



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2016년06월23일  
 (11) 등록번호 10-1633236  
 (24) 등록일자 2016년06월17일

- |  |   |
|--|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>G03G 15/08 (2006.01)<br>(52) CPC특허분류<br>G03G 15/0806 (2013.01)<br>G03G 15/0818 (2013.01)<br>(21) 출원번호 10-2015-7001354<br>(22) 출원일자(국제) 2015년06월25일<br>심사청구일자 2015년01월19일<br>(85) 번역문제출일자 2015년01월19일<br>(65) 공개번호 10-2015-0024412<br>(43) 공개일자 2015년03월06일<br>(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/003959<br>(87) 국제공개번호 WO 2014/002479<br>국제공개일자 2014년01월03일<br>(30) 우선권주장<br>JP-P-2012-144331 2012년06월27일 일본(JP)<br>JP-P-2013-128802 2013년06월19일 일본(JP)<br>(56) 선행기술조사문헌<br>JP2010107968 A*<br>JP2007156435 A<br>JP2008139482 A<br>JP2009074052 A<br>*는 심사관에 의하여 인용된 문헌 | (73) 특허권자<br>캐논 가부시끼가이샤<br>일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고<br>(72) 발명자<br>야마다 마사키<br>일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메<br>30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내<br>사쿠라이 유지<br>일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메<br>30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내<br>(뒷면에 계속)<br>(74) 대리인<br>장수길, 이중희 |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 6 항

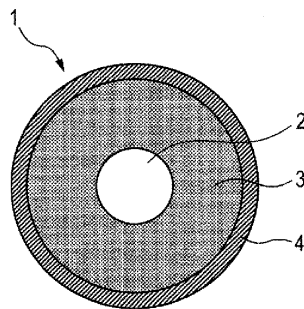
심사관 : 백남균

**(54) 발명의 명칭** 현상 부재, 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치

**(57) 요약**

본 발명에 의하면, 고온 하에서의 변형 회복성이 우수하고, 또한 저온 하에서의 내필름성을 만족시키는 고품위의 현상 부재가 제공된다. 본 발명의 현상 부재는, 축심체와, 상기 축심체의 외주면에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 외주면을 피복하고 있는 표면층을 포함하고, 상기 표면층은 제1 수지 및 제2 수지를 함유하고, 상기 제1 수지는 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에 특정한 구조를 갖고, 상기 제2 수지는 특정한 구조를 가지며 유리전이점 Tg가 20℃ 이상 120℃ 이하인 수지이다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**이시이 도루**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

**교야나기 다카시**

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메  
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

---

명세서

청구범위

청구항 1

축심체와, 상기 축심체의 외주면에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 외주면을 피복하고 있는 표면층을 갖는 현상 부재에 있어서,

상기 표면층은, 제1 수지 및 제2 수지를 함유하고,

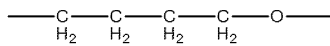
상기 제1 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 (A) 및 (B)로부터 선택되는 하나 이상의 구조를 갖고,

(A) 하기 구조식 1에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 2에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 3에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

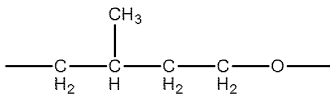
(B) 하기 구조식 4에서 나타내는 구조;

상기 제2 수지는, 하기 구조식 5의 구조를 갖고, 유리 전이점 Tg가 20℃ 이상 120℃ 이하의 수지인 것을 특징으로 하는, 현상 부재:

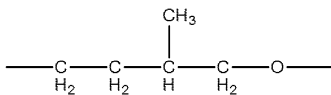
[구조식 1]



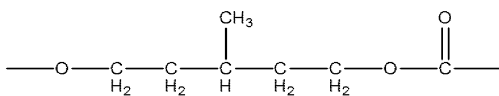
[구조식 2]



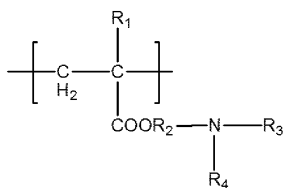
[구조식 3]



[구조식 4]



[구조식 5]



[상기 구조식 5 중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기, R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립하여 탄소수 1 또는 2의 알킬기를 나타냄] .

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (A)에 있어서, 「구조식 1에서 나타내는 구조의 몰수」: 「구조식 2에서 나타내는 구조의 몰수 및 구조식 3에서 나타내는 구조의 몰수 총합」=80 : 20 내지 50 : 50인, 현상 부재.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 탄성층이 실리콘 고무를 포함하는, 현상 부재.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 실리콘 고무가, 부가 경화형의 실리콘 고무 경화물인, 현상 부재.

**청구항 10**

제1항에 기재된 현상 부재와, 상기 현상 부재와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 감광체를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는, 전자 사진 장치.

**청구항 11**

제1항에 기재된 현상 부재와, 상기 현상 부재와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 감광체를 구비하고, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있는 것을 특징으로 하는, 프로세스 카트리지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 복사기, 프린터 또는 팩시밀리의 수신 장치와 같이 전자 사진 방식을 채용한 장치에 내장되는, 감광체에 접촉 또는 근접시켜서 사용되는 현상 부재, 상기 현상 부재를 갖는 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전자 사진 방식을 사용한 복사기나 팩시밀리나 프린터 등에 있어서는, 전자 사진 감광체(이후, 「감광체」라고도 함)가 대전 수단에 의해 대전되고, 레이저 등에 의해 노광되어 감광체 상에 정전 잠상을 형성한다. 이어서, 현상 용기 내의 토너가 토너 공급 롤러 및 토너 규제 부재에 의해 현상 부재 상에 도포되어, 감광체와 현상 부재의 접촉부 또는 근접에서 토너에 의한 감광체 상의 정전 잠상의 현상이 행하여진다. 그 후, 감광체 상의 토너는 전사 수단에 의해 기록지에 전사되고, 열과 압력에 의해 정착되어, 감광체 상에 잔류한 토너는 클리닝 블레

이드에 의해 제거된다.

- [0003] 비자성 1 성분 접촉 현상 방식의 화상 형성 장치에 있어서는, 현상 부재에는,  $10^3$  내지  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기 저항을 갖는 도전성의 전자 사진용 부재가 일반적으로 사용되고 있다.
- [0004] 최근 들어, 전자 사진 방식을 채용한 장치에 사용되는 현상 부재에 필요해지는 성능은 보다 고도로 되어 있으며, 고화질성, 고내구성의 관점에서, 탄성층의 표면에 표면층을 형성한 2층계의 현상 롤러와 같은 현상 부재가 많이 사용되고 있다.
- [0005] 현상 부재의 표면층으로서는 내마모성, 토너에의 대전 부여성이 우수한 우레탄 수지가 널리 사용되고 있다. 또한, 최근은 대전 부재의 고기능화를 한층 더 도모하기 위해, 표면층의 개량 처방이 제안되어 있다. 특허문헌 1에서는 우레탄 수지에 아크릴 수지를 함유시켜, 내마모성이나 미끄럼 이동성을 향상시키는 것이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에서는 폴리에테르계 우레탄 수지에 대하여, 소정의 물성을 갖는 아크릴 수지를 함유시켜, 고온 고습도 환경 하에서의 토너 부착을 억제하는 것이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-339253호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-139482호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 그런데, 전자 사진 장치는 세계 각지에서 사용되어 오고 있으며, 전자 사진 장치에는, 다양한 환경 하에서도 안정되게 고화질의 전자 사진 화상을 장기에 걸쳐서 출력할 수 있는 것이 요구되고 있다. 그를 위해서는, 현상 부재로서는 저온 저습 환경[예를 들어, 기온 15℃, 상대 습도 10%(10%RH)] 하에서도 표면에 토너의 고정 부착이 발생하기 어려운 것이 필요하다. 그를 위해서는, 현상 부재의 표면층을 보다 유연한 구성으로 하는 것이 바람직하다.
- [0008] 한편, 유연한 표면층을 갖는 현상 부재의 표면에, 현상제 규제 블레이드 등이 접촉한 상태에서 장기에 걸쳐서 정지된 상태가 유지된 경우에, 표면층의 현상제 규제 블레이드 접촉 부분에서의, 쉽게 회복되지 않는 변형의 발생이 발생하는 경우가 있다. 이러한 변형을, 이후, 압축 영구 왜곡 또는 압축(Compression) 세트를 줄여서, C 세트라고 칭한다.
- [0009] C 세트가 발생한 현상 부재를 전자 사진 화상의 형성에 사용한 경우, C 세트가 발생한 부분은, 다른 부분과 토너의 반응성이 다르므로, 전자 사진 화상의 품질에 영향을 주게 된다. C 세트는, 특히 고온 고습 환경 하에 현상 부재가 다른 부재와 접촉 상태에서 방치된 경우에 발생하기 쉽다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 표면에의 토너의 고정 부착이 억제되어 이루어지는 동시에, C 세트가 발생하기 어려운 현상 부재를 제공하는 데 있다. 또한 본 발명의 다른 목적은, 고품위인 전자 사진 화상의 안정적인 출력에 이바지하는 전자 사진 장치 및 프로세스 카트리지를 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

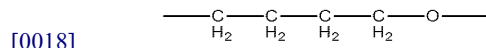
- [0011] 본 발명의 일 형태에 의하면, 축심체와, 상기 축심체의 외주면에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 외주면을 피복하고 있는 우레탄 수지를 포함하는 표면층을 갖는 현상 부재이며,
- [0012] 상기 표면층은 제1 수지 및 제2 수지를 함유하고,
- [0013] 상기 제1 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 (A) 및 (B)로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖고,
- [0014] (A) 하기 구조식 1에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 2에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 3에서 나타내는 구

조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

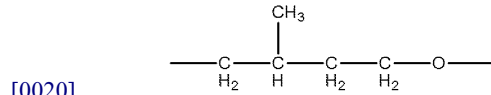
[0015] (B) 하기 구조식 4에서 나타내는 구조;

[0016] 상기 제2 수지는, 하기 구조식 5의 구조를 갖고, 유리 전이점 Tg가 20℃ 이상 120℃ 이하인 현상 부재가 제공된다:

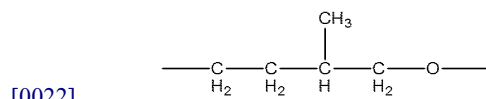
[0017] [구조식 1]



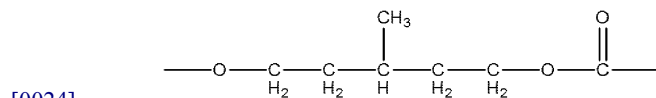
[0019] [구조식 2]



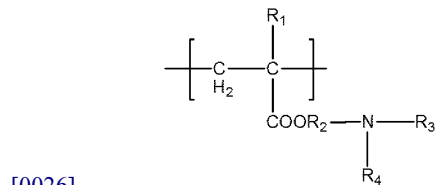
[0021] [구조식 3]



[0023] [구조식 4]



[0025] [구조식 5]



[0027] 상기 구조식 5 중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기, R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립하여 탄소수 1 또는 2의 알킬기를 나타낸다.

[0028] 또한 본 발명의 다른 형태에 의하면, 축심체와, 상기 축심체의 외주면에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 외주면을 피복하고 있는 표면층을 갖는 현상 부재이며,

[0029] 상기 표면층은,

[0030] 하기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 폴리올과,

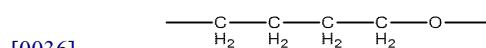
[0031] 하기 구조식 6에서 나타내는 구조를 갖고, 또한 유리 전이점 Tg가 50℃ 이상 120℃ 이하인 아크릴 수지와,

[0032] 이소시아네이트 화합물과의 반응물인 것을 특징으로 하는 현상 부재가 제공된다:

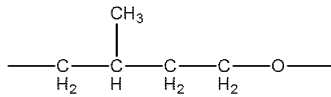
[0033] (A) 하기 구조식 1에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 2에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 3에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

[0034] (B) 하기 구조식 4에서 나타내는 구조:

[0035] [구조식 1]

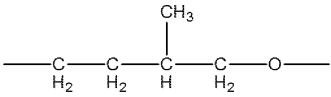


[0037] [구조식 2]



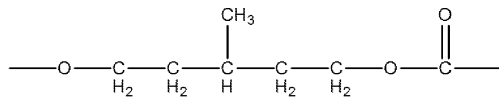
[0038]

[0039] [구조식 3]



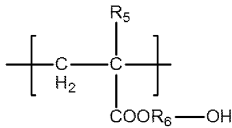
[0040]

[0041] [구조식 4]



[0042]

[0043] [구조식 6]



[0044]

[0045] [상기 구조식 6 중, R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 메틸기, R<sub>6</sub>은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타냄]

[0046] 또한, 본 발명의 다른 형태에 의하면, 축심체와, 상기 축심체의 외주면에 형성된 탄성층과, 상기 탄성층의 외주면을 피복하고 있는 표면층을 갖는 현상 부재이며,

[0047] 상기 표면층은 우레탄 수지를 포함하고,

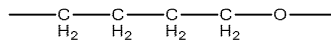
[0048] 상기 우레탄 수지는,

[0049] 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에, 하기 (A) 및 (B)로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 2개 인접하는 우레탄 결합 사이에 갖고, 또한

[0050] 하기 (C)의 구조를 2개의 우레탄 결합 사이에 갖는 현상 부재가 제공된다:

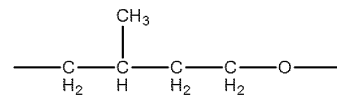
[0051] (A) 하기 구조식 1에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 2에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 3에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

[0052] [구조식 1]



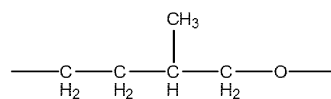
[0053]

[0054] [구조식 2]



[0055]

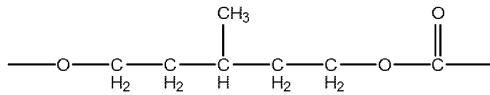
[0056] [구조식 3]



[0057]

[0058] (B) 하기 구조식 4에서 나타내는 구조;

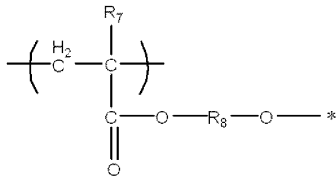
[0059] [구조식 4]



[0060]

[0061] (C) 하기 구조식 7에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 8에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 9에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

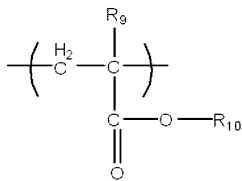
[0062] [구조식 7]



[0063]

[0064] [상기 구조식 7에 있어서, R<sub>7</sub>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, R<sub>8</sub>은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. 또한, 기호 「\*」은, 우레탄 결합을 구성하고 있는 탄소 원자와의 결합 위치를 나타냄]

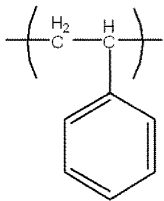
[0065] [구조식 8]



[0066]

[0067] [상기 구조식 8 중, R<sub>9</sub>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sub>10</sub>은 탄소수 1 또는 2의 알킬기를 나타냄]

[0068] [구조식 9]



[0069]

[0070] 또한, 본 발명의 다른 형태에 의하면, 상기 현상 부재와, 상기 현상 부재와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 감광체를 구비하고 있는 전자 사진 장치가 제공된다.

[0071] 또한, 본 발명의 또 다른 형태에 의하면, 상기 현상 부재와, 상기 현상 부재와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 감광체를 구비하고, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있는 프로세스 카트리지가 제공된다.

**발명의 효과**

[0072] 본 발명에 따르면, 상기 특정한 구조 단위를 갖는 표면층을 가짐으로써, 고온 고습 하에서도 C 세트가 발생하기 어렵고, 또한 저온 저습 하에서도 토너의 필름이 발생하기 어려운 현상 부재를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 고품위의 전자 사진 화상을 다양한 환경 하에서도 안정되게 형성할 수 있는 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0073] 도 1은 본 발명의 현상 롤러의 일례를 나타내는 개념도이다.

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



- 도 3은 본 발명의 전자 사진 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.
- 도 4는 액 순환형 침지 도포 시공 장치의 일례를 나타내는 개념도이다.
- 도 5는 본 발명의 현상 롤러의 외경 치수를 측정하는 측정 장치의 개략 단면도이다.
- 도 6은 본 발명에 관한 우레탄 수지의 특징적 구조의 예를 나타내는 도면이다.
- 도 7은 본 발명에 관한 우레탄 수지의 특징적 구조의 다른 예를 나타내는 도면이다.
- 도 8은 본 발명에 관한 우레탄 수지가 갖는 부분 구조의 일례를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0074] 본 발명에 관한 롤러 형상의 현상 부재(이후, 「현상 롤러」라고도 함)(1)는, 도 1에 도시한 바와 같이, 원기둥 형상 또는 중공 원통 형상의 도전성 축심체(2)의 외주면에 탄성층(3)이 고정되고, 탄성층(3)의 외주면에 표면층(4)이 피복 적층된 도전성 부재로 구성된다.
- [0075] [도전성 축심체]
- [0076] 도전성 축심체(2)는 현상 롤러(1)의 전극 및 지지 부재로서 기능하는 것으로, 알루미늄, 구리 합금, 스테인리스강과 같이 금속 또는 합금; 크롬, 또는 니켈로 도금 처리를 실시한 철; 도전성을 갖는 합성 수지와 같이 도전성의 재질로 구성된다.
- [0077] 또한, 축심체의 표면에는, 축심체와, 후술하는 탄성층과의 접착성의 향상을 도모하기 위해서, 프라이머를 도포해도 된다. 프라이머의 예로서는, 실란 커플링계 프라이머, 우레탄계, 아크릴계, 폴리에스테르계, 폴리에테르계 또는 에폭시계의 열경화성 수지나 열가소성 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0078] 또한, 시판되고 있는 프라이머로서는 이하의 것을 들 수 있다.
- [0079] 「DY39-051」, 「DY39-012」, 「DY39-115」(모두 상품명: 도레이·다우코닝사 제조);
- [0080] 「X-33-173」, 「PRIMER-NO.4」, 「PRIMER-NO.32」, 「PRIMER-NO.35」(모두 상품명: 신에쓰 가가꾸 고교사 제조);
- [0081] 「XP81-405」, 「XP81-A6361」, 「XP81-B7015」, 「ME21」, 「ME151」, 「ME153」, 「XC9214」(모두 상품명: 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈·재팬 고도가이샤 제조).
- [0082] 프라이머는 그 접착성을 향상시키기 위해서, 공지된 알콕시실란이나 티타늄산에스테르 등을 첨가시켜도 된다. 구체적으로는, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라노멀부톡시실란, 테트라에톡시티타늄, 테트라이소프로폭시티타늄, 테트라노멀부톡시티타늄 등을 들 수 있다. 첨가량으로서는 시판되고 있는 프라이머 100 질량부에 대하여 0.1 내지 20 질량부 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0083] [탄성층]
- [0084] 탄성층(3)은 감광체 표면에 형성된 정전 잠상에 토너를 과부족 없이 공급할 수 있도록, 적절한 닢폭과 닢압을 가지고 감광체에 가압되는 경도나 탄성을, 현상 롤러에 부여하는 것이다. 탄성층(3)은 통상 고무 재료의 성형체에 의해 형성되는 것이 바람직하다. 고무 재료로서는 이하의 것을 들 수 있다. 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합 고무(EPDM), 아크릴니트릴-부타디엔 고무(NBR), 클로로프렌 고무(CR), 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무, NBR의 수소화물, 우레탄 고무. 이들은 단독으로 또는 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 특히 장기에 걸친 다른 부재(현상제 규제 블레이드 등)가 접촉한 경우에도 압축 영구 변형을 탄성층에 발생시키기 어려운 실리콘 고무가 바람직하다. 그리고, 실리콘 고무로서는, 구체적으로는 부가 경화형의 실리콘 고무 경화물을 들 수 있다. 부가 경화형의 실리콘 고무의 구체예를 이하에 든다. 폴리디메틸실록산, 폴리메틸트리플루오로프로필실록산, 폴리메틸비닐실록산, 폴리페닐비닐실록산 등.
- [0085] 탄성층(3)의 두께는 1.5 내지 5.0mm의 범위에 있는 것이 바람직하고, 2.0 내지 4.0mm의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0086] 탄성층(3) 중에는, 도전성 부여제, 비도전성 충전제, 가교제, 촉매와 같이 각종 첨가제가 적절히 배합된다. 도전성 부여제로서는, 카본 블랙; 알루미늄, 구리와 같이 도전성 금속; 산화아연, 산화주석, 산화티타늄과 같이 도전성 금속 산화물의 미립자를 사용할 수 있다. 이 중, 카본 블랙은 비교적 용이하게 입수할 수 있고, 양호한

도전성이 얻어지므로 특히 바람직하다. 도전성 부여제로서 카본 블랙을 사용할 경우에는, 고무재 중의 고무 100 질량부에 대하여 10 내지 80 질량부가 배합된다. 비도전성 충전제로서는, 실리카, 석영 분말, 산화티타늄, 산화아연 또는 탄산칼슘을 들 수 있다. 가교제로서는, 디-t-부틸퍼옥시드, 2, 5-디메틸-2, 5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 또는 디쿠밀퍼옥시드를 들 수 있다.

[0087] [표면층]

[0088] 본 발명에 관한 표면층이 제1 형태로서, 특정한 우레탄 수지(이후, 「제1 수지」라고도 함)와, 특정한 아크릴 수지(이후, 「제2 수지」라고도 함)를 함유하는 것을 들 수 있다.

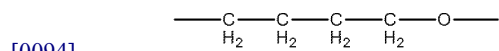
[0089] <제1 수지>

[0090] 제1 수지로서의 우레탄 수지는, 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에, 하기 (A) 및 하기 (B) 중 적어도 어느 한 쪽의 구조를 갖는다:

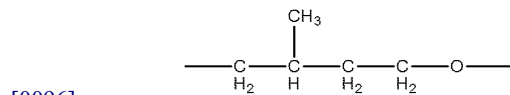
[0091] (A) 하기 구조식 1에서 나타내는 구조와, 구조식 2에서 나타내는 구조 및 구조식 3에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

[0092] (B) 구조식 4에서 나타내는 구조:

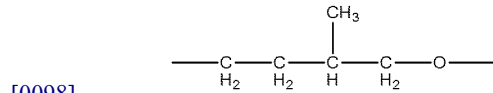
[0093] [구조식 1]



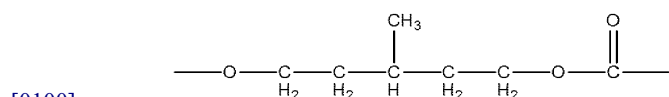
[0095] [구조식 2]



[0097] [구조식 3]



[0099] [구조식 4]



[0101] 제1 수지가, 2개의 우레탄 결합 사이에 가져야 할 구조 또는 구조의 조합을 하기 표에 나타내었다.

[0102] [표]

구조식
(1) 및 (2)
(1) 및 (3)
(1), (2) 및 (3)
(4)
(4), (1) 및 (2)
(4), (1) 및 (3)
(4), (1), (2) 및 (3)

[0103] 도 6 및 도 7에 상기 제1 수지가 갖는 특징적인 구조의 일부를 나타낸다.

[0104] 도 6에 있어서, 상기 구조식 1에서 나타내는 구조와 상기 구조식 2에서 나타내는 구조가, 인접하는 우레탄 결합 A1 및 A2에 의해 끼여 있다.

[0105] 또한, 도 7에 있어서는, 인접하고 있는 우레탄 결합 B1과 B2에 의해 및 인접하는 우레탄 결합 C1과 C2에 의해, 상기 구조식 1에서 나타내는 구조와 상기 구조식 2에서 나타내는 구조가 끼여 있다.

- [0107] 제1 수지는, 2개의 우레탄 결합 사이에, 식 (1) 또는 식 (4)에서 나타내는 폴리에테르 성분을 함유함으로써, 유연성이 우수한 것이 된다.
- [0108] 또한, 2개의 우레탄 결합 사이에, 측쇄로서 메틸기가 도입되어 이루어지는 구조, 즉 구조식 2 내지 4에서 나타내는 구조로부터 선택되는 적어도 1개의 구조를 가짐으로써, 중합체쇄끼리의 스택킹이 억제된다. 그 결과로서, 제1 수지는 저온 영역에서의 결정성이 현저하게 낮아져 있다. 그로 인해, 제1 수지를 포함하는 표면층을 구비하는 현상 부재는, 저온 환경 하에서도 유연하고, 경도가 상승하기 어렵게 되어 있으며, 저온 환경 하에서도, 토너에 부여하는 스트레스가 낮아, 필름핑을 발생하기 어려운 것이 된다.
- [0109] 또한, 제1 수지는, 상기한 측쇄에 도입되어 이루어지는 메틸기의 존재에 의해, 우레탄 수지 자체의 물과의 친화성이 저하되고, 우레탄 수지로서는 비교적 저흡수성으로 하는 것이 가능하다. 또한, 측쇄로서의 메틸기의 존재에 의해 고온 영역에서의 분자 운동성이 억제된다. 그로 인해, 제1 수지를 포함하는 표면층을 구비한 현상 부재의 표면은, 고온 고습 환경 하에서도 점착성이 상승하기 어렵고, 고온 고습 환경 하에서의 현상 롤러 표면의 토너의 고정 부착을 유효하게 억제할 수 있는 것이 된다.
- [0110] 제1 수지로서는, 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에, 구조식 1에서 나타내는 구조와, 구조식 2 및 구조식 3에서 나타내는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽과의 랜덤 공중합체가 존재하고 있는 부분 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. 그 이유는, 저온 영역에서의 결정성의 저감 효과 및 고온 영역에서의 분자 운동성의 억제 효과가 보다 높기 때문이다. 이 경우에 있어서, 「구조식 1에서 나타내는 구조의 몰수」: 「구조식 2에서 나타내는 구조의 몰수 및 구조식 3에서 나타내는 구조의 몰수 총합」=80 : 20 내지 50 : 50인 것이 바람직하다. 각 화학식 구조의 몰비가 이 범위이면, 표면의 토너 고정 부착성, 또한 표면층 박리의 양면에 있어서, 보다 우수한 억제 효과를 얻을 수 있다. 또한 저온 영역에서의 유연성도 우수하기 때문에, 내구성도 양호해진다.
- [0111] 그런데, 통상 폴리우레탄의 합성은, 이하와 같은 방법이 사용된다.
- [0112] · 폴리올 성분과 폴리이소시아네이트 성분을 혼합, 반응시키는 원샷법,
- [0113] · 일부의 폴리올과 이소시아네이트를 반응시켜서 얻어지는 이소시아네이트기 말단 예비 중합체와, 저분자 디올, 저분자 트리올과 같이 쇄연장제를 반응시키는 방법.
- [0114] 그러나, 구조식 1의 구조 및 구조식 2 및 3으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 폴리에테르 디올 또는, 구조식 4의 구조를 갖는 폴리에테르 디올은 극성이 낮은 재료이다. 그로 인해, 극성이 높은 이소시아네이트와의 상용성이 낮아, 시스템 내에 폴리올의 비율이 높은 부분과, 이소시아네이트의 비율이 높은 부분으로 미시적으로 상 분리하기 쉽다. 폴리올의 비율이 높은 부분은 미반응 성분이 잔존하기 쉽고, 잔류하는 미반응 폴리올의 스며나움에 의해 표면 토너 고정 부착의 원인이 되는 경우가 있다.
- [0115] 미반응 폴리올의 잔류를 저감하기 위해서, 고극성의 이소시아네이트를 과잉으로 사용할 필요가 있고, 그 결과로서, 폴리우레탄의 흡수율은 높은 것이 되는 경우가 많다. 또한 전술한 어떠한 방법도, 이소시아네이트끼리의 반응이 높은 비율에서 일어나는 경우가 많아, 고극성인 우레아 결합, 알로파네이트 결합을 발생한다.
- [0116] 따라서, 본 발명에 있어서는, 다음의 폴리에테르 디올 또는 수산기 말단 예비 중합체와, 이하의 폴리에테르 디올과 방향족 디이소시아네이트를 반응시킨 이소시아네이트기 말단 예비 중합체를 반응시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 폴리올과 이소시아네이트의 극성차를 작게 할 수 있다. 그 결과, 폴리올과 이소시아네이트의 상용성이 향상되고, 종래예보다 적은 이소시아네이트 비율로, 보다 극성이 낮은 폴리우레탄이 얻어진다. 또한 미반응 폴리올의 잔류를 매우 낮게 억제할 수 있으므로, 미반응 폴리올의 스며나움에 의한 표면 토너 고정 부착을 억제할 수 있다.
- [0117] · 구조식 1의 구조와, 구조식 2 및 3으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 폴리에테르 디올;
- [0118] · 구조식 4의 구조를 갖는 폴리에테르 디올;
- [0119] · 상기 어느 하나의 폴리에테르 디올과 방향족 디이소시아네이트를 반응시킨 수산기 말단 예비 중합체.
- [0120] 구조식 1의 구조, 및 구조식 2 및 구조식 3의 구조로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 폴리에테르 디올, 또는 구조식 4의 구조를 갖는 폴리에테르 디올을 방향족 디이소시아네이트와 반응시킨 수산기 말단 예비 중합체로서 사용할 경우, 예비 중합체의 수 평균 분자량으로서는 10000 이상 15000 이하가 바람직하다.
- [0121] 또한 이소시아네이트기 말단 예비 중합체로서 사용할 때는, 예비 중합체의 이소시아네이트 함유량이 3.0 질량%

로부터 4.0 질량%의 범위에 있는 것이 바람직하다.

- [0122] 수산기 말단 예비 중합체의 분자량, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체의 이소시아네이트 함유량을 상기 범위로 함으로써, 생성되는 폴리우레탄의 저흡수율화와 미반응 성분의 잔류 억제를 도모할 수 있다. 그 결과, 표면층에의 토너 고정 부착 및 표면층의 탄성층으로부터의 박리를 억제하는 효과를, 더 높은 레벨에서 달성할 수 있다.
- [0123] 또한, 제1 수지는, 하기 (a)의 수산기 말단 예비 중합체와, 하기 (b)의 이소시아네이트기 말단 예비 중합체를 열경화시킨 것이 보다 바람직하다.
- [0124] (a) 구조식 1의 구조 및 구조식 2 및 3으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조로 이루어지는 수 평균 분자량 2000 이상 3000 이하의 폴리에테르 디올과 방향족 디이소시아네이트를 반응시킨 수 평균 분자량 10000 이상 15000 이하의 수산기 말단 예비 중합체;
- [0125] (b) 구조식 1의 구조 및 구조식 2 및 3으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조로 이루어지는 수 평균 분자량 2000 이상 3000 이하의 폴리에테르 디올과 방향족 이소시아네이트를 반응시킨 이소시아네이트기 말단 예비 중합체.
- [0126] 수 평균 분자량 2000 이상 3000 이하의 상기 폴리에테르 디올을, 수산기 말단 예비 중합체 및 이소시아네이트기 말단 예비 중합체의 원료로서 사용하면, 최종적으로 얻어지는 폴리우레탄의 저흡수율화를 도모할 수 있다. 또한 미반응 성분의 잔류를 억제할 수 있다. 또한 표면층의 강도와 점착성도 우수하기 때문에, 내구성도 향상할 수 있다.
- [0127] 2개의 우레탄 결합 사이에는, 구조식 1의 구조와, 구조식 2 및 3으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조 이외에, 본 발명의 효과가 손상되지 않을 정도로 필요에 따라서 폴리프로필렌글리콜, 지방족 폴리에스테르를 함유해도 된다. 지방족 폴리에스테르의 예를 이하에 든다.
- [0128] 디올 성분(1, 4-부탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 네오펜틸글리콜 등) 또는 트리올 성분(트리메틸올프로판 등)과, 디카르복실산(아디프산, 글루타르산, 세박산 등)의 축합 반응에 의해 얻어지는 지방족 폴리에스테르 폴리에테르 등.
- [0129] 이 폴리에테르 성분은 필요에 따라서 미리 2, 4-톨릴렌다이소시아네이트(TDI), 1, 4-디페닐메탄다이소시아네이트(MDI), 이소포론다이소시아네이트(IPDI)와 같이 이소시아네이트에 의해 쇄연장한 예비 중합체로 해도 된다.
- [0130] 구조식 1의 구조와, 구조식 2 및 3으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조 이외의 성분은, 본 발명의 효과 발현의 관점에서, 폴리우레탄 중, 20 질량% 이하의 함유율로 하는 것이 바람직하다.
- [0131] 여기서, 실리콘 고무를 포함하는 탄성층의 표면에 접하여, 상기 제1 수지를 포함하는 표면층을 설치한 경우, 상기 표면층과 상기 탄성층은 고온 고습 환경 하에 장기간 방치한 경우에 있어서도 양호한 점착성을 나타낸다. 통상, 합성 수지끼리의 점착성은, 화학 결합 외에, 수소 결합, 산-염기 상호 작용과 같은, 주로 극성 관능기의 상호 작용에 의존한다. 그러나, 실리콘 고무는 매우 극성이 낮고, 그 표면은 불활성이다. 그로 인해, 일반적으로, 실리콘 고무를 포함하는 탄성층과 폴리우레탄 수지를 포함하는 표면층과의 점착성에 관해서, 극성 관능기에 의한 강한 상호 작용은 기대할 수 없다. 그러나, 본 발명에 관한 제1 수지를 포함하는 표면층은, 실리콘 고무를 포함하는 탄성층은 가혹한 고온 고습 환경 하에서도 양호한 점착성을 나타낸다.
- [0132] 그 상세한 이유는 현재 해명 중인데, 본 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.
- [0133] 즉, 인접하는 우레탄 결합 간에 존재하는 구조식 1에서 나타내는 구조와, 구조식 2에서 나타내는 구조 및 구조식 3에서 나타내는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 구조를 갖는 우레탄 수지는, 종래의 폴리에테르 폴리우레탄과 비교하여, 메틸기를 측쇄에 도입함으로써, 폴리우레탄으로서는 매우 저극성으로 되어 있다. 한편, 부가 경화형 디메틸실리콘 고무의 경화물은, 실록산(Si-O) 결합이 6개로 1회전하는 「나선 형상」의 분자 구조를 갖고 있으며, 또한 메틸기가 외측에 배향되어 있는 것이 알려져 있다. 즉, 실리콘 고무의 중합체쇄의 표면은, 소수성의 메틸기로 실질적으로 피복되어 있다. 그로 인해, 본 발명에 관한 탄성층 중의 실리콘 고무 표면의 메틸기와, 표면층 중의 우레탄 수지 중의 인접하는 2개의 우레탄 결합 사이에 도입된 측쇄로서의 메틸기와의 사이에 소수성의 분자 간에 작용하는 인력이 작용하고 있다. 그 결과로서, 본 발명에 관한 표면층과 탄성층은 우수한 점착성을 나타내는 것이라 생각된다.
- [0134] 그런데, 상기한 제1 수지를 포함하는 표면층은, 유연성이 우수한 것이 되지만, 고온 영역에서는 C 세트가 발생

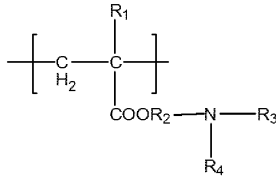
하기 쉽다고 하는 과제를 갖는다.

[0135] 이러한 과제에 대하여, 본 발명자들은, 후술하는 제2 수지를 표면층 중에 제1 수지와 공존시킴으로써, 개선할 수 있는 것을 발견하였다.

[0136] 제2 수지

[0137] 제2 수지는, 하기 구조식 5의 구조를 갖고, 유리 전이점 T<sub>g</sub>가 20℃ 이상 120℃ 이하의 아크릴 수지이다.

[0138] [구조식 5]



[0139]

[0140] 상기 식 (5) 중, R<sub>1</sub>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. R<sub>2</sub>는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. 또한, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 또는 2의 알킬기를 나타낸다.

[0141] 그리고, 제1 수지와 함께, 제2 수지를 표면층 중에 함유시킴으로써, 제1 형태에 관한 표면층은, 제1 수지를 포함하는 것에 기인하는, 당해 표면층의 표면에의 토너 등의 고정 부착을 유효하게 억제할 수 있는 유연성을 유지하면서, 고온 영역에 있어서의 C 세트의 발생을 유효하게 억제할 수 있는 표면층으로 할 수 있다. 그 이유는 이하와 같이 추측된다.

[0142] 제1 수지는 비교적 극성이 낮기 때문에, 제2 수지와 자주 상용한다. 즉, 표면층 중에 있어서는, 제1 수지와 제2 수지가 고도로 상용하고 있다. 그 결과, 아크릴 수지 중의 극성 관능기, 즉 제3급 아미노기(-NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)는 우레탄 수지의 우레탄 결합 부분과 수소 결합을 형성하여 상호 작용하고, 의사적인 가교 구조를 발생한다. 여기서, 제2 수지는 유리 전이점 T<sub>g</sub>가 높은 수지이므로, 제2 수지로 구성되어 이루어지는 의사 가교 구조 부분은, 고온 영역에 있어서도 큰 정도 변화를 발생하지 않는다. 그로 인해, 제1 수지와 제2 수지를 포함하는 표면층은, 제1 수지의 존재에 의해 유연하며, 또한 제2 수지에 의해 형성되는 의사 가교 구조에 의해, 고온 영역에 있어서도 C 세트가 발생하기 어려워져 있는 것이라 생각된다.

[0143] 여기서, 제2 수지의 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>는, 20℃ 이상, 120℃ 이하이다. 제2 수지의 T<sub>g</sub>를 상기 범위 내로 함으로써, 제1 수지 및 제2 수지를 포함하는 표면층의 C 세트를 잘 억제하는 효과가 발휘된다. 또한, 표면층의 경도가 저온 저습 하에서 상승하는 것을 억제할 수 있다.

[0144] 제2 수지에 있어서의 상기 구조식 5의 몰비는 50 내지 100%인 것이 바람직하다. 제2 수지 중에, 구조식 5의 구조를 부여하는 단량체의 구체예를 이하에 든다. N,N-디메틸아미노메틸(메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노메틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노부틸(메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노부틸(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 「(메트)아크릴레이트」는 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미한다.

[0145] 제2 수지에 관하여, 제1 수지와 상용성 및 T<sub>g</sub>를 조정할 목적으로, 구조식 5 이외의 다른 구조를 더 갖는 공중합체로 해도 된다. 공중합체를 형성할 수 있는 단량체의 구체예를 이하에 든다.

[0146] 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, n-아밀(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 스티렌, 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, iso-옥틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0147] 제2 수지의 수 평균 분자량은, 상용성과 유연성의 양 관점에서, 10000 이상, 70000 이하인 것이 바람직하다.

[0148] 또한, 표면층 중에 있어서의 제2 수지의 상기 아크릴 수지의 함유량은, 표면층 중에 있어서의 제1 수지에 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상 20 질량부 이하인 것이 바람직하다.

[0149] 본 발명에 관한 표면층의 제2 형태로서,

[0150] 하기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 폴리올과,

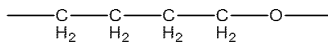
[0151] 하기 구조식 6에서 나타내는 구조를 갖고, 또한 유리 전이점 Tg가 50℃ 이상 120℃ 이하인 아크릴 수지와,

[0152] 이소시아네이트 화합물과의 반응물을 포함하는 것을 들 수 있다:

[0153] (A) 하기 구조식 1에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 2에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 3에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

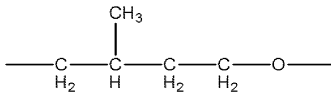
[0154] (B) 하기 구조식 4에서 나타내는 구조:

[0155] [구조식 1]



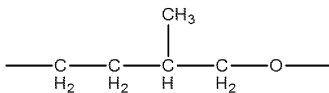
[0156]

[0157] [구조식 2]



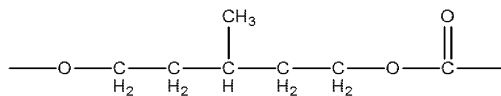
[0158]

[0159] [구조식 3]



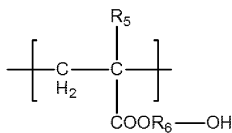
[0160]

[0161] [구조식 4]



[0162]

[0163] [구조식 6]



[0164]

[0165] [상기 구조식 6 중, R<sub>5</sub>는 수소 원자 또는 메틸기, R<sub>6</sub>은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타냄]

[0166] 즉, 상기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 폴리올은, 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와 반응하여 우레탄 결합을 발생하고, 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에 상기 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지를 생성한다.

[0167] 한편, 상기 구조식 6에서 나타내는 구조를 갖고, 유리 전이 온도 Tg가 50℃ 이상, 120℃ 이하의 아크릴 수지는, 구조식 6 중의 수산기(-OH)가 이소시아네이트기(-NCO)와 반응함으로써 형성되는 우레탄 결합을 발생하고, 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에, 상기 구조식 1 내지 4에서 나타내는 구조를 갖지 않고, 상기 구조식 6의 부분 구조를 갖는 유리 전이 온도 Tg가 50 내지 120℃의 아크릴 수지가 내장된 우레탄 수지를 생성한다.

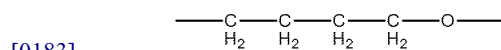
[0168] 여기서, 유리 전이 온도 Tg가 50℃ 내지 120℃인 아크릴 수지가, 2개의 우레탄 결합 사이에 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지의 부분 구조로서, 내장된 경우에는, 당해 우레탄 수지는 구조식 1 내지 4에서 유래되는 유연한 구조 부분과, Tg가 50℃ 내지 120℃인 아크릴 수지에서 유래되는 강직한 구조 부분을 겸비한 것이 된다.

[0169] 한편, 유리 전이 온도 Tg가 50℃ 내지 120℃인 아크릴 수지가, 2개의 우레탄 결합 사이에 내장된 우레탄 수지 (이후, 「아크릴 우레탄 수지」라고 칭함)와, 2개의 우레탄 결합 사이에 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지가, 각각 독립하여 표면층 중에 존재하고 있는 경우에도, 상기

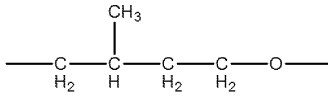
아크릴 우레탄 수지 중의 구조식 6에서 유래되는 구조에는, 통상 미반응된 수산기가 잔존하고 있다고 생각된다. 그로 인해, 당해 미반응된 수산기가, 2개의 우레탄 결합 사이에 (A) 및 (B)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 우레탄 수지의 우레탄 결합과 수소 결합을 형성하고, 먼저 설명한 것과 같은 의사가 교 구조를 구성하는 것이라 생각된다. 그 결과로서, 표면층에는, 토너의 필름을 억제할 수 있는 유연성과, C 세트의 발생을 억제하는 탄성을 겸비한 것이 되는 것이라 생각된다.

- [0170] 본 형태에 관한 구조식 6의 구조를 함유하는 아크릴 수지에 있어서는, 아크릴 수지의 전 구성 단위에 차지하는 상기 구조식 6에서 나타내는 구성 단위의 몰비는, 10 내지 20%인 것이 바람직하다.
- [0171] 당해 아크릴 수지 중에, 구조식 6의 구조를 부여하는 단량체의 구체예를 이하에 든다.
- [0172] 히드록시메틸(메트)아크릴레이트, 히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 히드록시부틸(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0173] 또한 본 발명의 표면층에 함유되는, 구조식 6의 구조를 갖는 아크릴 수지의 Tg는 50℃ 이상 120℃ 이하이다. 아크릴 수지의 Tg를, 상기 온도 범위 내로 함으로써, 당해 반응물에 대하여 우수한 유연성과 높은 반발 탄성을 부여하는 것이 된다. 또한, 당해 아크릴 수지의 수 평균 분자량은, 상용성과 유연성의 양 관점에서, 10000 이상, 70000 이하인 것이 바람직하다.
- [0174] 제2 형태에 관한 우레탄 수지의 합성에 사용하는 아크릴 수지는, Tg를 조정할 목적 등을 위해서, 구조식 6 이외의 구조를 더 갖는 공중합체로 해도 된다. 공중합체를 형성할 수 있는 단량체의 구체예를 이하에 든다. 또한, 「(메트)아크릴레이트」라 함은, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0175] 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, tert-부틸(메트)아크릴레이트, iso-부틸(메트)아크릴레이트, n-아밀(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 스티렌, 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, n-옥틸(메트)아크릴레이트, iso-옥틸(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등 중에서도, 메틸(메트)아크릴레이트 및 스티렌은, 제2 형태에 관한 우레탄 수지 중의 아크릴 구조 부분에, 50℃ 내지 120℃라고 하는 비교적 높은 Tg를 담지시키는 관점에서 특히 바람직한 단량체이다.
- [0176] 상기 폴리올 및 아크릴 수지와 반응시키는 이소시아네이트 화합물로서는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 에틸렌 디이소시아네이트, 1, 6-헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI)와 같은 지방족 폴리이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트(IPDI), 시클로hexan 1, 3-디이소시아네이트, 시클로hexan 1, 4-디이소시아네이트와 같은 지환식 폴리이소시아네이트, 2, 4-톨릴렌디이소시아네이트, 2, 6-톨릴렌디이소시아네이트(TDI), 4, 4-디페닐메탄디이소시아네이트(MDI), 폴리메릭 디페닐메탄디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트와 같은 방향족 이소시아네이트 및 이 공중합물이나 이소시아누레이트체, TMP 어덕트체, 뷰렛체, 그 블록체를 사용할 수 있다.
- [0177] 이 중에서도 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트, 폴리메릭 디페닐메탄디이소시아네이트와 같은 방향족 이소시아네이트가 보다 적합하게 사용된다.
- [0178] 상기 제2 형태에 관한 표면층의, 보다 구체적인 구성으로서는, 우레탄 수지를 포함하는 것으로서,
- [0179] 상기 우레탄 수지는, 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에, 하기 (A) 및 (B)로부터 선택되는 적어도 한쪽의 구조를 갖는 부분 구조를 갖는 것이며, 또한
- [0180] 상기 우레탄 수지는, 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에, 하기 (C)의 구조를 갖고, 하기 (A) 및 (B)의 구조를 갖지 않는 부분 구조를 갖는 것을 들 수 있다.
- [0181] (A) 하기 구조식 1에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 2에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 3에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

[0182] [구조식 1]

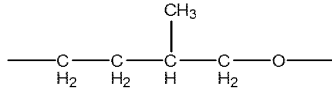


[0184] [구조식 2]



[0185]

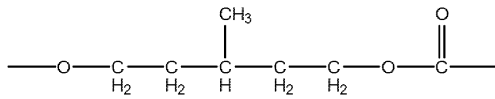
[0186] [구조식 3]



[0187]

[0188] (B) 하기 구조식 4에서 나타내는 구조:

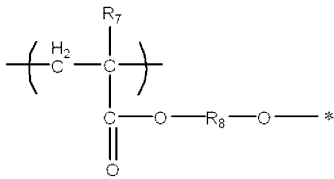
[0189] [구조식 4]



[0190]

[0191] (C) 하기 구조식 7에서 나타내는 구조, 및 하기 구조식 8에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 9에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조;

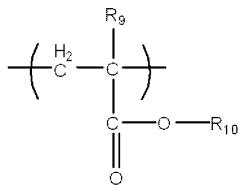
[0192] [구조식 7]



[0193]

[0194] [상기 구조식 7에 있어서, R<sub>7</sub>은 수소 원자 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, R<sub>8</sub>은 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기를 나타낸다. 또한, 기호 「\*」은, 우레탄 결합을 구성하고 있는 탄소 원자와의 결합 위치를 나타냄]

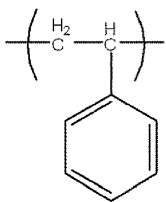
[0195] [구조식 8]



[0196]

[0197] [상기 구조식 8 중, R<sub>9</sub>은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, R<sub>10</sub>은 탄소수 1 또는 2의 알킬기를 나타냄]

[0198] [구조식 9]



[0199]

[0200] 상기 구조식 7은 상기 구조식 6에서 유래되는 구조이며, 상기 구조식 8 내지 9는 상기 아크릴 수지에, 50℃ 내지 120℃라고 하는 비교적 높은 Tg를 담지시키기 위한 구조 단위이다. 따라서, 상기 (C)에 있어서, 상기 구조식 7에서 나타내는 구조, 상기 구조식 8에서 나타내는 구조 및 상기 구조식 9에서 나타내는 구조의 몰수 총합에 대한, 상기 구조식 8에서 나타내는 구조와 상기 구조식 9에서 나타내는 구조의 몰수 합 비율은 50% 이상인 것



이 바람직하다.

- [0201] 2개의 인접하는 우레탄 결합 사이에, 상기 (C)의 구조를 갖고, 상기 (A) 및 (B)의 구조를 갖지 않는 부분 구조의 구체예를 도 8에 나타내었다.
- [0202] 또한, 상기 제2 형태에 관한 표면층도, 상기한 바와 같이, 실리콘 고무를 포함하는 탄성층의 표면에 접하여 설치한 경우에 있어서는, 상기 표면층과 상기 탄성층은, 고온 고습 환경 하에 장기간 방치한 경우에 있어서도 양호한 접착성을 나타낸다. 그 이유는, 제1 형태에 관한 표면층의 경우와 마찬가지로 생각된다.
- [0203] 도전제
- [0204] 본 발명에 관한 표면층(4)은 도전성을 갖는 것이 바람직하다. 도전성의 부여 수단으로서는 이온 도전제나 도전성 미립자의 첨가를 들 수 있지만, 저렴하고 저항의 환경 변동이 적은 도전성 미립자가 적절하게 사용되고, 또한 도전 부여성과 보강성의 관점에서 카본 블랙이 특히 바람직하다. 상기 도전성 미립자의 성상으로서, 1차 입자 직경 18nm 이상 50nm 이하, 또한 DBP 흡유량이 50ml/100g 이상 160ml/100g 이하인 카본 블랙이면, 도전성, 경도, 분산성의 밸런스가 양호하여 바람직하다. 도전성 미립자의 함유율은, 표면층을 형성하는 수지 성분 100 질량부에 대하여, 10 질량부 이상 30 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0205] 조면화용의 입자
- [0206] 현상 롤러로서 표면 조도가 필요한 경우에는, 표면층(4)에 조도 제어를 위한 미립자를 첨가해도 된다. 조도 제어용 미립자로서는, 체적 평균 입경이 3 내지 20 $\mu$ m인 것이 바람직하다.
- [0207] 또한, 표면층에 첨가하는 입자 첨가량이, 표면층의 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 10 내지 100 질량부인 것이 바람직하다. 조도 제어용 미립자에는, 우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지의 미립자를 사용할 수 있다.
- [0208] 표면층의 형성 방법
- [0209] 표면층(4)의 형성 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니나, 도료에 의한 스프레이, 침지, 또는 롤 코팅을 들 수 있다. 일본 특허 공개 소57-5047호 공보에 기재되어 있는 바와 같은 침지조 상단부로부터 도료를 오버플로우 발생시키는 침지 도포 시공 방법은, 표면층을 형성하는 방법으로서 간편하고 생산 안정성이 우수하다.
- [0210] 도 4는 침지 도포 시공 장치의 개략도이다. 부호 25는 원통 형상의 침지조이며, 현상 롤러 외경보다 조금 큰 내경을 갖고, 현상 롤러의 축 방향의 길이보다 큰 깊이를 갖고 있다. 침지조(25)의 상부 테두리 외주에는 환상의 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 상단부로부터는, 도료의 오버플로가 발생하고 있으며, 침지조(25)의 상부 테두리 외주의 액 수용부를 통하여 교반 탱크(27)로 복귀된다. 탄성층(3)을 설치한 코어체(2)는 승강 장치(28)에 수직으로 고정되어, 침지조(25) 중에 침지하고, 인상함으로써 표면층(4)을 형성한다.
- [0211] 본 발명의 현상 롤러는, 자성 1 성분 현상제나 비자성 1 성분 현상제를 사용한 비접촉형 현상 장치 및 접촉형 현상 장치나, 2 성분 현상제를 사용한 현상 장치 등 어느 쪽에도 적용할 수 있다.
- [0212] 프로세스 카트리지, 전자 사진 장치
- [0213] 본 발명의 프로세스 카트리지는, 본 발명의 현상 롤러와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 감광체를 구비하고, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있다. 또한, 본 발명의 전자 사진 장치는, 본 발명의 현상 롤러와 접촉하여 배치되어 있는 전자 사진 감광체를 구비하고 있다.
- [0214] 본 발명의 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치는, 상기 본 발명의 현상 롤러를 갖는 것이면, 복사기, 팩시밀리, 또는 프린터에 한정되는 것은 아니다.
- [0215] 본 발명의 현상 롤러를 탑재한 본 발명의 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치의 일례로서, 비자성 1 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 감광체(5)와 대향 설치된 현상 롤러(1)를 구비하고, 감광체(5) 상의 정전 잠상을 현상하여 토너상을 형성한다. 도 2에 있어서, 부호 6은 클리닝 부재이며, 부호 7은 토너 공급 롤러이며, 부호 9는 규제 블레이드이며, 부호 11은 레이저광이며, 부호 12는 대전 부재이며, 부호 13은 클리닝 장치이다.

- [0216] 도 3에 도시한 바와 같이, 프린터에는 도시하지 않은 회전 기구에 의해 회전되는 감광체(5)가 구비된다. 감광체(5)의 주위에는, 감광체(5)의 표면을 소정의 극성·전위에 대전시키는 대전 부재(12)와, 대전된 감광체(5)의 표면에 화상 노광을 행하여 정전 잠상을 형성하는, 도시하지 않은 화상 노광 장치가 배치된다. 또한 감광체(5)의 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, 감광체(5) 위를 클리닝하는 장치(13)가 설치된다.
- [0217] 종이(22)의 반송 경로 상에는, 전사된 토너상을 종이(22) 위에 정착시키는 정착 장치(15)가 배치된다. 도 3에 있어서, 부호 14는 클리닝용 대전 장치, 부호 16은 구동 롤러, 부호 17은 전사 롤러, 부호 18은 바이어스 전원이다. 또, 부호 19는 텐션 롤러, 부호 20은 전사 반송 벨트, 부호 21은 종동 롤러, 부호 23은 급지 롤러, 부호 24는 흡착 롤러이다.
- [0218] **실시예**
- [0219] 이하에 본 발명에 관한 구체적인 실시예 및 비교예에 대하여 나타낸다.
- [0220] -축심체(2)의 제조-
- [0221] 축심체(2)로서, SUS304로 된 직경 6mm의 코어에 프라이머(상품명, DY35-051; 도레이 다우코닝사 제조)를 도포, 베이킹한 것을 준비하였다.
- [0222] -탄성층(3)의 제조-
- [0223] 상기에서 준비한, 축심체(2)를 금형에 배치하고, 이하의 재료를 혼합한 부가형 실리콘 고무 조성물을 금형 내에 형성된 캐비티에 주입하였다.
- [0224] ·액상 실리콘 고무 재료(상품명, SE6724A/B; 도레이·다우코닝사 제조) 100 질량부,
- [0225] ·카본 블랙(상품명, 토카 블랙#4300; 도카이 카본사 제조) 15 질량부,
- [0226] ·내열성 부여제로서의 실리카 분체 0.2 질량부,
- [0227] ·백금 촉매 0.1 질량부
- [0228] 계속해서, 금형을 가열하여 실리콘 고무를 150℃, 15분간 가황 경화하고, 탈형한 후, 다시 180℃, 1시간 가열해 경화 반응을 완결시켜, 축심체(2)의 외주에 직경 12mm의 탄성층을 설치하였다.
- [0229] -표면층(4)의 제조-
- [0230] 이하에 본 발명의 우레탄 수지 표면층을 얻기 위한 합성예를 나타낸다.
- [0231] [수 평균 분자량의 측정]
- [0232] 본 실시예 중에 있어서의 수 평균 분자량(Mn)의 측정에 사용한 장치, 및 조건은 이하와 같다.
- [0233] 측정 기기: HLC-8120GPC(상품명, 도소샤 제조);
- [0234] 칼럼: TSKgel SuperHZMM(상품명, 도소샤 제조)×2개;
- [0235] 용매: 테트라히드로푸란(THF);
- [0236] 온도: 40℃;
- [0237] THF의 유속: 0.6ml/min;
- [0238] 또한 측정 샘플은 0.1 질량%의 THF 용액으로 하였다. 또한 검출기로서 RI(굴절률) 검출기를 사용하여 측정을 행하였다.
- [0239] 김량선 작성용의 표준 시료로서, TSK 표준 폴리스티렌(상품명, A-1000, A-2500, A-5000, F-1, F-2, F-4, F-10, F-20, F-40, F-80, F-128; 도소샤 제조)을 사용하여 김량선의 작성을 행하였다. 이것을 기초로 얻어진 측정 샘플의 보유 지지 시간으로부터 수 평균 분자량을 구하였다.
- [0240] [Tg의 측정]
- [0241] 본 실시예 중에 있어서의 수지 성분의 Tg의 측정은, 측정 기기로서 시주사 열량계 DSC8230L(상품명, 리가크사 제조)을 사용하였다.

- [0242] (폴리에테르 디올 A-1의 합성)
- [0243] 반응 용기 중에서, 건조 테트라히드로푸란 230.7g(3.2몰), 건조 3-메틸테트라히드로푸란 68.9g(0.8몰)(몰 혼합비 80/20)의 혼합물을, 온도 10℃로 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 하에서 잔류하는 물 및 용매 성분을 제거하고, 액상의 폴리에테르 디올 A-1 218g를 얻었다. 수산기값은 57.0mgKOH/g, 수 평균 분자량은 약 2000이었다.
- [0244] (수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2의 합성)
- [0245] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서, 디페닐메탄디이소시아네이트(상품명, 코스모네이트 MDI: 미쯔이 가가꾸샤 제조) 28.4 질량부를 메틸에틸케톤 50.0 질량부에 용해하였다. 다음으로 폴리에테르 디올 A-1 200.0g의 메틸에틸케톤 178.4 질량부 용액을 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지하면서, 서서히 적하하였다.
- [0246] 적하 종료 후, 혼합물을 온도 75℃에서 3시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2 226g을 얻었다. 수산기값은 6.0mgKOH/g, 수 평균 분자량은 약 15000이었다.
- [0247] (수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-3의 합성)
- [0248] 폴리에테르 디올 A-1을 폴리에스테르디올(상품명, 구라레 폴리올 P-2010; 구라레샤 제조)로 변경한 것 이외는 마찬가지로의 조건으로 해서, 수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-3 244g를 얻었다. 수산기값은 6.2mgKOH/g, 수 평균 분자량은 15000이었다.
- [0249] 얻어진 각 폴리올을 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예	폴리올종	포함되는 구조식
A-1	폴리에테르폴리올	(1) (2) (3)
A-2	수산기 말단 폴리우레탄폴리올	(1) (2) (3)
A-3	수산기 말단 폴리우레탄폴리올	(4)

- [0250]
- [0251] (이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1의 합성)
- [0252] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서, 폴리메릭 MDI(상품명, 밀리오네이트 MT; 닛본 폴리우레탄 고교샤 제조) 76.7 질량부를 메틸에틸케톤 80.0 질량부에 용해하였다. 다음으로 폴리에테르 디올 A-1 200.0g의 메틸에틸케톤 70.0 질량부 용액을 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지하면서, 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 혼합물을 온도 65℃에서 2시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 이소시아네이트기 함유량 4.7%, 고형분 65%의 이소시아네이트기 말단 우레탄 예비 중합체 B-1 229g을 얻었다.
- [0253] (이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-2의 합성)
- [0254] 폴리에테르 디올 A-1을 폴리에스테르디올(상품명, 구라레 폴리올 P-2010; 구라레샤 제조)로 변경한 것 이외는 B-1의 합성과 마찬가지로 하여, 이소시아네이트기 함유량 4.8%, 고형분 65%의 이소시아네이트기 말단 우레탄 예비 중합체 B-2 233g을 얻었다.
- [0255] (이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-3의 합성)
- [0256] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 중에서 톨릴렌디이소시아네이트(TDI)(상품명, 코스모네이트 80; 미쯔이 가가꾸샤 제조) 69.6 질량부를 메틸에틸케톤 80.0 질량부에 용해하였다. 다음으로 폴리프로필렌글리콜계 폴리올(상품명, 엑세스 1030; 산요 가세이 고교샤 제조) 200.0g의 메틸에틸케톤 70.0 질량부 용액을 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지하면서, 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, 혼합물을 온도 65℃에서 2시간 반응시켰다. 이렇게 해서 얻어진 반응 혼합물을 실온까지 냉각하고, 이소시아네이트기 함유량 4.3%, 고형분 65%의 이소시아네이트기 말단 우레탄 예비 중합체 B-3 244g을 얻었다.

표 2

실시예	이소시아네이트종	포함되는 구조식
B-1	폴리메릭 MDI	(1) (2) (3)
B-2	폴리메릭 MDI	(4)
B-3	TDI	-

[0257]

[0258] (아크릴 수지 C-1의 합성)

[0259] 교반 장치, 온도계, 환류관, 적하 장치 및 질소 가스 도입관을 설치한 반응 용기에 건조 메틸에틸케톤 300.0 질량부를 투입하고, 질소 가스 기류 하에서 온도 87℃로 승온하고, 가열 환류하였다. 다음으로 디메틸아미노부틸 아크릴레이트 100.0 질량부, 개시제(상품명, 카야 에스레프 0; 가야꾸아꾸조샤 제조) 0.2 질량부의 혼합물을 1 시간에 걸쳐 서서히 적하하고, 혼합물을 온도 87℃로 유지한 채 다시 3시간 가열 환류하였다. 이어서 온도를 50℃까지 내린 후, 감압 하에서 메틸에틸케톤 200.0 질량부를 증류 제거하였다. 방랭하여 온도를 실온까지 내려, 아크릴 수지 C-1을 얻었다. Tg는 20℃였다.

[0260] (아크릴 수지 C-2 내지 C-17의 합성)

[0261] 단량체중, 물 혼합비를 표 3과 같이 변경한 것 이외는 아크릴 수지 C-1의 합성예와 마찬가지로의 조작을 행하고, 아크릴 수지 C-2 내지 C-17을 얻었다.

표 3

No.	단량체 1		단량체 2		단량체 3		Tg (°C)
	단량체중	물%	단량체중	물%	단량체중	물%	
C-1	디메틸아미노부틸아크릴레이트	100	-	-	-	-	20
C-2	디메틸아미노에틸메타크릴레이트	50	메틸메타크릴레이트	50	-	-	60
C-3	디메틸아미노메틸메타크릴레이트	50	스티렌	50	-	-	120
C-4	디에틸아미노에틸메타크릴레이트	30	메틸메타크릴레이트	70	-	-	60
C-5	디메틸아미노에틸메타크릴레이트	70	메틸메타크릴레이트	30	-	-	60
C-6		70	스티렌	30	-	-	100
C-7	4-히드록시부틸아크릴레이트	50	메틸메타크릴레이트	50	-	-	50
C-8	2-히드록시에틸메타크릴레이트	30	메틸메타크릴레이트	70	-	-	90
C-9	히드록시메틸메타크릴레이트	30	스티렌	80	-	-	120
C-10	2-히드록시에틸메타크릴레이트	40	메틸메타크릴레이트	60	-	-	60
C-11	디메틸아미노에틸메타크릴레이트	30	2-히드록시에틸	30	메틸메타크릴레이트	40	90
C-12		30	메타크릴레이트	30	스티렌	40	120
C-13	메틸메타크릴레이트	90	스티렌	10	-	-	60
C-14	디메틸아미노에틸메타크릴레이트	40	라우릴메타크릴레이트	70	-	-	5
C-15	디메틸아미노메틸메타크릴레이트	5	스티렌	95	-	-	150
C-16	2-히드록시에틸메타크릴레이트	40	라우릴메타크릴레이트	60	-	-	40
C-17	히드록시메틸메타크릴레이트	5	스티렌	95	-	-	150

[0262]

[0263] (실시예 1)

[0264] 이하에, 본원 발명의 현상 롤러의 제조법에 대하여 설명한다.

[0265] 표면층(4)의 재료로서, 폴리올 A-1 100.0 질량부에 대하여, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 109.0 질량부, 아크릴 수지 C-1 16.0 질량부, 카본 블랙(상품명, MA230; 미쯔비시 가가꾸샤 제조) 32.0 질량부를 교반 혼합하였다.

[0266] 다음으로 총 고형분비 30 질량%가 되도록 메틸에틸케톤(이하 MEK)에 용해, 혼합한 후, 샌드밀에 의해 균일하게 분산하고, 표면층 형성용 도료 1을 얻었다. 계속해서, 이 도료를 점도 10 내지 13cps가 되도록 MEK에서 희석 후, 상기 탄성층 상에 침지 도포 시공한 후 건조시켰다. 또한 온도 150℃에서 1시간 가열 처리함으로써 탄성층 외주에 막 두께 약 20 $\mu$ m의 표면층을 설치하고, 실시예 1의 현상 롤러를 얻었다.

[0267] (실시예 4)

[0268] 표면층(4)의 재료로서, 폴리에스테르디올(상품명, 구라레 폴리올 P-2010; 구라레샤 제조) 100.0 질량부에 대하여, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 107.0 질량부, 아크릴 수지 C-4 15.9 질량부, 카본 블랙(상품명, MA230; 미쯔비시 가가꾸샤 제조) 31.8 질량부를 교반 혼합하였다. 이하 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 4의 현상 롤러를 얻었다.

[0269] (실시예 7)

[0270] 표면층(4)의 재료로서, 수산기 말단 우레탄 예비 중합체 A-2 100.0 질량부에 대하여, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체 B-1 19.1 질량부, 아크릴 수지 C-1 6.1 질량부, 카본 블랙(상품명, MA230; 미쯔비시 가가꾸샤 제조) 12.1 질량부를 교반 혼합하였다. 이하 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 7의 현상 롤러를 얻었다.

[0271] (실시예 13)

[0272] 표면층(4)의 재료로서, 폴리올 A-1 100.0 질량부에 대하여, 폴리메릭 MDI(상품명, 밀리오네이트 MR-200; 닛본 폴리우레탄 고교샤 제조) 68.8 질량부, 아크릴 수지 C-2 12.5 질량부, 카본 블랙(상품명, MA230; 미쯔비시 가가꾸샤 제조) 24.9 질량부를 교반 혼합하였다. 이하 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 13의 현상 롤러를 얻었다.

[0273] (실시예 2, 3, 5, 6, 8 내지 12 및 14 내지 26)

[0274] 표면층(4)의 재료로서, 각 폴리올 100.0 질량부에 대하여, 표 4에 나타낸 바와 같은 이소시아네이트기 말단 예비 중합체, 아크릴 수지의 종류와 양 및 카본 블랙의 양으로 하여, 교반 혼합하였다. 이하 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 2, 3, 5, 6, 8 내지 12 및 14 내지 26의 현상 롤러를 얻었다.

[0275] 본 발명의 표면층이 구조식 1과, 구조식 2 및 구조식 3으로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조 또는 구조식 4에서 나타내는 구조를 갖고 있는 것은, 예를 들어 열분해 GC/MS, FT-IR, 13C 핵 고체 NMR에 의한 분석에 의해 확인하는 것이 가능하다.

[0276] 그리고, 실시예에서 얻어진 각 표면층은, 열분해 GC/MS, FT-IR에 의해 해석한 결과, 구조식 1에서 나타내는 구조와, 하기 구조식 2에서 나타내는 구조 및 하기 구조식 3 또는 구조식 4에서 나타내는 구조로부터 선택되는 한쪽 또는 양쪽의 구조를 갖고 있는 것이 확인되었다.

표 4

실시예	표면층			카본 블랙	아크릴	
	폴리올	이소시아네이트			종	폴리올 100g에 대한 배합량 (g)
	종	종	폴리올 100g에 대한 배합량 (g)	종		
1	A-1		109.0	32.0	C-1	16.0
2					C-2	
3					C-3	
4	「P-2010」	B-1	107.0	31.8	C-4	15.9
5					C-5	
6					C-6	
7	A-2		19.1	12.1	C-1	6.1
8					C-2	
9					C-3	
10	「P-2010」	B-2	104.8	31.5	C-2	15.8
11	A-3		19.3	12.1		6.1
12	A-2	B-3	20.9	12.3		6.2
13	A-1	「MR200」	68.8	24.9		12.5
14	A-1		109.0	32.0	C-7	16.0
15					C-8	
16					C-9	
17	「P-2010」	B-1	107.0	31.8	C-7	15.9
18					C-8	
19					C-9	
20	A-2		19.1	12.1	C-10	6.1
21					C-11	
22					C-12	
23	「P-2010」	B-2	104.8	31.5	C-8	15.8
24	A-3		19.3	12.1		6.1
25	A-2	B-3	20.9	12.3		6.2
26	「P-2010」	「MR200」	67.6	24.8		12.4

[0277]

[0278] (비교예 1)

[0279] 표면층(4)의 재료로서, 폴리테트라메틸렌글리콜(상품명, PTMG3000; 산요 가세이 고교샤 제조) 100.0 질량부에

대하여, 폴리메릭 MDI(상품명, 밀리오네이트 MR-200; 닛본 폴리우레탄 고교샤 제조) 26.8 질량부, 아크릴 수지 C-2 11.0 질량부, 카본 블랙(상품명, MA230; 미쯔비시 가가꾸샤 제조) 21.9 질량부를 교반 혼합하였다. 이하 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 1의 현상 롤러를 얻었다.

[0280] (비교예 2)

[0281] 표면층(4)의 재료로서, 폴리에스테르디올(상품명, 닛포란 4010P; 닛본 폴리우레탄 고교샤 제조) 100.0 질량부에 대하여, 폴리메릭 MDI(상품명, 밀리오네이트 MR-200; 닛본 폴리우레탄 고교샤 제조) 40.6 질량부, 아크릴 수지 C-2 11.5 질량부, 카본 블랙(상품명, MA230; 미쯔비시 가가꾸샤 제조) 22.9 질량부를 교반 혼합하였다. 이하 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 2의 현상 롤러를 얻었다.

[0282] (비교예 3 내지 7)

[0283] 표면층(4)의 재료로서, 아크릴 수지 C-2를 표 5와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 10과 마찬가지로 하여, 비교예 3 내지 비교예 7의 현상 롤러를 얻었다.

표 5

비 교 예	표면층			카본 블랙	아크릴	
	폴리올	이소시아네이트			종	폴리올 100g에 대한 배합량 (g)
	종	종류	폴리올 100g에 대한 배합량 (g)	폴리올 100g에 대한 배합량 (g)		
1	「PTMG3000」	「MR200」	26.8	21.9	C-2	11.0
2	「 닛포란 4010P」			40.6		
3	「P-2010」	B-2	104.8	31.5	C-13	15.8
4					C-14	
5					C-15	
6					C-16	
7					C-17	

[0284]

[0285] 이상과 같이 하여 얻어진 실시예 1 내지 26 및 비교예 1 내지 7의 현상 롤러에 대하여 이하의 항목을 평가하였다.

[0286] [잔류 변형량의 평가]

[0287] 이렇게 해서 얻어진 본 실시예 및 비교예의 현상 롤러의 외경 치수를 도 5에 도시한 바와 같은 장치를 사용하여 측정하였다. 본 측정 장치는, 도전성 축심체를 기준으로 회전하는 도전성 축심체 받이(도시하지 않음), 도전성 축심체의 회전을 검지하는 인코더(도시하지 않음), 기준판(29), 레이저 발광부 및 레이저 수광부로 이루어지는 레이저 치수 측정기[LS-7000(상품명), 키엔스샤 제조]를 구비하고 있다. 현상 롤러의 표면과 기준판의 간극량(30)을 측정함으로써, 현상 롤러의 외경 치수를 산출하였다. 또한, 현상 롤러의 표면과 기준판의 간극량의 측정은, 탄성층 길이 방향 중앙부 및 탄성층의 양단부로부터 길이 방향 중앙부측에 20mm 위치의 합계 3점에 관하여 행하고, 현상 롤러 1주에 대하여 1° 피치로 360점의 측정을 행하였다. 측정은, 온도 23℃, 습도 55%RH의 환경 중에서 6 시간 이상 방치한 롤러를 사용하여, 온도 23℃, 습도 55%RH의 환경에서 행하였다.

[0288] 상기와 같이 하여 미리 외경 형상 측정을 행한 현상 롤러를, 레이저 프린터(상품명, LBP7700C; 캐논사 제조)용의 시안 카트리지에 내장하였다. 단, 현상 롤러와 현상 블레이드의 접촉 압력을 50gf/cm로 조정하고, 잔류 변형에 대하여 엄격한 설정으로 변경하였다. 다음으로 상기 카트리지를 온도 40℃/습도 95%RH의 환경에 30일간 방치한 후, 현상 롤러를 온도 23℃, 습도 55%RH의 환경에 취출하고, 온도 23℃, 습도 55%RH의 환경에서 6 시간 방치 후의 현상 롤러의 외경 형상을, 온도 23℃, 습도 55%RH의 환경에서 측정하였다. 외경 형상 측정은 온도 40℃/습도 95%RH 환경에 방치 전과 동일 위치에 관하여 행하고, 현상 블레이드 접촉 위치에 있어서 방치 전후에서의 현상 롤러 외경 치수의 변화를 구하고, 잔류 변형량으로 하였다.

[0289] [세트 화상의 평가]

[0290] 캐논제 프린터 LBP7700C용의 시안 카트리지에, 잔류 변형량의 측정을 종료한 현상 롤러를 내장하고, 화상 출력

시험용 카트리지를 제작하였다.

[0291] 제작한 화상 출력 시험용 카트리지를, 캐논제 프린터 LBP7700C에 내장하고, 화상 출력 시험을 행하였다. 하프 톤 화상의 출력을 행하고, 이하와 같이 랭크 부여를 행하였다. 또한, 잔류 변형량의 측정으로부터 화상 출력까지는 1시간으로 하였다.

[0292] A: 균일한 화상이 얻어졌다.

[0293] B: 현상 롤러의 변형에 기인하는 농도 불균일이 매우 경미하게 보인다.

[0294] C: 화상의 단부 또는 전체에 현상 롤러의 변형에 기인하는 농도 불균일이 보인다.

[0295] [저온 저습 하에서의 표면 경도의 측정]

[0296] 얻어진 본 실시예 및 비교예의 현상 롤러를 기온 15°, 상대 습도 10%RH의 환경(이하 「L/L 환경」이라고 줄임)에 24시간 방치하였다. 다음으로 마이크로 고무 경도계(상품명: MD-1capa, 고분시 게이끼샤 제조)에 의해, 직경 0.16mm 누름 바늘을 사용하여, 현상 롤러의 중앙부, 상단부, 하단부 3점을 측정하고, 평균값을 저온 저습 하에서의 표면 경도로 하였다.

[0297] [내필름성의 평가]

[0298] 필름성의 평가는, 도 3과 같은 구성을 갖는 레이저 프린터(상품명, LBP7700C; 캐논사 제조)에 본 실시예 및 비교예의 현상 롤러를 장전하고, 평가를 행하였다. L/L 환경 하에서, 블랙 토너를 사용하고, 인자율 1%로 연속 인쇄를 행하였다. 1000매마다 화상의 확인을 행하고, 필름성에 의한 인자부, 비인자부의 농도차가 육안으로 확인된 시점에서의 매수를 필름 발생 매수로 하였다.

[0299] 이상의 결과를 표 6 및 표 7에 나타내었다.

표 6

실시예	우레탄			아크릴		평가 결과				
	폴리올	이소시아네이트기 말단 예비 중합체	함유하는 구조식	No.	함유하는 구조식	T <sub>g</sub>	관류 변형량 (24 hr)	세트 화상	표면 경도 (L/L)	필름 발생 매수
1	A-1	B-1	(1) (2) (3)	C-1	(5)	20	2	A	35.8	19000
2				C-2		60	2	A	35.9	19000
3				C-3		120	2	A	36.0	19000
4	P-2010			C-4		60	3	A	36.2	18000
5				C-5		60	3	A	36.4	18000
6				C-6		100	3	A	36.4	18000
7	A-2			C-1		20	2	A	34.5	20000
8				C-2		60	2	A	34.7	20000
9				C-3		120	2	A	34.7	20000
10	P-2010	B-2	(4)	C-2	60	3	A	36.5	17000	
11	A-3					3	A	35.1	18000	
12	A-2					2	A	34.8	19000	
13	A-1	MR200	(1) (2) (3)			4	B	36.9	14000	
14	A-1	B-1	(1) (2) (3)	C-7	(6)	50	3	A	36.1	19000
15				C-8		90	2	A	36.3	19000
16				C-9		120	2	A	36.3	19000
17	P-2010			C-7		50	3	A	36.2	18000
18				C-8		90	3	A	36.4	18000
19				C-9		120	3	A	36.6	18000
20	A-2			C-10		60	2	A	34.6	20000
21				C-11		90	2	A	34.7	20000
22				C-12		120	2	A	34.7	20000
23	P-2010	B-2	(4)	C-8	90	3	A	36.8	16000	
24	A-3					3	A	35.4	18000	
25	A-2					B-3	(1) (2) (3)	3	A	35.0
26	P-2010	MR200	(4)			4	B	37.2	12000	

[0300]

표 7

비교예	우레탄			아크릴			평가 결과			
	폴리올	이소시아네이트기 말단 예비 중합체	함유하는 구조식	No.	함유하는 구조식	T <sub>g</sub>	잔류 변형량 (μm)	세트 화상	표면 경도 (L/L)	필름 발생 매수
1	PTMG3000	MR200	(1)	C-2	(5)	60	8	G	39.7	7000
2	닛포란 4010P		-				8	G	40.2	6000
3	P-2010	B-2	(4)	C-13	-	60	10	G	36.5	15000
4				C-14	(5)	5	9	G	36.5	12000
5				C-15	(5)	150	3	A	39.5	7000
6				C-16	(6)	40	7	C	36.7	15000
7				C-17	(6)	150	3	A	39.4	6000

[0301]

[0302]

실시에 1 내지 26은 표면층에 본 발명의 우레탄 수지와 아크릴 수지를 함유하고 있으므로, 고온 가혹 환경 하에 장기간 방치한 후에도, 잔류 변형량이 작아, 세트 화상도 양호하다. 또한 저온 하에서의 롤러 표면의 경도 상승이 억제되어, 양호한 내필름 성능을 나타내고 있다.

[0303]

특히 구조식 1과 2 및/또는 3, 또는 4의 구조를 갖는 폴리올을 방향족 이소시아네이트와 반응시켜, 이소시아네이트기 말단 예비 중합체로 한 후, 다시 경화 반응을 행한 실시예 1 내지 12 및 14 내지 25는 잔류 변형량이 매우 작다. 또한 표면 경도도 보다 높은 레벨로 억제되고 있다.

[0304]

그에 반해 표면층의 우레탄 수지에 본 발명의 구조를 함유하지 않는 비교예 1 및 2, 또한 아크릴 수지에 본 발명의 구조식 5 또는 6의 구조를 함유하지 않는 비교예 3은, 잔류 변형량이 크고, 화상 결함이 발생하고 있다. 또한 아크릴 수지의 T<sub>g</sub>가 낮은 비교예 4, 6도 마찬가지이다. 반대로 아크릴 수지의 T<sub>g</sub>가 120℃ 이상인 비교예 5, 7은 표면 경도의 상승에 의해, 내 필름성의 저하가 확인된다.

[0305]

본 출원은 2012년 6월 27일에 출원된 일본 특허 출원 제2012-144331호 및 2013년 6월 19일에 출원된 일본 특허 출원 제2013-128802호의 우선권을 주장하는 것이며, 그 내용을 인용해서 이 출원의 일부로 하는 것이다.

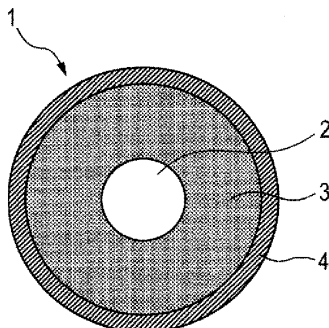
**부호의 설명**

[0306]

- 1: 현상 롤러
- 2: 도전성 축심체
- 3: 탄성층
- 4: 표면층

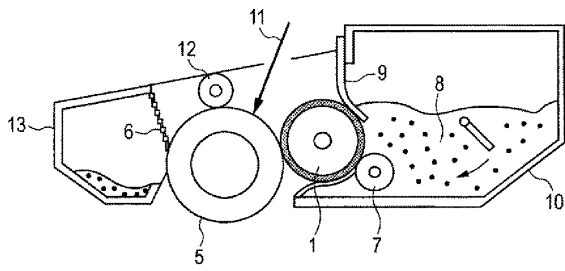
**도면**

**도면1**

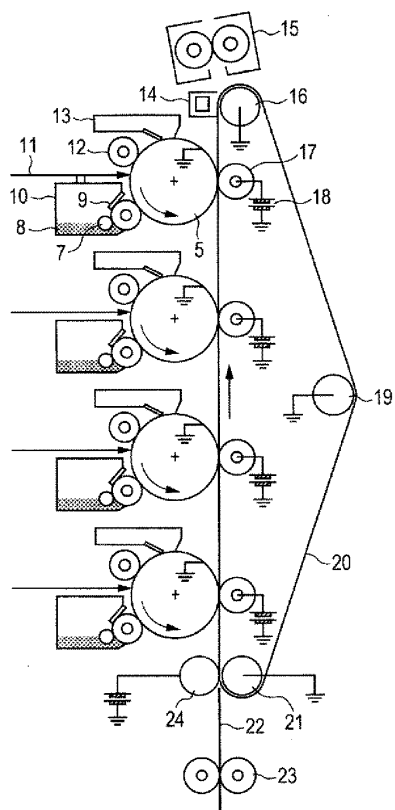




도면2



도면3





도면8

