

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5230186号  
(P5230186)

(45) 発行日 平成25年7月10日 (2013. 7. 10)

(24) 登録日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)

(51) Int. Cl.

F 1

G 0 3 G 15/02 (2006. 01)

G 0 3 G 15/02 1 0 1

G 0 3 G 15/00 (2006. 01)

G 0 3 G 15/00 5 5 0

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2007-323326 (P2007-323326)  
 (22) 出願日 平成19年12月14日 (2007. 12. 14)  
 (65) 公開番号 特開2009-145665 (P2009-145665A)  
 (43) 公開日 平成21年7月2日 (2009. 7. 2)  
 審査請求日 平成22年11月29日 (2010. 11. 29)

(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 100106138  
 弁理士 石橋 政幸  
 (74) 代理人 100127454  
 弁理士 緒方 雅昭  
 (72) 発明者 原田 昌明  
 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 西村 芳明  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弾性部材及びその製造方法

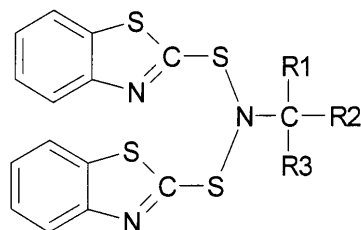
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

体積固有抵抗率が  $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$  以上  $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  以下である弾性層を有している電子写真用の弾性部材において、

該弾性層が、半導電性の未加硫ゴム組成物を架橋させた加硫ゴムからなり、該未加硫ゴム組成物は下記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤を含むことを特徴とする弾性部材：

【化 1】



一般式 [ 1 ]

10

(一般式 [ 1 ] 中、R 1、R 2、R 3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基である)。

【請求項 2】

前記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤が、N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾルスルフェニミドである請求項 1 に記載の弾性部材。

【請求項 3】

20

前記弾性部材が、芯金と、該芯金の周囲を被覆している該弾性層とを有するローラ形状の部材である請求項 1 または 2 に記載の弾性部材。

【請求項 4】

前記弾性部材が、電子写真感光体を帯電するための帯電部材である請求項 1 乃至 3 の何れか一項に記載の弾性部材。

【請求項 5】

体積固有抵抗率が  $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$  以上  $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  以下である弾性層を有している電子写真用の弾性部材の製造方法であって、

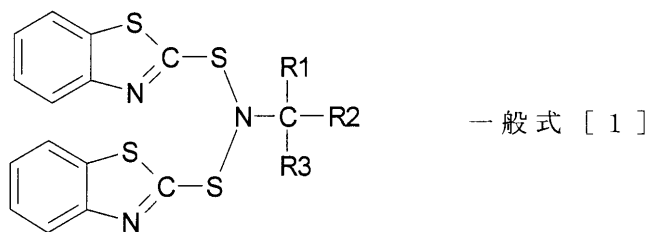
(1) 下記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤を配合した半導電性の未加硫ゴム組成物を調製する工程と、

(2) 該未加硫ゴム組成物を押出し成形により成形体を得る工程と、

(3) 該成形体を加熱して該未加硫ゴムを架橋させる加硫工程と

を有することを特徴とする製造方法：

【化 2】



(一般式 [ 1 ] 中、R 1、R 2、R 3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基である)。

【請求項 6】

前記弾性部材が、芯金と、該芯金の周囲を被覆している該弾性層とを有する部材であって、

前記工程 (2) が、該未加硫ゴム組成物をクロスヘッド押出機にて、芯金の周りに該未加硫ゴム組成物がコーティングされた押出し成形体を連続的に成形する工程を有し、

前記工程 (3) が、該連続的に成形された押出し成形体を加硫炉で加熱して該未加硫ゴムを連続的に架橋させる工程を有する請求項 5 に記載の弾性部材の製造方法。

【請求項 7】

前記工程 (1) において、前記未加硫ゴム組成物に、硫黄を更に配合する請求項 5 または 6 に記載の弾性部材の製造方法。

【請求項 8】

前記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤が、N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾルスルフェニミドである請求項 5 乃至 7 の何れか一項に記載の弾性部材の製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (1) において、前記未加硫ゴム組成物に、加硫促進剤としてテトラベンジルチウラムジスルフィドを更に配合する請求項 5 乃至 8 の何れか一項に記載の弾性部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真装置に用いられる導電性の弾性層を有する弾性部材に関する。具体的には、例えば感光体に当接して使用される帯電部材に関する。

【0002】

なお、以下、特に帯電部材の一例として、ローラ形状を有する帯電ローラを例にとって、本発明についてその詳細を記載する。しかし、本発明は、その用途を帯電ローラのみに限定するものではない。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 3 】

複写機や光プリンター等の電子写真装置においては、帯電ローラ等として、芯金と該芯金の周囲を被覆している、体積固有抵抗率が  $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$  以上  $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  の弾性層とを具備した弾性ローラが用いられている。

## 【 0 0 0 4 】

このような電気特性の弾性層は、上記した体積固有抵抗率の弾性層を提供可能な、半導電性の未加硫ゴム組成物を用いて形成されている。かかる未加硫ゴム組成物の具体例は、下記（ア）、（イ）のものを含む。

（ア）自身が半導電性を有する極性ゴム（例えば、エピクロルヒドリンゴム）にイオン導電剤を添加したイオン導電系の半導電性ゴム組成物；

（イ）原料ゴムにカーボンブラック等の導電性粒子を配合した電子導電系の半導電性ゴム組成物。

## 【 0 0 0 5 】

ところで、上記の弾性ローラの製造方法の代表例の1つとして、前述した半導電性の未加硫ゴム組成物をクロスヘッドを装着した押出機により、芯金を中心に円筒形に共押出し、これを加硫成形後に表面を研磨して所望の外径とする方法がある。このような成形方法で得られた弾性層には一般にウェルドラインが形成される（特許文献1）。

## 【 0 0 0 6 】

そして、弾性層のウェルドラインの部分は、弾性層のウェルドライン以外の部分と比較して電気抵抗が高くなっていることが多い。そして、このウェルドライン部分の高抵抗化は、押出本数が増えると共に顕著となる傾向がある。このことから、上記ウェルドライン部分の高抵抗化には、未加硫ゴム組成物に加わる熱の履歴が関与しているものと考えられる。そして、このような熱履歴の差に由来する電気抵抗の変動が抑制されれば、弾性層のウェルドライン部分の高抵抗化を緩和でき、その結果として周方向での電気抵抗のムラの少ない、高品質な弾性ローラを得られることとなる。

【特許文献1】特開2007-170427号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 7 】

そこで、本発明の目的は、未加硫ゴム組成物に対する熱履歴の差に由来する電気抵抗の変動が抑制された弾性層を有する弾性部材及びその製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

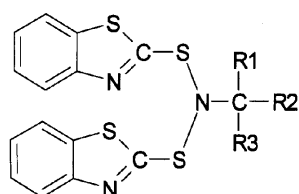
本発明者等は、上記の目的に鑑み検討を重ねた。その結果、未加硫ゴム組成物中に特定の加硫促進剤を添加したところ、未加硫ゴム組成物に対する熱履歴の差に起因する電気抵抗の変動を有意に抑制できることを見出した。

## 【 0 0 0 9 】

即ち、本発明に係る弾性部材は、体積固有抵抗率が  $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$  以上  $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  以下である弾性層を有している電子写真用の弾性部材において、該弾性層が、半導電性の未加硫ゴム組成物を架橋させた加硫ゴムからなり、該未加硫ゴム組成物は下記一般式〔1〕で表わされる加硫促進剤を含むことを特徴とする：

## 【 0 0 1 0 】

## 【化1】



一般式〔1〕

## 【 0 0 1 1 】

10

20

30

40

50

(一般式 [ 1 ] 中、R 1、R 2、R 3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基である)。

【 0 0 1 2 】

また本発明に係る弾性部材の製造方法は、体積固有抵抗率が  $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$  以上  $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  以下である弾性層を有している電子写真用の弾性部材の製造方法であって、

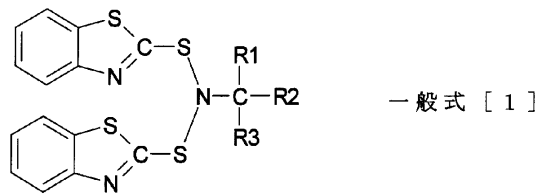
( 1 ) 下記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤を配合した半導電性の未加硫ゴム組成物を調製する工程と、

( 2 ) 該未加硫ゴム組成物を押出し成形により成形体を得る工程と、

( 3 ) 該成形体を加熱して該未加硫ゴムを架橋させる加硫工程とを有することを特徴とする：

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】



【 0 0 1 4 】

(一般式 [ 1 ] 中、R 1、R 2、R 3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基である)。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、電気抵抗の均一性が高い弾性部材を得ることができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

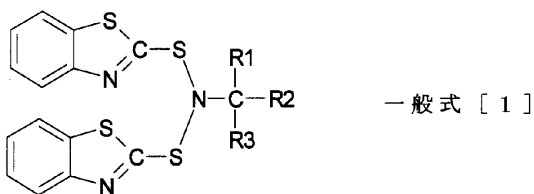
以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る電子写真用の弾性部材は、体積固有抵抗率が  $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$  以上  $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$  以下である弾性層とを有している。該弾性層は、半導電性の未加硫ゴム組成物を架橋させた加硫ゴムからなる。そして、該未加硫ゴム組成物は下記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤を含んでいる：

【 0 0 1 8 】

【 化 3 】



【 0 0 1 9 】

(一般式 [ 1 ] 中、R 1、R 2、R 3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基である)。

【 0 0 2 0 】

この加硫促進剤の使用が、未加硫ゴム組成物に対する熱履歴の差に起因する抵抗変動を抑制し得る理由は未だ解明中であり、現時点では明らかとなっていない。しかし、上記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤と同程度のスコーチタイムを有する他の加硫促進剤を用いても必ずしも同様の効果を得られなかった。このことから、本発明に係る効果は、上記一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤に特有の効果であるものと推測される。

## 【 0 0 2 1 】

図 2 には、本発明の弾性部材を帯電部材として有する電子写真装置の概略構成を示す。2 1 は被帯電体としての電子写真感光体である。本例の電子写真感光体は、アルミニウムなどの導電性を有する支持体 2 1 b と、支持体 2 1 b 上に形成した感光層 2 1 a を基本構成層とするドラム形状の電子写真感光体であり、軸 2 1 c を中心に図上時計方向に所定の周速度をもって回転駆動される。

## 【 0 0 2 2 】

1 は、電子写真感光体 2 1 に接触配置されて電子写真感光体 2 1 を所定の極性・電位に帯電（一次帯電）する帯電部材としての帯電ローラである。帯電ローラ 1 は、芯金 1 1 と、芯金 1 1 上に形成した弾性層 1 2 とからなり、芯金 1 1 の両端部を不図示の押圧手段で電子写真感光体 2 1 の回転駆動に伴い従動回転する。そして、電源 2 3 で摺擦電源 2 3 a により、芯金 1 1 の所定の直流（DC）バイアスが印加されることで、電子写真感光体 2 1 が所定の極性・電位に接触帯電される。帯電ローラ 1 で周面が帯電された電子写真感光体 2 1 は、次いで露光手段 2 4 により目的画像情報の露光（レーザービーム走査露光、原稿画像のスリット露光など）を受けることで、その周面に目的の画像情報に対する静電潜像が形成される。

## 【 0 0 2 3 】

その静電潜像は、次いで、現像手段 2 5 により、トナー画像として順次に可視像化されていく。このトナー画像は、次いで、転写手段 2 6 により不図示の給紙手段部から電子写真感光体 2 1 の回転と同期取りされて適正なタイミングをもって電子写真感光体 2 1 と転写手段 2 6 との間の転写部へ搬送された転写材 2 7 に順次転写されていく。本例の転写手段 2 6 は転写ローラであり、転写材 2 7 の裏からトナーと逆極性の帯電を行うことで電子写真感光体 2 1 側のトナー画像が転写材 2 7 に転写されていく。表面にトナー画像の転写を受けた転写材 2 7 は、電子写真感光体 2 1 から分離されて不図示の定着手段へ搬送されて像定着を受け、画像形成物として出力される。あるいは、裏面にも像形成するものでは、転写部への再搬送手段へ搬送される。

## 【 0 0 2 4 】

像転写後の電子写真感光体 2 1 の周面は、前露光手段 2 8 による前露光を受けて電子写真感光体ドラム上の残留電荷が除去（除電）される。この前露光手段 2 8 には公知の手段を利用することができ、例えばLEDチップアレイ、ヒューズランプ、ハロゲンランプ及び蛍光ランプなどを好適に例示することができる。除電された電子写真感光体 2 1 の周面は、クリーニング手段 2 9 で転写残りトナーなどの付着汚染物の除去を受けて洗浄面化されて、繰り返して画像形成に供される。

## 【 0 0 2 5 】

帯電ローラ 1 は、面移動駆動される電子写真感光体 2 1 に従動駆動させてもよいし、非回転にしてもよいし、電子写真感光体 2 1 の面移動方向に順方向または逆方向に所定の周速度をもって積極的に回転駆動させるようにしてもよい。

## 【 0 0 2 6 】

また、露光は、電子写真装置を複写機として使用する場合には、原稿からの反射光や透過光、または原稿を読み取り信号化し、この信号に基づいて、レーザービームを走査することにより行われる。レーザービームを走査する以外に、LEDアレイを駆動したり、液晶シャッターアレイを駆動したりすることなどによっても行われる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の弾性部材を帯電部材として使用しうる電子写真装置としては、複写機、レーザービームプリンター、LEDプリンター、あるいは、電子写真製版システムなどの電子写真応用装置などが挙げられる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の弾性部材は、帯電部材である帯電ローラ以外に、現像部材、転写部材、除電部材や、給紙ローラなどの搬送部材としても使用可能である。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の弾性部材は、芯金と、その外側に設けられた半導電体からなる弾性層により構成される。図1に本発明の弾性部材の例として、帯電ローラ1の模式図を示す。帯電ローラ1は、芯金11とその周囲を被覆するように設けられた弾性層12とから構成されており、必要によって、弾性層12の外側に表面層13を設けることもできる。

【0030】

<半導電性の未加硫ゴム組成物>

本発明に係る未加硫ゴム組成物は原料ゴムを含む。また、体積固有抵抗率が $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下の弾性層を形成可能な半導電性を有している。原料ゴムとしては、硫黄含有化合物での加硫が可能であれば特に限定されるものではない。具体的には、天然ゴム(NR)、イソpreneゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン(SBR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン3元共重合体ゴム(EPDM)、エピクロルヒドリンホモポリマー(CHC)、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド共重合体(CHR)、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル3元共重合体(CHR-AGE)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の水添物(H-NBR)、クロロpreneゴム(CR)、アクリルゴム(ACM、ANM)等が挙げられる。

10

【0031】

未加硫ゴム組成物を半導電性とするために、用いる原料ゴム自体の導電性に応じて導電剤を配合してもよい。

20

【0032】

導電剤としては、以下のものを用いることができる。

【0033】

<<電子導電剤>>

カーボンブラック、グラファイト等の炭素材料；酸化チタン、酸化錫等の酸化物；Cu、Ag等の金属；酸化物や金属を粒子表面に被覆して導電化した導電粒子。

【0034】

<<イオン導電剤>>

過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カルシウム等の無機イオン物質；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、トリオクチルプロピルアンモニウムブロミド、変性脂肪族ジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート等の陽イオン性界面活性剤；ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ジメチルアルキルラウリルベタイン等の両性イオン界面活性剤；過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、過塩素酸トリメチルオクタデシルアンモニウム等の第四級アンモニウム塩；トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等の有機酸リチウム塩。

30

【0035】

特に電子導電剤を原料ゴムに配合した場合、熱履歴による電気抵抗の変化が大きいため、本発明を適用することの効果大きい。

40

【0036】

上記導電剤の配合量は、弾性層の体積固有抵抗率が $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下になるように調整することが好ましい。導電剤の配合量は、通常、原料ゴム100質量部に対して0.5質量部以上100質量部以下の範囲で調製される。

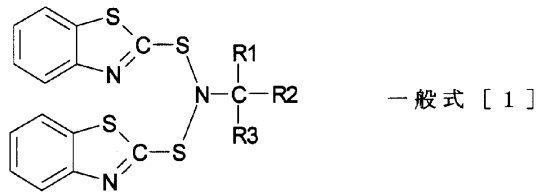
【0037】

<<加硫促進剤>>

未加硫ゴム組成物は、下記一般式[1]で表される加硫促進剤を含む。

【0038】

## 【化 4】



## 【 0 0 3 9 】

ここで、一般式 [ 1 ] 中、R 1、R 2、R 3 はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基である。R 1 ~ R 3 の炭素数が多くなると、加硫速度が遅くなり生産性が低下するため、好ましくない。好ましい加硫促進剤としては、R 1 ~ R 3 がすべてメチル基である N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾルスルフェンイミドである。一般式 [ 1 ] で表される加硫促進剤の配合量は、原料ゴム 1 0 0 質量部に対して 0 . 2 質量部以上 5 . 0 質量部以下が好ましく、0 . 5 質量部以上 3 . 0 質量部以下がより好ましい。

10

## 【 0 0 4 0 】

未加硫ゴム組成物には、上記の一般式 [ 1 ] で表される加硫促進剤（第一加硫促進剤）に加えて、加硫速度を調整する目的で他の加硫促進剤（第二加硫促進剤）を配合することができる。第二加硫促進剤としては特に限定されるものではないが、スコーチ性が低く、加硫速度が速く、圧縮永久歪も良好なテトラベンジルチウラムジスルフィドが好ましい。第二加硫促進剤の配合量は、第一促進剤の熱履歴による電気抵抗変化の低減効果に影響を与えることのないよう、質量基準で第一促進剤の 1 / 2 倍量以下にすることが好ましい。

20

## 【 0 0 4 1 】

未加硫ゴム組成物には、加硫剤として、原料ゴム 1 0 0 質量部に対して 1 . 0 質量部以上 3 . 0 質量部以下、より好ましくは、1 . 2 質量部以上 2 . 0 質量部以下の硫黄を更に配合することが好ましい。上記の範囲で配合した場合、弾性層の架橋密度が高くなり、圧縮永久歪が小さくなるため、長期間感光体と弾性部材とを当接放置した場合に当節位置が変形して画像不良（セット画像不良）を起こす可能性を抑制できる。特に、電子写真用弾性部材は 0 ~ 4 0 の比較的低温で変形量も小さい範囲での圧縮永久歪が画像に影響するため、硫黄量を比較的多くして架橋密度を高く設計することが好ましい。また、弾性層が硬くなりすぎることによる、感光体との当接不良や、帯電ローラとして使用した場合のトナー等の汚れが付着し易くなる等の問題が生じることを抑制できる。

30

## 【 0 0 4 2 】

未加硫ゴム組成物は、更に、必要に応じてゴムの配合剤として一般に用いられている充填剤、加工助剤、架橋助剤、架橋促進剤、架橋促進助剤、架橋遅延剤、分散剤等を配合することができる。軟化剤、可塑剤等の低分子量の配合剤は感光体汚染を防止するため配合しないことが好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

弾性層は、以上の原料を含む未加硫ゴム組成物を架橋させた加硫ゴムからなる。このような弾性層を有する弾性部材の好適な製造方法を以下説明する。

## 【 0 0 4 4 】

まず、一般式 [ 1 ] で表わされる加硫促進剤を配合した半導電性の未加硫ゴム組成物を調製する（工程（1））。未加硫ゴム組成物を構成する上記した各種の原料の混合方法としては、パンバリーミキサーや加圧式ニーダーといった密閉型混合機を使用した混合方法や、オープンロールのような開放型の混合機を使用した混合方法などを例示することができる。

40

## 【 0 0 4 5 】

次いで、未加硫ゴム組成物を押出し成形により成形体を得る（工程（2））。成形体の形状は特に制限はなく、用途等に応じて所定の形状の成形体を成形することができる。例えば、未加硫ゴム組成物をクロスヘッド押出機にて、芯金の周りに未加硫ゴム組成物がコーティングされた押出し成形体を連続的に成形する方法が挙げられる。図 5 にベント式押

50

出機の概要を模式的に示す。押出機 5 は、シリンダー 5 1 内に、スクリュードム部を有する押出スクリュードム 5 2 を回転自在に内挿している。押出スクリュードム 5 2 の先端側のシリンダー 5 1 端部にはクロスヘッド 5 3 が取り付けられている。また、シリンダー 5 1 にはベント口 5 5 が設けられており、ベント口 5 5 は不図示の真空ポンプへ接続されており、該真空ポンプによりシリンダー 5 1 内が真空引きされる。材料投入口 5 4 より投入された未加硫ゴムは、押出スクリュードム 5 2 の回転によりクロスヘッド 5 3 側へと搬送される。未加硫ゴムは、シリンダー内を通過する際に、ベント口に接続された真空ポンプにより揮発分が除去される。クロスヘッドへと搬送された未加硫ゴムは、不図示の芯金供給装置より供給された芯金 3 1 の外周に積層され、クロスヘッド先端のダイス 5 6 を通り、芯金 3 1 と共に共押出される。

10

#### 【0046】

押出機 5 のシリンダー 5 1、押出スクリュードム 5 2、クロスヘッド 5 3 は各々、不図示の温調機によって指定された温度に保たれている。押出時の温度は高いほうがベント効果は良好で、未加硫成形体の揮発成分を低減させることができる。これはゴムの気体透過性が高温度であるほど大きくなるためであるが、あまりに温度を上げすぎると、押出加工中の加硫反応が始まってしまう、スコーチの問題が生じる。よって好ましい押出機の設定温度は 60 ~ 100 である。

#### 【0047】

そして、得られた成形体を加熱して未加硫ゴムを架橋させる加硫工程を行う（工程（3））。上記のように連続的に成形した場合は、連続的に成形された押出し成形体を加硫炉で加熱して未加硫ゴムを連続的に架橋させることが好ましい。図 6 には、押出機 5 から押出されたローラの連続加硫装置の概要を模式的に示した。押出機 5 により、芯金 3 1 の外周に未加硫ゴムが積層された未加硫ゴムローラは、不図示の搬送コンベアーによって、加硫炉 6 へ連続的に搬送される。加硫炉 6 は予め所定の温度に保たれており、搬送されるスピードと加硫炉 6 の長さにより、所定の時間加硫される。加硫温度と時間は使用される原料ゴムの種類に依存するが、一般的に 140 ~ 200 の温度で、15 ~ 120 分の時間加硫される。

20

#### 【0048】

以上のようにして形成される弾性層の厚さは、通常、0.5 ~ 1.0 mm である。

#### 【0049】

弾性層の表面には、トナーや紙粉等の汚れが付着し難いように、紫外線照射等による表面改質や表面層の形成が行われる。表面層としては、一般的には公知の被覆層が用いられる。例えば、バインダー高分子に導電性の添加剤を適量分散させることにより、所望の電気抵抗値としたものや、オキシアルキレン基を有するポリシロキサンからなるゾル-ゲル膜が用いられる。バインダー高分子としては、アクリル系ポリマー、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、シリコン等が挙げられる。導電性の添加剤としては、カーボンブラック、グラファイト等の炭素材料；酸化チタン、酸化錫等の酸化物；Cu、Ag 等の金属；酸化物や金属を粒子表面に被覆して導電化した導電粒子；LiClO<sub>4</sub>、KSCN、NaSCN、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>等のイオン性電解質等が挙げられる。

30

#### 【0050】

表面層の形成方法としては、上記のような材料を溶剤に溶解または分散させた液を、ディッピング、リング塗工、ビーム塗工、ロールコーター、スプレー等の塗工法によって、弾性層表面にコーティングする方法等を挙げることができる。

40

#### 【0051】

なお、本発明における弾性部材には、必要に応じて、弾性層や表面層以外に、接着層、拡散防止層、下地層、プライマー層等の機能層を設けることもできる。

#### 【実施例】

#### 【0052】

以下に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、これらは、本発明を何ら限定するものではない。なお、以下、特に明記しない限り、「部」は「質量部」を意味しており

50



、試薬等は特に指定のないものは市販の高純度品を用いた。

#### 【 0 0 5 3 】

< 実施例 1 >

( ゴム材料の調製 )

下記の材料を、6 リットル加圧ニーダー ( 製品名 : T D 6 - 1 5 M D X、トーシン社製 ) を用いて、充填率 7 0 v o l %、ブレード回転数 3 0 r p m で 1 6 分間混合して A 練りゴム組成物を得た。

- ・原料ゴムとして、N B R ( 商品名 : J S R N 2 3 0 S V、J S R 社製 ) : 1 0 0 質量部 ;
- ・加工助剤としてステアリン酸亜鉛 : 1 質量部 ;
- ・加硫促進助剤として酸化亜鉛 : 5 質量部 ;
- ・充填剤として炭酸カルシウム ( 商品名 : ナノックス # 3 0、丸尾カルシウム社製 ) : 2 0 質量部 ;
- ・導電剤としてカーボンブラック ( 商品名 : トーカブラック # 7 3 6 0 S B、東海カーボン社製 ) : 4 8 質量部。

10

#### 【 0 0 5 4 】

次いで、下記の材料を、ロール径 1 2 インチのオープンロールにて、前ロール回転数 8 r p m、後ロール回転数 1 0 r p m、ロール間隙 2 m m で、左右の切り返しを合計 2 0 回実施した。その後、ロール間隙を 0 . 5 m m として薄通し 1 0 回を行い、弾性層用の未加硫ゴム組成物を得た。

20

- ・上記で得た A 練りゴム組成物 : 1 7 4 質量部 ;
- ・架橋剤として硫黄 : 1 . 2 質量部 ;
- ・加硫促進剤として N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾルスルフェンイミド ( 商品名 : S A N T O C U R E - T B S I、F L E X S Y S 社製 ) : 3 . 0 質量部。

#### 【 0 0 5 5 】

( ムーニースコーチ試験 )

得られた未加硫ゴム組成物のムーニースコーチ試験を実施した。試験は島津製作所製ムーニービスコメーター S M V - 3 0 0 R T ( 商品名 ) を使用し、J I S K 6 3 0 0 ( 1 9 9 4 ) 未加硫ゴムの物理試験法に準拠し、L ローターを使用して、1 2 5 の t 5 を測定した。その結果、スコーチタイムは 6 1 分であった。

30

#### 【 0 0 5 6 】

( 弾性層の形成 )

得られた未加硫ゴム組成物を、クロスヘッドを用いた押出成形によって、芯金 ( 直径 6 m m、長さ 2 5 2 m m ) を中心として同軸状に円筒形に同時に押出し、端部を切断して、芯金の外周に未加硫ゴム組成物がコーティングされた未加硫ゴムローラを作製した。押出機は、シリンダー径 4 5 m m ( 4 5 )、L / D = 2 0 の押出機を使用し、押出時の温調はヘッド 9 0 、シリンダー 9 0 、スクリー 9 0 とした。

#### 【 0 0 5 7 】

未加硫ゴムローラは連続して 2 0 0 本押出し、直ちに連続加硫炉で 1 6 0 、6 0 分の加硫を行った。加硫後、両端を切断し、弾性層部分の軸方向幅を 2 2 8 m m とした後、導電性弾性層部分の表面を回転砥石で研磨することによって、端部直径 8 . 4 m m、中央部直径 8 . 5 m m のクラウン形状のゴムローラを得た。押出し 1 0 本目のゴムローラについて、電気抵抗の周ムラ、弾性層の体積抵抗測定を行い、2 0 0 本目のゴムローラについても電気抵抗の周ムラ測定を行った。

40

#### 【 0 0 5 8 】

( 電気抵抗周ムラ測定 )

図 4 にゴムローラの電気抵抗測定装置の概略図を示した。ゴムローラ 4 a は芯金 1 1 の両端部を不図示の押圧手段で円柱状のアルミドラム 4 1 に圧接され、アルミドラム 4 1 の回転駆動に伴い従動回転する。この状態で、ゴムローラ 4 a の芯金部分 1 1 に電源 4 2 を用いて直流電圧を印加し、アルミドラム 4 1 に直列に接続した抵抗 4 3 にかかる電圧から

50

、ゴムローラの電気抵抗を測定した。なお、ゴムローラ 4 a には片端 500 g (両側で 1 kg) の荷重を印加し、アルミドラム 4 1 の径は 30 mm で、30 rpm で回転させて測定を実施した。

#### 【0059】

作製したゴムローラの電気抵抗は、温度 23 、湿度 50 % R . H . ( N / N と記載する ) 環境下で、図 4 の装置を使用し、芯金とアルミドラムの間に直流 200 V の電圧を 3 秒印加して、電気抵抗を求めた。電気抵抗は最後の 2 秒間の平均値とし、同時に 2 秒間の最大値及び最小値を測定し、最大値 / 最小値を周ムラとして表した。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $2.0 \times 10^4$  、押出し 10 本目の周ムラは 1.1 倍、押出し 200 本目の周ムラは 1.2 倍であった。

10

#### 【0060】

( 弾性層体積抵抗の測定 )

図 3 に体積抵抗測定装置の概略図を示した。ゴムローラ 4 a の中央部分には 1.5 cm 幅のアルミシート 3 1 が弾性層と隙間なく密着するように巻きつけられている。この状態で、ゴムローラ 4 a の芯金部分 1 1 に電源 4 2 を用いて直流電圧を印加し、3 1 のアルミシートに直列に接続した抵抗 4 3 にかかる電圧から、弾性層の電気抵抗を測定した。

#### 【0061】

作製したゴムローラの弾性層の電気抵抗は、温度 23 、湿度 50 % R . H . ( N / N と記載する ) 環境下で、図 3 の装置を使用し、芯金とアルミシートの間に直流 200 V の電圧を印加して測定した。測定された電気抵抗の値 (  $R_d$  ) から、ローラ外径 8.5 m m、アルミシート幅 1.5 c m、弾性層厚み 1.5 m m であるので、以下の式 ( 3 ) から体積抵抗率 (  $\rho_d$  ) を求めた。

20

#### 【0062】

$$\rho_d = ( R_d \times 0.85 \times \pi \times 1.5 ) / 0.15 \dots (3)$$

その結果、弾性層の体積抵抗率は  $5.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。

#### 【0063】

( 表面層の形成 )

下記の材料を混合した後、室温で攪拌し、次いで 24 時間加熱還流 ( 120 ) を行うことによって、加水分解性シラン化合物の縮合物を得た。

・フェニルトリエトキシシラン ( P h T E S ) : 43.08 g ( 0.179 m o l ( 加水分解性シラン化合物総量に対して 56.00 m o l % 相当 ) ) ;

30

・グリシドキシプロピルトリエトキシシラン ( G P T E S ) : 12.47 g ( 0.045 m o l ) ;

・ヘキシルトリメトキシシラン ( H e T M S ) : 13.18 g ( 0.064 m o l ) ;

・トリデカフルオロ - 1 , 1 , 2 , 2 , テトラヒドロオクチルトリエトキシシラン ( F T S、パーフルオロアルキル基の炭素数 6 ) : 16.32 g ( 0.032 m o l ) ;

・水 : 25.93 g ;

・エタノール : 74.16 g。

#### 【0064】

この縮合物を 2 - ブタノール / エタノールの混合溶剤に添加することによって、固形分 7 質量 % の縮合物含有アルコール溶液を調製した。この縮合物含有アルコール溶液 100 g に対して 0.20 g の光カチオン重合開始剤としての芳香族スルホニウム塩 ( 商品名 : アデカオプトマー S P - 150、旭電化工業 ( 株 ) 製 ) を添加した。更に、エタノールで希釈して、固形分 1 質量 % の表面層用塗布液を調製した。

40

#### 【0065】

次に、押出し 10 本目のゴムローラの弾性層上に表面層用塗布液をリング塗布 ( 吐出量 : 0.020 m l / s、リング部のスピード : 85 m m / s、総吐出量 : 0.065 m l ) した。次に、弾性層上にリング塗布した表面層用塗布液に 254 n m の波長の紫外線を積算光量が 11000 m J / c m<sup>2</sup> になるように照射して、表面層用塗布液を硬化 ( 架橋反応による硬化 ) させた。この硬化したものを数秒間 ( 2 ~ 3 秒間 ) 放置して乾燥させる

50

ことによって表面層を形成した。紫外線の照射には低圧水銀ランプ（ハリソン東芝ライティング（株）製）を用いた。

【 0 0 6 6 】

以上のようにして、支持体、該支持体上に形成された弾性層、及び、該弾性層上に形成された表面層（表面層用塗布液を用いて形成したポリシロキサンを含有する層）を有する帯電ローラを作製した。

【 0 0 6 7 】

（セット画像評価）

作製した帯電ローラ（押出 10 本目を使用）と電子写真感光体とを、これらを一体に支持するプロセスカートリッジに組み込み、帯電ローラと感光体が当接するようにした状態で、このカートリッジを 40 / 95 % RH の環境下で 30 日間放置した。その後、25 / 50 % RH の環境下で 24 時間放置した後、A4 紙縦出力用の電子写真装置（商品名：Color Laser Jet 3500、ヒューレット・パカード製）に組み込み画像評価を行った。画像出力は、25 / 50 % RH 環境下でハーフトーン画像の出力を行い、更に、画像出力した環境下で 24 時間放置した後に、再度、画像出力を行い、以下のランク付けを実施した。

ランク A：画像不良が全く出ていないもの。

ランク B：最初の出力で極わずかに画像不良が発生、ただし、その後の 24 時間放置後に画像不良が完全に消失したもの。

ランク C：最初の出力で画像不良が発生しているものの、24 時間放置後に画像不良が完全に消失したもの。

ランク D：最初の出力で画像不良がはっきりと発生し、24 時間放置後にも画像不良が完全には消失しないもの。

ランク E：最初の出力で画像不良がはっきりと発生し、24 時間放置後にも画像不良の改善が見られないもの。

【 0 0 6 8 】

画像評価の結果は、ランク C であった。

【 0 0 6 9 】

< 実施例 2 >

実施例 1 に係る未加硫ゴム組成物に更に以下の材料を混合して、本実施例の未加硫ゴム組成物を調製した。

・ジベンゾチアゾリルジスルフィド（商品名：ノクセラー DM、大内新興化学社製）：1.0 質量部。

【 0 0 7 0 】

この未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にスコーチタイムの測定を行った。その結果、スコーチタイムは 41 分であった。

【 0 0 7 1 】

上記の未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様に弾性層の形成を行い、電気抵抗・体積抵抗の測定を行った。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $2.5 \times 10^4$ 、弾性層の体積抵抗率は  $7.0 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 、押出し 10 本目の周ムラは 1.2 倍、押出し 20 本目の周ムラは 1.3 倍であった。また、実施例 1 と同様にセット画像評価を行った。その結果はランク C であった。

【 0 0 7 2 】

< 実施例 3 >

実施例 1 に係る未加硫ゴム組成物において、架橋剤としての硫黄の量を 0.8 質量部、N - t - ブチル - 2 - ベンゾチアゾルスルフェンイミドの量を 2.0 質量部に変更した。また、以下の材料を更に加えて、本実施例に係る未加硫ゴム組成物を調製した。

・加硫促進剤としてのテトラベンジルチウラムジスルフィド（商品名：PERKACIT - TBzTD、FLEXSYS 社製）：0.5 質量部。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

この未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にスコーチタイムの測定を行った。その結果、スコーチタイムは 32 分であった。

【0074】

上記の未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様に弾性層の形成を行い、電気抵抗・体積抵抗の測定を行った。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $3.0 \times 10^4$ 、弾性層の体積抵抗率は  $8.0 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 、押出し 10 本目の周ムラは 1.2 倍、押出し 200 本目の周ムラは 1.5 倍であった。また、実施例 1 と同様にセット画像評価を行った。その結果はランク B であった。

【0075】

< 実施例 4 >

架橋剤としての硫黄の量を 1.0 質量部に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、本実施例に係る未加硫ゴム組成物を調製した。

【0076】

この未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にスコーチタイムの測定を行った。その結果、スコーチタイムは 30 分であった。

上記の未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様に弾性層の形成を行い、電気抵抗・体積抵抗の測定を行った。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $3.5 \times 10^4$ 、弾性層の体積抵抗率は  $1.0 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 、押出し 10 本目の周ムラは 1.2 倍、押出し 200 本目の周ムラは 1.4 倍であった。また、実施例 1 と同様にセット画像評価を行った。その結果はランク A であった。

【0077】

< 実施例 5 >

架橋剤としての硫黄の量を 1.2 質量部に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、本実施例に係る未加硫ゴム組成物を調製した。

【0078】

この未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にスコーチタイムの測定を行った。その結果、スコーチタイムは 29 分であった。

上記の未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様に弾性層の形成を行い、電気抵抗・体積抵抗の測定を行った。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $4.0 \times 10^4$ 、弾性層の体積抵抗率は  $1.5 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 、押出し 10 本目の周ムラは 1.2 倍、押出し 200 本目の周ムラは 1.6 倍であった。また、実施例 1 と同様にセット画像評価を行った。その結果はランク A であった。

【0079】

< 比較例 1 >

加硫促進剤として、以下の材料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本実施例に係る未加硫ゴム組成物を調製した。

・テトラメチルチウラムモノスルフィド（商品名：ノクセラー TS、大内新興化学社製）：1.0 部；

・ジベンゾチアゾリルジスルフィド（商品名：ノクセラー DM、大内新興化学社製）：1.0 部。

【0080】

この未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にスコーチタイムの測定を行った。その結果、スコーチタイムは 14 分であった。

上記の未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様に弾性層の形成を行い、電気抵抗・体積抵抗の測定を行った。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $5.0 \times 10^4$ 、弾性層の体積抵抗率は  $2.0 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 、押出し 10 本目の周ムラは 1.4 倍、押出し 200 本目の周ムラは 4.1 倍であった。

【0081】

< 比較例 2 >

加硫促進剤として、以下の材料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本実施例

10

20

30

40

50

に係る未加硫ゴム組成物を調製した。

・ N - t - ブチルベンゾチアゾール - 2 - スルフェンアミド ( 商品名 : ノクセラー N S 、大内新興化学社製 ) : 2 . 0 部。

【 0 0 8 2 】

この未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にスコーチタイムの測定を行った。その結果、スコーチタイムは 3 5 分であった。

上記の未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様に弾性層の形成を行い、電気抵抗・体積抵抗の測定を行った。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $1 . 5 \times 10^4$  、弾性層の体積抵抗率は  $4 . 0 \times 10^4$  ・ c m、押出し 1 0 本目の周ムラは 1 . 2 倍、押出し 2 0 0 本目の周ムラは 3 . 0 倍であった。

10

【 0 0 8 3 】

< 比較例 3 >

加硫促進剤として、以下の材料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、本実施例に係る未加硫ゴム組成物を調製した。

・ テトラペンタメチレンチウラムテトラスルフィド ( 商品名 : ノクセラー T R A、大内新興化学社製 ) : 1 . 5 部。

【 0 0 8 4 】

この未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にスコーチタイムの測定を行った。その結果、スコーチタイムは 9 分であった。

上記の未加硫ゴム組成物を用いて実施例 1 と同様に弾性層の形成を行い、電気抵抗・体積抵抗の測定を行った。その結果、ゴムローラの電気抵抗は  $7 . 0 \times 10^4$  、弾性層の体積抵抗率は  $2 . 5 \times 10^5$  ・ c m、押出し 1 0 本目の周ムラは 1 . 3 倍、押出し 2 0 0 本目の周ムラは 3 . 6 倍であった。

20

【 0 0 8 5 】

以上に述べた評価結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 8 6 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
弾性層配合（質量部）								
NBR N230SV	100							
ステアリン酸亜鉛	1							
酸化亜鉛	5							
炭酸カルシウム	20							
カーボン #7360SB	48							
硫黄	1.2	1.2	0.8	1.0	1.2	1.2	1.2	1.2
SANTOCURE TBSi	3.0	3.0	2.0	2.0	2.0			
PERKACIT TBzTD			0.5	0.5	0.5			
ノクセラー DM		1.0				1.0		
ノクセラー TS						1.0		
ノクセラー NS							2.0	
ノクセラー TRA								1.5
スコーチタイム (min)	61	41	32	30	29	14	35	9
帯電ローラ特性								
ローラ電気抵抗 ( $\Omega$ )	$2.0 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$	$3.0 \times 10^4$	$3.5 \times 10^4$	$4.0 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	$7.0 \times 10^4$
ローラ抵抗周ムラ (倍) 10本目	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.3
ローラ抵抗周ムラ (倍) 200本目	1.2	1.3	1.5	1.4	1.6	4.1	3.0	3.6
弾性層体積抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$5.0 \times 10^4$	$7.0 \times 10^4$	$8.0 \times 10^4$	$1.0 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	$2.0 \times 10^5$	$4.0 \times 10^4$	$2.5 \times 10^5$
セット画像評価ランク	C	C	B	A	A	—	—	—

## 【0087】

表から明らかなように、比較例1～3は一般式[1]で表わされる加硫促進剤を使用しておらず、得られたゴムローラの押出し200本目の周ムラが3.0倍以上と大きい。実施例1～5は本発明の範囲であり、押出し200本目の電気抵抗周ムラは3.0倍未満でセット画像評価もランクC以上で実用上問題ない、良好な画像が得られている。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0088】

【図1】帯電ローラの構成例を説明するための模式的断面図である。

【図2】電子写真装置の構成例を説明するための模式的断面図である。

【図3】弾性層の体積抵抗率測定法を説明するための模式図である。

【図4】ゴムローラの電気抵抗測定法を説明するための模式図である。

【図5】ベント式押出機の構成例を説明するための模式的断面図である。

【図6】連続加硫装置の構成例を説明するための模式図である。

## 【符号の説明】

## 【0089】

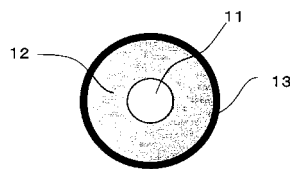
- 1 帯電ローラ
- 11 芯金
- 12 弾性層
- 13 表面層
- 21 電子写真感光体
- 21a 感光層
- 21b 支持体
- 21c 軸
- 23 電源
- 23a 摺擦電源

- 2 4 露光手段
- 2 5 現像手段
- 2 6 転写手段
- 2 7 転写材
- 2 8 前露光手段
- 2 9 クリーニング手段
- 3 1 アルミシート
- 4 1 アルミドラム
- 4 2 外部電源
- 4 3 基準抵抗
- 4 a ゴムローラ
- 5 押出機
- 5 1 シリンダー
- 5 2 押出スクリュー
- 5 3 クロスヘッド
- 5 4 材料投入口
- 5 5 ベント口
- 5 6 ダイス
- 5 7 スクリューダム部
- 6 加硫炉

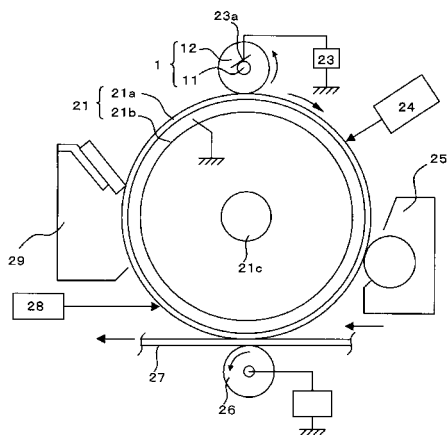
10

20

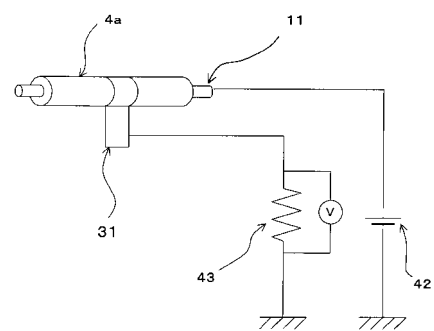
【図 1】



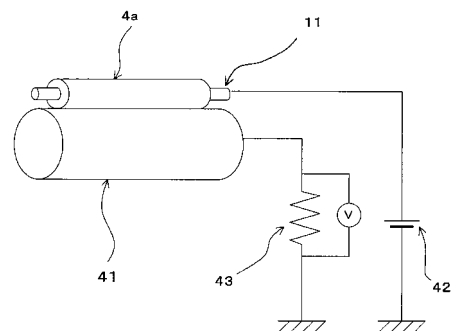
【図 2】



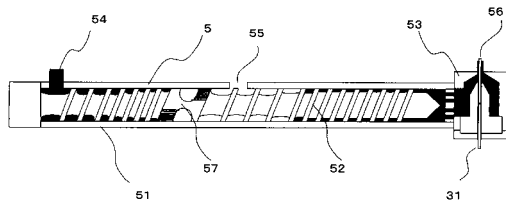
【図 3】



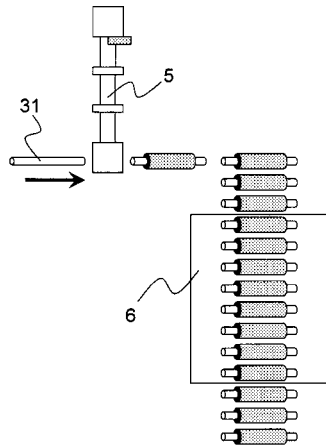
【図 4】



【図 5】



【図 6】





---

フロントページの続き

(72)発明者 古川 匠  
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 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開2007-181953(JP,A)  
特開2007-155769(JP,A)  
特開2004-182786(JP,A)  
特開平10-120825(JP,A)  
特開2002-265673(JP,A)  
特開2007-232861(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 15/02  
G03G 15/00