

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4250548号
(P4250548)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月23日(2009.1.23)

(51) Int.Cl.

F 1

G 0 3 G 15/08 (2006.01)

C 0 8 G 18/48 (2006.01)

F 1 6 C 13/00 (2006.01)

C 0 8 G 101/00 (2006.01)

GO 3 G 15/08 5 O 1 A

C 0 8 G 18/48 F

F 1 6 C 13/00 A

F 1 6 C 13/00 E

C 0 8 G 101:00

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2004-46469 (P2004-46469)

(22) 出願日

平成16年2月23日(2004.2.23)

(65) 公開番号

特開2005-232409 (P2005-232409A)

(43) 公開日

平成17年9月2日(2005.9.2)

審査請求日

平成18年12月21日(2006.12.21)

(73) 特許権者 393002634

キヤノン化成株式会社

茨城県つくば市茎崎1888-2

(74) 代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(74) 代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74) 代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72) 発明者 岡部 忠広

茨城県つくば市茎崎1888-2 キヤノン化成株式会社内

(72) 発明者 加藤 陽子

茨城県つくば市茎崎1888-2 キヤノン化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】トナー供給ローラ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ポリエーテルポリオールと、(B) ポリエーテルポリオールと、(C) ポリイソシアネートとを含有した組成物を、発泡硬化させてなるトナー供給ローラであつて、

前記(A)ポリエーテルポリオールが、末端にのみエチレンオキシドが付加されたものであり、該エチレンオキシドの分子中の含量が5モル%以上で、重量平均分子量が2000~4800であり、

前記(B)ポリエーテルポリオールが、エチレンオキシドをランダムに60~95モル%付加されたものであり、重量平均分子量が2000~4800で、前記組成物中の全ポリオール100質量部に対する該(B)ポリオールの含量が10質量部を超える50質量部以下であり、

前記組成物が、(C)ポリイソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその誘導体の少なくとも一方を含有することを特徴とするトナー供給ローラ。

【請求項 2】

前記(A)ポリエーテルポリオールの末端水酸基のうち1級水酸基の割合が、50モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載のトナー供給ローラ。

【請求項 3】

前記(A)ポリエーテルポリオール及び(B)ポリエーテルポリオールの平均官能基数が2~4であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー供給ローラ。

【請求項 4】

10

20

前記(C)ポリイソシアネート 100 質量部中の、前記ジフェニルメタンジイソシアネート及びその誘導体の少なくとも一方のポリイソシアネートの含量が、3~80 質量部であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載のトナー供給ローラ。

【請求項 5】

前記組成物が、前記(C)ポリイソシアネートとして、更にトリレンジイソシアネート及びその誘導体を含有することを特徴とする請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載のトナー供給ローラ。

【請求項 6】

前記組成物の NCO インデックスが 60~120 であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載のトナー供給ローラ。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は特定の組成物を用いて成形したトナー供給ローラに係り、特に複写装置、画像記録装置、プリンター、ファクシミリなどの画像形成装置において、電子写真感光体や静電記録誘導体からなる像担持体上に形成した静電潜像を現像して、可視化するのに使用される現像装置に内蔵され、所定のトナー(現像剤)を供給して、静電潜像が形成されている感光体の如き像担持体の表面において、目的とするトナー像を形成するために用いられるトナー供給ローラに関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

従来から複写装置や画像記録装置、プリンター、ファクシミリなどの画像形成装置においては、電子写真感光体や静電記録誘導体などからなる像担持体上に形成した静電潜像を現像装置により現像して、トナー像として可視化することが行われている。そのような現像装置においては、ホッパー内に収容された所定のトナー(現像剤)を像担持体側に供給するための、キンレス・ポリウレタンフォーム(スポンジ)からなるトナー供給ローラが内蔵せしめられている。前記トナー供給ローラのキン面のセルを開口させることで、像担持体へのトナー供給及び挿き取りを安定化することが可能となる。

【0003】

そして、このポリウレタン製トナー供給ローラは、例えば次のような方法で製造される。まず、ポリオール、ポリイソシアネート、水、整泡剤、触媒を混合攪拌し、トナー供給ローラ用成形型内に注入する。これを型内で発泡させ、ついで成形物を脱型することによりトナー供給ローラを製造することが出来る(例えば特許文献 1 参照)。

30

【0004】

また、超軟質フォームとして、エチレンオキシドを約 75% 含有する 3 官能ポリオールと、3 官能ポリオールを併用することで超軟質フォーム(スラブ)を得られることが知られている。(例えば非特許文献 2 参照)。

【0005】

また、反応性の観点から型内発泡にはエチレンオキシド(オキシエチレン)を付加させた(末端水酸基の一級化率の高い)ポリエーテルポリオール(ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオール)を使用してモールド成形していた。この際、エチレンオキシドを末端に付加させたポリエーテルポリオールを用いることで、ポリオールとポリイソシアネートの反応(ウレタン化)を促進し、脱型時に十分な強度をもったポリウレタンを成形することが可能となる(例えば非特許文献 1 参照)。

40

【0006】

また、更にセル破膜効果剤(破泡剤)としてエチレンオキシドをランダムに 60~95 モル% 付加させたヒドロキシル当量が 800~5000 のポリエーテルポリオールが挙げられる。前記ポリオールを長鎖ポリオールと併用し、ポリオール成分中に 0.5~10 質量% 含有することで、ポリウレタンのコールドキュアモールド成形品の連続気泡率を高め成形時のクラッシング作業を容易にする、又はクラッシング作業を不要とすることができ

50

る。また、これと同時に反撥弾性、圧縮永久歪が向上する（例えば特許文献2参照）。

【0007】

さらに、開口率、開口径及びセルの連通状態を効果的に向上させ、かつ低硬度で良好な柔軟性を有するトナー供給ローラの製造方法として、ポリオール成分として、ポリプロピレンオキシド成分を70%以上含有する高POポリオールと、ポリエチレンオキシドを50%以上含有する高EOポリオールとを併用することを特徴とするトナー供給ローラの製造方法が提供されている（例えば特許文献3参照）。

【0008】

ここで用いられる発泡剤としての水は、スキン面のセルを開口させるのに必要不可欠である。水の発泡圧による型内圧上昇でセルが破膜（破泡）し、セルが開口するからである。つまり、スキン面のセル開口を安定化させるためには、発泡剤として水を使用することが必要不可欠である。ポリウレタンフォーム製造に使用される水はポリイソシアネートと反応し、脱離した炭酸ガスが発泡ガスとなり、同時にポリ尿素を生成する反応により発泡剤として機能する（例えば非特許文献3参照）。

【0009】

前記芳香族ポリ尿素削減のため、水の代替として物理発泡剤の使用が挙げられる。例えば、環境保護の目的で開発されたクロロフルオロカーボン類、ヒドロキシクロロフルオロカーボン類、炭化水素類、炭酸ガス、液化炭酸ガスなどである。これら物理発泡剤は、スラブフォームや、自動車シートなどの大型モールドフォームを製造する際に、単独、若しくは水と併用して使用される。地球環境への負荷や、前記モールドフォームの成形性などから、炭酸ガス、若しくは液化炭酸ガスが使用されていた（例えば特許文献4参照）。

【特許文献1】特開平9-274373号公報（第8-9頁）

【特許文献2】特開平08-245746号公報（第1-3頁）

【特許文献3】特開2002-304052号公報（第1-3頁）

【特許文献4】特開2001-316442号公報（第6頁）

【非特許文献1】今井嘉夫著「ポリウレタンフォーム」高分子刊行会出版、1987年5月20日（初版）、65頁

【非特許文献2】岩田敬治著「ポリウレタン樹脂ハンドブック」日刊工業出版、1987年9月25日（初版）、156-159頁

【非特許文献3】今井嘉夫著「ポリウレタンフォーム」高分子刊行会出版、1987年5月20日（初版）、39-40頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献2記載のポリオールは破泡剤としてセルを破泡（破膜）するため、ポリオール中の含有率は10質量%が限界であった。それ以上含有すると成形不良となるからである。また、このポリオールは家具、寝具、車輌用等、特に自動車等のクッション材など大型のポリウレタンフォーム製造に使用されるものであり、本発明のトナー供給ローラのような小型のポリウレタンモールド成形に使用することは一般的に困難であった。小型のポリウレタンモールド成形においては、一般的にそれ自体の発熱が非常に低く反応性が低下するため、破泡剤のような反応を阻害する材料を少量含有しただけで成形不良となり、製造安定性に劣るからである。

【0011】

また、前記破泡剤をポリオール成分中に少量混合し大型のポリウレタンフォームを製造すると、ポリウレタンフォームの連続気泡率が高まり、反撥弾性及び圧縮永久歪が向上するが、本発明のトナー供給ローラのような小型のポリウレタンモールド成形においては、ポリウレタンフォームの連続気泡率を高めるだけでは圧縮永久歪を向上させることは出来ない場合があった。

【0012】

さらに、特許文献3記載のポリプロピレンオキシド成分を70%以上含有する高POボ

10

20

30

40

50

リオールと、ポリエチレンオキシドを50%以上含有する高EOポリオールとを併用することは、開口率、開口径及びセルの連通状態を向上することは可能であるが、ポリオールの分子量とEO付加状態、ポリイソシアネート種類については何ら検討されておらず、良好な成形性、低硬度で良好な柔軟性、良好な圧縮永久歪を得るための検討はなされていない。

【0013】

例えば、特許文献3記載の高EOポリオールに該当するエチレンオキシドをランダムに付加したポリエーテルポリオールは、非特許文献1記載の如く、末端のみにエチレンオキシドを付加したものに比べ、ポリイソシアネートと反応する-OH基の反応性に乏しい。従って、前記エチレンオキシドをランダムに付加したポリエーテルポリオールを含有した場合には、ポリオールとポリイソシアネートの反応（ウレタン化）が阻害される。そのため、反応性の遅い高分子量ポリオール（重量平均分子量が5000以上）や、トリレンジイソシアネートを多く含有する場合には成形不良となる場合があり、低硬度で良好な柔軟性を有するローラを確実に得ることは難しく、仮に成形が上手く行った場合でも圧縮永久歪が悪化してしまう場合があった。

10

【0014】

また、特許文献3記載のポリプロピレンオキシド成分を70%以上含有する高POポリオールには、ポリプロピレンオキシドを95%～100%含有するポリオールも含まれるが、そのようなエチレンオキシド含有率の低いポリオールは、非特許文献1記載の如く、-OH基の反応性に乏しくポリオールとポリイソシアネートの反応（ウレタン化）が極端に低下するため、モールド成形には適さないことが知られている。

20

【0015】

また、非特許文献2記載のように発泡剤としての水の部数を増加させて使用すると、ポリウレタンフォームの密度低下（低硬度化）や、スキン面のセル開口安定性には有効であるが、生成する芳香族ポリ尿素はポリウレタンフォームの圧縮永久歪を悪化させる場合があった。特に温度40 湿度95%のような高温高湿環境での圧縮永久歪が悪化する場合があった。

【0016】

更に、特許文献3記載の炭酸ガス、及び液化炭酸ガスを始めとする物理発泡剤は、材料中に均一に混合（分散）することが非常に難しく、ピンホールやボイドなどの成形不良を起こしやすい場合があった。また、炭酸ガス、若しくは液化炭酸ガスを単独、又は水と併用して使用する場合、成形時の発泡圧制御が難しいため、スキン面のセル開口安定性に劣り、本発明のトナー供給ローラには不向きな場合があった。つまり、この場合スキン面のセル開口安定性と高温高湿下での圧縮永久歪を両立することは非常に困難であった。

30

【0017】

本発明はこのような事情に鑑みなされたもので、小型のモールド成形を可能にすると共にスキン面のセル開口安定性、低硬度で良好な柔軟性、及び高温高湿環境下での圧縮永久歪に優れたトナー供給ローラの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリオールを使用することにより、スキン面のセル開口安定性、低硬度で良好な柔軟性、及び高温高湿下での圧縮永久歪に優れたトナー供給ローラを製造出来ることを見出した。即ち本発明は、以下の(1)～(6)を提供するものである。

40

【0019】

(1) (A) ポリエーテルポリオールと、(B) ポリエーテルポリオールと、(C) ポリイソシアネートとを含有した組成物を、発泡硬化させてなるトナー供給ローラであって、
前記(A)ポリエーテルポリオールが、末端にのみエチレンオキシドが付加されたものであり、該エチレンオキシドの分子中の含量が5モル%以上で、重量平均分子量が2000

50

~ 4800 であり、

前記 (B) ポリエーテルポリオールが、エチレンオキシドをランダムに 60 ~ 95 モル % 付加されたものであり、重量平均分子量が 2000 ~ 4800 で、前記組成物中の全ポリオール 100 質量部に対する該 (B) ポリオールの含量が 10 質量部を超える、50 質量部以下であり、

前記組成物が、(C) ポリイソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその誘導体の少なくとも一方を含有することを特徴とするトナー供給ローラ。

【0020】

(2) 前記 (A) ポリエーテルポリオールの末端水酸基のうち 1 級水酸基の割合が、50 モル % 以上であることを特徴とする (1) に記載のトナー供給ローラ。 10

(3) 前記 (A) ポリエーテルポリオール及び (B) ポリエーテルポリオールの平均官能基数が 2 ~ 4 であることを特徴とする (1) 又は (2) に記載のトナー供給ローラ。

(4) 前記 (C) ポリイソシアネート 100 質量部中の、前記ジフェニルメタンジイソシアネート及びその誘導体の少なくとも一方のポリイソシアネートの含量が、3 ~ 80 質量部であることを特徴とする (1) ~ (3) のいずれか 1 つに記載のトナー供給ローラ。

【0021】

(5) 前記組成物が、前記 (C) ポリイソシアネートとして、更にトリレンジイソシアネート及びその誘導体を含有することを特徴とする (1) ~ (4) のいずれか 1 つに記載のトナー供給ローラ。

(6) 前記組成物の NCO インデックスが 60 ~ 120 であることを特徴とする (1) ~ (5) のいずれか 1 つに記載のトナー供給ローラ。 20

【発明の効果】

【0022】

本発明のトナー供給ローラは、(A) 末端にのみエチレンオキシドが付加され、該エチレンオキシドの分子中の含量が 5 モル % 以上で重量平均分子量が 2000 ~ 4800 のポリエーテルポリオールと、(B) エチレンオキシドをランダムに 60 ~ 95 モル % 付加され、重量平均分子量が 2000 ~ 4800 のポリエーテルポリオールと、(C) ポリイソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその誘導体の少なくとも一方を含有した組成物を、発泡硬化させてなるトナー供給ローラであって、前記 (B) ポリエーテルポリオールの前記組成物中の全ポリオール 100 質量部に対する (B) ポリオールの含量が 10 質量部を超える、50 質量部以下であることを特徴とする。本発明のローラはこのような構成を有することによって、スキン面のセル開口安定性、低硬度で良好な柔軟性、及び高温高湿下での圧縮永久歪に優れるトナー供給ローラとすることができます。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明のトナー供給ローラは、(A) 末端にのみエチレンオキシドが付加され、分子中のエチレンオキシド含量が 5 モル % 以上で、重量平均分子量 2000 ~ 4800 のポリエーテルポリオールと、(B) エチレンオキシドをランダムに 60 ~ 95 モル % 付加させ、重量平均分子量 2000 ~ 4800 のポリエーテルポリオールと、(C) ポリイソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネート及びその誘導体の少なくとも一方を含有した組成物を、発泡硬化させることにより得られるものである。本発明のローラはこのような構成を有することによって、小型のモールド成形を可能にすると共に優れたセル開口安定性、低硬度で良好な柔軟性、及び高温高湿下での圧縮永久歪を有することができる。また、トナー供給ローラのセル開口径は 10 ~ 1000 μm が好ましく、セル開口率は 20 ~ 90 % が好ましい。前記セル開口率とは、全表面積に対する開口した部分 (セル) の割合である。 40

【0024】

(トナー供給ローラ)

図 1 は本発明のトナー供給ローラの一例を示す説明図である。図 1 に示すように、トナー供給ローラは、円柱状の芯金 2 と、芯金 2 の両端部を除いて芯金 2 の周りに設けられた

ポリウレタンフォーム層3を備える。芯金2は、従来の芯金と特に異なるものではなく、鉄等の金属で作製することができる。芯金の外径は2~10mmが好ましい。また、ポリウレタンフォーム層の表面に内部に連通した複数のセル開口部を有している。ポリウレタンフォーム層の厚さは1~20mmであることが好ましく、2~10mmであることがより好ましい。厚さがこれらの範囲にあることによってトナー供給ローラは良好なトナー搬送性を有することができる。

【0025】

また、図5は本発明のポリウレタンフォーム層を拡大した図である。ポリウレタンフォーム層表面には破泡剤である(B)ポリオール及び発泡剤である水の作用によって形成された複数のセル開口部31が形成されている。10

以下、トナー供給ローラを製造する際に用いられる各成分について説明する。

【0026】

(A) ポリエーテルポリオール

本発明に使用される(A)エチレンオキシドを末端にのみ5モル%以上付加させたポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール、ソルビトール、また、シュークローズ、グルコース等のシュガー系アルコール、ビスフェノールA、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トルエンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、キシリレンジアミン等のような、活性水素を2個以上有する化合物の一種又はそれ以上を開始剤として、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アミレンオキシド、グリシジルエーテル、メチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等のモノマーの一種又はそれ以上を公知の方法により付加することによって製造される。すなわち、末端に付加させたエチレンオキシドの量が5モル%未満であるとウレタン化反応が遅れ、脱型時に十分な強度をもったポリウレタン成形品を製造することが出来ない。20

【0027】

エチレンオキシドは末端へ10モル%以上付加していることが好ましい。エチレンオキシドを末端に付加することで、末端水酸基中の一級水酸基の割合が高まり、ポリオールとポリイソシアネートの反応(ウレタン化)を促進し、脱型時に十分な強度をもったポリウレタンを成形することが可能となる。また、(A)ポリオールの末端水酸基のうち1級水酸基の割合が50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましい。(A)ポリオールは単独で用いても複数種を併用しても良い。30

【0028】

また、前記(A)ポリオールの重量平均分子量は2000~4800であることが好ましい。すなわち、重量平均分子量が2000以上であるとソフトセグメントが低下せずトナー供給ローラが低硬度化し、4800以下であると反応性低下による成形不良が起こらないばかりでなく、高温高湿下での圧縮永久歪が向上する。前記分子量範囲以外での、(A)ポリオールと、破泡剤である(B)エチレンオキシドを60~95モル%ランダムに付加させたポリエーテルポリオールとの併用は非常に困難である。さらに、重量平均分子量は2500~4000であることが好ましい。40

【0029】

また、(A)ポリオールの平均官能基数は2~4であることが好ましい。(A)ポリオールの平均官能基数がこれらの範囲内にあることによって、トナー供給ローラとしての使用に好適な硬度を有し、高温高湿環境下での圧縮永久歪が向上したポリウレタンフォームを得ることができる。

【0030】

(B) ポリエーテルポリオール

10

20

30

40

50

本発明に使用される(B)エチレンオキシドをランダムに 60 ~ 95 モル%付加させたポリエーテルポリオールとしては例えば、前記(A)ポリエーテルポリオールを得るために用いた、活性水素基を 2 個以上有する化合物の単独又は任意の混合物を開始剤として、エチレンオキシドをランダムに 60 ~ 95 モル%付加させたものである。ランダムに付加させたエチレンオキシドの量は、 60 ~ 80 モル%であることがより好ましい。エチレンオキシドの付加量がこれらの範囲内にあることによって、よりセル開口安定性に優れたローラとすることができる。このようにエチレンオキシドをランダムに 60 ~ 95 モル%付加するためには、所定の割合でエチレンオキシドと他のモノマーを混合して付加重合を行えばよい。

【 0031 】

10

前記(B)ポリオールはエチレンオキシドが多数付加しているため、水との相溶(分散)性に優れる。また、前記(B)ポリオールはセル破泡効果があるため、トナー供給ローラ内部のセルを連続気泡化するばかりでなく、スキン面のセルを開口させることも可能となる。つまり、スキン面のセルを開口させるために、発泡剤としての水の含量を増加させて成形型内の発泡圧を高める必要がないため、芳香族ポリ尿素を低減することが可能となる。更に、原料である組成物の混合が容易となり、本発明のローラのような小型のモールド成形が可能となる。

【 0032 】

従って、本発明では(A)ポリオール、(B)ポリオール、(C)ポリイソシアネートを含有する組成物を用いて発泡成形を行うことによりスキン面のセル開口安定性、低硬度で良好な柔軟性、及び高温高湿環境下での圧縮永久歪に優れたトナー供給ローラを製造することが可能となる。

20

【 0033 】

これらの(B)ポリオールは単独で用いても複数種を併用しても良い。(B)ポリオールの重量平均分子量は 2000 ~ 4800 の必要があり、 2500 ~ 4000 であることがより好ましい。すなわち、重量平均分子量がこれらの範囲内にあることによって、ローラをトナー供給ローラとしての使用に好適な硬度とことができる。

【 0034 】

また、(B)ポリオールの平均官能基数は 2 ~ 4 であることが好ましい。(B)ポリオールの平均官能基数がこれらの範囲内にあることによって、低硬度かつ優れた圧縮永久性に優れるポリウレタンスponジ層を得ることができる。

30

【 0035 】

本発明で使用される組成物中の全ポリオール 100 質量部に対する(B)ポリオールの含量は 10 質量部を超えて 50 質量部以下の必要がある。また、(B)ポリオールの含量は、 15 ~ 30 質量部であることがより好ましい。(B)ポリオール含量がこれらの範囲内にあることによって、よりセル開口安定性に優れたローラとすることができます。

【 0036 】

(C)ポリイソシアネート

本発明に使用される(C)ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート(以下、MDI と記す)及びその誘導体の少なくとも一方を用いる。

40

前記(C)MDI 、 MDI 誘導体を含有するポリイソシアネートは、ポリオールとの反応(ウレタン化)に優れるため、モールド成形において良好な成形性を示す。特に、本発明のようなウレタン化を阻害する(B)エチレンオキシドをランダムに 60 ~ 95 モル%付加させたポリエーテルポリオールを併用する場合には、MDI や MDI 誘導体を用いる必要がある。

【 0037 】

なお、ポリイソシアネートとして、MDI や MDI 誘導体と他のポリイソシアネートを併用して用いても良い。他のポリイソシアネートとしては、特に制限は無く、従来公知の各種ポリイソシアネートの中から適宜選択して使用することが出来る。このポリイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート(以下、TDI と記す)などの芳香族ボ

50

リイソシアネート及びその誘導体、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート及びその誘導体、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート及びその誘導体などが挙げられる。このように、(C)ポリイソシアネートとしてMDI及びその誘導体の少なくとも一方と他のポリイソシアネートを併用する場合、好ましくは、(C)ポリイソシアネート100質量部に対してMDI及びその誘導体の少なくとも一方の含量((C)ポリイソシアネートとして、MDI又はMDI誘導体を含有する場合は該MDI又はMDI誘導体の含量、MDI及びMDI誘導体を含有する場合は該MDI及びMDI誘導体の含量を表す。)を15~80質量部含有するのが良い。

【0038】

前記誘導体としては、例えば、多核体、ポリオールなどで変性したウレタン変性物、ウレチジョン形成による二量体、イソシアヌレート変性物、カルボジイミド変性物、ウレトニイミン変性物、アロハネート変性物、ウレア変性物、ビュレット変性物などを挙げることが出来る。これらのポリイソシアネート中で、MDIとTDI及びその誘導体をポリイソシアネートの主成分として得られたトナー供給ローラは低硬度化、湿熱耐久性を向上するので好適である。

【0039】

本発明においてMDIやTDIなどの芳香族ポリイソシアネートやその誘導体は単独で用いても良く、二種以上を組み合せて用いても良い。また、所望により、本発明の目的が損なわれない範囲で、前記MDIやTDIなどの芳香族ポリイソシアネート及びその誘導体とともにヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環式ポリイソシアネート及びその誘導体を併用することが出来る。

【0040】

ポリイソシアネートの平均官能基数は2以上であることが好ましい。ポリイソシアネートの平均官能基数がこれらの範囲内にあることによって、低硬度で優れた圧縮永久歪性を有するポリウレタンフォーム層を得ることができる。

【0041】

ローラ成形用の組成物中のこれらポリイソシアネートの配合量としては特に制限は無いが、NCOインデックスが60~120になるように配合量を設定することが好ましい。すなわち、NCOインデックスが60以上であると、ポリウレタン骨格が十分に形成され、脱型時に破断など生じないばかりでなく、トナー供給ローラの硬度が低下せず十分なトナー供給効果が得られる。また、120以下であると、トナー供給ローラが低硬度化し十分なトナー供給効果が得られる。なお、NCOインデックスとは、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の総数を、ポリオール、架橋剤、水等の水酸基やアミノ基等のイソシアネート基と反応する活性水素の総数で除したものに100を乗じた値とする。即ち、イソシアネート基と反応する活性水素数とポリイソシアネート中のイソシアネート基が化学量論的に等しい場合にそのNCOインデックスは100となる。

【0042】

(水)

必要に応じて、前記(A)ポリオール、(B)ポリオール、(C)ポリイソシアネートとともに用いられる発泡剤としての水の使用量は、使用するポリオール((A)ポリオールと(B)ポリオール)100質量部に対して0.5~5.0質量部であることが好ましく、1.0~3.0質量部がより好ましい。この「ポリオール100質量部」とするときのポリオールとは、ポリウレタンフォーム層形成のために原料として使用した全てのポリオールを表す。例えば、本発明のポリウレタン発泡成形用の原料としてプレポリマーを使用した場合、該プレポリマー製造のために使用したポリオールも上記ポリオールとして換算する。

【0043】

また、水以外の発泡剤、例えば、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、メチレンクロライド、トリクロロフルオロメタン、二酸化炭素などを単独で又は

10

20

30

40

50

二種以上を混合して使用しても何ら差し支えない。

【0044】

(整泡剤)

また、前記(A)ポリオール、(B)ポリオール、(C)ポリイソシアネートと共に用いられる整泡剤としては、ポリジメチルシロキサンとエチレンオキシド／プロピレンオキシド共重合物からの水溶性ポリエーテルシロキサン、スルホン化リシノール酸のナトリウム塩やこれらとポリシロキサン・ポリオキシアルキレンコポリマーとの混合物などが挙げられる。この中でもポリエーテルポリオール系整泡剤としては、水溶性ポリエーテルシロキサンが好ましい。これらの整泡剤は単独で又は複数種を使用することができる。

【0045】

本発明のポリウレタンフォームのようなホットモールドフォームは、スラブフォームに比べてゲル化が速いこと、型にオーバーパックされることからフォームの通気性が低くなる傾向にある。このため、例えば、本発明で使用する整泡剤はスラブフォーム用の整泡剤と基本的には類似しているが、やや整泡力が弱くフォームの通気性を高くする整泡剤が好ましい。また、本発明で高弾性フォームを形成する場合、原料系の粘度が高いことや反応性が高いことから、通常の軟質フォーム用整泡剤を使用すると泡の安定化が過剰となり、連通化度が低下してフォームの収縮を生じる場合がある。このため、整泡剤としては分子量の小さいコポリマーが用いることが好ましい。また、ポリエーテル鎖の代わりに有機官能基を附加した整泡剤を使用することが好ましい。

【0046】

(触媒)

本発明に用いられる触媒としては公知のもので特に限定はないが例えば、アミン系触媒として1,2-ジメチルイミダゾール、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-オクタデシルモルホリン、ジエチレントリアミン、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ビス[2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル]エーテル、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N,N,N,N-ペンタメチルジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、トリエチレンジアミンの塩類、第一及び第二アミンのアミノ基のオキシアルキレン付加物、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5、N,N-ジアルキルピペラジン類のようなアザシクロ化合物、種々のN,N,N-トリアルキルアミノアルキルヘキサヒドロトリアミン類等があり、有機金属系ウレタン化触媒としては、酢酸錫、オクチル酸錫、オクテタン酸錫、オレイン酸錫、ラウリン酸錫、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、テトラ-i-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等があり、前記アミン系触媒及び有機金属系触媒の初期活性を低下させた有機酸塩触媒(カルボン酸塩やホウ酸塩等)などがある。これらの触媒は、単独で、又は混合して使用される。

【0047】

(その他の助剤)

その他助剤としてポリマーポリオール(商品名:三井武田ケミカル)、架橋剤、難燃剤、着色剤、老化防止剤、酸化防止剤などを必要に応じて使用することができる。

前記ポリマーポリオールとは、ポリエーテルポリオール中で該ポリエーテルポリオールの少なくとも一部をエチレン性不飽和单量体と重合させることにより変性したものである。前記(A)及び(B)ポリオールにポリマーポリオールを一部併用することによりフォームの湿熱耐久性を低下させることなく、通気性向上、硬度向上などを図ることが出来る。エチレン性不飽和单量体は、特に限定されないが、アクリロニトリル、スチレン、メタク

10

20

30

40

50

リル酸メチル、塩化ビニリデンなどであり、これらの重合体は通常直径0.1~10μmの微粒子状で分散されている。

【0048】

前記架橋剤としては、例えば、アルキレングリコール、1,4-ブタンジオール(1,4B D)などのジオール類、グリセリン、トリメチロールプロパン(T M P)などのトリオール類、ペントエリスルトールなどのテトラオール類、エチレンジアミン(E D A)などのジアミン類、ジエタノールアミン(D E A)、トリエタノールアミン(T E A)などのアミノアルコール類などが挙げられる。これらを、単独、又は混合して使用することが出来る。

【0049】

10

(物性測定法)

前記各材料を用いて得られるポリウレタン成形品は100~350mmの軸方向の幅に形成される直径30mm以内で、硬度が40~400gのトナー供給ローラである。すなわち、得られるトナー供給ローラが前記硬度内にあることによって特に優れたトナー供給効果を発揮する。

【0050】

20

なお、ここで言う硬度とは図2(a)及び(b)に示される如く、トナー供給ローラを、その両端の芯金部分において支持し、そしてそのポリウレタンフォーム層を50mm幅(厚さ:10mm)の板状押圧面を有する治具にて、10mm/minの速度で押圧したときの、1mm変位(圧縮)時の荷重(g)にて表したものであって、その数値が大きくなるほど、ポリウレタンフォーム層の硬さが高い、すなわち硬いことを示している。また、測定ポイントは図示の如く、周方向の90度毎に4ヶ所を測定した平均値である。

【0051】

(トナー供給ローラの製造方法)

本発明では前記各材料及びトナー供給ローラ用成形型を用い、例えば次のようにしてトナー供給ローラを製造する。すなわちまず、従来の方法に従って、所定のトナー供給ローラ用成形型内に、棒状芯金を配置する。一方、(A)ポリオール、(B)ポリオール、(C)ポリイソシアネート、水、整泡剤、触媒などを混合してポリウレタン成形用組成物を調整する。この際、ポリオール成分((A)ポリオール、(B)ポリオール、水、整泡剤、触媒など)は予めプレミックスポリオールとしても差し支えない。そして、前記組成物を発泡反応させ、温度25~80に加熱したトナー供給ローラ用成形型を用いて成形する。この際、成形型の温度は40~60であることがより好ましい。成形型の温度がこれらの範囲内にあることによって発泡特性及びセル開口安定性に優れたローラとすることができる。また、場合によっては温度50~250の加熱炉などで反応を促進させても差し支えない。そして、成形物を成形型から取り出すことにより、トナー供給ローラを得ることが出来る。

30

【0052】

前記各材料の中で、(B)エチレンオキシドを60~95モル%ランダムに付加させたポリエーテルポリオールはセル破泡効果があるため、トナー供給ローラのスキン面のセル開口安定性が優れたものとなる。つまり、(B)ポリオールが存在することでスキン面のセルを開口させるために発泡剤としての水含量を増加させて成形型内の発泡圧を高める必要がないため、芳香族ポリ尿素を低減することが可能となる。従って、前記(B)ポリオールをポリオール成分中に所定量混合することによりスキン面のセル開口安定性、及び高温高湿環境下での圧縮永久歪に優れるトナー供給ローラを製造することが可能となる。トナー供給ローラ(ポリウレタンフォーム層)の密度は、原料組成物の配合比を調節して0.05~0.20g/cm³とすることが好ましい。

40

【0053】

(画像形成装置)

本発明のトナー供給ローラは例えば、画像形成装置内で図4のようにして使用することができる。図4の画像形成装置ではまず、感光ドラム29の表面が一次帯電器25によっ

50

て一様帯電された後、露光装置 26 からの画像情報に基づき画像露光がなされ、感光ドラム 29 の表面に静電潜像が形成される。次にこの潜像は現像装置 12 により非磁性トナーを用いて反転現像され、トナー像として可視化される。感光ドラム 29 上に形成されたトナー像は、感光ドラム 29 に供給された転写材 11 に転写ローラ 16 の作用により転写される。トナー像が転写された転写材 11 は、定着器でトナー像が永久像として定着される。感光ドラム 29 上に残留した転写残りのトナーは、クリーニング装置 13 によりクリーニングされる。

【 0 0 5 4 】

本実施例において、現像装置 12 はトナー室 24 と現像室 14 とを備える。現像室 14 には、感光ドラム 29 と対面した開口部に導電性の現像スリープ 20 が回転可能に設置され、感光ドラム 29 とは反対側の現像スリープ 20 の背面側に、本発明のトナー搬送ローラを利用したトナー供給ローラ 22 が回転可能に設置されている。このトナー供給ローラ 22 は、A 方向に回転する現像スリープ 20 に対して、相対速度を有するように B 方向に回転して、現像スリープ 20 上に残留した現像残りのトナーをはぎ取るとともに、トナー搬送部材 23 により現像室 14 に搬送された新たなトナーを現像スリープ 20 に搬送して塗布する。

【 0 0 5 5 】

現像スリープ 20 上に塗布された非磁性トナーは、現像スリープ 20 の回転により感光ドラム 29 と対向した現像領域へと向けて搬送され、その搬送途上で、現像スリープ 20 の表面に弹性当接した規制ブレード 21 により所定の層厚に規制される。現像領域に搬送されたトナーは、バイアス電源 9 により現像スリープ 20 に印加した現像バイアスにより、感光ドラム 29 の潜像を現像する。

次に実施例について比較例と併せて説明する。

【 実施例 】

【 0 0 5 6 】

[実施例 1 ~ 8 、 比較例 1 ~ 8]

下表 1、2 に示す組成でポリオール及びポリイソシアネートを所定量、水 2 質量部、S R X 2 7 4 C (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製シリコーン整泡剤) 1 質量部、T O Y O C A T - E T (東ソー株式会社製第 3 級アミン触媒) 0 . 1 質量部、T O Y O C A T - L 3 3 (東ソー株式会社製第 3 級アミン触媒) 0 . 5 質量部を表 1 記載の N C 30 オインデックスとなるように 25 ℃ で混合攪拌し、次いでトナー供給ローラ用成形型 (材質 S U S 3 0 4 製) にて 50 ℃ で 20 分、発泡成形することにより、図 1 に示されるが如き芯金 (2) (材質 S U S 3 0 4 製) の周りに、ポリウレタンフォーム層 (3) (厚さ 5 mm) を一体的に形成せしめてなる、(芯金を除いた) 成形品の重量が 3 . 5 g のトナー供給ローラを製造し、スキン面のセル開口安定性、及び高温高湿環境下での圧縮永久歪を評価した。その結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

【表1】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A)ポリオール (質量部)	EP550N 1)	90	80	80	70	50	80	
	EP553 2)							80
(B)ポリオール (質量部)	EP505S 3)	10	20			50	20	20
	FA103 4)			20	30			
(C)ポリイソシアネート (質量部)	コスモネットTM20 5)	27					23	27
	コスモネットTM50 6)		28	20	25	27		
	NCOインデックス 7)	100	90	60	80	80	90	90
発泡剤 (質量部)	水	1.7	1.8	2.0	1.8	2.0	1.6	2.0
脱型性 8)		○	○	○	○	○	○	○
成形品の硬度(g) 9)		232	205	78	185	165	145	225
スキン面のセル開口性 10)		△	○	△	○	○	○	△
湿熱永久歪(%) (40°C、95%で測定) 11)		7.8	3.6	6.3	4.2	3.5	12.4	14.0
総合評価 12)		○	○	○	○	○	○	○

配合量=質量部

【0058】

1) 三井武田ケミカル(株)製ポリエーテルポリオール。重量平均分子量3100、エチレンオキシドを20モル%末端に付加。(OH価=54mgKOH/g)

30

2) 三井武田ケミカル(株)製ポリエーテルポリオール。重量平均分子量3000、エチレンオキシドを7モル%末端に付加。(OH価=56mgKOH/g)

3) 三井武田ケミカル(株)製ポリエーテルポリオール。重量平均分子量3000、エチレンオキシドを70~80モル%ランダムに付加。(OH価=55mgKOH/g)

4) 三洋化成工業(株)製ポリエーテルポリオール。重量平均分子量3500、エチレンオキシドを70~80モル%ランダムに付加。(OH価=49mgKOH/g)

5) 三井武田ケミカル(株)製ポリイソシアネート混和物(NCO%=45、MDI=20%含有)

6) 三井武田ケミカル(株)製ポリイソシアネート混和物(NCO%=40、MDI=50%含有)

40

7) (ポリイソシアネート実際添加量/ポリイソシアネート理論反応量)×100

8) 金型から脱型した時の硬度を、成形品硬度(最終硬度)の割合で示した数値。数値が高いほど成形安定性(脱型性)に優れる。○:成形品硬度の70%以上、△:成形品硬度の35~70%、×:成形品硬度の35%以下(脱型不可能なものも含む)。

9) 成形したトナー供給ローラの芯金を保持し、幅10mm×長さ50mmの専用測定治具を10mm/minの速度で下降させ、ポリウレタン成形品外周部分に接触し、荷重3gを検地した位置を0とし、更に1mm圧縮した位置での荷重。長手方向3点の平均値。

10) ローラのスキン(表)面のセル開口性。ローラ表面の拡大画像を画像解析により測定した。セル開口率が50%以上:○、セル開口率が20~50%:△、セル開口率が20%未満:×

50

【0059】

11) 図3に示されるように成形したトナー供給ロールを、その両端の芯金部分において支持し、そのポリウレタンスponジ層に、16mmのスリーブを1.5mm変位(圧縮)させた状態で、50~95%下に72時間放置し、取り出し解放後30分経過した後の復元度合いを示したもの。 $(C_s = (t_0 - t_1) / 1.5 \times 100, C_s : 圧縮残留歪率(%)、t_0 : 初めの成形品の半径(mm)、t_1 : 試験後の成形品の半径(mm))$ 、
: 15%以下、×: 15%を超えるもの

12) スキン面のセル開口性、及び湿熱永久歪の総合評価 セル開口性、及び湿熱永久歪に優れるもの: 、成形性、又は振れのいずれかに不具合のあるもの: ×

【0060】

【表2】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
(A)ポリオール (質量部)	EP550N	92	48	100	100				
	FA703 13)					60	70		
	FA908 14)							90	
エチレンオキシド 無付加の ポリオール (質量部)	GP3000 15)								90
(B)ポリオール (質量部)	EP505S	8	52			40	30	10	10
(C)ポリ イソシアネート (質量部)	コスモネットTM20	28	26		23			28	24
	コスモネットTM50			22		26			
	コスモネット T80 16)						28		
	NCOインデックス	100	80	60	90	70	100	110	80
発泡剤 (質量部)	水	1.8	2.2	2.2	1.6	2.5	2.0	2.0	2.0
脱型性 8)		○	×	△	○	△	×	×	×
成形品の硬度(g)		256	146	88	185	132	112	223	-
スキン面のセル開口性		×	○	△	△	×	○	○	-
湿熱永久歪(%) (40°C、95%で測定)		7.8	5.3	16.5	17.3	12.3	33.2	19.2	-
総合評価		×	×	×	×	×	×	×	×

配合量=質量部

【0061】

13) 三洋化成工業(株)製ポリエーテルポリオール。重量平均分子量5100、エチレンオキシドを13モル%末端に付加。(OH価=33mgKOH/g)

14) 三洋化成工業(株)製ポリエーテルポリオール。重量平均分子量7000、エチレンオキシドを17モル%末端に付加。(OH価=24mgKOH/g)

10

20

30

40

50

15) 三洋化成工業(株)製ポリエーテルポリオール。重量平均分子量3000、エチレンオキシド無付加。(OH価=56mg KOH/g)

16) 三井武田ケミカル(株)製トリレンジイソシアネート(NCO% = 48、MDI非含有)

前記表1、2の結果から、実施例品は、(A)ポリオール、(B)ポリオール、(C)ポリイソシアネートとを所定量含有した組成物を発泡硬化させてなるトナー供給ローラであり、スキン面のセル開口安定性、低硬度で良好な柔軟性、及び高温高湿環境下での圧縮永久歪に優れる。

【0062】

これに対し比較例品は、スキン面のセル開口性が不安定であり、それを解消すべく水部数を増加すると湿熱永久歪が悪化する。また、エチレンオキシド無付加のポリオール、エチレンオキシドを付加していても高分子量であるポリオール、MDI非含有ポリイソシアネートを使用して成形することは困難であった(エチレンオキシド無付加のポリオールは反応性が極めて遅く脱型することが不可能であった)。ウレタン化反応が遅く、脱型時に十分な強度が得られないためと思われる。10

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明のトナー供給ローラの説明図である。

【図2】本発明のトナー供給ローラ(ポリウレタンスponジ層)の硬度の測定方法を示す説明図であって、(a)は平面説明図、(b)は側面説明図である。20

【図3】本発明のトナー供給ローラ(ポリウレタンスponジ層)の湿熱永久歪の測定方法を示す説明図であって、(a)は平面説明図、(b)は側面説明図である。

【図4】本発明のトナー供給ローラを備えた画像形成装置の説明図である。

【図5】本発明のポリウレタンフォーム層の拡大図である。

【符号の説明】

【0064】

1 スキン層

2 芯金

3 ポリウレタンスponジ層

4 芯金支持部

5 スキン層

6 スリーブ(16mm)

7 圧縮永久歪治具(軸間規制による芯金設置)

8 解放後のフォーム凹み

9 バイアス電源

11 転写材

12 現像装置

13 クリーニング装置

14 現像室

16 転写ローラ

20 現像スリーブ

21 規制ブレード

22 トナー供給ローラ

23 トナー搬送部材

24 トナー室

25 帯電器

26 露光装置

29 感光ドラム

30 セル開口部

A、B 回転方向

10

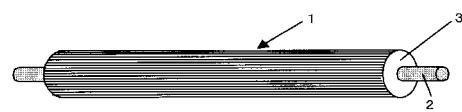
20

30

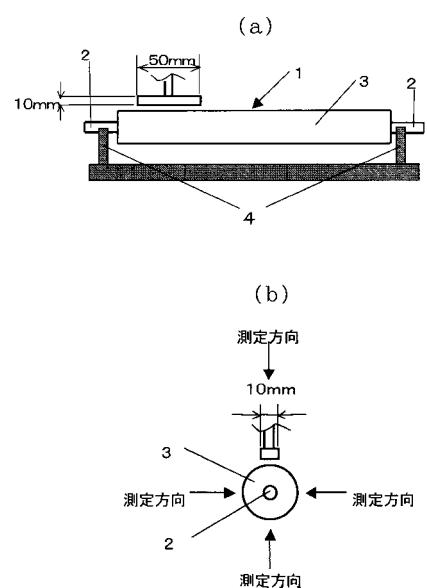
40

50

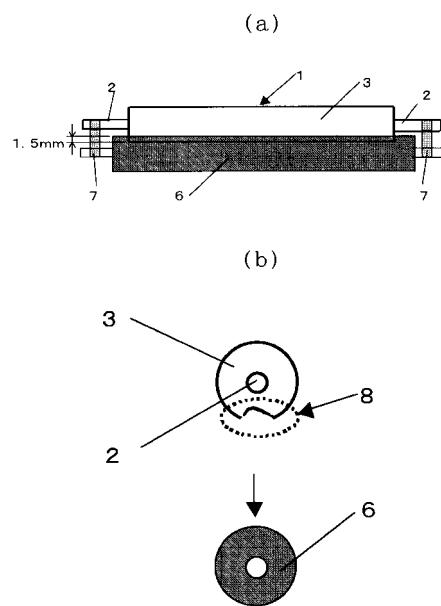
【図1】



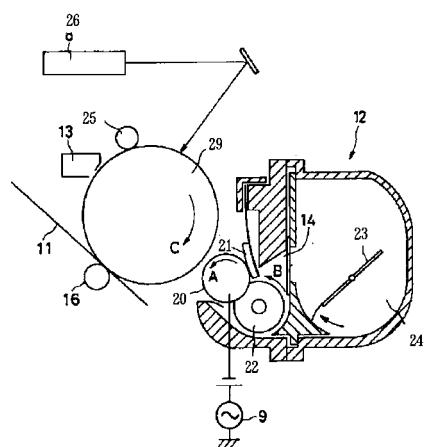
【図2】



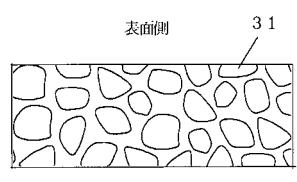
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2002-304052(JP,A)

特開平10-171210(JP,A)

特開2004-017398(JP,A)

特開平11-012341(JP,A)

特開平08-245746(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 15 / 08

C 08 G 18 / 00 - 18 / 87

F 16 C 13 / 00