

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5166810号
(P5166810)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.		F I		
G03G	15/08	(2006.01)	G03G	15/08 501B
C08L	75/04	(2006.01)	G03G	15/08 501D
C08K	9/04	(2006.01)	C08L	75/04
C08L	101/00	(2006.01)	C08K	9/04
F16C	13/00	(2006.01)	C08L	101/00

請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-250627 (P2007-250627)
 (22) 出願日 平成19年9月27日 (2007.9.27)
 (65) 公開番号 特開2009-80373 (P2009-80373A)
 (43) 公開日 平成21年4月16日 (2009.4.16)
 審査請求日 平成22年7月28日 (2010.7.28)

(73) 特許権者 000219602
 東海ゴム工業株式会社
 愛知県小牧市東三丁目1番地
 (74) 代理人 100095669
 弁理士 上野 登
 (72) 発明者 平松 弘臣
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 井上 圭一
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
 (72) 発明者 林 洋介
 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真機器用現像ロール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バインダポリマーと、有機化合物で覆われた導電性微粒子とを含有する表層を備え、前記有機化合物は、分子構造中に C = O および / または C = N 結合を有し、かつ、構成元素のうち N + O の占める割合が 18 ~ 57 原子% の範囲内にあり、

前記導電性微粒子に対する前記有機化合物の割合は、10 ~ 35 質量% の範囲内にあることを特徴とする電子写真機器用現像ロール。

【請求項2】

前記有機化合物は、分子構造中に、エステル構造、メラミン構造、ウレタン構造、アミド構造、イミド構造、尿素構造、イソシアヌル酸構造、および、カーボネート構造から選択される1種または2種以上を有することを特徴とする請求項1に記載の電子写真機器用現像ロール。

【請求項3】

前記有機化合物は、(メタ)アクリレートの重合体、メラミンの重合体、ポリアミド、および、ポリウレタンから選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真機器用現像ロール。

【請求項4】

前記バインダポリマーのマルテンス硬さは、14 N/mm² 以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の電子写真機器用現像ロール。

【請求項5】

ロール表面のマルテンス硬さは、 19 N/mm^2 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電子写真機器用現像ロール。

【請求項 6】

前記導電性微粒子の配合量は、前記バインダポリマー 100 質量部に対して、5 ~ 60 質量部の範囲内であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電子写真機器用現像ロール。

【請求項 7】

前記導電性微粒子は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、 $c\text{-TiO}_2$ 、 $c\text{-ZnO}$ 、および、 $c\text{-SnO}_2$ (c は導電性を意味する) から選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の電子写真機器用現像ロール。

10

【請求項 8】

前記バインダポリマーは、ウレタン構造を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の電子写真機器用現像ロール。

【請求項 9】

軸体と、前記軸体の外周に形成されたベース層と、前記ベース層の外周に形成された前記表層とを有する、または、

軸体と、前記軸体の外周に形成されたベース層と、前記ベース層の外周に形成された中間層と、前記中間層の外周に形成された前記表層とを有することを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電子写真機器用現像ロール。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真機器用現像ロールに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子写真方式を採用する複写機、プリンター、ファクシミリなどの電子写真機器が広く使用されるようになってきている。通常、電子写真機器の内部には、感光ドラムが組み込まれており、その周囲には、帯電ロール、現像ロール、転写ロール、トナー供給ロールなどの導電性ロールが配設されている。

30

【0003】

最近、この種の電子写真機器では、接触現像方式が主流になってきている。接触現像方式では、層形成ブレードを用いて、現像ロールの表面にトナー層を形成し、このロール表面を、感光ドラム表面に直接接触させ、または、非接触状態にして、感光ドラム表面の潜像にトナーを付着させている。

【0004】

接触現像方式においては、非磁性一成分トナー（負帯電性トナー）が良く用いられている。非磁性一成分トナーは、現像ロールとの間で摩擦帯電されて、静電気力で現像ロールにより感光ドラム表面まで搬送される。現像ロールが帯電性に優れると、トナーを良好に帯電させることができ、かぶり特性を向上させることができる。そのため、現像ロールにおいては、例えば、ロール表面の改良によりトナー帯電性を向上させる試みがなされている。

40

【0005】

導電性ロール表面の改良によりトナー帯電性を向上させる方法としては、例えば、導電性ロールの表層材料に配合する荷電制御剤の種類や配合量などを調整する方法や、導電性ロールの表層を形成する樹脂の種類を変更する方法などが知られている。

【0006】

例えば、特許文献 1 には、シャフトの外周に弾性層および 1 層以上の被覆層を順次設けてなる現像ロールにおいて、被覆層が、正荷電制御樹脂を含有する現像ロールが開示されている。

50

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 2 には、メラミン樹脂を含有する材料よりなる表層を有する現像ロールが開示されている。すなわち、バインダ樹脂自体に帯電性の高いメラミン樹脂を用いて、負帯電性トナーの帯電性の向上を図っている。

【 0 0 0 8 】

なお、特許文献 3 に開示されているように、ノニオン系ポリマーをグラフトさせたグラフト化カーボンブラックなどのグラフト化カーボンを表面コーティング層に有する導電性ロールも知られている。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 3 1 6 8 7 号公報

10

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 3 4 0 6 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 6 2 6 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、従来の現像ロールには、以下の問題があった。すなわち、荷電制御剤を現像ロールの表層材料に配合する場合には、トナーの帯電性が向上して、かぶり特性を向上させることができる。しかし、荷電制御剤は非導電性の添加剤であるため、荷電制御剤を配合することによりロール表層の抵抗上昇が起こる。その結果、ロール表層の電荷減衰性能が低下して、画像に残像が発生しやすくなる（残像特性が悪化する）という問題があった。

20

【 0 0 1 1 】

したがって、従来技術においては、現像ロールにおいて、トナー帯電性を確保して画像のかぶり現象を抑制するとともに、ロール表面の電荷減衰性を確保して画像の残像を抑制することを同時に実現させることが難しかった。

【 0 0 1 2 】

本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、かぶりと残像とを抑制可能な電子写真機器用現像ロールを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

上記課題を解決するため本発明に係る電子写真機器用現像ロールは、バインダポリマーと、有機化合物で覆われた導電性微粒子とを含有する表層を備え、前記有機化合物は、分子構造中に C = O および / または C = N 結合を有し、かつ、構成元素のうち N + O の占める割合が 1 8 ~ 5 7 原子 % の範囲内にあり、前記導電性微粒子に対する前記有機化合物の割合は、1 0 ~ 3 5 質量 % の範囲内にあることを要旨とする。

30

【 0 0 1 4 】

この場合、前記有機化合物は、分子構造中に、エステル構造、メラミン構造、ウレタン構造、アミド構造、イミド構造、尿素構造、イソシアヌル酸構造、および、カーボネート構造から選択される 1 種または 2 種以上を有すると良い。

【 0 0 1 5 】

さらに、前記有機化合物は、(メタ)アクリレート重合体、メラミン重合体、ポリアミド、および、ポリウレタンから選択される 1 種または 2 種以上であると良い。

40

【 0 0 1 6 】

そして、前記バインダポリマーのマルテンス硬さは、 1.4 N/mm^2 以下であると良い。

【 0 0 1 7 】

さらに、ロール表面のマルテンス硬さは、 1.9 N/mm^2 以下であると良い。

【 0 0 1 8 】

そして、前記導電性微粒子の配合量は、前記バインダポリマー 1 0 0 質量部に対して、5 ~ 6 0 質量部の範囲内であることが望ましい。

50

【0019】

また、前記導電性微粒子は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、 $c\text{-TiO}_2$ 、 $c\text{-ZnO}$ 、および、 $c\text{-SnO}_2$ (c - は導電性を意味する) から選択される1種または2種以上であると良い。

【0020】

さらに、前記バインダポリマーは、ウレタン構造を有する樹脂であると良い。

【0021】

そして、ロール構成としては、軸体と、前記軸体の外周に形成されたベース層と、前記ベース層の外周に形成された前記表層とを有する構成、または、軸体と、前記軸体の外周に形成されたベース層と、前記ベース層の外周に形成された中間層と、前記中間層の外周に形成された前記表層とを有する構成を、好適なものとして示すことができる。

10

【発明の効果】

【0022】

本発明に係る電子写真機器用現像ロールは、バインダポリマーと、特定の割合で特定の有機化合物により覆われた導電性微粒子とを含有する表層を備えている。すなわち、ロール表層に導電性微粒子を配合しているため、ロール表層の抵抗上昇が起きにくく、電荷減衰性能に優れる。また、導電性微粒子は、特定の有機化合物により覆われているため、ロール表層の帯電性にも優れる。これにより、トナー帯電性を確保してかぶりを抑制するとともに、残像を抑制することができる。

【0023】

この場合、前記有機化合物が、分子構造中に、エステル構造、メラミン構造、ウレタン構造、アミド構造、イミド構造、尿素構造、イソシアヌル酸構造、および、カーボネート構造から選択される1種または2種以上を有すると、特に、上記効果に優れる。

20

【0024】

また、前記有機化合物が、(メタ)アクリレートの重合体、メラミンの重合体、ポリアミド、および、ポリウレタンから選択される1種または2種以上であると、特に、上記効果に優れる。

【0025】

そして、前記バインダポリマーのマルテンス硬さが 14 N/mm^2 以下であると、低硬度なロールを形成することができる。これにより、ロール表面と接触する相手部材やトナーのストレスを低減し、耐久性に優れる。

30

【0026】

さらに、ロール表面のマルテンス硬さが 19 N/mm^2 以下であると、耐久性に優れる。

【0027】

そして、前記導電性微粒子の配合量が、前記バインダポリマー100質量部に対して、5~60質量部の範囲内であると、ロール表面の硬度を低く抑える効果と、かぶり特性および残像特性を良好にする効果とのバランスに優れる。

【0028】

このとき、前記導電性微粒子が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、 $c\text{-TiO}_2$ 、 $c\text{-ZnO}$ 、および、 $c\text{-SnO}_2$ (c - は導電性を意味する) から選択される1種または2種以上であると、確実に、上記効果を奏する。

40

【0029】

さらに、前記バインダポリマーがウレタン構造を有する樹脂であると、ロール表面の硬度が低くなり、耐久性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明の実施形態に係る電子写真機器用現像ロール(以下、本現像ロールということがある。)について詳細に説明する。

【0031】

50

図1は、本現像ロールの一例を示す周方向断面図である。例えば、図1に示すように、本現像ロール10は、軸体12の外周にベース層14が設けられ、ベース層14の外周に、直接、表層16が積層されている。

【0032】

図2は、本現像ロールの他の例を示す周方向断面図である。本現像ロール10は、図1に示す態様に限定されるものではなく、図2に示すように、軸体12の外周に、ベース層14と、中間層18と、表層16とがこの順に積層されていても良い。

【0033】

ベース層、中間層、表層は、それぞれ、単層から構成されていても良いし、複数層から構成されていても良い。好ましくは、積層構造の簡略化、ロール生産性の向上などの観点から、ベース層、中間層、表層は、単層から構成されていることが好ましい。

10

【0034】

軸体は、導電性を有するものであれば、何れのものでも使用し得る。具体的には、鉄、ステンレス、アルミニウムなどの金属製の中実体、中空体からなる芯金などを例示することができる。また必要に応じ、軸体の表面には、接着剤、プライマーなどを塗布してもよい。上記接着剤、プライマーなどには、必要に応じて導電化を行っても良い。

【0035】

ベース層は、非発泡体(ソリッド状)または発泡体(スポンジ状)の何れの形態であっても良い。ベース層を形成する主材料としては、ゴム弾性材料を好適に用いることができる。ゴム弾性材料としては、具体的には、例えば、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、水素化アクリロニトリル-ブタジエンゴム(H-NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソプレングム(IR)、アクリルゴム(ACM)、クロロプレングム(CR)、ウレタンゴム、フッ素ゴム、ヒドリン系ゴム(CO、ECO、GCO、GECO)、ウレタン系エラストマー、天然ゴム(NR)などを例示することができる。これらは1種または2種以上混合されていても良い。

20

【0036】

上記ゴム弾性材料としては、低硬度で、へたりが少ないなどの観点から、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、ヒドリン系ゴム、ウレタン系エラストマーなどが好ましい。

【0037】

ベース層には、導電性付与のため、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、 $c\text{-TiO}_2$ 、 $c\text{-ZnO}$ 、 $c\text{-SnO}_2$ (c は導電性を意味する。)、イオン導電剤(四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤等)などの従来公知の導電剤を、上記材料中に適宜添加することができる。さらに、必要に応じて、発泡剤、架橋剤、架橋促進剤、軟化剤(オイル)等を適宜添加しても良い。

30

【0038】

軸体の外周にベース層を形成するには、軸体をロール成形用金型の中空部に同軸的に設置し、ベース層形成用組成物を注入して、加熱・硬化させた後、脱型する(注型法)、軸体の表面にベース層形成用組成物を押出成形する(押出法)などすれば良い。また、ベース層を複数層形成する場合には、上記方法に準じた操作を繰り返し行えば良い。

40

【0039】

ベース層の厚みは、特に限定されるものではないが、好ましくは、 $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ 、より好ましくは、 $1 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲内から選択することができる。

【0040】

また、ベース層の体積抵抗率は、好ましくは、 $10^2 \sim 10^{10} \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは、 $10^3 \sim 10^9 \cdot \text{cm}$ 、さらにより好ましくは、 $10^4 \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ の範囲内から選択することができる。

【0041】

本現像ロールは、ベース層と表層との間に中間層を有していても良い。中間層を形成する主材料としては、具体的には、例えば、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリメチル

50

メタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート、ポリアミド系樹脂、ウレタン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、メラミン樹脂、エポキシ系樹脂などの樹脂、ウレタン系エラストマー、ニトリルゴム（NBR）、水添ニトリルゴム（水添NBR）、エピクロルヒドリンゴムなどのゴム、これら樹脂やゴムなどをシリコン、フッ素などで変性した変性物などを例示することができる。これらは1種または2種以上混合されていても良い。

【0042】

上記中間層を形成する主材料としては、へたりが少ない、粒子を分散させやすいなどの観点から、ウレタン系樹脂、ウレタン系エラストマー、（メタ）アクリル系樹脂などが好ましい。

【0043】

中間層には、導電性付与のため、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、酸化鉄、 $c\text{-TiO}_2$ 、 $c\text{-ZnO}$ 、 $c\text{-SnO}_2$ （ c -は導電性を意味する。）、イオン導電剤（四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤等）などの従来公知の導電剤を、上記材料中に適宜添加することができる。さらに、必要に応じて、架橋剤、架橋促進剤、硬化剤等を適宜添加しても良い。

【0044】

現像ロールは、良好なトナー搬送性を確保するなどのため、ロール表面に適度な凹凸形状を有していることが好ましい。ロール表面に凹凸形状を付与する方法としては、表層に粗さ形成用粒子を含有させる方法もあるが、耐摩耗性、長寿命化などの観点から、中間層に粗さ形成粒子を含有させるのが好ましい。

【0045】

この場合、中間層18中に含まれる粗さ形成用粒子によって形成された凹凸形状により、ロール表面、すなわち、表層16の表面に凹凸形状が形成されることになる。表面粗さの均一化などの観点から、粗さ形成用粒子は、中間層18の厚み方向に実質的に積み重なっていない、つまり、粗さ形成用粒子がほぼ同一面上に存在していることが好ましい。

【0046】

粗さ形成用粒子としては、具体的には、例えば、ウレタン粒子、架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、アクリル粒子、尿素樹脂粒子、アミド粒子などの樹脂粒子、ゴム粒子、シリカ粒子などを例示することができる。これらは1種または2種以上含まれていても良い。

【0047】

ベース層の外周に中間層を形成するには、中間層を主に構成するポリマーになりうるモノマー/オリゴマー、あるいは、中間層を主に構成するポリマー自体と、導電剤、粗さ形成粒子などを、メチルエチルケトンなどの適当な溶剤とともに混合し、コーティングに適した粘度を有する中間層形成用組成物を調製する。

【0048】

そして、ロールコーティング法、ディッピング法、スプレーコート法などの各種コーティング法を用いて、ベース層の外周に中間層形成用組成物を塗工し、乾燥、必要に応じて熱処理を施すなどすれば、中間層を形成することができる。なお、中間層を複数層形成する場合には、上記方法に準じた操作を繰り返し行えば良い。

【0049】

中間層の厚みは、特に限定されるものではないが、好ましくは、 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $3\sim 50\mu\text{m}$ の範囲内から選択することができる。

【0050】

粗さ形成用粒子の平均粒径は、中間層の厚みなどに応じて適宜選択することができるものであり、特に限定されるものではない。好ましくは、 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $5\sim 30\mu\text{m}$ の範囲内から選択することができる。

【0051】

また、中間層の体積抵抗率は、好ましくは、 $10^2\sim 10^{10}\cdot\text{cm}$ 、より好ましくは、 $10^4\sim 10^7\cdot\text{cm}$ の範囲内から選択することができる。

【0052】

10

20

30

40

50

本現像ロールにおいて、表層は、バインダポリマーと、有機化合物で覆われた導電性微粒子とを含有している。

【0053】

バインダポリマーは、表層を形成する主材料である。バインダポリマーは、ロール表面と接触する相手部材やトナーのストレスを緩和するなどの観点から、比較的軟らかい材料を用いることが好ましい。この観点から、バインダポリマーのマルテンス硬さは、 14 N/mm^2 以下であることが好ましい。より好ましくは、 10 N/mm^2 以下であると良い。さらに好ましくは、 5 N/mm^2 以下であると良い。一方、強度不足とならないためには、バインダポリマーのマルテンス硬さは、好ましくは、 1 N/mm^2 以上であると良い。

10

【0054】

バインダポリマーとしては、具体的には、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アミド樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、ポリジメチルシロキサン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル樹脂などを例示することができる。より好ましくは、ウレタン樹脂である。これらは、1種または2種以上混合して用いても良い。

【0055】

導電性微粒子は、表層に導電性を付与して、表層の電気抵抗値を調節する働きを有する。導電性微粒子としては、具体的には、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、 $c\text{-TiO}_2$ 、 $c\text{-ZnO}$ 、および、 $c\text{-SnO}_2$ (c は導電性を意味する)などを例示することができる。より好ましくは、カーボンブラックである。

20

【0056】

導電性微粒子の配合量は、バインダポリマー100質量部に対して、5~60質量部の範囲内にあることが好ましい。導電性微粒子の配合量が5質量部未満では、表層の抵抗を低下させる効果が小さく、残像特性を良好にする効果が低下しやすい。一方、導電性微粒子の配合量が60質量部を超えると、表層の硬度が高くなりやすく、ロール表面と接触する相手部材やトナーのストレスが大きくなりやすい。より好ましくは、10~40質量部の範囲内である。

【0057】

導電性微粒子の粒径は、特に限定されるものではないが、表面粗さに対し影響を及ぼさないように、好ましくは、 $20\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内にあると良い。

30

【0058】

導電性微粒子は、有機化合物で覆われており、凝集するのを抑えられている。

【0059】

導電性微粒子を覆っている有機化合物は、分子構造中に $\text{C}=\text{O}$ および/または $\text{C}=\text{N}$ 結合を有し、かつ、構成元素のうち $\text{N}+\text{O}$ の占める割合が18~57原子%の範囲内にある。

【0060】

ここで、有機化合物が導電性微粒子を覆った状態とは、導電性微粒子の周りに有機化合物が集まって、有機化合物と導電性微粒子との間の界面エネルギーにより有機化合物と導電性微粒子とが相互作用している状態や、有機化合物が有する官能基と、導電性微粒子が表面に有する官能基とが相互作用、あるいは、結合形成して、導電性微粒子の周りに有機化合物がグラフトされた状態をいう。

40

【0061】

分子構造中に $\text{C}=\text{O}$ 結合や $\text{C}=\text{N}$ 結合を有する構造は、 O や N 上の電子が移動(非局在化)しやすく、分極しやすい構造である。したがって、導電性微粒子と相互作用しやすい。そのため、導電性微粒子の周りに有機化合物が集まって、有機化合物と導電性微粒子との間の界面エネルギーにより有機化合物と導電性微粒子とが相互作用する。

【0062】

導電性微粒子が、その表面に、 OH 基や COOH 基などの官能基を有している場合には、導電性微粒子の周りに集まっている有機化合物の官能基と反応して結合形成しうる。こ

50

れにより、導電性微粒子の周りに有機化合物がグラフトされうる。より強い相互作用で有機化合物が導電性微粒子を覆うには、導電性微粒子の表面に官能基を備えていると良い。

【0063】

導電性微粒子は、表面に官能基を有していても良いし、有していなくても良いが、好ましくは、官能基を有しているものである。

【0064】

また、C = O、C = N結合の分極しやすい構造は、詳細な理屈は明らかではないが、トナーを帯電させやすくする傾向にある。

【0065】

構成元素のうちN + Oの占める割合は、上記トナー帯電性に関係すると考えられる。すなわち、N + Oの占める割合が18原子%未満であると、トナーが帯電しにくく、かぶり特性が悪化する。一方、N + Oの占める割合が57原子%を超える有機化合物は、分子構造上、存在しにくい。

10

【0066】

有機化合物において、構成元素のうちN + Oの占める割合の下限値は、より好ましくは、20原子%以上、さらに好ましくは、25原子%以上である。構成元素のうちN + Oの占める割合は、高いほど好ましい。

【0067】

分子構造中にC = O結合を有する有機化合物としては、分子構造中に、エステル構造や、ウレタン構造、アミド構造、イミド構造、尿素構造、イソシアヌル酸構造、カーボネート構造などを有する化合物などが挙げられる。これらの構造は、分子構造中に、1種または2種以上含有されていても良い。また、分子構造中にC = N結合を有する有機化合物としては、分子構造中にメラミン構造を有する化合物などが挙げられる。

20

【0068】

分子構造中にC = O結合を有する有機化合物としては、具体的には、例えば、酸誘導体、エステル誘導体、アミド誘導体、イミド誘導体、尿素誘導体、イソシアヌル酸誘導体、ウレタン誘導体、カーボネート誘導体などが挙げられる。また、分子構造中にC = N結合を有する有機化合物としては、具体的には、例えば、メラミン誘導体、ピラゾリン誘導体、オキサゾリン誘導体などのような含窒素化合物が挙げられる。これらは、モノマーであっても良いし、ポリマーであっても良い。

30

【0069】

これらのうち、より好ましくは、(メタ)アクリレートの重合体、メラミンの重合体、ポリアミド、ポリウレタンである。

【0070】

導電性微粒子をポリマーで覆う場合には、ポリマーと導電性微粒子とを接触させても良いし、ポリマーを形成するモノマーと導電性微粒子とを接触させた状態でモノマーを重合させて、導電性微粒子をポリマーで覆っても良い。

【0071】

導電性微粒子に対する有機化合物の割合は、10 ~ 35質量%の範囲内にある。有機化合物の割合が10質量%未満では、有機化合物が導電性微粒子を十分に覆うことができないため、導電性微粒子が凝集しやすくなる。そうになると、導電性微粒子の二次粒径が大きくなり、ロール表面の凹凸が大きくなって、画像の濃度ムラやかすれなどの不具合を起しやすくなる。一方、有機化合物の割合が35質量%を超えると、有機化合物が導電性微粒子を覆い過ぎて、導電性微粒子による導電性付与効果を妨げる。

40

【0072】

導電性微粒子に対する有機化合物の割合の下限値は、より好ましくは、12質量%以上、さらに好ましくは、15質量%以上である。一方、導電性微粒子に対する有機化合物の割合の上限値は、より好ましくは、30質量%以下、さらに好ましくは、28質量%以下である。

【0073】

50

表層を形成するには、表層形成用組成物を調製する。表層形成用組成物は、バインダポリマーと、有機化合物で覆われた導電性微粒子とを含有している。有機化合物で覆われた導電性微粒子は、例えば、溶剤に導電性微粒子と有機化合物とを添加し、これを加熱・分散処理することにより作製可能である。このとき、必要に応じて、重合開始剤や反応触媒を添加しても良い。好適な溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）、酢酸エチル、トルエン、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などを例示することができる。また、重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）などのラジカル発生剤などを例示することができる。また、反応触媒としては、例えば、クエン酸やトリエチレンジアミンなどの酸・塩基触媒、ジブチル錫ジラウレートなどの金属触媒などを例示することが

10

【0074】

表層形成用組成物は、取扱い性が良好であるなどの観点から、その粘度（25）が、好ましくは、100000 mPa・s以下、より好ましくは、10000 mPa・s以下であると良い。塗工性などにも優れるなどの観点から、さらにより好ましくは、5000 mPa・s以下であると良い。

【0075】

表層形成用組成物は、上記範囲に粘度を調製するなどの観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、トルエン、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン（MIBK）、THF、DMFなどの有機溶剤、メタノール、エタノールなどの水溶性溶剤などといった溶剤を適宜含んでも良い。また、無溶剤であっても良い。

20

【0076】

表層形成用組成物は、各種材料を所望の配合となるように秤量し、これらを攪拌機、サンドミルなどの混合手段により混合するなどして調製することができる。なお、混合中、混合後に脱泡処理などを行っても良い。

【0077】

次いで、調製した表層形成用組成物を、軸体の外周に形成されたベース層またはベース層の外周に形成された中間層の表面に、ロールコーティング法、ディッピング法、スプレーコート法などの各種コーティング法を用いて、表層形成用組成物を塗工し、乾燥、必要に応じて熱処理を施すなどすれば、表層を形成することができる。

30

【0078】

なお、これらコーティング法は1種または2種以上組み合わせても良い。また、上記コーティング法は、1回または2回以上繰り返し行っても良い。

【0079】

表層の厚みは、特に限定されるものではないが、電気抵抗を上昇させ難い、摩耗し難いなどの観点から、好ましくは0.01~100 μm、より好ましくは、0.1~50 μm、さらにより好ましくは、1~30 μmの範囲内から選択すると良い。

【0080】

また、表層の体積抵抗率は、ロール抵抗の調整などの観点から、好ましくは 1×10^6 ~ 1×10^{13} Ω・cm、より好ましくは、 1×10^8 ~ 1×10^{11} Ω・cmの範囲内から選択することができる。

40

【0081】

表層には、好ましい添加成分として、イオン導電剤（四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤等）をさらに含んでも良い。上記イオン導電剤は、特に限定されることなく、電子写真機器分野で使用され得るものであれば、何れのものでも使用することができる。

【0082】

イオン導電剤の含有量の下限值は、表層を形成するバインダポリマー100質量部に対し、好ましくは、0.01質量部以上、より好ましくは、0.1質量部以上、さらにより

50

好ましくは、1質量部以上であると良い。

【0083】

一方、イオン導電剤の含有量の上限値は、表層を形成するバインダポリマー100質量部に対し、好ましくは、50質量部以下、より好ましくは、10質量部以下であると良い。

【0084】

表層には、他にも、必要に応じて光安定剤、粘度調整剤、老化防止剤、加工助剤、滑剤、難燃剤、可塑剤、発泡剤、充填剤、架橋剤、架橋助剤、分散剤、消泡剤、顔料、離型剤、粗さ形成用粒子などの各種の添加剤を1種または2種以上含有していても良い。

【0085】

上記構成を有する本現像ロールは、ロール表面のマルテンス硬度が 19 N/mm^2 以下であることが好ましい。マルテンス硬度が 19 N/mm^2 を超えると、ロール表面の硬度が高くなりすぎて、ロールの耐久性が低下しやすくなる。より好ましくは、 10 N/mm^2 以下であると良い。一方、強度不足とならないためには、ロール表面のマルテンス硬さは、好ましくは、 1 N/mm^2 以上であると良い。

【実施例】

【0086】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【0087】

<導電性微粒子Aの作製>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100質量部に、カーボンブラック15質量部、有機化合物A（メタクリル酸メチル）20質量部、重合開始剤（AIBN）1質量部を添加し、これをビーズミルに投入し、ヒーターで加熱し、100、2時間分散処理をして、有機化合物で覆われた導電性微粒子Aを得た。

【0088】

<導電性微粒子B～Cの作製>

メタクリル酸メチルに代えて、下記有機化合物B～Cを用いたこと以外、導電性微粒子Aの作製方法と同様にして、有機化合物で覆われた各導電性微粒子B～Cを得た。

【0089】

<導電性微粒子Dの作製>

メタクリル酸メチルに代えて、下記有機化合物Dを用い、さらに、重合開始剤を添加しなかったこと以外、導電性微粒子Aの作製方法と同様にして、有機化合物で覆われた導電性微粒子Dを得た。

【0090】

<導電性微粒子Eの作製>

有機化合物Dに代えて、有機化合物E（ヘキサメチルジイソシアネート11.2質量部とアジピン酸8.8質量部の混合物）を用いたこと以外、導電性微粒子Dの作製方法と同様にして、有機化合物で覆われた導電性微粒子Eを得た。

【0091】

<導電性微粒子Fの作製>

有機化合物Dに代えて、有機化合物F（ヘキサメチルジイソシアネート13.4質量部と1.4-ブタンジオール6.6質量部の混合物）を用いたこと以外、導電性微粒子Dの作製方法と同様にして、有機化合物で覆われた導電性微粒子Fを得た。

【0092】

<有機化合物/導電性微粒子比の算出>

各導電性微粒子A～Fについて、導電性微粒子に対する有機化合物の割合（質量%）を算出した。すなわち、作製した各導電性微粒子A～Fをそれぞれ遠心分離機で溶液から分離し、沈殿物をろ過後、乾燥させ、重量を測定した。これを下記（式1）に基づいて導電性微粒子に対する有機化合物の割合（質量%）を算出した。

【0093】

10

20

30

40

50

(式1)

(質量%) = (測定重量 - 導電性微粒子の仕込み量) / (導電性微粒子の仕込み量) × 100

【0094】

< N + O原子比率の算出 >

有機化合物で覆われた各導電性微粒子を作製した後、各導電性微粒子を覆っている有機化合物について、ESCAシステム(PHI 5600システム、アルバックファイ社製)を用いて、以下の測定条件により、構成元素の元素比率を測定し、N + O原子比率を算出した。すなわち、Alモノクロメータ(14kV、150W)を使用してX線を照射し、電子中和銃により帯電補正を行いながら、測定領域: 800 μm、光電子取り出し角: 45 deg、解像度187.85 pass energy、0.8 eV / step、20 time / stepの条件で測定を行った。

10

【0095】

< 表層形成用組成物の調製 >

表1または表2に示す配合割合(単位は質量部)となるように各種材料を秤量し、これらを攪拌機により攪拌、混合して、実施例、比較例に係る表層形成用組成物を調製した。

【0096】

この際、使用した各種材料は、以下の通りである。

- ・ウレタン樹脂(1) [大日精化工業(株)製、「ユリアーノU303」]
- ・ウレタン樹脂(2) [大日精化工業(株)製、「ユリアーノU301」]
- ・ポリエステルジオール [ダイセル化学工業(株)製、「PLACCEL305」]
- ・ポリイソシアネート [日本ポリウレタン工業(株)製、「C2030」]
- ・イオン導電剤(テトラt-ブチルアンモニウムパークロレート)
- ・カーボンブラック [三菱化学(株)製、「MA100」]
- ・酸化チタン [石原産業(株)製、「TTO-55」]
- ・有機化合物A(メタクリル酸メチル)
- ・有機化合物B(アクリル酸ヘキシル)
- ・有機化合物C(アクリル酸2-エチルヘキシル)
- ・有機化合物D(メチロールメラミン)

20

【0097】

< 材料評価 >

各表層形成用組成物の材料評価を、以下のように行なった。

【0098】

(バインダポリマーの硬度)

ISO14577に準じて、微小硬度計((株)フィッシャー・インストルメンツ社製、H100)を用いて、1mN圧縮したときのマルテンス硬さを測定した。

【0099】

< 現像ロールの作製 >

(ベース層形成用組成物の調製)

導電性ミラブルシリコーンゴム(東芝シリコーン(株)製、「XE23-A4902」)100質量部と、パーオキサイド系架橋剤(東芝シリコーン(株)製、「TC-8」)1.5質量部とを、ニーダーで混練することにより、ベース層形成用組成物を調製した。

40

【0100】

(ベース層の形成)

金型に芯金(直径6mm)をセットし、ベース層形成用組成物を注入し、170で30分加熱した後、冷却、脱型して、芯金の外周に、厚み3mmのベース層を形成した。

【0101】

(表層の形成)

ベース層の表面に表層形成用組成物をロールコートし、120で50分加熱して、ベース層の外周に、厚み15 μmの表層を形成した。これにより、実施例、比較例に係る現

50

像ロールを作製した。

【0102】

<現像ロールの特性評価>

(ロール硬度)

ISO14577に準じて、微小硬度計((株)フィッシャー・インストルメンツ社製、H100)を用いて、1mN圧縮したときのマルテンス硬さを測定した。

【0103】

(ロール抵抗)

金属棒上に各導電性ロールを線接触させ、ロールの芯金の両端に各々500gの荷重をかけた状態で金属棒を回転駆動し、30rpmで各導電性ロールをつれ回り回転させ、100V印加した状態での芯金と金属棒間の電気抵抗を測定し、ロール抵抗とした。

10

【0104】

(かぶり特性)

作製した各現像ロールを、電子写真複写機(Hewlett-Packard社製、color Laser Jet 3500)に組み込み、実際に画だしを行った。そして、画だし中に評価用マシンを強制停止させ、白地部分における感光ドラムへのトナー飛翔量を、テープ転写による濃度比較(マクベス濃度計により測定)により実施した。評価は、初期と2000枚複写後のそれぞれについて行い、測定値が0.15未満のものを「○」、0.15以上のものを「×」とした。

20

【0105】

(残像特性)

現像ロールを図3に示す画像パターンで画だしを実施した。ベタ部(20mm×20mm)と白部が印刷方向に対して垂直方向に混在したパターンでその画像履歴が直ぐ下のベタ部に現像ロールピッチで画像として確認できない場合(図3(a)の場合)は「○」、履歴が確認できる場合(図3(b)の場合)を「×」とした。

【0106】

表1および表2に、各現像ロールの表層形成用組成物の配合組成と、評価結果をまとめたものを示す。なお、各導電性微粒子の配合量は、バインダポリマー100質量部に対する質量の比(phr)で表している。

【0107】

30

【 表 1 】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ウレタン樹脂	100	100	100	100	100	100	100	50
ポリエステルジオール	-	-	-	-	-	-	-	36
ポリイソシアネート	-	-	-	-	-	-	-	14
イオン導電剤	1	1	1	1	1	1	1	1
導電性微粒子	C.B	C.B	C.B	C.B	C.B	C.B	TiO ₂	C.B
有機化合物	A	A	A	D	E	F	F	A
N+O原子比率 (atom%)	29	29	18	57	25	30	30	29
有機化合物／導電性微粒子 比 (質量%)	20	20	20	25	25	35	10	20
導電性微粒子の配合量 (%)	40	60	40	40	40	40	60	40
バインダポリマー硬度 [N/mm ²]	3	3	3	3	3	3	3	14
ロール硬度 [N/mm ²]	5	8	5	9	6	5	8	19
ロール抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	3×10^7	1×10^7	3×10^7	4×10^7	7×10^7	2×10^8	3×10^8	8×10^8
初期かぶり特性	○	○	○	○	○	○	○	○
残像特性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐久かぶり特性	○	○	○	○	○	○	○	○

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

【表 2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
ウレタン樹脂	100	100	100	100	100
イオン導電剤	1	1	1	1	1
導電性微粒子	-	-	C:B	C:B	C:B
有機化合物	-	A	C	A	F
N+O原子比率 (atom%)	-	29	15	29	30
有機化合物／導電性微粒子比 (質量%)	-	-	20	5	40
導電性微粒子の配合量 (%)	-	40	40	40	40
バインダポリマー硬度 [N/mm ²]	3	3	3	3	3
ロール硬度 [N/mm ²]	2	4	4	6	5
ロール抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	9×10^7	9×10^8	3×10^7	凝集	7×10^8
初期かぶり特性	x	○	x	x	○
残像特性	○	x	○	x	x
耐久かぶり特性	x	○	x	x	○

10

20

30

【0109】

40

比較例 1 では、表層形成用組成物中に、導電性微粒子を配合していない。そのため、ロール表層の帯電性が劣り、トナー帯電性が低下している。これにより、初期かぶり特性および耐久かぶり特性に劣っている。

【0110】

比較例 2 では、表層形成用組成物中に、アクリルモノマーを配合しているが、導電性微粒子を配合していない。そのため、ロール表層の帯電性は優れるものの、非導電性添加剤の配合で、ロール表層の抵抗が上昇している。これにより、残像特性に劣っている。

【0111】

比較例 3 では、表層形成用組成物中に、有機化合物で覆われたカーボンブラックを配合している。しかしながら、カーボンブラックを覆う有機化合物の N + O 原子比率が 1.8 原

50

子%未満である。そのため、ロール表層の帯電性が低下して、かぶり特性に劣っている。

【0112】

比較例4では、表層形成用組成物中に、有機化合物で覆われたカーボンブラックを配合している。しかしながら、有機化合物/導電性微粒子比(質量%)が10質量%未満である。そのため、カーボンブラックが凝集して粒径の大きな二次粒子を形成し、ロール表面の均一性に劣っている。その結果、濃度ムラ、かすれなどの画像不具合が発生している。

【0113】

比較例5では、表層形成用組成物中に、有機化合物で覆われたカーボンブラックを配合している。しかしながら、有機化合物/導電性微粒子比(質量%)が35質量%を超えている。そのため、ロール表層が高抵抗になり、残像特性に劣っている。

10

【0114】

これらに対し、実施例では、表層形成用組成物中に、バインダポリマーと、特定の割合で特定の有機化合物により覆われた導電性微粒子とを配合している。そのため、ロール表層の抵抗は低く抑えられており、電荷減衰性能に優れている。また、ロール表層の帯電性にも優れている。その結果、かぶり特性、残像特性ともに優れていることが確認できた。

【0115】

以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0116】

20

【図1】一実施形態に係る電子写真機器用導電性ロールを表す周方向断面図である。

【図2】一実施形態に係る電子写真機器用導電性ロールを表す周方向断面図である。

【図3】現像ロールの残像特性の評価方法を示す図である。

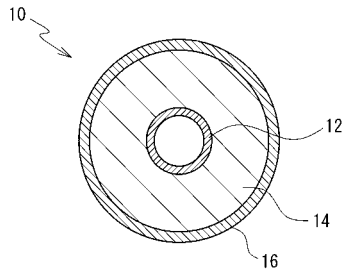
【符号の説明】

【0117】

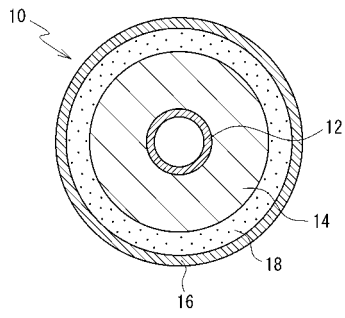
- 10 電子写真機器用導電性ロール
- 12 軸体
- 14 ベース層
- 16 表層
- 18 中間層

30

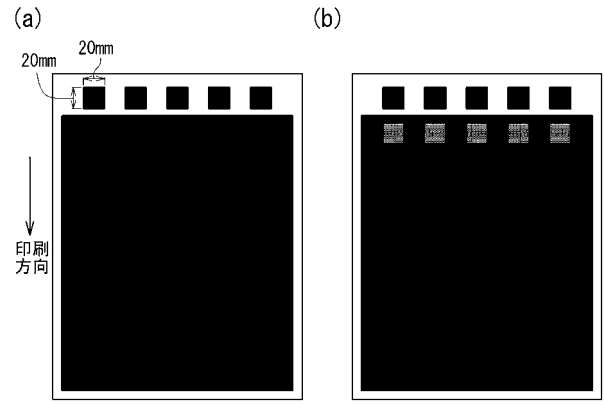
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
F 1 6 C 13/00 A
F 1 6 C 13/00 B
F 1 6 C 13/00 E

審査官 後藤 孝平

(56) 参考文献 再公表特許第 2 0 0 7 / 0 0 0 8 1 9 (J P , A 1)
特開 2 0 0 3 - 0 0 3 0 3 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 7 5 0 7 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
G 0 3 G 1 5 / 0 0
G 0 3 G 1 5 / 0 8
F 1 6 C 1 3 / 0 0