

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4064026号
(P4064026)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int.Cl. F I
G O 3 G 15/20 (2006.01) G O 3 G 15/20 5 1 5
C O 8 L 83/05 (2006.01) C O 8 L 83/05
C O 8 L 83/07 (2006.01) C O 8 L 83/07

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平11-364908	(73) 特許権者	000110077
(22) 出願日	平成11年12月22日(1999.12.22)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公開番号	特開2001-183934(P2001-183934A)		東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(43) 公開日	平成13年7月6日(2001.7.6)	(72) 発明者	吉田 宏明
審査請求日	平成16年3月9日(2004.3.9)		千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社 研究開 発本部内
		(72) 発明者	岡 裕
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社 研究開 発本部内
		(72) 発明者	辻 裕一
			千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング・シリコン株式会社 研究開 発本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 定着ロール用液状シリコンゴム組成物およびフッ素樹脂被覆定着ロール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、常温で液状であるジオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B) 無機質充填剤 5～300重量部、

(C) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合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{本成分中のケイ素原子結合水素原子と(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基のモル数の比が(0.3:1)～(5:1)となる量}、

(D) 白金系触媒{白金金属原子として、(A)成分100万重量部に対して0.1～500重量部となる量}

および

(E) 粉末状の酸化カルシウムまたは水酸化カルシウム 0.05～5重量部

からなり、ロール軸の外周面にシリコンゴム層が形成され、該シリコンゴム層表面にフッ素樹脂系コーティング剤を塗布し、焼成したフッ素樹脂被覆定着ロールにおいて、該シリコンゴム層を形成するためのフッ素樹脂被覆定着ロール用液状シリコンゴム組成物。

【請求項 2】

ロール軸の外周面にシリコンゴム層が形成され、該シリコンゴム層表面にフッ素樹脂系コーティング剤を塗布し、焼成したフッ素樹脂被覆定着ロールであって、該シリコンゴム層が請求項1記載の液状シリコンゴム組成物の硬化物であることを特徴とするフ

ッ素樹脂被覆定着ロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、複写機、プリンター、ファクスなどに使用される定着ロール用シリコーンゴム組成物およびフッ素樹脂被覆定着ロールに関し、詳しくは、高温処理によっても硬度が殆ど低下せず、高温条件下での耐久性、硬度安定性に優れたシリコーンゴムとなり得る定着ロール用液状シリコーンゴム組成物、および硬度安定性、信頼性に優れたフッ素樹脂被覆定着ロールに関する。

【0002】

【従来の技術】

金属製のロール軸の外周面に低硬度のシリコーンゴム層が形成され、さらにその表層がフッ素樹脂で被覆された定着ロールは、フッ素樹脂被覆定着ロールと呼称され、電子写真複写機、プリンター、ファクシミリなどに多用されている（特開昭53-74436号公報、特開昭57-89785号公報、特開昭59-74578号公報および特開昭59-52269号公報参照）。ところが、この種のフッ素樹脂被覆定着ロールは、トナーを200以上の高温条件下で定着させることから、耐熱性に優れていることが要求される。特に下層部のシリコーンゴムはフッ素樹脂被覆により空気との接触を遮断された状態となるため、解重合を起し易く、硬度低下を起こしたり、硬度のバラツキが発生し易いという問題点があった。また、ロール表面にフッ素樹脂被覆を設ける工程が、フッ素樹脂ラテックスを塗布した後、これを高温焼成させる方法による場合には、その高温焼成工程において下層のシリコーンゴムは220～350℃といったさらに高温条件下に置かれるため、軟化劣化が激しく起きてしまうという問題があった。このようなシリコーンゴムをフッ素樹脂被覆定着ロールに適用すると、通紙耐久試験でトナー汚れがロール表層に付着したり、ロール表面のフッ素材料層にしわが生じるという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記従来技術の問題点を解消するため鋭意検討した結果、アルカリ金属水酸化物もしくは酸化物、または粉末状のアルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物を配合した液状シリコーンゴム組成物が耐熱性、特にフッ素樹脂被覆による空気遮断条件下での耐熱安定性に優れていることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明の目的は、フッ素樹脂被覆工程における高温処理によっても硬度が殆ど低下せず、耐久性、硬度安定性に優れたシリコーンゴムとなり得るフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物、および硬度安定性、信頼性に優れたフッ素樹脂被覆定着ロールを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、

(A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、常温で液状であるジオルガノポリシロキサン 100重量部、

(B) 無機質充填剤 5～300重量部、

(C) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合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〔本成分中のケイ素原子結合水素原子と(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基のモル数の比が(0.3:1)～(5:1)となる量〕、

(D) 白金系触媒〔白金金属原子として、(A)成分100万重量部に対して0.1～500重量部となる量〕

および

(E) 粉末状の酸化カルシウムまたは水酸化カルシウム 0.05～5重量部

からなり、ロール軸の外周面にシリコーンゴム層が形成され、該シリコーンゴム層表面にフッ素樹脂系コーティング剤を塗布し、焼成したフッ素樹脂被覆定着ロールにおいて、該

10

20

30

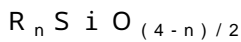
40

50

シリコーンゴム層を形成するためのフッ素樹脂被覆定着ロール用液状シリコーンゴム組成物により達成される。

【 0 0 0 5 】

これを説明するに、本発明に使用される (A) 成分の 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンは、本発明組成物が架橋してゴムとなるための主成分である。かかるジオルガノポリシロキサンとしては、平均単位式



(式中、 R はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシルなどのアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘキセニル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基などのアリール基で例示される一価炭化水素基、または 3 , 3 , 3 - トリフロロプロピル基、3 , 3 , 3 - トリクロロプロピル基などのハロゲン原子置換一価炭化水素基であり、 a は 1 . 9 ~ 2 . 1、b は 0 ~ 0 . 1 である。) で表わされる実質的に直鎖状または分枝を含む直鎖状のジオルガノポリシロキサンが使用される。かかる ジオルガノポリシロキサン は、通常、その粘度が常温で 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a ・ s の範囲内にある。

かかるジオルガノポリシロキサンとしては、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) シロキサン共重合体、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) シロキサン共重合体が例示される。

【 0 0 0 6 】

(B) 成分の無機質充填剤は、本発明組成物の粘度を調整したり、シリコーンゴムに機械的強度を付与するための成分であり、従来、シリコーンゴムの補強性充填剤あるいは準補強性充填剤として公知とされている無機質充填剤が使用可能である。ここで補強性充填剤としては、乾式法シリカ、湿式法シリカ、これらのシリカの表面がオルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノポリシロキサン、オルガノシラザン等で表面処理された疎水性シリカが例示される。これらの中でも平均粒子径が 5 0 μ m 以下であり、B E T 法比表面積が 1 0 0 m² / g 以上の微粉末状シリカが好ましい。準補強性充填剤としては、けいそう土、石英粉末、マイカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、およびこれらをオルガノシラン、オルガノポリシロキサン、脂肪酸などで処理したものなどが例示される。本成分の配合量は (A) 成分 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 3 0 0 重量部である。

【 0 0 0 7 】

(C) 成分の 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合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は、本発明組成物の架橋剤として作用するものである。かかるオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、テトラメチルテトラハイドロジェンシクロテトラシロキサンが例示される。かかる (C) 成分の添加量は、(A) 成分中のアルケニル基に対する (C) 成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 0 . 3 ~ 5 となる量であり、好ましくは 0 . 3 ~ 3 となる量である。このモル比が、0 . 3 より小さい場合は、架橋密度が低くなりすぎて硬化物が弾性体とならず、5 を超えると脱水素反応により発泡したり、硬化ゴムの耐熱性が低下するからである。

【 0 0 0 8 】

(D)成分の白金系触媒は、前記した(A)成分と(C)成分の付加反応を促進する触媒である。かかる白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸のオレフィン錯体、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯体が例示される。(D)成分の添加量は、(A)成分100万重量部に対して、0.1~500重量部となる量である。

【0009】

(E)成分は本発明組成物に良好な高温耐熱性を付与する成分である。このような(E)成分は、粉末状のアルカリ金属水酸化物もしくは酸化物、または粉末状のアルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物であり、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ストロンチウム、もしくはバリウムの酸化物、およびこれらの水酸化物が例示されるが、その塩基性の穏やかさから水酸化カルシウム、酸化カルシウムが好適である。これらは単独で用いてもよいが、2種以上の混合物として使用してもよい。また、これらは本発明組成物中に効果的に分散させるために微粉末状がよい。本成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.01~10重量部であり、0.05~5重量部が好ましい。0.01重量部未満では本発明組成物に十分な耐熱性を付与できず、また10重量部を超えると逆に耐熱性に悪影響が出るからである

【0010】

本発明の組成物は上記のような(A)成分~(E)成分からなるものであるがこれらの成分に加えて、シリコーンゴム組成物に添加配合することが公知とされる各種添加剤、例えば、1-エチニル-シクロヘキサノール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、ベンゾトリアゾールなどの硬化抑制剤；カーボンブラック、ベンガラ、稀土類酸化物、稀土類水酸化物、セリウムシラノレート、セリウム脂肪酸塩などの耐熱性向上剤、各種難燃剤、内部離型剤、顔料などを添加配合することは、本発明の目的を損なわない限り差し支えない。

【0011】

本発明の組成物の製造装置としては、シリコーンゴム組成物の製造に使用されている各種混合装置、例えば、ニーダーミキサー、加圧ニーダーミキサー、ロスミキサー、連続混練押出機等の混合装置が使用できる。

【0012】

次に、本発明のフッ素樹脂被覆定着ロールを説明する。本発明のフッ素樹脂被覆定着ロールは、ロール軸の外周面に上記シリコーンゴム組成物の硬化物で形成されたシリコーンゴム層を介してフッ素樹脂層を設けてなるものである。

【0013】

本発明の定着ロールのロール軸の素材としては、鉄、アルミニウム、ステンレスなどが使用される。

【0014】

また、フッ素樹脂としては、市販のフッ樹脂系チューブまたはフッ素樹脂コーティング剤が使用できる。より具体的には、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)、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樹脂(PFA)、フッ化エチレン・ポリプロピレン共重合体樹脂(FEP)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体樹脂(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)、三フッ化塩化エチレン・エチレン共重合体樹脂(ECTFE)、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樹脂(FEP)などのフッ素樹脂チューブ；ポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)ラテックスおよびダイエルラテックス(ダイキン工業社製フッ素樹脂系ラテックス)などのフッ素樹脂系コーティング剤が挙げられる。

【0015】

フッ素樹脂層の厚さは、通常、0.1mm以下であり、0.1~50μmの範囲であることが好ましく、また、シリコーンゴム層の厚さは、通常、0.1~50mmであり、0.1~30mmであることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

【実施例】

以下、実施例および比較例にて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部は重量部を示し、粘度は25における測定値である。また、シリコーンゴムの硬度と圧縮永久ひずみ率は次のようにして測定した。

硬度：シリコーンゴム組成物を加圧下120で10分間加熱後、さらに200で4時間加熱して厚さ6mmのシリコーンゴムシートを作成した。これらのシリコーンゴムシートの硬度をJIS K 6249に記載されたJISタイプA硬度計により測定した。

圧縮永久ひずみ率

シリコーンゴム組成物を加圧下120で15分間加熱後、さらに200で4時間加熱して、厚さ12.7mmの圧縮永久歪み率測定用シリコーンゴム試験片を作成した。これらのシリコーンゴム試験片の圧縮永久ひずみ率をJIS K 6249に規定の圧縮永久ひずみ試験方法により測定した。なお、圧縮試験の条件は、圧縮率25%、熱処理温度180、および加熱処理時間22時間とした。

耐熱性

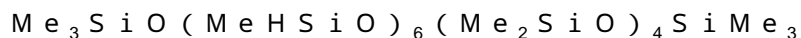
シリコーンゴム組成物を加圧下120で10分間加熱後、さらに200で4時間加熱して厚さ6mmのシリコーンゴムシートを作成した。このシリコーンゴムシート表面にフッ素樹脂（ダイキン株式会社製フッ素ゴム塗料；商品名ダイエルラテックスGLS-213）を均一にスプレーした後、350で30分間焼成した。次いで、室温まで放冷した後、フッ素樹脂を引剥がした。そして得られた焼成後のシリコーンゴムシートの硬さをJIS K 6249に規定のJISタイプA硬度計により測定した。

【 0 0 1 7 】

【実施例1】

分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された粘度40,000mPa・sのジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ビニル基含有量0.32重量%）100部にジメチルジクロロシランで表面処理した比表面積110m²/gのヒュームドシリカ10部、および平均粒子径3μmの粉碎石英微粉末50部を加えて均一になるまで混合した。次いで、180で1時間混合した後、室温まで冷却して均一なシリコーンゴムベースコンパウンドを得た。

これに、酸化カルシウム微粉末0.3部、平均分子式が



で示されるメチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体2.5部、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体0.4部（白金含有量0.5重量%）および硬化遅延剤として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.06部を加えて均一になるまで混合して液状シリコーンゴム組成物を製造した。この組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度は22であり、圧縮永久歪み率は4%であった。また、このシリコーンゴムの耐熱試験後の硬度は20であり、フッ素樹脂を被覆して焼成しても硬度はほとんど変化しなかった。

【 0 0 1 8 】

次に、直径10mmの円筒状ロール軸（鉄製）の外周面を市販のシリコーンゴム用プライマー（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製；商品名DY39-051A/Bプライマー）で処理した後、この円筒状ロール軸を定着ロール成形用金型のキャビティ内に置いた。次いで、上記液状シリコーンゴム組成物を充填して、120において30分間硬化させ、さらに200で4時間ポストキュアして、厚さ1.5mmのシリコーンゴムで被覆された円筒状ロール軸を得た。次いで、このシリコーンゴム表面を市販のシリコーンゴム用プライマーで処理した後、その表面にフッ素樹脂（ダイキン株式会社製フッ素樹脂塗料；商品名ダイエルラテックスGLS-213）を均一にスプレーし、350で30分間焼成してフッ素樹脂被覆定着ロールを製造した。この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A4サイズの複写用紙を10万枚連続複写したが、画像が鮮明に複写されていた。

【 0 0 1 9 】

【 比較例 1 】

実施例 1 において、酸化カルシウム微粉末を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして液状シリコンゴム組成物を調製した。この組成物を硬化させて得られたシリコンゴムの硬度は 2 1 であり、圧縮永久歪み率は 3 % であった。このシリコンゴムの耐熱試験後の硬度は 1 0 であり、実施例 1 で得たシリコンゴムの耐熱試験後の硬度に比べて 1 1 ポイントの硬度低下がみられた。

【 0 0 2 0 】

次に、この液状シリコンゴム組成物を用いて実施例 1 と同様にしてフッ素樹脂被覆定着ロールを製造した。この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A 4 サイズの複写用紙を 1 万枚連続複写したところ、印刷ムラがみられた。また、1 万枚連続複写後、定着ロール表面にはしわが生じていた。

10

【 0 0 2 1 】

【 実施例 2 】

粘度 7 , 5 0 0 m P a ・ s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体（ビニル基含有量 0 . 3 1 重量 % ） 1 0 0 部にジメチルジクロロシランで表面処理した比表面積 1 1 0 m² / g のヒュームドシリカ 5 部および平均粒子径 3 μ m の粉碎石英微粉末 5 0 部を加えて、均一になるまで混合した。次いで、1 8 0 ° で 1 時間混合した後、室温まで冷却してシリコンゴムベースコンパウンドを得た。これに、水酸化カルシウム微粉末 0 . 5 部、式：H M e₂ S i O (M e₂ S i O)_{1.4} S i M e₂ H で示される両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン 8 . 0 部、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体 0 . 5 部（白金含有量 0 . 5 重量 % ）および硬化遅延剤として 1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール 0 . 1 部を加えて均一になるまで混合して液状シリコンゴム組成物を調製した。この組成物を硬化させて得られたシリコンゴムの硬度は 1 0 であり、圧縮永久歪み率は 3 % であった。また、このシリコンゴムの耐熱試験後の硬度は 1 1 であり、フッ素樹脂を被覆して焼成しても硬度はほとんど変化しなかった。

20

【 0 0 2 2 】

次に、定着ロール成形用金型のキャビティ内部に、市販のシリコンゴム用プライマー（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製；商品名 D Y 3 9 - 0 5 1 A / B プライマー）で表面処理した直径 1 0 m m の鉄製円筒ロール軸、および内面がアルカリ処理された膜厚 5 0 μ m の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樹脂チューブであり、その表面が市販のシリコンゴム用プライマー（東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製；商品名 D Y 3 9 - 0 6 7 プライマー）で処理されたフッ素樹脂チューブを配置した後、このキャビティに上記液状シリコンゴム組成物を注入して、1 0 0 ° において 3 0 分間硬化させ、その後、金型から取り出しさらに 2 0 0 ° のオーブン中で 4 時間ポストキュアすることにより、肉厚 3 m m のフッ素樹脂とシリコンゴムで被覆された定着ロールを製造した。この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A 4 サイズの複写用紙を 1 0 万枚連続複写したが、ロール表面にしわは発生しておらず、画像が鮮明に複写されていた。

30

40

【 0 0 2 3 】

【 比較例 2 】

実施例 2 において、水酸化カルシウム微粉末を添加しなかった以外は実施例 1 と同様にして液状シリコンゴム組成物を調製した。この組成物を硬化させて得られたシリコンゴムの硬度は 1 0 であり、圧縮永久歪み率は 3 % であった。このシリコンゴムの耐熱試験後の硬度は 4 であり、実施例 1 で得たシリコンゴムの耐熱試験後の硬度に比べて 6 ポイントの硬度低下がみられた。

【 0 0 2 4 】

次に、この液状シリコンゴム組成物を用いて実施例 2 と同様にしてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A 4 サイズの複写用紙

50

を2万枚連続複写したが、印刷ムラがみられた。また、定着ロール表面にはしわが生じていた。

【0025】

【発明の効果】

本発明のフッ素樹脂被覆定着ロール用液状シリコンゴム組成物は、(E)成分の粉末状のアルカリ金属水酸化物もしくは酸化物、または粉末状のアルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物を含有しているので、フッ素樹脂被覆工程における高温処理によっても硬度が殆ど低下せず、耐久性、硬度安定性に優れたシリコンゴムとなり得るという特徴を有する。また、本発明のフッ素樹脂被覆定着ロールは、このようなシリコンゴム組成物を用いて形成されているので、硬度安定性、信頼性に優れるという特徴がある。

フロントページの続き

審査官 荒井 誠

- (56)参考文献 特開平 0 9 - 2 5 5 8 7 5 (J P , A)
特開昭 5 3 - 0 7 4 4 3 6 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 8 9 7 8 5 (J P , A)
特開昭 5 9 - 0 7 4 5 7 8 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 2 6 4 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03G 15/20

C08L 83/05

C08L 83/07