(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7098388号
(P7098388)

(45)発行日　令和4年7月11日(2022.7.11)

(24)登録日　令和4年7月1日(2022.7.1)

(51)国際特許分類

		FI	
C08L	*83/07 (2006.01)*	C08L	83/07
C08K	*5/06 (2006.01)*	C08K	5/06
C08K	*5/092(2006.01)*	C08K	5/092
C08K	*7/22 (2006.01)*	C08K	7/22
C08L	*83/05 (2006.01)*	C08L	83/05

請求項の数　12　（全23頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2018-74744(P2018-74744)
(22)出願日　平成30年4月9日(2018.4.9)
(65)公開番号　特開2018-188619(P2018-188619A)
(43)公開日　平成30年11月29日(2018.11.29)
審査請求日　令和3年4月2日(2021.4.2)
(31)優先権主張番号　特願2017-89263(P2017-89263)
(32)優先日　平成29年4月28日(2017.4.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100123788
弁理士　宮崎 昭夫
(74)代理人　100127454
弁理士　緒方 雅昭
(72)発明者　榊原 啓之
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
キヤノン株式会社内
(72)発明者　松中 勝久
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
キヤノン株式会社内
審査官　堀内 建吾

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　液状シリコーンゴム混合物、及び電子写真用部材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記の成分（１）～（６）を含むことを特徴とする液状シリコーンゴム混合物：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（４）熱可塑性樹脂を含む層をシェルとする中空粒子、
（５）水酸基及びエーテル結合からなる群から選択される少なくとも一方を分子内に有し、かつ、水酸基の数とエーテル結合の数との和が、２以上である化合物、
及び、
（６）多価カルボン酸。
【請求項２】
前記成分（５）が、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項１に記載の液状シリコーンゴム混合物。
【請求項３】
前記成分（５）の含有量（質量部）に対する前記成分（６）の含有量が、０．０５倍以上２．００倍以下である、請求項１または２に記載の液状シリコーンゴム混合物。
【請求項４】

前記中空粒子は、平均粒径が１０μｍ以上、２００μｍ以下の中空粒子である、請求項１～３のいずれか一項に記載の液状シリコーンゴム混合物。
【請求項５】
前記多価カルボン酸が、クエン酸、こはく酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、マロン酸、シュウ酸、テレフタル酸、及び、アコニット酸から選ばれるいずれか１種以上である請求項１～４のいずれか一項に記載の液状シリコーンゴム混合物。
【請求項６】
下記成分（１）～（３）、（６）及び（７）を含むことを特徴とする液状シリコーンゴム混合物：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上の有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（６）多価カルボン酸、及び、
（７）複数個の、熱可塑性樹脂を含むシェルを有する中空粒子の凝集物。
【請求項７】
前記中空粒子は、平均粒径が１０μｍ以上、２００μｍ以下の中空粒子である、請求項６に記載の液状シリコーンゴム混合物。
【請求項８】
前記多価カルボン酸が、クエン酸、こはく酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、マロン酸、シュウ酸、テレフタル酸、及び、アコニット酸から選ばれるいずれか１種以上である請求項６または７に記載の液状シリコーンゴム混合物。
【請求項９】
基材と、該基材上の弾性層とを有し、該弾性層が、複数の空孔が互いに連結され、かつ、外部に連通している連通孔を有する電子写真用部材の製造方法であって、下記工程（ａ）～（ｄ）を有することを特徴とする電子写真用部材の製造方法：
（ａ）基材上に、下記の成分（１）～（６）を含む液状シリコーンゴム混合物の層を形成する工程：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上の有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（４）熱可塑性樹脂を含む層をシェルとする中空粒子、
（５）水酸基及びエーテル結合からなる群から選択される少なくとも一方を分子内に有し、かつ、水酸基の数とエーテル結合の数との和が、２以上である化合物、及び、
（６）多価カルボン酸、
（ｂ）該液状シリコーンゴム混合物の層中の液状シリコーンゴム混合物を一次架橋させて、硬化シリコーンゴムと該硬化シリコーンゴム中に分散してなる中空粒子の凝集物とを含む層を形成する工程と、
（ｃ）該硬化シリコーンゴムを二次架橋させる工程と、
（ｄ）該硬化シリコーンゴムを含む層中の該中空粒子を破泡させて、該中空粒子に由来する複数の空孔が互いに連結して連通孔を形成すると共に、該中空粒子のシェルを該硬化シリコーンゴムの壁面から剥離せしめて、弾性層を形成する工程。
【請求項１０】
前記成分（５）が、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、からなる群から選ばれる少なくとも一つである請求項９に記載の電子写真用部材の製造方法。
【請求項１１】
前記成分（５）の含有量（質量部）に対する前記成分（６）の含有量（質量部）が、０．０５倍以上２．００倍以下である、請求項９または１０に記載の電子写真用部材の製造方

法。
【請求項１２】
前記多価カルボン酸が、クエン酸、こはく酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、マロン酸、シュウ酸、テレフタル酸、及び、アコニット酸から選ばれるいずれか１種以上である請求項９～１１のいずれか一項に記載の電子写真用部材の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子写真複写機、電子写真プリンターなどの電子写真画像形成装置の定着装置の定着部材等に用いられる電子写真用部材の製造に用いられる液状シリコーンゴム混合物及び該電子写真用部材の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
電子写真画像形成装置においては、オンデマンドタイプの加熱定着器として、例えば、下記（Ｉ）及び（II）の定着器が知られている。
（Ｉ）フィルム形状の回転体の内部に配置された加熱体としてのセラミックヒータ、該セラミックヒータと、フィルム形状の回転体を介してニップ部を形成する加圧ローラを有し、ニップ部で該セラミックヒータにより加熱された回転体により、記録材上の未定着トナー像を加熱する定着器。
（II）フィルム形状またはローラ形状の回転体、該回転体自体を電磁誘導により発熱させる手段及び該回転体と共にニップ部を形成する加圧ローラとを有し、ニップ部で、発熱してなる該回転体により記録材上の未定着トナー像を加熱する定着器。
【０００３】
近年、ファーストプリントタイムの高速化、及び、省エネルギー化への要請が高まる中、加熱立ち上げ時間が短く、また、消費電力の低い定着装置が望まれている。このような定着装置においては、高い断熱性を有する加圧ローラが求められている。すなわち、加圧ローラの弾性層の熱伝導度を低下させることにより、定着装置の作動開始時における加圧ローラによって奪われる熱量を抑え、ニップ部の温度が、定着に必要な温度にまで上昇するのに要する時間を短くすることができる。
【０００４】
特許文献１には、定着装置の加圧ローラに用い得るローラとして、弾性層が既膨張の樹脂マイクロバルーンが配合されたシリコーンゴムを硬化して形成されたローラであって、大気圧から２分以内に０．００１ＭＰａ以下に達する真空チャンバーないに放置したとき、減圧開始から１０分後の弾性層厚みの増加量が、減圧開始から１０分間における弾性層厚みの増加量の最大値の２/３以下となる回復を示す気体透過性を有するローラが開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開２００２－７０８３８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
特許文献１には、ローラの弾性層が、弾性層の形成過程において、当該弾性層の形成に用いたシリコーンゴム中の複数個の既膨張の樹脂マイクロバルーンが破壊されると共に、当該破壊によって形成される複数個の空隙が、該シリコーンゴム中に配合されたエチレングリコールの如き気化成分の気化によって互い連結されることによって形成されることが記載されている。
ここで、本発明者らは、樹脂マイクロバルーンに由来の空隙の複数個が互いに連結され、かつ、外部に連通してなる連通孔を有する弾性層を得るためには、その製造過程において

、以下の２つの作用が必要であることを見出した。
（Ａ）液状シリコーンゴム混合物の硬化時に、樹脂マイクロバルーン同士を凝集させること、
（Ｂ）液状シリコーンゴム混合物の硬化後に、樹脂マイクロバルーンのシェルを硬化シリコーンゴムから剥離させること。
【０００７】
上記（Ｂ）に関して、弾性層の製造時に、硬化シリコーンゴム中の樹脂マイクロバルーン由来の空隙において、樹脂マイクロバルーンのシェルが、硬化シリコーンゴムからなる壁面から十分に剥離されていない場合、加圧ローラの使用によって、壁面からのシェルの剥離が進行することがあった。その結果、加圧ローラの硬度が加圧ローラを使用するに連れて変化し、電子写真画像の品位もそれに伴って変化することがあった。
【０００８】
そして、本発明者らの検討によれば、特許文献１に係るローラの形成に用いられている、エチレングリコールの如き気化成分は、樹脂マイクロバルーン由来の空隙を連結させるだけでなく、上記（Ａ）及び（Ｂ）の作用を生じさせているものと考えられた。
しかしながら、本発明者らの更なる検討の結果、上記気化成分を含む液状シリコーンゴム混合物を用いて形成した弾性層であっても、上記（Ａ）または（Ｂ）の作用が十分には奏されず、例えば、加圧ローラの硬度が使用に伴って低下する場合があった。
【０００９】
本発明の一態様は、外部に連通している連通孔を有する弾性層を具備し、長期に亘る使用によっても硬度の変化が少ない電子写真用部材を与える液状シリコーンゴム混合物の提供に向けたものである。
また、本発明の他の態様は、外部に連通している連通孔を有する弾性層を具備し、長期に亘る使用によっても硬度の変化が少ない電子写真用部材及びその製造方法の提供に向けたものである。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明の一態様によれば、
下記の成分（１）～（６）を含むことを特徴とする液状シリコーンゴム混合物が提供される：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に平均２個以上有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（４）熱可塑性樹脂を含む層をシェルとする中空粒子、
（５）水酸基及びエーテル結合からなる群から選択される少なくとも一方を分子内に有し、かつ、水酸基の数とエーテル結合の数との和が、２以上である化合物、
及び、
（６）多価カルボン酸。
【００１１】
また本発明の他の態様によれば、
下記成分（１）～（３）、（６）及び（７）を含むことを特徴とする液状シリコーンゴム混合物が提供される：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（６）多価カルボン酸、及び、
（７）複数個の、熱可塑性樹脂を含むシェルを有する中空粒子の凝集物。
【００１３】

また本発明の他の態様によれば、
基材と、該基材上の弾性層とを有し、該弾性層が、複数の空孔が互いに連結され、かつ、外部に連通している連通孔を有する電子写真用部材の製造方法であって、下記工程（ａ）～（ｄ）を有することを特徴とする電子写真用部材の製造方法が提供される：
（ａ）基材上に、下記の成分（１）～（６）を含む液状シリコーンゴム混合物の層を形成する工程：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（４）熱可塑性樹脂を含む層をシェルとする中空粒子、
（５）水酸基及びエーテル結合からなる群から選択される少なくとも一方を分子内に有し、かつ、水酸基の数とエーテル結合の数との和が、２以上である化合物、及び、
（６）多価カルボン酸、
（ｂ）該液状シリコーンゴム混合物の層中の液状シリコーンゴム混合物を一次架橋させて、硬化シリコーンゴムと該硬化シリコーンゴム中に分散してなる中空粒子の凝集物とを含む層を形成する工程と、
（ｃ）該硬化シリコーンゴムを二次架橋させる工程と、
（ｄ）該硬化シリコーンゴムを含む層中の該中空粒子を破泡させて、該中空粒子に由来する複数の空孔が連結された連通孔を形成すると共に、該中空粒子のシェルを該硬化シリコーンゴムの壁面から剥離せしめて、弾性層を形成する工程。

【発明の効果】

【００１５】

本発明の一態様によれば、外部に連通している連通孔を有する弾性層を具備し、長期に亘る使用によっても硬度の変化が少ない電子写真用部材を与える液状シリコーンゴム混合物を得ることができる。
また、本発明の他の態様によれば、外部に連通している連通孔を有する弾性層を具備し、長期に亘る使用によっても硬度の変化が少ない電子写真用部材及びその製造方法を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明に係る定着装置の一例の概略構成模型図である。
【図２】本発明に係る電子写真用部材の弾性層の形成過程におけるベースゴム材料内の中空粒子の存在状態を示す概略模型図である。
【図３】本発明に係る電子写真用部材の弾性層を構成するベースゴム材料内の中空粒子の残渣存在状態を示す概略模型図である。
【図４】電子写真用部材の外径変化の評価説明図である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

特許文献１に係る、特定の気化成分を含む液状シリコーンゴム混合物を用いて形成した弾性層であっても、上記（Ｂ）の作用が十分には奏されず、弾性層の硬度が使用に伴って低下する場合がある理由について検討を重ねた。
その結果、当該気化成分は、前記（Ａ）の作用と、前記（Ｂ）の作用とを同時に生じさせているため、各々の作用を独立して制御できない。その結果、樹脂マイクロバルーンの適度な凝集に必要な気化成分の量と、樹脂マイクロバルーンのシェルの硬化シリコーンゴムの壁面からの十分な剥離に必要な気化成分の量とが異なる場合に、前記（Ａ）及び前記（Ｂ）のいずれかの作用が不十分となることが判明した。
そこで、本発明者らは、上記（Ａ）の作用と上記（Ｂ）の作用とを独立して制御できるような液状シリコーンゴム混合物を得るべく、さらなる検討を行った。その結果、多価カルボン酸が、樹脂マイクロバルーンのシェルを、硬化シリコーンゴムの壁面から剥離させる

作用を効果的に奏し得ることを見出し、本発明を為すに至った。
【００１８】
〔液状シリコーンゴム混合物〕
本発明の一態様に係る液状シリコーンゴム混合物は、下記の成分（１）～（６）を含む：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（４）熱可塑性樹脂を含む層をシェルとする中空粒子、
（５）水酸基及びエーテル結合からなる群から選択される少なくとも一方を分子内に有し、かつ、水酸基の数とエーテル結合の数との和が、２以上である化合物、及び、
（６）多価カルボン酸。
ここで、エーテル結合とは、－Ｃ－Ｏ－Ｃ－結合をいう。
【００１９】
液状シリコーンゴム混合物を硬化処理して弾性層を形成する際の、成分（５）及び（６）による作用効果については、未だ十分に解明できてはいないが、発明者らは以下のように推測している。
【００２０】
成分（５）の化合物は、成分（４）の中空粒子（以下、樹脂マイクロバルーン）の表面に対しては親和性がよいが、成分（１）～（３）のベースゴム材料とは親和性が悪いために相溶せずに分離状態となる。この特性により、これらの化合物は、液状シリコーンゴム混合物中で樹脂マイクロバルーン同士の凝集状態を制御する凝集化剤として働いているものと考えている。即ち、樹脂マイクロバルーンを含む液状シリコーンゴム混合物に成分（５）の化合物を配合することで樹脂マイクロバルーンの凝集状態、即ちシリコーンゴム硬化後の連通孔の形態を制御することが可能となる。
【００２１】
また、本発明にかかる成分（６）の多価カルボン酸の全部ないし一部が、液状シリコーンゴム混合物中において成分（５）の化合物に溶解されて存在すると考えられる。その後、液状シリコーンゴム混合物が加熱により硬化し二次架橋する段階において、成分（５）の化合物は全部ないし部分的に気化する。一方、多価カルボン酸はその沸点が高いため、揮発せずに樹脂マイクロバルーンのシェルと硬化シリコーンゴム壁面との間に残存する。
この状態で樹脂マイクロバルーンのシェルは、その軟化点よりも高い温度環境になって樹脂マイクロバルーンが破泡し収縮が起こる際に、硬化シリコーンゴム壁面から効果的に剥離することで、シリコーンゴム中に連通孔を形成するものと考えられる。したがって、シリコーンゴム中の連通孔は、中空粒子（樹脂マイクロバルーン）に由来する複数の空孔が互いに連結された連通孔である。また、連通孔の一部は外部に連通している。
以下、液状シリコーンゴム混合物を構成する材料を順次説明する。
【００２２】
［成分（１）～（３）：ベースゴム材料］
前記成分（１）、成分（２）及び成分（３）の材料は、電子写真用部材の弾性層のベースゴム材料となる成分である。定着装置において、加圧部材の弾性層は、対向部材と圧接することにより定着ニップを形成可能な弾性を加圧部材に担持させる層として機能する。かかる機能を発現させる上で、弾性層のベースゴム材料としては耐熱性の観点からシリコーンゴムを用いることが好ましく、中でも付加硬化型シリコーンゴムが好ましい。付加硬化型シリコーンゴムは硬化前の段階では液状状態のものが多いため、中空粒子、中空粒子用の凝集化剤、及び多価カルボン酸を分散させやすく、その架橋度を調整することで、弾性を調整することができるからである。
【００２３】
一般に、付加硬化型シリコーンゴムには、不飽和脂肪族基を有するオルガノポリシロキサンと、ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

及びヒドロシリル化触媒としての白金化合物が含まれている。
液状シリコーンゴム混合物において、成分（３）のヒドロシリル化触媒としては、ヘキサクロロ白金（ＩＶ）酸六水和物、ジビニルテトラメチルシロキサン－白金錯体、シクロビニルメチルシロキサン－白金錯体、カルボニル－シクロビニルメチルシロキサン－白金錯体、などが挙げられる。
【００２４】
液状シリコーンゴム混合物において、成分（１）のオルガノポリシロキサンとしては、以下のものが挙げられる。
・分子両末端が$R^1_2R^2SiO_{1/2}$で表され、中間単位がR^1_2SiO及びR^1R^2SiOで表される直鎖状オルガノポリシロキサン；
・中間単位に$R^1SiO_{3/2}$または$SiO_{4/2}$が含まれる分岐状ポリオルガノシロキサン。
ここでR^1はケイ素原子に結合した、不飽和脂肪族基を含まない１価の非置換または置換炭化水素基を表す。R^1の具体例として、以下のものが挙げられる。
・アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等）；
・アリール基（フェニル基等）；
・置換炭化水素基（例えば、クロロメチル基、３－クロロプロピル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基、３－シアノプロピル基、３－メトキシプロピル基等）。
特に、合成や取扱いが容易で、優れた耐熱性が得られることから、R^1の５０％以上がメチル基であることが好ましく、すべてのR^1がメチル基であることが特に好ましい。
また、R^2はケイ素原子に結合した不飽和脂肪族基を表しており、ビニル基、アリル基、３－ブテニル基、４－ペンテニル基、５－ヘキセニル基が例示される。合成や取扱いが容易で、架橋反応も容易に行われることから、R^2としてはビニル基が好ましい。硬化反応が進行するためには、成分（１）のオルガノポリシロキサンは、R^2で表わされる不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上有する必要がある。
【００２５】
成分（１）のオルガノポリシロキサンにおける不飽和脂肪族基の量は、ケイ素原子１モルに対して０．１モル％以上、２．０モル％以下であるものが好ましい。特には、０．２モル％以上、１．０モル％以下である。
成分（１）のオルガノポリシロキサンの２５℃における動粘度は、好ましくは$10mm^2/s$以上$100,000mm^2/s$以下、さらに好ましくは$100mm^2/s$以上$10,000mm^2/s$以下の範囲内である。
動粘度が$10mm^2/s$以上$100,000mm^2/s$以下の範囲内であれば、樹脂マイクロバルーンを混合し分散することが容易である。
【００２６】
液状シリコーンゴム混合物において、成分（２）のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、成分（３）のヒドロシリル化触媒の触媒作用により、成分（１）のオルガノポリシロキサン成分のアルケニル基の如き不飽和脂肪族基との反応によって架橋構造を形成させる架橋剤である。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、ケイ素原子に結合した水素原子の数は、１分子中に２個以上であることが必要であり、３個以上であることが好ましい。
このオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、ケイ素原子に結合した有機基としては、前記不飽和脂肪族基を有するオルガノポリシロキサン成分のR^1と同様の非置換または置換の１価の炭化水素基が例示される。該有機基としては、特に、合成及び取扱いが容易なことから、メチル基が好ましい。
【００２７】
このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの２５℃における動粘度は、好ましくは$5mm^2/s$以上$100,000mm^2/s$以下、さらに好ましくは$10mm^2/s$以上$10,000mm^2/s$以下の範囲内である。動粘度が上記範囲内であれば、オルガノハイドロジェ

ンポリシロキサンが保存中に揮発して所望の架橋度や成形品の物性が得られないということがなく、また合成や取扱いが容易で、液状シリコーンゴム混合物中において容易に均一に分散させることができる。
シロキサン骨格は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでも差支えなく、これらの混合物を用いてもよい。特に合成の容易なことから、直鎖状のものが好ましい。Ｓｉ－Ｈ結合は、分子中のどのシロキサン単位に存在してもよいが、少なくともその一部が、$R^1_2HSiO_{1/2}$単位のような分子末端のシロキサン単位に存在することが好ましい。
【００２８】
液状シリコーンゴム混合物中には反応性を制御する目的で、硬化遅延剤などを配合してもよく、更に耐熱性や導電性、補強性、成形性などを確保する目的で、各種フィラーを配合してもよい。
【００２９】
［成分（４）：中空粒子］
熱可塑性樹脂を含む層をシェルとする中空粒子としては、樹脂マイクロバルーン等が挙げられる。樹脂マイクロバルーンとしてはアクリロニトリル樹脂マイクロバルーン、塩化ビニリデン樹脂マイクロバルーン、フェノール樹脂マイクロバルーン等が例示される。
液状シリコーンゴム混合物中における分散性の観点からアクリロニトリル樹脂マイクロバルーンが好ましい。樹脂マイクロバルーンは熱可塑性樹脂で形成されたシェルの内部に炭化水素等のガスが封入された構造を有しており、未膨張状態のものと既膨張状態のものが上市されている。樹脂マイクロバルーンはベースゴム材料中に分散させて使用する際においては、既膨張状態のものを用いることが弾性層の成形時の寸法安定性の観点から好ましい。
【００３０】
以下、中空粒子として、樹脂マイクロバルーンを例にして説明するが、中空粒子は樹脂マイクロバルーンに限定されない。
樹脂マイクロバルーンの軟化分解温度は、用いるベースゴム材料の種類に応じて適宜選択可能である。弾性層のベースゴム材料として付加硬化型のシリコーンゴムを用いる場合においては、一次架橋温度である１００℃以上程度の温度まで破泡せずに安定的に存在し、二次架橋温度である２００℃前後の温度で軟化分解、破泡するものが好ましい。以下において、付加硬化型のシリコーンゴムを「液状シリコーンゴム」ということがある。
樹脂マイクロバルーンの平均粒径は好ましくは２００μｍ以下、より好ましくは１５０μｍ以下である。平均粒径が２００μｍ以下であれば、後に述べる成形時の圧力によってゴムの硬化前に破壊されてしまう懸念がない。
一方、平均粒径は１０μｍ以上であることが好ましい。平均粒径が１０μｍ以上であれば弾性層中に適度な空隙率を確保するために過度に多数の樹脂マイクロバルーンが必要とはならない。この結果、一次架橋後の弾性層中における樹脂マイクロバルーンの占める表面積に比例する中空粒子用の凝集化剤の使用量の増加を抑制できる。平均粒径はレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（商品名：マイクロトラックＭＴ３３００ＩＩ；マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて、乾式測定法により測定し、体積平均粒径とする。
樹脂マイクロバルーンの配合量は液状シリコーンゴム混合物全体に対し、１０体積％以上、６０体積％以下であることが好ましい。その量が１０体積％以上であれば弾性層の断熱性能が確保可能である。またその量が６０体積％以下であれば弾性層の成形後の空隙率が高過ぎることもなく、相対的にシリコーンゴム成分の配合量の低下を抑制でき、弾性層の強度の低下を抑制できる。
【００３１】
［成分（５）：中空粒子用の凝集化剤］
成分（５）の化合物は、中空粒子同士を凝集化させる中空粒子用の凝集化剤（以下、単に「凝集化剤」とも称す。）としての作用を担う。即ち凝集化剤は、樹脂マイクロバルーンとの親和性が良く、ベースゴム材料としての液状シリコーンゴムとの親和性が悪い物質であることが肝要である。これにより、凝集化剤が樹脂マイクロバルーンの表面に付着した

状態で液状シリコーンゴム中に分散するため、樹脂マイクロバルーン同士を互いにつなぎ合わせる作用が発現する。その結果、液状シリコーンゴム中に数珠つなぎ状の樹脂マイクロバルーンが分散配置されることになり、図２に示すように、液状シリコーンゴム混合物を一次架橋させた際においても数珠つなぎ形態が保たれたまま硬化される。また、凝集化剤は、後に述べる剥離剤としての多価カルボン酸を溶解できることが必要となる。

【００３２】

ここで用いられる中空粒子用の凝集化剤としては、樹脂マイクロバルーンとの親和性ならびに、多価カルボン酸の溶解性の観点から、以下の群から選択される一つ以上の化合物である。

水酸基及びエーテル結合からなる群から選択される少なくとも一方を分子内に有し、かつ、水酸基の数とエーテル結合の数との和が、２以上である化合物。

成分（５）の化合物において２つ以上の水酸基を有する化合物を「多価アルコール」、水酸基とエーテル結合の両方を有する化合物を「部分エーテル化物」、２つ以上のエーテル結合を有し、水酸基を有さない化合物を「全エーテル化物」と呼ぶ。多価アルコール及び部分エーテル化物を用いた場合には、水酸基（アルコール性水酸基という）が存在することで、樹脂マイクロバルーンの凝集機能とともに硬化シリコーンゴムからの剥離機能をも有するものとなる。この場合には、不足する剥離機能を多価カルボン酸によって補うこととなる。

【００３３】

一方、全エーテル化物にはアルコール性水酸基が存在しないために、凝集機能は有するものの、樹脂マイクロバルーンの剥離機能は有しない。このため、凝集機能については全エーテル化物に担わせ、剥離機能については多価カルボン酸に担わせることができ、それぞれの機能を独立に制御することが可能となる。したがって、中空粒子用の凝集化剤としては、全エーテル化物を用いることが好ましい。

【００３４】

全エーテル化物としては、グリコールジエーテル類が好ましく用いられる。グリコールジエーテル類はグライムなどとも呼称され、グリコールエーテルの末端水酸基の水素をアルキル基で置換した非プロトン性溶剤として知られている。また、分子内に２個以上の酸素を有することから、配位構造を取りやすく、多価カルボン酸のような極性の高い物質の溶解性に優れている。

【００３５】

また全エーテル化物としては、メチルエーテル類が好ましく、具体的には以下の物質が例示され（括弧内は略称）、市販もされている。

テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＴＥＭ）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＴＭ）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＤＭ）、トリプロピレングリコールジメチルエーテル（ＭＴＰＯＭ）。

また、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（ＥＤＭ）や、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル（ＢＤＭ）、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル（ＢＴＭ）の如き、一部がメチルエーテル化されたものを用いてもよい。

【００３６】

多価アルコールとしては、エチレングリコール（ＥＧ）、ジエチレングリコール（ＤＥＧ）、トリエチレングリコール（ＴＥＧ）、テトラエチレングリコール（ＴＥＥＧ）、ジプロピレングリコール（ＤＰＧ）などの２価アルコールであるグリコール類や、グリセリンの如き、３価以上のアルコールが例示される。

部分エーテル化物としては、エチレングリコールモノメチルエーテル（ＭＣ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（ＤＭ）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（ＴＭ）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＤＰＭ）の如き、グリコールエーテルが例示される。

【００３７】

成分（５）の化合物の沸点は、液状シリコーンゴム混合物の一次架橋温度以上の温度であ

ることが好ましく、１６０℃以上であることがより好ましい。
沸点が１６０℃以上の凝集化剤の例としては、ＭＴＥＭ、ＭＴＭ、ＭＤＭ、ＭＴＰＯＭ、ＥＤＭ、ＢＤＭ、ＢＴＭ、ＥＧ、ＤＥＧ、ＴＥＧ、ＴＥＥＧ、ＤＰＧ、ＤＭ、ＴＭ、ＤＰＭが挙げられる。
成分（５）の化合物の沸点が、シリコーンゴムの二次架橋温度以上の温度である場合、該化合物は弾性層中に残存する。
成分（５）としては、トリエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＴＭ）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＴＥＭ）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＤＭ）、からなる群から選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。
【００３８】
液状シリコーンゴム混合物１００質量部中における成分（５）の含有量は、中空粒子の含有量に依存するが、１～１０質量部であることが好ましい。１質量部以上であれば、中空粒子の凝集化効果が損なわれることが無い。また、１０質量部以下であれば、凝集が過度に起こることが無く、シリコーンゴム中での中空粒子の分離が抑制できる。成分（５）の化合物は１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００３９】
［成分（６）：多価カルボン酸］
多価カルボン酸は、一分子中に２個以上のカルボン酸基を有する物質であり、カルボン酸基以外の官能基も有することができる。多価カルボン酸は、液状シリコーンゴム混合物中においては、成分（５）の化合物中に溶解された状態で、樹脂マイクロバルーンの周囲に存在している。このため、シリコーンゴムの硬化後、加熱により樹脂マイクロバルーンが軟化して収縮、破壊される際に、シリコーンゴムの壁面から樹脂マイクロバルーンを剥離するための剥離剤として働く。
成分（６）が剥離剤として機能するメカニズムは、樹脂マイクロバルーンのシェルの外面とシリコーンゴムの壁面との間に多価カルボン酸が存在し、シリコーンゴムと樹脂マイクロバルーンとの接着を抑制しすることにより、剥離作用を奏するものと考えられる。
多価カルボン酸として具体的には以下の物質が例示される。
クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、こはく酸、フタル酸、マロン酸、シュウ酸、テレフタル酸、アコニット酸。
中でも、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、こはく酸、およびｏ－フタル酸から選ばれるいずれか１種以上を用いることが好ましい。
【００４０】
液状シリコーンゴム混合物１００質量部中における多価カルボン酸（成分（６））の含有量は、中空粒子の含有量に依存するが、０．５～５．０質量部であることが好ましい。前記凝集化剤（成分（５））の含有量（質量部）に対する前記多価カルボン酸（成分（６））の含有量は０．０５倍以上２．００倍以下であることが好ましい。両者の含有量の比がこの範囲内であれば、加熱時の樹脂マイクロバルーンの壁面からの剥離が効率的に進むものである。成分（６）の多価カルボン酸は１種を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００４１】
また、液状シリコーンゴム混合物は、別の観点から、下記成分（１）～（３）、（６）及び（７）を含むものである：
（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上の有するオルガノポリシロキサン、
（２）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、
（３）ヒドロシリル化触媒、
（６）多価カルボン酸、及び、
（７）複数個の、熱可塑性樹脂を含むシェルを有する中空粒子の凝集物。
【００４２】
ここで、成分（１）～（３）及び（６）は、すでに説明した成分（１）～（３）及び（６

）であり、成分（７）は上記成分（４）の中空粒子の複数個が凝集した凝集物である。液状シリコーンゴム混合物は、弾性層等を形成する材料として有用な組成物である。本発明に係る電子写真用部材としては、加圧部材、転写部材、帯電部材等が挙げられ、これら各部材の形状としては、ローラ形状、板形状等が挙げられる。また電子写真用部材は、定着装置における加圧部材として特に有用である。

【００４３】

〔電子写真用部材〕

本発明の一態様に係る電子写真用部材は、基材と、その外周のシリコーンゴムを含む弾性層と、表面層とを有する。弾性層は、複数の空孔が互いに連結され、かつ、外部に連通している連通孔を有し、かつ、多価カルボン酸をさらに含んでいる。この多価カルボン酸は、上記の液状シリコーンゴム混合物中の成分（６）である。以下、電子写真用部材を電子写真用ローラ、特に定着装置の加圧ローラによって説明する。

図１に示される加圧ローラ５は、基材５ａ、基材上に弾性層５ｂ、弾性層上に最外層として表面層５ｃを積層した加圧ローラである。

【００４４】

［基材］

基材５ａの材質としては、例えば、アルミニウム、鉄などの金属やそれらの合金（例えばステンレス鋼（ＳＵＳ））が挙げられる。基材５ａの内部は中空状、中実状のいずれでもよい。基材５ａの内部が中空状である場合は使用時の加圧力に耐える強度を有していればよい。また、基材５ａの内部が中空状の場合には内部に熱源を設けることも可能となる。また基材の外面には弾性層との接着性等の機能を付与するための層（不図示）が更に設けられることがある。

【００４５】

一般に長手方向の片端部もしくは両端部に回転駆動力を付与するためのギアやギアを取り付けるための切り欠きが形成されることがある。また必要に応じて回転時のトルクを下げるためのベアリングや軸受がセットされることもある。

【００４６】

［弾性層］

弾性層５ｂは、複数の空孔が互いに連結され、かつ、外部に連通している連通孔を有する。ただし、複数の空孔が互いに連結されたものが全て外部に連通している必要はない。ここで言う「外部」とは、該弾性層５ｂを有する電子写真用部材を取り巻く周辺外部を意味する。例えば、弾性層５ｂの周面上を表面層５ｃが被覆している場合であっても、弾性層５ｂの側面が外部に露出しており、その部分で外部と連通していればよい。弾性層中の該連通孔の割合は吸水率で表すことができ、弾性層５ｂは水中減圧下での吸水率が７０％以上であることが好ましい。

即ち、弾性層５ｂの１ｇ当たりの水中減圧下での吸水量が０．７０ｇ以上である。この吸水量は、弾性層５ｂの試料片を水中に沈めてその周囲を減圧状態にして、試料片の表面まで連通した連通孔に存在する空気を水と置換することによって求めることができる。互いに連結する空孔数が多くなるほど、連通孔の吸水率が高くなる。具体的な測定方法は後述する。該吸水率の上限は好ましくは１５０％以下、より好ましくは１１０％以下である。上限値は、弾性層５ｂの強度面等を考慮して定められる。

【００４７】

このような連通孔を有する弾性層５ｂは、例えば以下のようにして形成することができる。先ず、ベースゴム材料として未架橋状態の液状シリコーンゴムを用い、この中に中空粒子としての樹脂マイクロバルーン、中空粒子用の凝集化剤、及び多価カルボン酸を加え混合撹拌して、弾性層形成用の液状シリコーンゴム混合物を得る。本発明では、この液状シリコーンゴム混合物として、上記の本発明に係る液状シリコーンゴム混合物を用いることが好ましい。

この液状シリコーンゴム混合物を基材の外周に配置したのち、一次架橋温度にて該液状シリコーンゴム混合物を架橋反応させることにより、図２に示すようにベースゴム材料６の

中で樹脂マイクロバルーン７が、凝集化剤８を介して、所謂数珠つなぎ状に凝集化分散された状態のシリコーンゴム成形物が得られる。このシリコーンゴム成形物を樹脂マイクロバルーン７の分解温度以上の温度で加熱することにより、樹脂マイクロバルーン７のシェルが破泡し、多価カルボン酸の作用によってシリコーンゴムの壁面から剥離されて収縮する。その結果、図３に示すような、樹脂マイクロバルーン７に由来する複数の空孔が互いに連結された連通孔９を有する弾性層を得ることが可能である。図３において符号１０は、樹脂マイクロバルーン７が破泡して形成されるシェルの残渣１０を表しており、この残渣（熱可塑性樹脂）１０は破泡後に形成された連通孔９の壁面から剥離して分離された状態で存在している。

【００４８】

空孔の大きさは、使用する中空粒子の大きさに依存しており、平均径が１０μｍ以上２００μｍ以下であることが好ましい。空孔の大きさは、中空粒子として外径が１０μｍ以上２００μｍ以下程度の樹脂マイクロバルーン７を用いればよい。尚、該空孔の平均径の大きさの測定方法は以下の通りである。

【００４９】

まず、トリミング用カミソリ（４２９　ＳＵＳ　ＵＮＣＯＴ（商品名）、日本電子データム社製）を用いて、弾性層５ｂを任意の方向に切断する。次に、このようにして切断した弾性層５ｂの断面中の任意の部分を、走査型電子顕微鏡（ＪＳＭ－６３００（商品名）、日本電子株式会社製）を用いて観察し、加速電圧１５ｋＶにて１００倍の倍率で写真撮影を行う。

【００５０】

断面の空孔は略真円状にシリコーンゴムが欠落したように観察されるため、この欠落部について円相当径を測定する。樹脂マイクロバルーン７の配合量にもよるが、一視野あたりおよそ５０個から１００個程度の空孔が観察されるので、略真円状に観察される空隙ポイント１０００個を観察し、測定した値の算術平均値から該空孔の平均径とする。

【００５１】

［表面層］

表面層としては、トナーの離型性の観点から、フッ素ゴムやフッ素樹脂が挙げられ、中でもフッ素樹脂が好ましい。フッ素樹脂としては、例えば、以下の樹脂が用いられる。

・テトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（ＰＦＡ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）等。上記材料中、成形性やトナー離型性の観点からＰＦＡが好ましい。

また、表面層中には成形性やトナーの離型性を損なわない範囲において、熱物性や導電性を制御する目的でフィラーを含有してもよい。フィラーとしては、例えば、カーボンブラック、酸化鉄、シリカ、酸化チタンなどが挙げられる。

【００５２】

表面層の厚みは、１０μｍ以上１００μｍ以下が好ましい。厚みが１０μｍ以上であれば、基材及び弾性層の熱膨張に強度面で耐えることができ、表面層の破損の恐れがない。また厚みが１００μｍ以下であれば、加圧ローラの硬度が上がり過ぎることもなく、十分なニップ幅形成が可能である。

【００５３】

［電子写真用部材の製造］

電子写真用部材、特に電子写真用ローラの基本的な成形・製造方法は広く知られており、本発明の要件に反しない限り公知の方法を採用可能である。

弾性層の形成については、金型成型法や、ブレードコート法、ノズルコート法、リングコート法等の加工法が、日本特許公開２００１－６２３８０号公報、および、日本特許公開２００２－２１３４３２号公報に記載されている。

これらの方法により芯金（基材）の上に担持された混和物を加熱・架橋することで弾性層を形成することができる。中でも成形時に寸法変化の影響を受けにくく、表面層を一体成

型することも可能なことから、金型成形法が好ましい。金型としては割り金型や筒状金型が利用できるが、成形時のパーティクルラインが発生しない筒状金型が適している。

【００５４】

筒状金型を用いる場合には、予め接着処理等を施した芯金を筒状金型の内部に挿入し、注入口や流出口を有する芯金保持用の駒を両端部にセットする。表面層を一体成型する場合においては駒のセットに先立って筒状金型内面に別途成形され内面を接着処理されたフッ素樹脂チューブを張架してもよい。その後、注入口側から樹脂マイクロバルーンや多価アルコールの全エーテル化物、多価カルボン酸等を予め混練した弾性層形成用の液状シリコーンゴム混合物を圧入する。この際、金型を密閉構造とすると注型圧により樹脂マイクロバルーンが圧縮されて変形することがあるため、流出口を開放した状態で注型することが好ましい。弾性層形成用の液状シリコーンゴム混合物が流出口から出てくるのを確認したのち残圧がほぼ生じない状態で注入口と流出口を閉じ、金型を熱盤や電気炉などを用いて、液状シリコーンゴム混合物の一次架橋温度まで加熱する。

【００５５】

液状シリコーンゴム混合物の一次架橋が完了したのち、筒状金型の両端にセットされた駒を外し、芯金の外周に硬化シリコーンゴム層、更にその外周にフッ素樹脂チューブ（表面層）が一体化されたローラを、金型から脱型する。脱型されたローラを硬化シリコーンゴムの二次架橋温度で加熱することで、樹脂マイクロバルーンが加熱によって破泡し収縮する。この結果、樹脂マイクロバルーンが存在していた部分が空孔となり、数珠つなぎ部分が連通して、複数の空孔が互いに連結された連通孔の形成が可能となる。

表面層を弾性層と一体成型しない場合においては、二次架橋後に接着剤等を介して弾性層の外周に表面層を形成してもよい。

さらにローラの長手方向の両端部は、弾性層及び表面層を除去して、芯金を露出させる。このとき、弾性層の側面を切断、露出させることで、連通孔は外部まで連通するようになる。

【００５６】

すなわち、本発明の一態様に係る電子写真用部材の製造方法は、基材と、該基材上の弾性層とを有し、該弾性層が、複数の空孔が互いに連結され、かつ、外部に連通している連通孔を有する電子写真用部材の製造方法であって、下記工程（ａ）～（ｄ）を有する。

（ａ）基材上に、下記の成分（１）～（６）を含む液状シリコーンゴム混合物の層を形成する工程：

（１）不飽和脂肪族基を１分子中に２個以上の有するオルガノポリシロキサン、

（２）ケイ素原子に結合した平均２個以上の水素原子を１分子中に２個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

（３）ヒドロシリル化触媒、

（４）熱可塑性樹脂を含む層をシェルとする中空粒子、

（５）水酸基及びエーテル結合からなる群から選択される少なくとも一方を分子内に有し、かつ、水酸基の数とエーテル結合の数との和が、２以上である化合物、及び、

（６）多価カルボン酸、

（ｂ）該液状シリコーンゴム混合物の層中の該液状シリコーンゴム混合物を一次架橋させて、硬化シリコーンゴムと該硬化シリコーンゴム中に分散してなる中空粒子の凝集物とを含む層を形成する工程と、

（ｃ）該硬化シリコーンゴムを二次架橋させる工程と、

（ｄ）該硬化シリコーンゴムを含む層中の該中空粒子を破泡させて、該中空粒子に由来する複数の空孔が連結された連通孔を形成すると共に、該中空粒子のシェルを該硬化シリコーンゴムの壁面から剥離せしめて、弾性層を形成する工程。

【００５７】

工程（ｂ）において、一次架橋温度にて架橋反応させることにより、図２に示すようにベースゴム材料６の中で中空粒子（樹脂マイクロバルーン）７が、凝集化剤８を介して、所謂数珠つなぎ状に凝集化分散された状態のゴム成形物が得られる。工程（ｄ）において、

樹脂マイクロバルーン７のシェルが破泡し、多価カルボン酸の作用によってシリコーンゴムの壁面から剥離されて収縮する。その結果、図３に示すような、樹脂マイクロバルーンに由来する空孔が互いに連結され、且つ外部に連通している連通孔９を有する弾性層を得ることが可能である。

【００５８】

工程（ｂ）における一次架橋は、使用する液状シリコーンゴム混合物に適した一次架橋温度が選択され、１００℃以上であることが好ましい。また、中空粒子（樹脂マイクロバルーン）７が破泡しない温度であり、１５０℃以下であることが好ましい。加熱時間は、５～３０分が好ましい。また工程（ｃ）における二次架橋温度は、中空粒子（樹脂マイクロバルーン）７のシェルを構成する熱可塑性樹脂の分解温度以上であることが好ましく、２００℃以上であることが好ましい。工程（ｃ）の二次架橋と同時に工程（ｄ）の中空粒子７の破泡、連通孔の形成が生じる。工程（ｃ）とは別に工程（ｄ）の中空粒子７の破泡を起こす加熱処理を行ってもよい。加熱温度の上限は、弾性層に影響のない範囲であれば特に限定はないが、２５０℃以下が好ましい。加熱時間は、シリコーンゴムの二次架橋及び中空粒子の破泡を合わせて、３０分～４時間が好ましい。

【００５９】

〔定着装置〕

本発明の一態様に係る定着装置は、前記した本発明の一態様に係る電子写真用部材を加圧部材として備える定着装置である。

図１は定着装置の一例の概略構成模型図である。本例の定着装置は、特開平４－４４０７５～４４０８３号公報、同４－２０４９８０～２０４９８４号公報等に記載のいわゆるテンションレスタイプのフィルム加熱方式・加圧回転体（加圧ローラ）駆動方式の定着装置である。

この定着装置１は、フィルムガイド部材（ステイ）２、加熱体（ヒータ）３、耐熱性フィルム（可撓性フィルム）４を備えている。フィルムガイド部材２は、横断面略半円弧状・樋型で、図面に垂直方向を長手とする横長の部材である。加熱体３は、このフィルムガイド部材２の下面の略中央部に長手に沿って形成した溝内に収容保持させた横長の部材である。耐熱性フィルム４は、この加熱体付きのフィルムガイド部材にルーズに外嵌させたエンドレスベルト状（円筒状）の部材である。またこの定着装置は、耐熱性フィルム４を介して加熱体３の下面に圧接させた加圧部材としての加圧ローラ５を備えている。前記した通り、該加圧ローラとして、本発明に係る電子写真用部材を用いる。

【００６０】

耐熱性フィルム４を介して加熱体３に圧接させた加圧ローラ５の弾性層５ｂの弾性変形によって、加圧ローラ５と加熱体３との間には圧接ニップ部（定着ニップ部）Ｎが形成されている。加圧ローラ５は駆動源Ｍの駆動力が不図示のギアの如き動力伝達機構を介して伝達されて所定の周速度で矢印ｂの反時計方向に回転駆動される。

フィルムガイド部材２は、例えば、ＰＰＳ（ポリフェニレンサルファイド）や液晶ポリマーの如き耐熱性樹脂の成形品である。

加熱体３は基板３ａ、基板の表面側（フィルム摺動面側）に長手に沿って形成具備させた通電発熱体（抵抗発熱体）３ｂ、表面保護層３ｃ、検温素子３ｄ等からなる全体に低熱容量のセラミックヒータであることが好ましい。基板としては、例えば、アルミナ、ＡｌＮ等の横長・薄板状のものが使用できる。通電発熱体は、線状あるいは細帯状のＡｇ／Ｐｄなどで構成される。表面保護層は、ガラス層等の薄い層である。検温素子は基板３ａの裏面側に配設したサーミスタ等からなる。このセラミックヒータは通電発熱体３ｂに対する電力供給により迅速に昇温した後、検温素子３ｄを含む電力制御系により所定の定着温度（制御温度）を維持するように制御される。

【００６１】

耐熱性フィルムは、熱容量を小さくして装置のクイックスタート性を向上させるために、膜厚を総厚４００μｍ以下、好ましくは５０μｍ以上３００μｍ以下とした複合層フィルムである。耐熱性フィルムは、基層と表面層（離型層）の２層構造、基層と、弾性層と表

面層（離型層）の３層構造等をとりうる。基層としてポリイミド、ポリアミドイミド、ＰＥＥＫの如き耐熱性樹脂、あるいは耐熱性、高熱伝導性を有するＳＵＳ、Ａｌ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｚｎの如き金属部材からなる層が単独ないし複合して形成されている。
基層の上にトナー定着性能を良化させるための弾性層を形成してもよく、弾性層の材料として、熱伝導フィラー、補強材等が添加されたシリコーンゴム、フッ素ゴム等が好適に用いられる。
耐熱性フィルムの表面層（離型層）のメインポリマーは、フッ素樹脂で構成され、具体例を列挙すれば次の通りである。テトラフルオロエチレン－パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（ＰＦＡ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）など。なかでも成形性、耐熱性、耐屈曲性などの点からＰＦＡが好ましい。これらの材料は、それぞれ単独で、或いは２種以上を組み合わせて使用することができる。前記離型層には必要に応じてカーボンブラック、イオン導電性物質の如き導電性材料を含有させてもよい。
【００６２】
耐熱性フィルム４は、少なくとも画像形成の実行時に加圧ローラ５が矢印ｂの反時計方向に回転駆動されることで、加圧ローラ５の回転に従動する。つまり、加圧ローラ５を駆動すると定着ニップ部Ｎにおいて加圧ローラ５と耐熱性フィルム４の外面との摩擦力で耐熱性フィルム４に回転力が作用する。耐熱性フィルム４が回転している際には、耐熱性フィルムの内面が定着ニップ部Ｎにおいて加熱体３の表面である下面（表面保護層３ｃ）に密着して摺動する。この場合、耐熱性フィルム４の内面とこれが摺動する加熱体３の下面である表面保護層３ｃとの摺動抵抗を低減するために両者間に耐熱性に優れた潤滑剤を介在させるとよい。
記録材Ｐが定着ニップ部Ｎで挟持搬送されることにより記録材Ｐ上のトナー像は加熱定着される。そして、定着ニップ部Ｎを通った記録材Ｐは耐熱性フィルム４の外面から分離されて搬送される。
【００６３】
本態様の如きフィルム加熱方式の定着装置は、熱容量が小さく昇温の速い加熱体を用いることができ、加熱体が所定の温度に達するまでの時間を大きく短縮できる。常温からでも短時間で高温に立ち上げることができるため、非プリント時に装置が待機状態にあるときのスタンバイ温調をする必要がなく省電力化できる。
【００６４】
また、回転する耐熱性フィルム４には定着ニップ部Ｎ以外には実質的にテンションが作用しておらず、フィルムガイド部材２としては耐熱性フィルム４の端部を単純に受け止めるだけのフランジ部材のみを配設している。
【実施例】
【００６５】
以下に、実施例を用いてより具体的に本発明を説明する。なお、本発明の内容は下記実施例に限定されるものではない。
実施例に用いる成分（４）、成分（５）及び成分（６）として、表１に記載の材料を用意した。
【００６６】

【表１】

表１

	Ｎｏ.	材料
成分（４） 中空粒子	1	アクリロニトリル樹脂マイクロバルーン （製品名：マツモトマイクロスフェアーFN-100MD; 松本油脂製薬株式会社製）
	2	アクリロニトリル樹脂マイクロバルーン （製品名：マツモトマイクロスフェアー　Ｆ－８０ＤＥ； 松本油脂製薬株式会社製）
	3	アクリロニトリル樹脂マイクロバルーン （製品名：Ｅｘｐａｎｃｅｌ　９２０ＤＥ８０ｄ３０、 日本フェライト株式会社製）
成分（５） 凝集化剤	1	テトラエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＴＥＭ） （製品名：ハイソルブＭＴＥＭ、東邦化学工業株式会社製、 沸点２７５℃）
	2	トリエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＴＭ） （製品名：ハイソルブＭＴＭ、東邦化学工業株式会社製、 沸点２１６℃）
	3	ジエチレングリコールジメチルエーテル（ＭＤＭ） （製品名：ハイソルブＭＤＭ、東邦化学工業株式会社製、 沸点１６２℃）
	4	トリエチレングリコールブチルメチルエーテル（ＢＴＭ） （製品名：ハイソルブＢＴＭ、東邦化学工業株式会社製、 沸点２６１℃）
	5	テトラエチレングリコール（ＴＥＥＧ） （和光純薬株式会社製、沸点３１４℃）
	6	トリエチレングリコールモノメチルエーテル（ＴＭ） （製品名：ハイモールＴＭ、東邦化学工業株式会社製、 沸点２４９℃）
成分（６） 多価カルボン酸	1	クエン酸、和光純薬株式会社製
	2	ＤＬ－リンゴ酸、和光純薬株式会社製
	3	ＤＬ－酒石酸、和光純薬株式会社製
	4	こはく酸、和光純薬株式会社製
	5	o-フタル酸、和光純薬株式会社製

【００６７】
下記表２に示す種類と量の材料を十分に混合することでシリコーンゴム原液ａ及びｂを調製した。
【００６８】

【表２】

表2

	材料	シリコーンゴム原液（質量部）	
		a	b
成分（１）	両末端にビニル基を有する動粘度１０００mm^2／ｓのジメチルシリコーンオイル（製品名：ＤＭＳ－Ｖ３１、Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製）	33	33
	両末端にビニル基を有する動粘度１００mm^2／ｓのジメチルシリコーンオイル（製品名：ＤＭＳ－Ｖ２１、Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製）	67	67
成分（２）	オルガノハイドロジェンポリシロキサン（製品名：ＨＭＳ－３０１、Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製）	20	14
成分（３）	白金触媒溶液（製品名：ＳＩＰ６８３０．３、Ｇｅｌｅｓｔ，Ｉｎｃ．製）	0.2	0.2
硬化遅延剤	２－メチル－３－ブチン－２－オール	0.1	0.1

【００６９】

（実施例１）

１．液状シリコーンゴム混合物の調製

シリコーンゴム原液ａに下記表３に示す種類と量（液状シリコーンゴム混合物１００質量部に対しての量）の材料を配合し、本発明に係る液状シリコーンゴム混合物ａ－１を得た。配合には自転公転式ミキサー（商品名：ＡＲＶ－３０００ＭＡ、株式会社シンキー製）を用いて、公転速度６００ｒｐｍ、自転速度４５０ｒｐｍで２分間混合撹拌を行った。尚、成分（４）の中空粒子は、予め電気炉中で１５０℃、２０分間加熱することで膨張させたものを使用した。

【００７０】

２．電子写真用部材の製造

外径２０mm、厚さ３０μmのフッ素樹脂（ＰＦＡ）チューブ（倉敷紡績株式会社製、商品名：ＫＵＲＡＮＦＬＯＮ－ＬＴ）、内径２０mm、長さ２３０mmのステンレス製円筒状金型、及び、内径１３mm、長さ２７０mmのアルミニウム製中実棒（基材）を準備した。該チューブの内面には、接着用プライマーとして（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名：ＤＹ３９－０６７）を塗布した。また該基材の表面には、接着用プライマーとして（東レ・ダウコーニング株式会社製、商品名：ＤＹ３９－０５１）を塗布した。

【００７１】

次いで、該円筒状金型の内面に該チューブを張架し、該円筒状金型内の中心部に該基材を配置し、該円筒状金型の両端に注入口と流出口をそれぞれ有する駒をセットすることで、注型用の円筒状金型を組み上げた。

該円筒状金型を注入口が下になるように固定し、液状シリコーンゴム混合物ａ－１を注入口から圧入し、円筒状金型の上に位置する流出口からゴム組成物が排出されたタイミングで注入口を閉じ、残圧が抜けるまでしばらく放置したのち流出口も閉じた。この状態で１２０℃に温調された熱盤に円筒状金型をセットし、３０分間加熱して、液状シリコーンゴム混合物の一次架橋を行った。次いで円筒状金型を室温まで冷却し、両端の駒を外して、基材にゴム層とチューブが積層されたローラを円筒状金型から脱型した。

次いで、該ローラを２３０℃に温調された電気炉内にて４時間加熱してシリコーンゴムの二次架橋を行うと共に前記中空粒子を分解、破泡させて中空粒子に由来する空孔が互いに連結した連通孔を生成させて、本発明に係る電子写真用部材Ａ－１を得た。

【００７２】

（実施例２～１０）

シリコーンゴム原液ａを用い、かつ、成分（４）、成分（５）及び成分（６）を、表３に示す配合とした以外は実施例１と同様にして、液状シリコーンゴム混合物ａ－２～ａ－１０を得た。また、実施例１と同じ条件で電子写真用部材を成形することで、電子写真用部材Ａ－２～Ａ－１０を得た。

【００７３】

（実施例１１、１２）

シリコーンゴム原液ｂを用い、かつ、成分（４）、成分（５）及び成分（６）を、表３に示す配合とした以外は、実施例１に係る液状シリコーンゴム混合物１と同様にして液状シリコーンゴム混合物ｂ－１及びｂ－２を得た。また、実施例１に係る電子写真用部材Ａ－１と同様にして、電子写真用部材Ｂ－１及びＢ－２を得た。

【００７４】

（比較例１）

実施例１の配合から成分（６）としてのクエン酸を配合せずに、その他は同条件とすることで液状シリコーンゴム混合物ａ－１１を得た。また、これを実施例１と同条件で電子写真用部材を成形することで、電子写真用部材Ａ－１１を得た。

【００７５】

（比較例２及び３）

成分（５）及び（６）を表３に示す配合に変更した以外は実施例１と同様にして、液状シリコーンゴム混合物ａ－１２及びａ－１３を得た。また、実施例１と同条件で電子写真用部材を成形することで、電子写真用部材Ａ－１２及びＡ－１３を得た。

【００７６】

（比較例４）

成分（５）及び（６）を使用しなかったこと以外は実施例１と同様にして、液状シリコーンゴム混合物ａ－１４を得た。また、実施例１と同条件で電子写真用部材を成形することで、電子写真用部材Ａ－１４を得た。

【００７７】

【表３】

表３

		シリコーンゴム原液	成分（４）		成分（５）		成分（６）		液状シリコーンゴム混合物Ｎｏ．	成分(4)の体積%	電子写真用部材Ｎｏ．
			Ｎｏ．	質量部	Ｎｏ．	質量部	Ｎｏ．	質量部			
実施例	1	a	1	2.5	1	5.0	1	2.0	a-1	47	A-1
	2	a	1	2.5	1	3.1	2	1.9	a-2	47	A-2
	3	a	1	2.5	1	5.0	3	2.0	a-3	47	A-3
	4	a	1	2.5	1	5.0	4	2.0	a-4	47	A-4
	5	a	1	2.5	1	5.0	5	2.0	a-5	47	A-5
	6	a	1	2.5	2	7.1	1	2.9	a-6	47	A-6
	7	a	1	2.5	3	7.1	1	2.9	a-7	47	A-7
	8	a	1	2.5	4	7.1	1	2.9	a-8	47	A-8
	9	a	1	2.5	5	5.0	1	1.0	a-9	47	A-9
	10	a	1	2.5	6	5.0	1	1.0	a-10	47	A-10
	11	b	2	2.5	1	7.1	1	2.9	b-1	48	B-1
	12	b	3	2.5	1	7.1	1	2.9	b-2	46	B-2
比較例	1	a	1	2.5	1	5.0	—	—	a-11	47	A-11
	2	a	1	2.5	5	5.0	—	—	a-12	47	A-12
	3	a	1	2.5	—	—	1	10.0	a-13	47	A-13
	4	a	1	2.5	—	—	—	—	a-14	47	A-14

【００７８】

〔電子写真用部材の性能評価〕

実施例及び比較例で得られた電子写真用部材について以下の評価を行った。評価結果を表４に示す。

【００７９】

［評価１］弾性層の連通化度

電子写真用部材の弾性層の長手方向を５等分割した各領域において約１０ｇのサンプルを切り出して、各サンプルの質量を正確に秤量しＷ１とする。次に切り出した５個のサンプルを水の入ったビーカー中に入れて強制的に沈め、サンプルをビーカーごと減圧容器中に

入れて、減圧を開始し、１０ｈＰａまで減圧した状態で水中から気泡が出現しなくなるまで脱気を行い、常圧に戻す。空孔が吸水したサンプルを水中から取り出してその質量を正確に秤量しＷ$_2$とする。計算式（１）により各サンプルの吸水率（％）を算出し、５点のサンプルの平均値を吸水率（％）として、これを連通化度の指標とする。

計算式（１）

１００×（Ｗ$_2$－Ｗ$_1$）／Ｗ$_1$

【００８０】

［評価２］電子写真用部材の外径変化

電子写真用部材を、レーザープリンター（商品名：ＬＢＰ２５２；キヤノン社製、Ａ４、３３枚／分）の定着装置の加圧ローラとして装着する。なお、画像形成装置が有する駆動モータでの画像伸びの制御は機能を停止させて、加圧ローラの外径変化に伴う画像伸びが評価できるように準備する。

環境：温度２３℃、相対湿度６０％

紙種：「ＣＳ－６８０」（商品名；キヤノンマーケティングジャパン；坪量：６８ｇ／ｍ^2、紙サイズ：Ａ４）

画像パターン：横線（１０ｍｍピッチ）

通紙枚数：連続１００枚

通紙開始：コールドスタート（冷えた状態）

【００８１】

加圧ローラがプリントスタートから加熱され熱膨張すると、記録材である紙を定着装置で引っ張るため、画像パターンの搬送方向長さを測定することで画像伸び、すなわち加圧ローラの外径変化の影響を評価する事が出来る。すなわちＡ４用紙の中に図４に示すように横線を印字し、１枚目（コールド状態）の画像位置Ｃ１からＣ２までの距離Ｌ１と、１００枚目（ホット状態）の画像位置Ｈ１からＨ２までの距離Ｌ２とを測定する。計算式（２）により、画像の伸び率を算出し、外径変化の指標とする。

計算式（２）

１００×（Ｌ２－Ｌ１）／Ｌ１

【００８２】

［評価３］電子写真用部材の硬度変化

電子写真用部材を、上記のレーザープリンター内の定着装置に、加圧ローラとして装着する。

環境：温度２３℃、相対湿度６０％

紙種：「ＣＳ－６８０」（商品名；キヤノンマーケティングジャパン；坪量：６８ｇ／ｍ^2、紙サイズ：Ａ４）

画像パターン：横線（１０ｍｍピッチ）

通紙枚数：連続１０万枚

【００８３】

加圧ローラの初期硬度ＨＳ$_1$と上記条件で連続１０万枚通紙後の硬度ＨＳ$_2$を測定し、「ＨＳ$_1$－ＨＳ$_2$」の値を耐久試験における硬度変化の値とする。なお、硬度はアスカーＣ型硬度計（高分子計器株式会社製）により２５℃の室温環境下、６００ｇｆの荷重で密着後１秒以内の数値を読み取り、その値を採用する。

【００８４】

【表４】

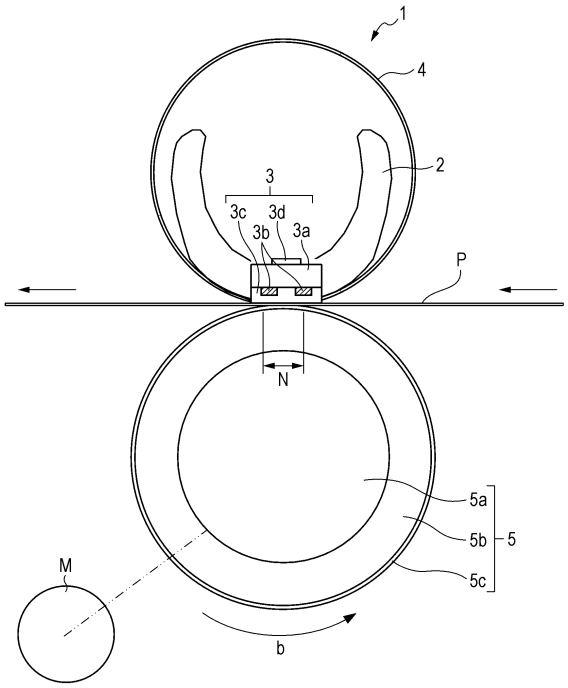
表　４

	電子写真用部材	連通化度（吸水率）（％）	外径変化（画像伸び）（％）	耐久時硬度変化（°）
実施例１	A-1	80	1.6	1.8
実施例２	A-2	86	1.5	1.5
実施例３	A-3	83	1.5	1.5
実施例４	A-4	79	1.6	1.8
実施例５	A-5	101	1.3	0.8
実施例６	A-6	90	1.5	1.3
実施例７	A-7	85	1.5	1.5
実施例８	A-8	72	1.7	2.0
実施例９	A-9	94	1.4	1.1
実施例１０	A-10	91	1.5	1.2
実施例１１	B-1	98	1.3	1.0
実施例１２	B-2	89	1.4	1.3
比較例１	A-11	7	2.7	4.9
比較例２	A-12	27	2.5	4.0
比較例３	A-13	4	2.8	5.1
比較例４	A-14	5	2.8	5.0

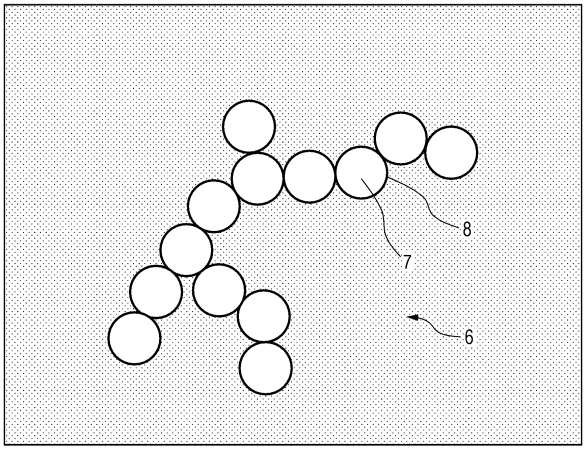
【００８５】
外径変化が２％を超えると画像が用紙からはみ出てしまう場合がある。
比較例１～４の電子写真用部材の弾性層は、いずれも連通化度（吸水率）が低く３０％未満であり、外径変化が大きい事がわかる。一方、実施例１から１２の電子写真用部材の弾性層は、いずれも連通化度（吸水率）が高く７０％を超えており、外径変化が２％よりも小さく良好であることがわかる。
また、１０万枚の耐久試験後の硬度変化に関して、比較例１～４の電子写真用部材は少なくとも４°以上硬度低下しているが、実施例１から１２の電子写真用部材は硬度低下が２°以下と良好である。比較例１～４においては、樹脂マイクロバルーンのシェルがシリコーンゴムの壁面から剥離されていないものが存在し、その後の使用段階で徐々に剥離が進行し、硬度が使用初期に比べ大いに低下したものと考えられる。
【符号の説明】
【００８６】
１‥定着装置
５‥加圧ローラ
６‥ベースゴム材料
７‥樹脂マイクロバルーン
８‥凝集化剤

【図面】

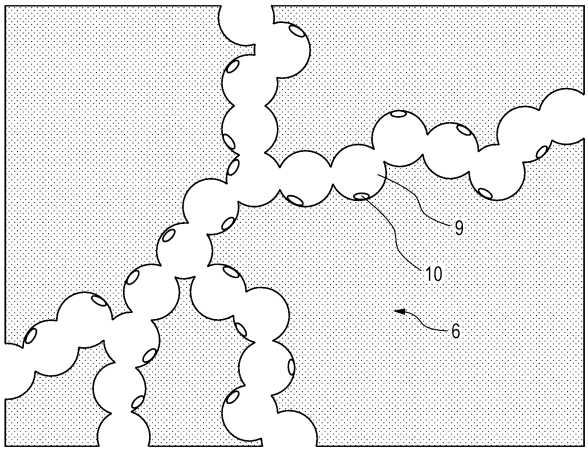
【図１】


1
4
2
3
3c
3d
3a
3b
P
N
5a
5b
5
5c
M
b

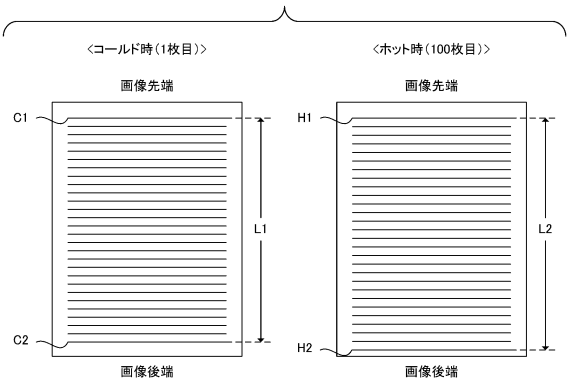
【図２】


8
7
6

【図３】


9
10
6

【図４】


〈コールド時（1枚目）〉
〈ホット時（100枚目）〉
画像先端
画像先端
C1
H1
L1
L2
C2
H2
画像後端
画像後端

フロントページの続き

(51)国際特許分類
Ｆ１６Ｃ　13/00　(2006.01)
Ｇ０３Ｇ　15/20　(2006.01)

ＦＩ
Ｆ１６Ｃ　13/00　A
Ｆ１６Ｃ　13/00　B
Ｇ０３Ｇ　15/20

(56)参考文献
特開２０１５－００７７７３（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１４／０３５６０４０（ＵＳ，Ａ１）
特開２００８－１５８３３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２０２７２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２８８３８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　８３／０７
Ｂ２９Ｃ　３５／０２
Ｂ２９Ｃ　３９／１０
Ｃ０８Ｋ　５／０６
Ｃ０８Ｋ　５／０９２
Ｃ０８Ｋ　７／２２
Ｃ０８Ｌ　８３／０５
Ｆ１６Ｃ　１３／００
Ｇ０３Ｇ　１５／２０