규칙성을 낮춰, 특히 저온 환경 하에서의 결정성이 현저하게 낮게 되어 있다. 그로 인해, 이러한 폴리우레탄 수지를 함유하는 표면층을 구비하는 현상제 담지체는, 예를 들어 온도가 0°C와 같은 저온 환경 하에서도 유연하여, 경도가 상승하기 어렵다. 그 결과, 상기한 표면층 중의 폴리우레탄 수지 입자의 규제 블레이드에 의한 가압이 해제된 후의 형상 회복을 방해하기 어렵다. 또한, 본 발명에 관한 폴리우레탄은, 화학식 (1)에 의해 나타내는 구조보다도 소수성이 높은 화학식 (2) 내지 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조를 분자 내에 가짐으로써, 우레탄 수지 자체의 물과의 친화성이 저하되어, 우레탄 수지로서는 비교적 저흡수성으로 하는 것이 가능하다. 또한 고온 영역에 있어서는, 화학식 (2), 화학식 (3) 및 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조 중의, 측쇄로서의 메틸기의 존재에 의해 고온 영역에서의 분자 운동성이 억제된다. 그로 인해, 본 발명에 관한 현상 롤러의 표면은, 고온 고습 환경 하에서도 점착성이 상승하기 어려워, 고온 고습 환경 하에서의 현상 롤러 표면에의 토너 고착을 유효하게 억제할 수 있다.

[0079] 이에 반해, 매트릭스 중합체로서, 일반적인 폴리우레탄 수지를 사용하여 이루어지는 현상제 담지체는, 고온 고습 환경에 있어서 장기 방치된 후에는, 표면의 점착성이 상승되어, 현상제 담지체의 표면에 토너가 고착되기 쉬워진다. 그 결과, 현상제 담지체의 토너 반송성이 불안정해져, 고품위의 전자 사진 화상이 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0080] 본 발명에 있어서는, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상인 폴리우레탄 수지 입자에다가, 가혹한 고온 고습 환경에 있어서도, 롤러 표면의 현저한 점착성의 상승이 억제되는 매트릭스 중합체로서, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 A), B) 중 적어도 한쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지를 사용한다.

[0081] A) 화학식 (1)에 의해 나타내는 구조와, 화학식 (2)에 의해 나타내는 구조 및 화학식 (3)에 의해 나타내는 구조로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 한쪽의 구조,

[0082] B) 화학식 (4)에 의해 나타내는 구조.

- [0083] 이에 의해, 고온 고습 환경 하에 장기에 걸쳐 방치된 경우에 있어서도, 접촉부에 있어서의 폴리우레탄 수지 입자의 변형 회복 및 토너 고착에 의한 토너 반송성의 이상을 개선하는 것이 예상된다.
- [0084] 통상, 폴리우레탄 수지의 합성은, 이하와 같은 방법이 사용된다.
- [0085] · 폴리올 성분과 폴리이소시아네이트 성분을 혼합, 반응시키는 원샷법,
- [0086] · 일부의 폴리올과 이소시아네이트를 반응시켜서 얻어지는 이소시아네이트기 말단 예비 중합체와, 저분자 디올, 저분자 트리올과 같은 쇄(鎖)연장제를 반응시키는 방법.
- [0087] 본 발명에 사용하는 폴리우레탄매트릭스폴리머를 형성하기 위한 폴리올 성분은 필요에 따라서 미리 2, 4-톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 1, 4-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI)와 같이 이소시아네이트에 의해 쇄연장한 예비 중합체로 해도 된다.
- [0088] 화학식 (1)의 구조와, 화학식 (2) 및 (3)에서 선택되는 적어도 하나의 구조 또는 화학식 (4)의 구조 이외의 성분은, 본 발명의 효과 발현의 관점에서, 폴리우레탄 수지 구조 중에서, 20 질량부 이하의 함유율로 하는 것이 바람직하다.
- [0089] 폴리올 성분과 반응시키는 폴리이소시아네이트 성분으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 에틸렌디이소시아네이트, 1, 6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)와 같이 지방족 폴리이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 시클로헥산 1, 3-디이소시아네이트, 시클로헥산 1, 4-디이소시아네이트와 같이 지환식 폴리이소시아네이트, 2, 4-톨릴렌디이소시아네이트, 2, 6-톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 4, 4'-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 폴리메릭디페닐메탄디이소시아네이트(p-MDI), 크릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트와 같이 방향족 이소시아네이트 및 이를 공중합물이나 이소시아누레이트체, TMP 어덕트체, 뷰렛체, 그 블록체를 사용할 수 있다.
- [0090] 이 중에서도 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 폴리메릭디페닐메탄디이소시아네이트와 같은 방향족 이소시아네이트가 보다 적합하게 사용된다.
- [0091] 폴리올 성분과 반응시키는 폴리이소시아네이트 성분의 혼합비는, 폴리올의 수산기 1.0에 대하여 이소시아네이트기의 비율이 1.2 내지 4.0의 범위인 것이 바람직하다.
- [0092] 방향족 이소시아네이트와 우레탄 결합끼리 사이에, 화학식 (1)의 구조와, 화학식 (2) 및 (3)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 폴리에테르 성분; 또는 화학식 (1)과, 화학식 (2) 및 (3)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조와, 화학식 (4)의 구조를 갖는 폴리에테르폴리에스테르 성분을 반응시켜서 얻어지는 폴리우레탄은, 유연하면서도 또한 강도가 우수하고, 고온 고습 하에서 접착성이 낮고, 저온하에서 결정성이 상승하기 어렵다. 또한, 이와 같이 하여 얻어진 폴리우레탄의 Tg는 충분히 낮아지므로, 환경 변동에 의한 영향을 받기 어려우며, 출력되는 화상이 안정되고 균일해져 적합하다.
- [0093] 본 발명의 표면층에 함유되는 폴리우레탄매트릭스폴리머의 Tg와, 본 발명의 표면층에 함유되는 폴리우레탄 수지 입자의 Tg는, 모두 -50°C 이하인 것이 바람직하고, 또한 그들의 Tg 차는, 10°C 이내인 것이 바람직하다. 이것은, Tg가 -50°C 이하이면, 표면층 전체로서의 환경에 의한 탄성을 변동이 작아져, 출력되는 화상이 고온 환경 하에서 출력된 경우와, 저온 환경 하에서 출력된 경우에 있어서도, 안정되고 균일한 화상이 되는 것이 기대되기 때문이다.
- [0094] 또한, 상기 폴리우레탄매트릭스폴리머의 Tg와, 상기 폴리우레탄 수지 입자의 Tg의 차가 10°C 이내의 범위이면, 양자의 유연함이 동일 정도가 되는 것이 기대된다. 이로 인해, 표면층에 함유되는 폴리우레탄매트릭스폴리머는, 가혹한 저온 환경에 있어서도, 표면층에 함유되는 폴리우레탄 수지 입자의 형상 회복을, 보다 저해되지 않게 될 가능성이 있다. 또한, 폴리우레탄매트릭스폴리머와 폴리우레탄 수지 입자의, 계면 박리도 억제할 수 있을 가능성이 있다.
- [0095] 표면층은 도전성을 갖는 것이 바람직하다. 도전성의 부여 수단으로서는, 이온 도전제나 도전성 미립자의 첨가를 들 수 있지만, 저항의 환경 변동이 적은 도전성 미립자가 적절하게 사용되고, 또한 도전성 부여성과 보강성의 관점에서 카본 블랙이 특히 바람직하다. 상기 도전성 미립자의 성상으로서는, 1차 입자 직경 18nm 이상 50nm 이하, 또한 DBP 흡유량이 50mL/100g 이상 160mL/100g 이하인 카본 블랙이면, 도전성, 경도, 분산성의 밸런스가 양호하며 바람직하다.
- [0096] 상기 카본 블랙으로서는, 구체적으로는 이하의 것을 들 수 있다. 「케чен 블랙」(상품명, 라이온 가부시끼가이

샤 제조), 아세틸렌 블랙과 같은 도전성 카본 블랙; SAF, ISAF, HAF, FEF, GPF, SRF, FT, MT와 같은 고무용 카본 블랙과 그 밖에, 산화 처리를 실시한 컬러 잉크용 카본 블랙, 열분해 카본 블랙을 사용할 수 있다. 이들은 1종류 또는 2종류 이상을 병용할 수 있다. 표면층에 첨가시키는 카본 블랙의 함유량은, 표면층을 형성하는 수지 성분 100 질량부에 대하여 10 질량부 이상 30 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0097] 상기 카본 블랙 외에, 사용 가능한 도전제로서는, 이하의 것을 들 수 있다. 천연 또는, 인조 그래파이트; 구리, 니켈, 철, 알루미늄과 같은 금속분; 산화티타늄, 산화아연, 산화주석과 같은 금속 산화물분; 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아세틸렌과 같은 도전성 고분자. 이들은 필요에 따라서 1종류 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0098] 본 발명의 폴리우레탄 수지는, 2개의 우레탄 결합 사이에는, 화학식 (1)의 구조와, 화학식 (2) 및 (3)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 구조 또는 화학식 (4)의 구조 이외에, 본 발명의 효과가 손상되지 않을 정도로 필요에 따라서 폴리프로필렌글리콜, 지방족 폴리에스테르를 함유시켜도 된다. 지방족 폴리에스테르로서는, 1, 4-부탄디올, 네오펜틸글리콜과 같은 디올 성분, 트리메틸올프로판과 같은 트리올 성분과, 아디프산, 글루타르산, 세박산 등의 디카르복실산과의 축합 반응에 의해 얻어지는 지방족 폴리에스테르폴리올을 들 수 있다.

[0099] 표면층(4)에는, 본 발명의 효과가 손상되지 않을 정도로 필요에 따라서 가교제, 가소제, 충전제, 증량제, 가황제, 가황 보조제, 가교 보조제, 산화 방지제, 노화 방지제, 가공 보조제, 레벨링제를 함유시킬 수 있다.

[0100] 표면층(4)의 두께는, 1 내지 $100\mu\text{m}$ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0101] 표면층(4)의 형성 방법으로서, 도료에 의한 스프레이, 침지, 롤 코팅 등을 들 수 있지만, 침지 도포 시공, 즉 일본 특히 공개 소57-5047호 공보에 기재되어 있는 침지조 상단부로부터 도료를 오버플로우시키는 방법은, 고분자 수지층을 형성하는 방법으로서 간편하고 생산 안정성이 우수하여, 일반적으로 이용되고 있다.

[0102] 도 4는 침지 도포 시공 장치의 개략도이다. 부호 25는 원통형의 침지조이며, 현상 롤러 외경보다 약간 큰 내경을 갖고, 현상 롤러의 축방향의 길이보다 큰 깊이를 갖고 있다. 침지조(25)의 상부 테두리 외주에는 링 형상의 액 수용부가 설치되어 있고, 교반 탱크(27)와 접속되어 있다. 또한 침지조(25)의 저부는 교반 탱크(27)와 접속되어 있다. 교반 탱크(27)의 도료는 액송 펌프(26)에 의해 침지조(25)의 저부로 보내진다. 침지조의 상단부으로부터는 도료가 오버플로우되고 있으며, 침지조(25)의 상부 테두리 외주의 액 수용부를 거쳐 교반 탱크(27)로 복귀된다. 탄성층(3)을 설치한 심체(2)는 승강 장치(28)에 수직으로 고정되어, 침지조(25) 중에 침지되고, 인상됨으로써 표면층(4)을 형성한다.

[0103] 본 발명의 현상 롤러는, 자성-성분 현상제나 비자성-성분 현상제를 사용한 비접촉형 현상 장치 및 접촉형 현상 장치나, 2성분 현상제를 사용한 현상 장치 등 어느 쪽에도 적용할 수 있다.

[0104] 본 발명의 전자 사진 프로세스 카트리지는, 본 발명의 현상 부재인 현상 롤러와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 드럼을 구비하고, 전자 사진 화상 형성 장치의 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있다. 또한, 본 발명의 전자 사진 화상 형성 장치는, 본 발명의 현상 롤러와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 드럼을 구비하고 있다. 본 발명의 전자 사진 프로세스 카트리지 및 전자 사진 화상 형성 장치는, 상기 본 발명의 현상 롤러를 갖는 것 이면, 복사기, 팩시밀리, 또는 프린터에 한정되는 것은 아니다.

[0105] 본 발명에 관한 현상 롤러를 탑재한 본 발명의 전자 사진 프로세스 카트리지 및 전자 사진 화상 형성 장치의 일례로서, 비자성-성분 현상제 프로세스를 사용한 프린터를 이하에 설명한다. 도 2에 있어서, 현상 장치(10)는 1 성분 토너로서 비자성 토너(8)를 수용한 현상 용기와, 현상 용기 내의 길이 방향으로 연장되는 개구부에 위치해 드럼(5)과 대향 설치된 현상 롤러(1)를 구비하고, 드럼 위의 정전 잠상을 현상하여 토너상을 형성한다.

[0106] 도 3에 도시한 바와 같이, 프린터에는 도시하지 않은 회전 기구에 의해 회전되는 드럼(5)이 구비된다. 드럼(5) 주위에는, 드럼(5)의 표면을 소정의 극성·전위에 대전시키는 대전 부재(12)와, 대전된 드럼(5)의 표면에 화상 노광을 행하여 정전 잠상을 형성하는, 도시하지 않은 화상 노광 장치가 배치된다. 또한 드럼(5) 주위에는, 형성된 정전 잠상 위에 토너를 부착시켜서 현상하는 본 발명의 현상 롤러(1)를 갖는 현상 장치(10)가 배치된다. 또한, 종이(22)에 토너상을 전사한 후, 드럼상을 클리닝하는 장치(13)가 설치된다.

[0107] 종이(22)의 반송 경로 위에는, 전사된 토너상을 종이(22) 위에 정착시키는 정착 장치(15)가 배치된다.

[0108] <실시예>

[0109] 이하에 본 발명에 관한 구체적인 실시예 및 비교예에 대하여 나타낸다.

[0110] [공중합체의 분자량 측정]

[0111] 본 실시예 중에 있어서의 수 평균 분자량(M_n) 및 중량 평균 분자량(M_w)의 측정에 사용한 장치, 및 조건은 이하와 같다.

[0112] · 측정 기기: HLC-8120GPC(도소야 제조)

[0113] · 칼럼: TSK gel Super HZMM(도소야 제조)×2개

[0114] · 용매: THF(20mmol/L 트리에틸아민 첨가)

[0115] · 온도: 40°C

[0116] · THF의 유속: 0.6ml/min

[0117] 또한 측정 샘플은 0.1 질량%의 THF 용액으로 하였다. 또한 검출기로서 RI(굴절률) 검출기를 사용하여 측정을 행하였다.

[0118] 검량선 작성용의 표준 시료로서, TSK 표준 폴리스티렌 A-1000, A-2500, A-5000, F-1, F-2, F-4, F-10, F-20, F-40, F-80, F-128(도소야 제조)을 사용하여 검량선의 작성은 행하였다. 이것을 기초로 얻어진 측정 샘플의 유지 시간으로부터 중량 평균 분자량을 구하였다.

[0119] [우레탄 수지 입자의 압입 작업의 탄성 부분의 측정]

[0120] 제작한 폴리우레탄 수지 입자의 압입 작업의 탄성 부분은, 이하와 같이 측정하였다.

[0121] 즉, 초미소 압입 경도 시험기(상품명: ENT-1100a, 엘리오닉스사 제조)를 사용하여, ISO14577-1에 의거하여, 온도는 $23\pm 5^\circ\text{C}$, 상대 습도는 50% RH 미만, 하중 부하 및 제하 시간은 30초, 최대 하중에 있어서의 유지 시간은 30초, 압입 속도는 $2\mu\text{m}/\text{s}$ 이하의 조건에서 측정하였다. 최대 하중은, 0.1mN으로 하였다.

[0122] 또한, 후술하는 C-1 내지 C-8에 관한 폴리우레탄 수지 입자의 압입 작업의 탄성 부분의 값은, C-1 내지 C-8의 각각의 폴리우레탄 수지 입자의 10개에 대하여 상기 측정을 행하고, 얻어진 압입 작업의 탄성 부분의 값의 산술 평균값이다. 또한, 압자로서는, 기초부가 삼각형의 각뿔형을 갖고, 귀퉁이 간격이 115도인 다이아몬드 압자를 사용하였다.

[0123] [폴리우레탄 수지 입자 및 폴리우레탄매트릭스폴리머의 T_g 의 측정]

[0124] 폴리우레탄 수지 입자 및 폴리우레탄매트릭스폴리머의 T_g 는, 시주사 열량계DSC8230L(상품명, 리가쿠샤 제조)을 사용하여, 유리 전이가 일어나는 온도 범위의 중점을 T_g 로 하였다.

[0125] [축심체의 제조]

[0126] 축심체로서, SUS304제의 직경 6mm의 코어 금속에 프라이머(상품명, DY35-051; 도레이 다우코닝사 제조)를 도포, 베이킹한 것을 준비하였다.

[0127] [탄성충의 제조]

[0128] 상기에서 준비한, 축심체를 금형 내에 배치하고, 이하의 재료를 혼합한 부가형 실리콘 고무 조성물을 금형 내에 형성된 캐비티에 주입하였다.

[0129] [표 1]

액상 실리콘 고무 재료 (상품명、SE 6724 A/B ; 도레이 다우코닝사 제조)	100 질량부
카본블랙 (상품명、토커 블랙 #4300 ; 도카이 카본사 제조)	15 질량부
내열성 부여제로서의 실리카분체	0.2 질량부
백금 측매	0.1 질량부

[0130]

[0131] 계속해서, 금형을 가열하여 실리콘 고무를 150°C , 15분간 가황 경화하고, 탈형한 후, 다시 180°C , 1시간 가열하여 경화 반응을 완결시켜, 축심체의 외주에 직경 12mm의 탄성충을 설치하였다.

[0132] [표면충의 제조]

- [0133] 이하에 표면층을 얻기 위한 합성예를 나타낸다.
- [0134] (폴리에테르디올 A-1)
- [0135] 반응 용기 내에서, 건조 테트라히드로푸란 230.7g(3.2몰), 건조 3-메틸테트라히드로푸란 68.9g(0.8몰)(몰 혼합비 80/20)의 혼합물을, 온도 10°C로 유지하였다. 70% 과염소산 13.1g 및 무수아세트산 120g을 첨가하여, 2.5시간 반응을 행하였다. 다음으로 반응 혼합물을 20% 수산화나트륨 수용액 600g 중에 주입하고, 정제를 행하였다. 또한 감압 하 잔류하는 물 및 용매 성분을 제거하여, 액상의 폴리에테르디올 A-1 218g을 얻었다. 수 평균 분자량은 2000이었다.
- [0136] (수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2의 합성)
- [0137] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서, 코스모네이트 MDI(상품명, 미쓰이 가가꾸샤 제조) 28.4 질량부를, 메틸 에틸케톤 50.0 질량부에 용해하였다. 이어서, 폴리에테르디올 A-1 200.0g의 메틸에틸케톤 178.4 질량부 용액을, 반응 용기 내의 온도를 65°C로 유지하면서, 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 온도 75°C에서 3시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2 221g을 얻었다. 수 평균 분자량은 15000이었다.
- [0138] (폴리에테르폴리에스테르디올 A-3)
- [0139] 폴리에테르디올 A-1과 구라레폴리올 P-2010(상품명, 구라레샤 제조)의 질량비 50/50의 혼합물을 폴리에테르폴리에스테르디올 A-3으로서 사용하였다.
- [0140] (폴리에스테르디올 A-4)
- [0141] 구라레폴리올 P-2010을 사용하였다.
- [0142] (폴리에테르디올 A-5)
- [0143] PTG2000(상품명, 호도가야 가가꾸 고교샤 제조)을 사용하였다.
- [0144] (폴리에테르디올 A-6의 합성)
- [0145] 반응 용기 중에서, 건조 3-메틸테트라히드로푸란 172.2g(4몰)을 온도 10°C로 유지하였다. 70% 과염소산 13.1g 및 무수아세트산 120g을 추가하여, 2.5시간 반응을 행하였다. 다음으로 반응 혼합물을 20% 수산화나트륨 수용액 600g 중에 주입하고, 정제를 행하였다. 다시 감압 하에서 잔류하는 물 및 용매 성분을 제거하고, 액상의 폴리에테르디올 A-6 152g을 얻었다. 수 평균 분자량은 2000이었다.
- [0146] (폴리에스테르디올 A-7의 합성)
- [0147] 반응 용기 중에서, 건조 부탄디올 90.1g(1몰), 건조 아디프산 146.1g(1몰)을 온도 200°C로 유지하고, 1시간 교반하였다. 다음으로 감압 하에서 잔류하는 물 및 용매 성분을 제거하고, 액상의 폴리에테르디올 A-7 176g을 얻었다. 수 평균 분자량은 2000이었다.
- [0148] (이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1)
- [0149] 코로네이트 2030(상품명, 뉴본 폴리우레탄 고교샤 제조)을 사용하였다.
- [0150] (이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-2의 합성)
- [0151] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서 툴릴렌디이소시아네이트(TDI)인 코스모네이트 80(상품명, 미쓰이 가가꾸샤 제조) 69.6 질량부에 대하여, 폴리프로필렌글리콜계 폴리올인 엑세놀 1030(상품명, 산요 가세이 고교샤 제조) 200.0g을 반응 용기 내의 온도를 65°C로 유지하면서, 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 온도 65°C에서 2시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 이소시아네이트기 함유량 4.8%의 이소시아네이트기 말단 우레탄 예비 중합체 B-2 244g을 얻었다.
- [0152] (폴리우레탄 수지 입자 C-1)
- [0153] 아트펄 P-800T(상품명, 네가미 고교샤 제조)를 사용하였다. 폴리우레탄 수지 입자의 평균 입경은 7 μm , Tg는 -32°C, 압입 작업의 탄성 부분은 80%였다.
- [0154] (폴리우레탄 수지 입자 C-2)

- [0155] 다이믹 비즈 UCN-5070D(상품명, 다이니찌 세까 고교샤 제조)를 사용하였다. 폴리우레탄 수지 입자의 평균 입경은 $7\mu\text{m}$, T_g 는 -10°C , 압입 작업의 탄성 부분은 93%였다.
- [0156] (폴리우레탄 수지 입자 C-3)
- [0157] 다이믹 비즈 UCN-5150D(상품명, 다이니찌 세까 고교샤 제조)를 사용하였다. 폴리우레탄 수지 입자의 평균 입경은 $15\mu\text{m}$, T_g 는 -10°C , 압입 작업의 탄성 부분은 87%였다.
- [0158] (폴리우레탄 수지 입자 C-4)
- [0159] 아트 펠 C-800T(상품명, 네가미 고교샤 제조)를 사용하였다. 폴리우레탄 수지 입자의 평균 입경은 $7\mu\text{m}$, T_g 는 -13°C , 압입 작업의 탄성 부분은 56%였다.
- [0160] (폴리우레탄 수지 입자 C-5의 합성)
- [0161] 반응 용기에, 3관능 폴리카프로락톤계 폴리에스테르폴리올인 플락셀 320(상품명, 다이셀 가가꾸 고교 가부시끼 가이샤 제조)을 208.0g, 헥사메틸렌디이소시아네이트의 우레트디온형 폴리이소시아네이트를 92.0g[Index(NCO/OH)는 1.5], 메틸에틸케톤 100g, 디부틸 주석 디라우레이트 0.003g을 혼합하였다.
- [0162] 이어서, 교반기를 갖는 세퍼러블 플라스크에, 물 800g을 넣고, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스인 메틀로오즈 90SH-100(상품명, 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 제조) 32g을 용해하여 분산매를 제조하였다. 600rpm으로 교반하면서, 상기 반응 용기 내의 반응계를 첨가하여, 혼탁액을 제조한 후, 60°C 로 승온하고, 그 상태에서 다시 4시간 교반하였다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물로 세정한 후, 건조시켜, 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 폴리우레탄 수지 입자를 얻었다. T_g 는 -48°C 였다. 또한, 압입 작업의 탄성 부분은 86%였다.
- [0163] (폴리우레탄 수지 입자 C-6의 합성)
- [0164] 아트 펠 JB-800T(상품명, 네가미 고교샤 제조)를 사용하였다. 폴리우레탄 수지 입자의 평균 입경은 $7\mu\text{m}$, T_g 는 -52°C , 압입 작업의 탄성 부분은 91%였다.
- [0165] (폴리우레탄 수지 입자 C-7의 합성)
- [0166] 질소 가스를 충분히 만족시킨 오토클레이브에, 구라레폴리올 P-6010(상품명, 구라레샤 제조)을 1420g, 헥사메틸렌디이소시아네이트를 80g, 디부틸 주석 디라우레이트 0.15g을 첨가하여, 60°C 에서 12시간 교반하고, 반응 혼합물 1을 얻었다.
- [0167] 다른 반응 용기에, 플락셀 320을 1200g, 헥사메틸렌디이소시아네이트를 300g 혼합하고, 반응 혼합물 2를 얻었다.
- [0168] 이어서, 상기 반응 혼합물 1, 반응 혼합물 2, 헥사메틸렌 디이소시아네이트의 우레트디온형 폴리이소시아네이트 31.0g을 혼합하고, 반응 혼합물 3을 얻었다.
- [0169] 또한, 교반기를 갖는 세퍼러블 플라스크에, 물 800g을 넣고, 메틀로오즈 90SH-100을 32g 용해하여 분산매를 조제하였다. 600rpm으로 교반하면서, 상기 반응 혼합물 3을 넣어, 혼탁액을 조제한 후, 60°C 로 승온하고, 그 상태에서 다시 4시간 교반하였다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 물로 세정한 후, 건조시켜, 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 폴리우레탄 수지 입자를 얻었다. T_g 는 -58°C 였다. 또한, 압입 작업의 탄성 부분은 89%였다.
- [0170] (폴리우레탄 수지 입자 C-8의 합성)
- [0171] C-7에 있어서, 폴리에스테르폴리올로서, 3-메틸펜탄디올과 세박산의 공중합체인 구라레폴리올 P-6050(상품명, 수 평균 분자량 6000, 구라레샤 제조)을 160g으로 한 것 이외는 C-7과 마찬가지로 하여, 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 의 폴리우레탄 수지 입자를 얻었다. T_g 는 -62°C 였다. 또한, 압입 작업의 탄성 부분은 92%였다.
- [0172] (제1 실시예)
- [0173] 이하에, 본 출원 발명의 현상 룰러의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0174] 폴리올 A-1 100 질량부에, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 109 질량부, 카본블랙 MA230(상품명, 미쓰비시 가가꾸샤 제조)을 수지 성분에 대하여 30 질량부 혼합하여, 메틸에틸케톤에 용해, 혼합하고, 샌드밀에 의해 균일하게 분산하여, 분산액(1)을 얻었다.

- [0175] 여기서, T_g 를 측정하기 위해, 이 분산액(1)을 소량, 도자기로 된 접시에 전개하여, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써, 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트 피스를 제작하고, T_g 의 측정에 제공하였다. T_g 는, -61°C였다.
- [0176] 상기 분산액(1)에 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-1을 수지 성분에 대하여 100 질량부 첨가하고, 교반 모터로 10분간 교반하여, 표면층 형성용 도료(1)를 얻었다.
- [0177] 다음으로 이 표면층 형성용 도료(1)를 상기 탄성층(3) 위에 침지 도포 시공한 후 건조시켜, 150°C에서 1시간 가열 처리함으로써 탄성층 외주에 표면층(4)을 설치하고, 제1 실시예의 현상 룰러를 얻었다. 표면층의 막 두께는, 8.2 μm 였다.
- [0178] (제2 실시예)
- [0179] 폴리올 A-2 100 질량부에, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 19 질량부, 카본 블랙 MA230(상품명, 미쓰비시 가가꾸샤 제조)을 수지 성분에 대하여 30 질량부 혼합하고, 총 고형분비 30 질량%가 되도록 메틸에틸케톤에 용해, 혼합하고, 샌드밀에 의해 균일하게 분산하여, 분산액(2)을 얻었다.
- [0180] 여기서, T_g 를 측정하기 위해, 이 분산액(2)을 소량, 도자기로 된 접시에 전개하여, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써, 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트 피스를 제작하고, T_g 의 측정에 제공하였다. T_g 는 -58°C였다.
- [0181] 상기 분산액(2)에 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-1을 수지 성분에 대하여 100 질량부 첨가하고, 교반 모터로 10분간 교반하여, 표면층 형성용 도료(2)를 얻었다.
- [0182] 다음으로 이 표면층 형성용 도료(2)를 상기 탄성층(3) 위에 침지 도포 시공한 후 건조시켜, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써 탄성층 외주에 표면층(4)을 설치하고, 제2 실시예의 현상 룰러를 얻었다. 표면층의 막 두께는, 8.8 μm 였다.
- [0183] (제3 실시예)
- [0184] 폴리올 A-3 100 질량부에, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 108 질량부, 카본 블랙 MA230(상품명, 미쓰비시 가가꾸샤 제조)을 수지 성분에 대하여 30 질량부 혼합하여, 메틸에틸케톤에 용해, 혼합하고, 샌드밀에 의해 균일하게 분산하여, 분산액(3)을 얻었다.
- [0185] 여기서, T_g 를 측정하기 위해, 이 분산액(3)을 소량, 도자기로 된 접시에 전개하고, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써, 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트 피스를 제작하고, T_g 의 측정에 제공하였다. T_g 는, -54°C였다.
- [0186] 상기 분산액(3)에 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-1을 수지 성분에 대하여 100 질량부 첨가하고, 교반 모터로 10분간 교반하여, 표면층 형성용 도료(3)를 얻었다.
- [0187] 이어서 이 표면층 형성용 도료(3)를 상기 탄성층(3) 위에 침지 도포 시공한 후 건조시켜, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써 탄성층 외주에 표면층(4)을 설치하고, 제3 실시예의 현상 룰러를 얻었다. 표면층의 막 두께는, 9.2 μm 였다.
- [0188] (제4 실시예)
- [0189] 폴리올 A-2 100 질량부에, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-2 120 질량부, 카본 블랙 MA230(상품명, 미쓰비시 가가꾸샤 제조)을 수지 성분에 대하여 30 질량부 혼합하여, 메틸에틸케톤에 용해, 혼합하고, 샌드밀에 의해 균일하게 분산하여, 분산액(4)을 얻었다.
- [0190] 여기서, T_g 를 측정하기 위해, 이 분산액(4)을 소량, 도자기로 된 접시에 전개하여, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써, 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트 피스를 제작하고, T_g 의 측정에 제공하였다. T_g 는 -53°C였다.
- [0191] 상기 분산액(4)에 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-1을 수지 성분에 대하여 100 질량부 첨가하고, 교반 모터로 10분간 교반하여, 표면층 형성용 도료(4)를 얻었다.
- [0192] 이어서 이 표면층 형성용 도료(4)를 상기 탄성층(3) 위에 침지 도포 시공한 후 건조시켜, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써 탄성층 외주에 표면층(4)을 설치하고, 제4 실시예의 현상 룰러를 얻었다. 표면층의 막 두께는, 8.5 μm 였다.
- [0193] (제5 실시예)
- [0194] 폴리올 A-4 100 질량부에, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 107 질량부, 카본 블랙 MA230(상품명, 미쓰비시 가가꾸샤 제조)을 수지 성분에 대하여 30 질량부 혼합하여, 메틸에틸케톤에 용해, 혼합하고, 샌드밀에 의해 균일하게 분산하여, 분산액(5)을 얻었다.

해 균일하게 분산하여, 분산액(5)을 얻었다.

[0195] 여기서, Tg를 측정하기 위해, 이 분산액(5)을 소량, 도자기로 된 접시에 전개하여, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써, 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트 퍼스를 제작하고, Tg의 측정에 제공하였다. Tg는 -46°C였다.

[0196] 상기 분산액(3)에 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-1을 수지 성분에 대하여 100 질량부 첨가하고, 교반모터로 10분간 교반하여, 표면층 형성용 도료(5)를 얻었다.

[0197] 다음으로 이 표면층 형성용 도료(5)를 상기 탄성층(3) 위에 침지 도포 시공한 후 건조시켜, 150°C에서 2시간 가열 처리함으로써 탄성층 외주에 표면층(4)을 설치하고, 제5 실시예의 현상 룰러를 얻었다. 표면층의 막 두께는, 9.8μm였다.

[0198] (제11 실시예)

[0199] 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-3을 수지 성분에 대하여 50 질량부 첨가하는 것 이외는, 제1 실시예와 마찬가지로 하여, 제11 실시예의 현상 룰러를 얻었다.

[0200] (제12 실시예)

[0201] 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-3을 수지 성분에 대하여 50 질량부 첨가하는 것 이외는, 제2 실시예와 마찬가지로 하여, 제12 실시예의 현상 룰러를 얻었다.

[0202] (제13 실시예)

[0203] 표면층(4)의 재료로서, 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-3을 수지 성분에 대하여 20 질량부 첨가하는 것 이외는, 제3 실시예와 마찬가지로 하여, 제13 실시예의 현상 룰러를 얻었다.

[0204] (제14 실시예)

[0205] 표면층(4)의 재료로서, 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-3을 수지 성분에 대하여 50 질량부 첨가하는 것 이외는, 제4 실시예와 마찬가지로 하여, 제14 실시예의 현상 룰러를 얻었다.

[0206] (제15 실시예)

[0207] 표면층(4)의 재료로서, 수지 입자로서 폴리우레탄 수지 입자 C-3을 수지 성분에 대하여 50 질량부 첨가하는 것 이외는, 제5 실시예와 마찬가지로 하여, 제15 실시예의 현상 룰러를 얻었다.

[0208] (제6 내지 제10 실시예, 제16 내지 제35 실시예)

[0209] 이하, 제1 내지 제5 실시예와 마찬가지의 방법을 사용하여, 표 2-1 및 표 2-2에 나타낸 바와 같은 폴리우레탄 수지 입자를 첨가함으로써, 제6 내지 제10 실시예, 제16 내지 제35 실시예의 현상 룰러를 얻었다.

[0210] 제1 내지 제35 실시예에 관한 현상 룰러의 표면층 중의 매트릭스 중합체로서의 폴리우레탄 수지의 원료에 사용한 폴리올의 번호와 그것이 포함하는 화학 구조 및 이소시아네이트의 번호와 그것이 포함하는 화학 구조, 및 당해 폴리우레탄 수지의 Tg를 표 2-1 및 표 2-2에 나타내었다. 또한, 표면층 중의 폴리우레탄 수지 입자의 번호, 입경, 압입 작업의 탄성 부분의 값을 표 2-1 및 표 2-2에 나타내었다.

[0211]

[표 2-1]

실시 예	폴리우레탄메트릭스폴리머				폴리우레탄 수지 입자			
	폴리올		이소시아네이트		Tg [°C]	번호	입경 [μm]	압입 작업의 탄성 부분 [%]
	번호	포함되는 화학 구조	번호	포함되는 화학 구조				
1	A-1	화학식(1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-1	7	80
2	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI			-58			
3	A-3	화학식(1)+(2or3)+(4)			-54			
4	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53			
5	A-4	화학식(4)	B-1	MDI	-46			
6	A-1	화학식(1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-2	7	93
7	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI			-58			
8	A-3	화학식(1)+(2or3)+(4)			-54			
9	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53			
10	A-4	화학식(4)	B-1	MDI	-46			
11	A-1	화학식(1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-3	15	87
12	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI			-58			
13	A-3	화학식(1)+(2or3)+(4)			-54			
14	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53			
15	A-4	화학식(4)	B-1	MDI	-46			
16	A-1	화학식(1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-5	10	86
17	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI			-58			
18	A-3	화학식(1)+(2or3)+(4)			-54			
19	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53			
20	A-4	화학식(4)	B-1	MDI	-46			

[0212]

[0213]

[표 2-2]

실시 예	폴리우레탄메트릭스폴리머				폴리우레탄 수지 입자			
	폴리올		이소시아네이트		Tg [°C]	번호	입경 [μm]	압입 작업의 탄성 부분 [%]
	번호	포함되는 화학 구조	번호	포함되는 화학 구조				
21	A-1	화학식(1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-6	10	91
22	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI			-58			
23	A-3	화학식(1)+(2or3)+(4)			-54			
24	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53			
25	A-4	화학식(4)	B-1	MDI	-46			
26	A-1	화학식(1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-7	10	89
27	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI			-58			
28	A-3	화학식(1)+(2or3)+(4)			-54			
29	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53			
30	A-4	화학식(4)	B-1	MDI	-46			
31	A-1	화학식(1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-8	10	92
32	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI			-58			
33	A-3	화학식(1)+(2or3)+(4)			-54			
34	A-2	화학식(1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53			
35	A-4	화학식(4)	B-1	MDI	-46			

[0214]

[0215]

(제1 비교예)

[0216]

폴리우레탄 수지 입자를 C-4로 변경한 것 이외는, 제1 실시예와 마찬가지로 하여 제1 비교예의 현상 롤러를 얻었다.

[0217]

(제2 비교예)

[0218]

폴리우레탄 수지 입자를 C-4로 변경한 것 이외는, 제2 실시예와 마찬가지로 하여 제2 비교예의 현상 롤러를 얻었다.

[0219]

(제3 비교예)

[0220]

폴리우레탄 수지 입자를 C-4로 변경한 것 이외는, 제3 실시예와 마찬가지로 하여 제3 비교예의 현상 롤러를 얻었다.

[0221]

(제4 비교예)

[0222]

폴리우레탄 수지 입자를 C-4로 변경한 것 이외는, 제4 실시예와 마찬가지로 하여 제4 비교예의 현상 롤러를 얻었다.

[0223]

(제5 비교예)

[0224]

폴리우레탄 수지 입자를 C-4로 변경한 것 이외는, 제5 실시예와 마찬가지로 하여 제5 비교예의 현상 롤러를 얻

었다.

[0225] (제6 비교예)

[0226] 폴리올을 A-5, 폴리우레탄 수지 입자를 C-2로 변경한 것 이외는, 제1 실시예와 마찬가지로 하여 제6 비교예의 현상 룰러를 얻었다. 또한, 제1 실시예와 마찬가지의 방법으로 제작한 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트피스의 Tg는, -31°C였다.

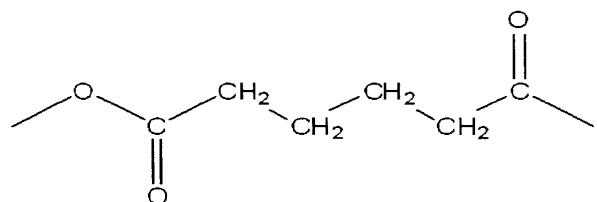
[0227] (제7 비교예)

[0228] 폴리올을 A-6, 폴리우레탄 수지 입자를 C-2로 변경한 것 이외는, 제1 실시예와 마찬가지로 하여 제7 비교예의 현상 룰러를 얻었다. 또한, 제1 실시예와 마찬가지의 방법으로 제작한 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트피스의 Tg는 -29°C였다.

[0229] (제8 비교예)

[0230] 폴리올을 A-7, 폴리우레탄 수지 입자를 C-2로 변경한 것 이외는, 제1 실시예와 마찬가지로 하여 제8 비교예의 현상 룰러를 얻었다. 또한, 제1 실시예와 마찬가지의 방법으로 제작한 폴리우레탄매트릭스폴리머의 테스트피스의 Tg는 -40°C였다. 제8 비교예의 폴리우레탄매트릭스폴리머에는, 이하에 나타내는 구조를 포함한다.

[0231] [화학식 5]



[0232]

[0233] 제1 내지 제8 비교예에 관한 현상 룰러의 표면층 중의 매트릭스 중합체로서의 폴리우레탄 수지의 원료에 사용한 폴리올의 번호와 그것이 포함하는 화학 구조 및 이소시아네이트의 번호와 그것이 포함하는 화학 구조, 및 당해 폴리우레탄 수지의 Tg를 표 3에 나타내었다. 또한, 표면층 중의 폴리우레탄 수지 입자의 번호, 입경, 압입 작업의 탄성 부분의 값을 표 3에 나타내었다.

[0234] [표 3]

비교 예	폴리우레탄매트릭스폴리머					폴리우레탄 수지 입자			
	폴리올		이소시아네이트		Tg [°C]	번호	입경 [μm]	압입 작업의 탄성 부분 [%]	Tg [°C]
	번호	포함되는 화학 구조	번호	포함되는 화학 구조					
1	A-1	화학식 (1)+(2or3)	B-1	MDI	-61	C-4	7	56	-13
2	A-2	화학식 (1)+(2or3)+MDI			-58				
3	A-3	화학식 (1)+(2or3)+(4)			-54				
4	A-2	화학식 (1)+(2or3)+MDI	B-2	TDI	-53	C-2	7	93	-10
5	A-4	화학식 (4)	B-1	MDI	-46				
6	A-5	화학식 (1)			-31				
7	A-6	화학식 (2or3)			-29				
8	A-7	화학식 (1)+(5)			-40				

[0235]

[화상 평가 및 현상 룰러의 표면 조도(Ra) 평가]

[0236] 평가 대상의 현상 룰러를, 도 4와 같은 구성을 갖는 레이저 프린터(상품명: LBP5300, 캐논 가부시끼가이샤 제조)용의 블랙 프로세스 카트리지에 장착하였다.

[0237] 그 프로세스 카트리지를, 기온 40°C, 상대 습도 95% RH의 고온 고습 환경 하에서, 30일간 두었다. 그 후, 당해 프로세스 카트리지를 기온 25°C, 상대 습도 50±5% RH의 상온 상습 환경 하에서 24시간 두고, 계속해서 기온 0°C의 저온 환경 하에서 24시간 두었다.

[0239] 계속해서, 이 프로세스 카트리지를, 상기 레이저 프린터에 장전하고, 기온 0°C의 저온 환경 하에서, 전회전 없이 하프톤 화상을 출력하였다. 이 하프톤 화상에 대해서, 육안으로 관찰하여 하기의 기준에 의거하여 평가하였다.

[0240] AA: 블레이드 접촉 부위와 그 밖의 부위의 화상 농도에 차가 없어, 전체가 균일하다.

[0241] A: 블레이드 접촉 부위에 대응하는 부위의 화상 농도가, 초기 화상 출력부만 약간 낮다.

[0242] C: 블레이드 접촉 정도에 대응하는 부위의 화상 농도가, 화상 일면에 걸쳐 낮다.

[0243] 또한, 상기 화상 평가에 제공한 프로세스 카트리지를, 기온 0°C의 저온 환경 하에서, 레이저 프린터로부터 취출하고, 프로세스 카트리지로부터 평가 대상인 현상 롤러를, 즉시 취출하여, 표면을 에어블로우하여 표면 토너를 제거하였다. 그 후, 평가 대상인 현상 롤러를 고온 고습 환경 하에서 30일간 정치시켰을 때에, 규제 블레이드와 접촉되어 있던 표면 부위와, 규제 블레이드와 접촉되어 있지 않은 표면 부위의 표면 조도 Ra(JIS B0601)를, 표면 조도계(상품명: 서프콤 480A, 도쿄 세미쯔샤 제조)를 사용하여 측정하고, Ra의 값으로 하였다. 측정 조건으로는, 반경 2 μm 의 측침을 사용하여, 가압 압력 0.7mN, 측정 속도 0.3mm/sec, 측정 배율 5000배, 컷오프 과장 0.8mm, 측정 길이 2.5mm로 하였다.

[0244] 이상의 결과를 표 4-1 및 표 4-2에 나타내었다.

[0245] [표 4-1]

실시 예	화상 평가	막 두께 [μm]	표면 조도 (Ra)	
			블레이드 접촉 부위	그 밖의 부위
1	A	8.2	1.5	1.6
2	A	8.8	1.5	1.6
3	A	9.2	1.5	1.6
4	A	8.5	1.7	1.8
5	A	9.8	1.5	1.6
6	A	8.7	1.4	1.6
7	A	8.1	1.4	1.6
8	A	9.0	1.4	1.6
9	A	8.4	1.6	1.8
10	A	8.3	1.4	1.6
11	A	13.1	1.7	1.9
12	A	12.4	1.7	1.9
13	A	12.5	1.7	1.9
14	A	13.3	1.8	2.0
15	A	12.7	1.7	1.9
16	A	9.1	1.5	1.6
17	A	9.3	1.5	1.6
18	A	10.4	1.5	1.6
19	A	9.8	1.7	1.8
20	A	9.6	1.5	1.6
21	AA	9.4	1.6	1.6
22	AA	9.9	1.6	1.6
23	AA	10.2	1.6	1.6
24	AA	9.8	1.8	1.8
25	A	9.4	1.5	1.6
26	AA	9.3	1.6	1.6
27	AA	10.3	1.6	1.6
28	AA	9.7	1.6	1.6
29	AA	9.6	1.8	1.8
30	A	9.1	1.5	1.6
31	AA	9.3	1.6	1.6
32	AA	10.1	1.6	1.6
33	AA	9.4	1.6	1.6
34	AA	9.9	1.8	1.8
35	A	10.2	1.5	1.6

[0246]

[0247]

[표 4-2]

비교 예	화상 평가	막 두께 [μm]	표면 조도 (Ra)	
			블레이드 접촉 부위	그 밖의 부위
1	C	10.0	0.8	1.6
2	C	9.1	0.8	1.6
3	C	9.1	0.8	1.6
4	C	9.3	0.9	1.8
5	C	10.3	0.8	1.6
6	C	10.2	0.8	1.6
7	C	9.4	0.8	1.6
8	C	9.3	0.8	1.6

[0248]

[0249] 제1 내지 제35 실시예에는, 표면층에, 본 발명의 폴리우레탄매트릭스폴리머와 폴리우레탄 수지 입자를 함유하고 있고, 가혹한 고온 고습 환경 하에 장기 방치한 후, 블레이드 접촉 부위였던 부위와 그 밖의 부위의, 르러 표면 조도의 차가 작게 되어 있다. 또한, 표면층의 토너 고착은 확인되지 않았다. 이로 인해, 화상의 농도차가 없어, 균일한 화상이 얻어졌다. 이것은, 본 발명의 폴리우레탄매트릭스폴리머와, 폴리우레탄 수지 입자를 조합함으로써, 고온 고습 환경 하에 장기에 걸쳐 방치한 후, 접촉부에 있어서의 폴리우레탄 수지 입자의 변형 회복 및 토너 고착에 의한 토너 반송성의 이상이 개선된 것을 의미한다.

[0250]

특히, 폴리우레탄매트릭스폴리머와, 폴리우레탄 수지 입자의 Tg가, 모두 $-50^{\circ}C$ 이하이며, 또한 그들의 Tg 차가, $10^{\circ}C$ 이내인 제21 내지 제24, 제26 내지 제29, 및 제31 내지 제34 실시예에서는, 초기 화상 출력부로부터 균일한 화상이 형성된다. 또한, 가혹한 고온 고습 환경 하에서, 규제 블레이드 접촉부였던 부위의 조도도, 접촉부 이외 부위의 조도와 비교하여, 거의 의미있는 차가 없는 값을 나타냈다. 이것은, 고온 고습 환경 하에 장기에 걸쳐 방치한 후, 0도와 같은 저온 환경에서 화상을 출력한 경우에 있어서도, 본 발명의 폴리우레탄매트릭스폴리머가 가혹한 저온 환경에 있어서도, 현저한 결정성을 발현하는 일이 없어, 접촉부에 있어서의 폴리우레탄 수지 입자의 변형 회복을 저해하지 않는 것을 의미한다. 또한, 상기 폴리우레탄매트릭스폴리머의 Tg와, 상기 폴리우레탄 수지 입자의 Tg의 차가 $10^{\circ}C$ 이내이므로, 양자의 유연함이 동일 정도로 되어 있는 것이 추측된다. 이로 인해, 표면층에 함유되는 폴리우레탄매트릭스폴리머는, 가혹한 저온 환경에 있어서도, 표면층에 함유되는 폴리우레탄 수지 입자의 형상 회복을, 보다 저해하지 않게 되었다.

[0251]

그에 반해, 제1 내지 제5 비교예는 본 발명의 폴리우레탄매트릭스폴리머를 사용하고 있지만, 폴리우레탄 수지 입자의 압입 작업의 탄성 부분이 80% 미만이므로, 가혹한 고온 고습 환경 하에 장기 방치한 후에, 국소적인 표면 조도의 저하가 충분히 회복되지 않아, 양호한 효과를 얻을 수 없었다. 또한, 제6 내지 제8 비교예는 본 발명의 폴리우레탄매트릭스폴리머를 사용하고 있지 않다. 이로 인해, 폴리우레탄 수지 입자로서, 압입 작업의 탄성 부분이 80% 이상의 것을 사용해도, 가혹한 고온 고습 환경 하에 장기 방치한 후에, 토너 고착에 의한 표면 조도 이상에 기인하는, 토너 반송성의 이상이 일어났다고 할 수 있다. 또한, 저온 환경에 있어서, 현저한 결정성이 발현되어, 접촉부에 있어서의 폴리우레탄 수지 입자의 변형 회복이 저해되었으므로, 블레이드 접촉 부위였던 부위와 그 밖의 부위의, 르러 표면 조도의 차가 커져, 균일한 화상을 얻을 수 없었다.

[0252]

본 출원은 2011년 7월 15일에 출원된 일본 특허 출원 번호 제2011-156960호로부터의 우선권을 주장하는 것이며, 그 내용을 인용해서 이 출원의 일부로 하는 것이다.

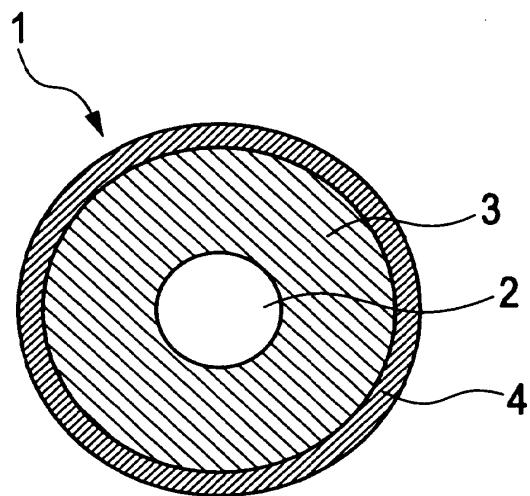
부호의 설명

[0253]

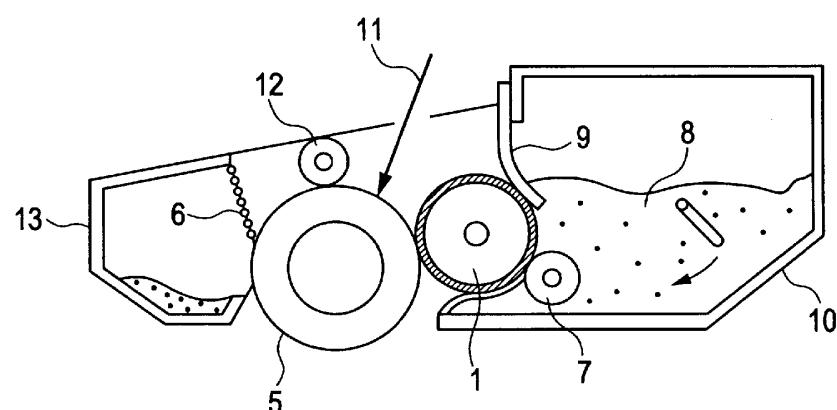
- | | |
|----------|------------|
| 1: 현상 르러 | 2: 도전성 축심체 |
| 3: 탄성층 | 4: 표면층 |

도면

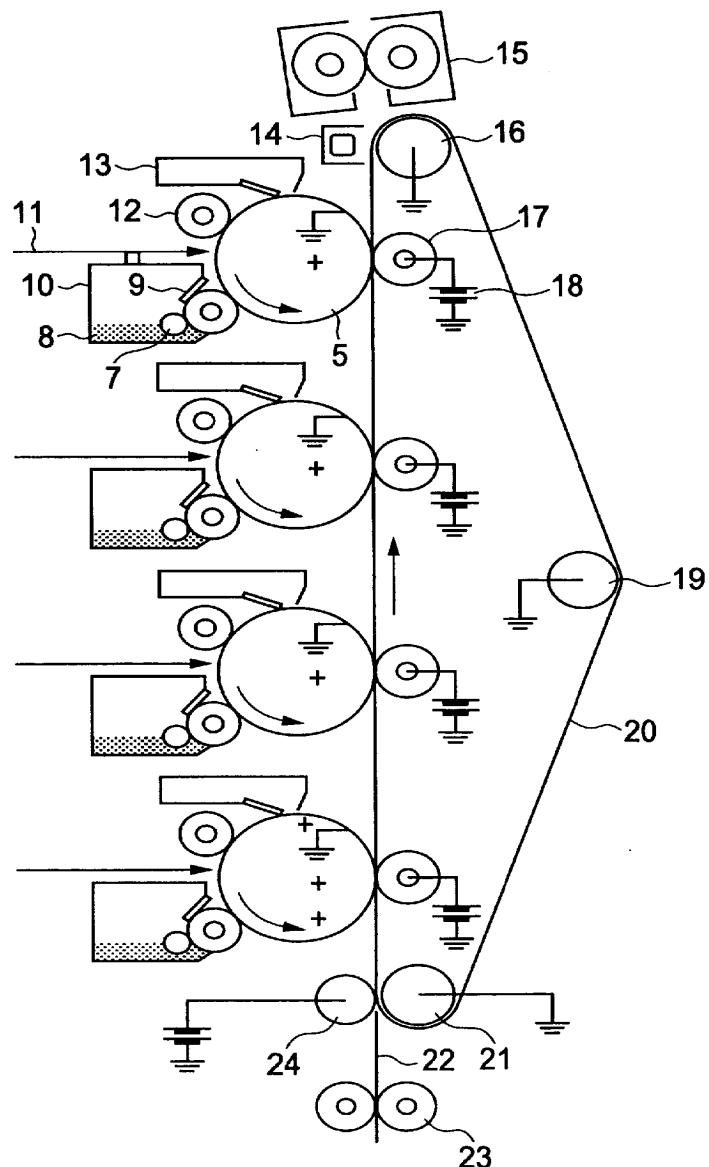
도면1



도면2



도면3



도면4

