

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月27日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/045330 A1

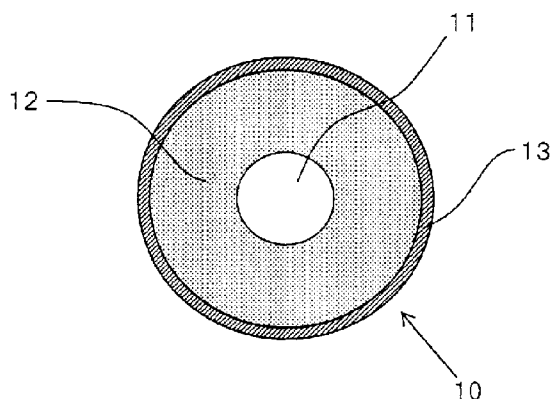
- (51) 国際特許分類:
G03G 15/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/006659
- (22) 国際出願日: 2012年10月18日(18.10.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-207958 2012年9月21日(21.09.2012) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 原田 昌明(HARADA, Masaaki); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 野瀬 啓二(NOSE, Keiji); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 渡辺 宏暁(WATANABE, Hiroaki); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 古川 匠(FURUKAWA, Takumi); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 寺田 健哉(TERADA, Kenya); 〒1468501 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-6-5 丸の内北口ビル22階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE MEMBER, ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUS, AND PROCESS CARTRIDGE

(54) 発明の名称: 導電性部材、電子写真装置およびプロセスカートリッジ

[図1]



(57) Abstract: Provided is a conductive member which has a uniform electrical resistance that is not changed much due to processing conditions. This conductive member comprises a conductive supporting body and a conductive elastic layer. The elastic layer is a mixture containing an electron conductive agent and a binder polymer, or a cured product of the mixture; and the electron conductive agent contains carbon black that satisfies the following characteristics. (i) The average primary particle diameter is from 20 nm to 30 nm (inclusive). (ii) The DBP oil absorption is from 40 ml/100 g to 70 ml/100 g (inclusive), and the total amount of CO and CO₂ generated by a hot gas generation analysis is from 0.30% by mass to 0.80% by mass (inclusive) based on the carbon black. (iii) The amount of SO₂ generated by the hot gas generation analysis is 0.05% by mass or more based on the carbon black.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/045330 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

加工条件による電気抵抗の変動が小さく、均一な電気抵抗を有する導電性部材を提供する。導電性部材は、導電性支持体と、導電性の弾性層とを有し、該弾性層は、電子導電剤とバインダーポリマーとを含む混合物またはその硬化物であり、該電子導電剤が下記の特性を満たすカーボンブラックを含む。

(i) 平均一次粒子径が 20 nm 以上 30 nm 以下、 (ii) DBP 吸油量が 40 ml / 100 g 以上 70 ml / 100 g 以下であり、加熱ガス発生分析により発生する CO および CO₂ の総量が、該カーボンブラック基準で、0.30 質量% 以上 0.80 質量% 以下、 (iii) 該加熱ガス発生分析により発生する SO₂ の量が、該カーボンブラック基準で、0.05 質量% 以上。

明 細 書

発明の名称：

導電性部材、電子写真装置およびプロセスカートリッジ

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真装置において感光体に当接させて使用できる帯電部材等の導電性部材、電子写真装置およびプロセスカートリッジに関する。

背景技術

[0002] 電子写真画像形成装置においては、帯電部材、現像部材、転写部材及び給紙部材などに、導電性の弾性層を有する導電性部材が用いられている。かかる導電性の弾性層は、例えば、電気抵抗値が体積固有抵抗率で $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度の半導電性を有することが望まれている。

弾性層には、ベースゴムにカーボンブラックを配合した導電性ゴムを使用することが知られている。

[0003] 特許文献1には、カーボンブラックの添加により体積固有抵抗を調整してなる半導電性ゴム材料からなる弾性体層を具備したOA機器用部材が開示されている。そして、特許文献1には、カーボンブラックとして、窒素吸着比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $60 \sim 180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のものをを用いることが記載され、また、実施例においては、窒素吸着比表面積が $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $140 \text{ ml}/100 \text{ g}$ であるカーボンブラック（商品名：シーストG-SVH；東海カーボン社製）を用いたことが記載されている。そして、引用文献1は、DBP吸油量の数値範囲の意義について、 $60 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 未満の場合、ストラクチャーの発達が生じすぎるため、導電性を出すために多量にカーボンブラックを添加する必要がある、ゴム硬度の上昇を招来すること、一方、 $180 \text{ ml}/100 \text{ g}$ を超えるとストラクチャーが発達し過ぎて、少量の配合でも弾性層の電気抵抗値が変化し過ぎるため、電気抵抗の調整が難しくなることを挙げている。

[0004] ところで、一般に、カーボンブラックのゴム中への分散性は、カーボンブラックの比表面積を下げることで、つまり、粒径を大きくすること、または、ストラクチャーを増加させることによって改善できることが知られている。そして、カーボンブラックのストラクチャーの発達程度は、DBP吸油量によって評価できる。これは、カーボンブラックのアグリゲート間の空隙率がカーボンブラックのストラクチャーと正の相関を有するためである。そして、現在、市場に流通しているカーボンブラックのDBP吸油量は、40～180ml/100g程度である。

したがって、上記特許文献1に記載されたカーボンブラックは、ゴム中への分散性に優れた、DBP吸油量が大きいものを選択していることが理解することができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-45013号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らの検討によると、特許文献1に記載されているようなDBP吸油量の大きなカーボンブラックをゴム中に分散させたゴム組成物を用いて形成した導電性弾性層に大きな電気抵抗のムラが生じる場合があることを見出した。具体的には、DBP吸油量の大きいカーボンブラックとゴムとを混練りして得た導電性ゴム組成物をクロスヘッドを用いて芯金とともに共押し出しして形成してなるローラ形状の導電性部材の、芯金の周囲を被覆する導電性の弾性層の電気抵抗が周方向でバラつく場合があった。

[0007] そこで、本発明の目的は、電気抵抗のムラの少ない導電性の弾性層を具備してなる電子写真用の導電性部材を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、高品位な電子写真画像の形成に寄与するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明によれば、
導電性支持体と、導電性の弾性層とを有する導電性部材であって、
該弾性層は、電子導電剤とバインダーポリマーとを含む混合物または該混合物の硬化物であり、
該電子導電剤が下記特性 (i) ~ (iii) を有するカーボンブラックを含む導電性部材が提供される：
- (i) 平均一次粒子径が20nm以上30nm以下；
 - (ii) DBP吸油量が40ml/100g以上70ml/100g以下；
 - (iii) 加熱ガス発生分析により発生するCOおよびCO₂の総量が、該カーボンブラック基準で、0.30質量%以上0.80質量%以下、SO₂の量が、該カーボンブラック基準で、0.05質量%以上。
- [0009] また、本発明によれば、電子写真装置の本体に着脱可能に構成されているプロセスカートリッジであって、帯電部材と、該帯電部材によって帯電可能に配置されている電子写真感光体とを具備しているプロセスカートリッジが提供される。
- [0010] 更に本発明によれば、帯電部材と、該帯電部材によって帯電可能に配置されている電子写真感光体とを具備している電子写真装置が提供される。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、電気抵抗のムラの小さい導電性弾性層を備えた電子写真用の導電性部材を得ることができる。また、本発明によれば、高品位な電子写真画像の形成に寄与するプロセスカートリッジおよび電子写真装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]帯電ローラの構成例を示す模式的断面図である。
[図2]帯電部材を有する電子写真装置の概略構成例を示す図である。
[図3]クロスヘッドの模式的断面図である。
[図4]帯電ローラの電気抵抗を測定する装置の概略構成例を示す図である。

[図5]クロスヘッドを装着したベント式押出機の概略構成例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明者らは、DBP吸油量の大きいカーボンブラックがゴム中に分散されてなる導電性ゴム組成物を用いて形成された導電性弾性層に電気抵抗のムラが生じる理由について検討した。その結果、DBP吸油量の大きいカーボンブラックはゴムに対する分散性が良好であるため、当該カーボンブラックを含むゴム組成物中におけるカーボンブラックの分散状態が、当該ゴム組成物に対するせん断力（シア）のわずかな変動によって極めて容易に変化してしまうことを見出した。

通常、カーボンブラックをゴム中に分散させる際には、高いせん断力を加える。その後、所定の形状の弾性層を得るために、当該ゴム組成物の押出し成形を行う。このときに、カーボンブラックのゴムに対する分散性が高い場合、押出し成形の際にゴム組成物に加わるせん断力のわずかな変動によってもゴム中のカーボンブラックの存在状態が容易に変化してしまう。これが、DBP給油量の高いカーボンブラックを用いた場合に導電性弾性層に局所的に電気抵抗ムラが生じやすい理由であると考えられる。

[0014] かかる考察に基づき、本発明者らは、導電性弾性層に含有させるカーボンブラックとして、ゴムに対する分散性が悪い、小粒径で、かつ、低ストラクチャーのカーボンブラック、具体的には、平均一次粒子径が20nm以上30nm以下、DBP吸油量が40ml/100g以上70ml/100g以下のカーボンブラックを用いることを試みた。

[0015] すなわち、このようなカーボンブラックをゴムに混入したゴム組成物に高いせん断力を加えることで、ゴム中に当該カーボンブラックを良好に分散させることができれば、その後の押出成形の際の低いせん断力ではカーボンブラックの分散状態が変化せず、電気抵抗ムラの小さい導電性弾性層を得られるものと考えた。しかしながら、かかるカーボンブラックはゴムに対する分散性が非常に乏しく、高いせん断力を加えても、ゴム中に良好に分散させることが困難であった。

その結果、得られた帯電部材の弾性層中にカーボンブラックの不十分な分散によるカーボンブラックの凝集塊が観察される場合があった。そして、かかる帯電部材を用いて電子写真感光体を帯電させると、弾性層中のカーボンブラック凝集塊の存在に由来する帯電不良、およびそれに起因する電子写真画像への斑点の発生がみられる場合があった。

[0016] そこで、本発明者らは、カーボンブラックの表面官能基に着目した。カーボンブラックは、通常、その表面にカルボキシル基、水酸基、キノン基、ラクトン基等の官能基を有する。そして、これらの表面官能基は、カーボンブラックのゴムに対する分散性にもある程度影響を与える。すなわち、表面官能基が多いカーボン程、ゴムへの分散が容易になる傾向がある。

[0017] そこで、本発明者らは分散性と電気抵抗の安定性とを両立させるため、小粒子径で、DBP吸油量が小さく、かつ、表面官能基の多いカーボンブラックを用いて検討を行った。その結果、ゴムに対する分散性は改善されたものの、電気抵抗がゴム組成物の加工工程において徐々に変動してしまうという新たな課題が見出された。

[0018] そこで、表面官能基の多いカーボンブラックが上記の課題をもたらす理由について、さらに検討を行った。その結果、カーボンブラックの表面に存在する官能基にはカーボンブラックの表面から容易に脱離し易いもの、すなわち、安定性の低いものと、容易には脱離しない、安定性の高いものがあること、そして、安定性の低い官能基が表面に多く存在するカーボンブラックの場合、ゴム中への分散工程で当該表面官能基の存在量に変化し、電気抵抗が変動しやすいことが判明した。具体的には、カルボキシル基、キノン基、ラクトン基等の炭素原子と酸素原子と水素原子とからなる官能基類は安定性が低く、ゴム組成物の加工工程における電気抵抗の変動を生じさせ易かった。これに対して、スルホニル基等の硫黄原子を含有する官能基は安定性が高く、ゴム組成物の加工工程における電気抵抗の変動が生じにくいことを見出した。

[0019] 以上の知見を踏まえて、本発明者らは、粒子径が小さく、低ストラクチャ

一であって、かつ、炭素原子と酸素原子と水素原子とからなる官能基が少なく、硫黄原子を含有する官能基が多いカーボンブラックが、本発明の目的の達成に適したものであるとの結論に至った。すなわち、このようなカーボンブラックは、ゴム組成物に対して適度な分散性を有し、かつ、ゴム組成物における分散状態が、ゴム組成物に加わるせん断力のわずかな変動に対しても変化することが少ない。そのため、電気抵抗のムラの小さい導電性弾性層を量産する上で極めて好適なものといえる。

[0020] 以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

[0021] <導電性部材>

本発明の導電性部材は、導電性支持体と、導電性の弾性層とを有する。また、導電性部材は、支持体と弾性層との間や、弾性層表面に他の層（例えば、接着層や表面層）を有することもできる。本発明の導電性部材は、電子写真装置及び静電記録装置等の画像形成装置に用いる導電性部材として使用することができる。本発明の導電性部材は、これらの画像形成装置に用いる、帯電部材、現像部材、転写部材、及び給紙部材などに使用可能である。なお、導電性部材の形状は適宜選択することができ、例えば、ローラ形状やベルト形状とすることができる。以降、特に、ローラ形状の帯電部材（帯電ローラ）に着目して説明を行う。

[0022] （帯電ローラ）

図1に、本発明に係る導電性部材の一例として、帯電ローラ10の模式的断面図を示す。帯電ローラ10は、導電性支持体である芯金11と、その外周に設けられた導電性の弾性層12とから構成されることができ、上述したように、必要に応じて、弾性層12の外側（外周面）に表面層13を設けることができる。図1に示す帯電ローラ10は、芯金11と、弾性層12と、表面層13とから構成されている。

[0023] 帯電ローラの弾性層の表面のMD-1硬度の好ましい範囲としては、40°以上、特に、60°以上であり、90°未満、特に75°未満である。MD-1硬度の値を40°以上とすることは、表面への圧縮永久歪みの発

生の抑制に資する。また、MD-1 硬度の値を 90° 未満とすることは、トナー等の付着のより一層の抑制に寄与する。

[0024] また、帯電ローラの電気抵抗は、耐リーク性の観点から、好ましくは $1 \times 10^3 \Omega$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^4 \Omega$ 以上であり、帯電性能の観点から、好ましくは $1 \times 10^7 \Omega$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^6 \Omega$ 以下である。

[0025] (導電性支持体)

本発明に用いる導電性支持体は、特に限定されず、例えば、電子写真装置の分野で公知の導電性支持体を用いることができる。導電性支持体の形状は、導電性部材の形状に応じて適宜選択することができる。

[0026] (導電性の弾性層)

本発明に用いる導電性の弾性層は、バインダーポリマーと、電子導電剤とを含む混合物またはその硬化物からなる。そして、電子導電剤として、特定のカーボンプラック（後述する第1のCB）を含む。

[0027] ・バインダーポリマー

バインダーポリマーは、導電性部材の実使用温度範囲でゴム弾性を示す材料であれば特に限定されるものではない。具体的なバインダーポリマー（ゴム材料）としては、以下の原料ゴムに架橋剤を配合した熱硬化性のゴム材料や、以下の熱可塑性エラストマーを挙げることができる。

[0028] 原料ゴムとしては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（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）、エピクロロヒドリンホモポリマー（CO）、エピクロロヒドリン-エチレンオキサイド共重合体（ECO）、エピクロロヒドリン-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（AGE-CHC）、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）、クロロプレンゴム（CR）、アクリルゴム（ACM、ANM）等が挙げられる。

[0029] 架橋剤としては、硫黄、過酸化物等が挙げられる。

[0030] また、熱可塑性エラストマーとしては、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

[0031] ・カーボンブラック

本発明に用いるカーボンブラック（第1のCB）は、下記特性（i）～（iii）：

（i）平均一次粒子径が20nm以上30nm以下；

（ii）DBP（フタル酸ジブチル）吸油量が40ml/100g以上70ml/100g以下；

（iii）加熱ガス発生分析により発生するCOおよびCO₂の総量が、該カーボンブラック基準で、0.30質量%以上0.80質量%以下、SO₂の量が、該カーボンブラック基準で、0.05質量%以上を有するものである。

上記特性（i）および（ii）は、上記第1のCBが、ゴム用カーボンブラックの中でも粒子径が最も小さく、かつ、ストラクチャーが最も発達していない範疇に属するものであることを意味している。すなわち、第1のCBは、その粒子径およびDBP吸油量の観点からはバインダーポリマーへの分散性が低いものである。

[0032] 上記混合物及び上記弾性層中の第1のCBの配合割合、第1のCBの含有量はいずれも、電気抵抗の安定性の維持の観点から、バインダーポリマーまたはその硬化物100質量部に対して、好ましくは5質量部以上、より好ましくは15質量部以上である。さらに、弾性層硬度の適正化の観点から、好ましくは60質量部以下、より好ましくは40質量部以下である。

[0033] 本発明に用いるカーボンブラックの平均一次粒子径は、原料の段階でも、上記混合物の段階でも測定することができる。しかしながら、第1のCB以外に、他のカーボンブラック（例えば、第2のCB）を併用する場合は、原料の段階で各カーボンブラックの平均一次粒子径を測定することが好ましい。

- [0034] 原料の段階でカーボンブラックの平均一次粒子径を測定する場合は、原料のカーボンブラックを超音波洗浄法により周波数200KHzで30分間クロロホルムに分散させた分散液を調製したのち、この分散液を例えば銅からなる支持膜に固定した試料を作製する。
- [0035] また、カーボンブラックがバインダーポリマー中に分散された混合物の段階でカーボンブラックの平均一次粒子径を測定する場合は、マイクロトームを用いて、この混合物から厚さ100nmの超薄切片を作製し、支持膜に固定した試料を作製する。次に、これらの試料を電子顕微鏡で観察し、80000~100000倍の倍率で撮影する。そして、得られた写真からランダムに100個のカーボンブラック粒子について写真上の直径と写真の拡大倍率により粒子径を計算して算術平均粒子直径を求め、この算術平均粒子直径をカーボンブラックの平均一次粒子径とする。
- [0036] また、本発明に用いるカーボンブラックのDBP吸油量は、JIS K6217-4（2001年）に記載の方法で測定することができる。
- [0037] カーボンブラック表面には、上述したように官能基が存在する。これらの官能基は不活性ガス（例えばヘリウムガス）中でカーボンブラックを加熱することによって発生するガスを分析することによって定性及び定量することができる。カーボンブラックの表面官能基がケトン基、及びキノン基等のカルボニル基を有する基である場合、このカーボンブラックを加熱した際に発生するガスは一酸化炭素（CO）である。また、表面官能基がカルボキシル基、ラクトン基、及びエステル基等の場合は二酸化炭素（CO₂）が発生し、表面官能基がスルホン基等の場合は二酸化硫黄（SO₂）が発生する。カーボンブラックの表面官能基を測定する具体的方法としては、例えば、加熱発生ガス分析（Temperature Programmed Desorption-Mass Spectrometry：TPD-MS法）を挙げることができる。
- [0038] そして、第1のCBは、TPD-MS法でCO又はCO₂として測定される発生ガスの総量が、このカーボンブラック基準、即ち第1のCBを100質

量%とした時に、0.30質量%以上0.80質量%以下であるという特性を有する。また、第1のCBは、TPD-MS法でSO₂として測定される発生ガス量が、第1のCB基準で、0.05質量%以上であるという特性をも有する。

[0039] すなわち、第1のCBは、TPD-MS法において、発生するCO及びCO₂の総量が0.30~0.80質量%、かつ、発生するSO₂の量が0.05質量%以上となる種類及び量の表面官能基を有する。この発生ガスを満たすことによって、第1のCB中に、炭素原子と酸素原子と水素原子とからなる安定性の低い官能基量を少なく、かつ、硫黄原子を含有する安定性の高い官能基を多く含有することができる。

[0040] COおよびCO₂の発生総量を0.30質量%以上、かつ、SO₂発生量を0.05質量%以上とすることで、小粒径で、かつ、DBP吸油量も小さいカーボンブラックのバインダーポリマー中への分散性の乏しさを補うことができているものと考えられる。これは、バインダーポリマーとの濡れ性（親和性）が維持されるためと考えられる。また、COおよびCO₂発生量が0.80質量%以下の場合には、加工工程におけるカーボンブラックの表面官能基量の変化が小さく、加工条件における電気抵抗の変動を抑えることができる。

[0041] なお、これらの発生ガス量の要件を満たせば、第1のCBにおける表面官能基の具体的な種類（例えば、キノン基やラクトン基等）は、特に限定されない。

さらに、第1のCBにおける第1のCB基準でのSO₂発生量は、分散性の観点から、0.06質量%以上が好ましい。また、上限値としては特に限定されないが、電気抵抗の適正化の観点から、好ましくは0.15質量%以下である。

[0042] 本発明で使用する第1のCBは前述した、平均一次粒子径、DBP吸油量、及び発生ガス量（即ち表面官能基量）の各要件をいずれも満足するものであれば、市販のカーボンブラックを用いても良く、市販品のカーボンブラッ

クに対して表面処理を行ったものでも良い。第1のCBの市販品としては、コロンビヤンカーボン社の商品名：Raven 1170がある。なお、本発明者らが検討を行った市販カーボンブラック及び本発明者らが調査した公知資料において、上述した要件を満たすカーボンブラック（第1のCB）は上記Raven 1170以外に確認されなかった。

[0043] 市販のカーボンブラックの表面処理を行う場合、その表面処理方法は特に限定されるものではなく、一般的に知られた処理方法を使用することができる。具体的にカーボンブラック表面の官能基を減らす方法としては、不活性ガス中でカーボンブラックを加熱処理する方法が挙げられる。カルボニル基、カルボキシル基等のCOやCO₂として測定される官能基をカーボンブラック表面に付与する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

即ち、空気、オゾン、酸素、NO_x等の酸化性ガス雰囲気カーボンブラックを曝す方法や、カーボンブラックを低温酸素プラズマ処理する方法、過酸化水素、次亜ハロゲン酸塩、重クロム酸塩、過マンガン酸塩、硝酸等の酸化水溶液中でカーボンブラックを攪拌処理する方法が挙げられる。スルホニル基等のSO₂として測定される官能基をカーボンブラック表面に付与する方法としては、例えば、硫酸水溶液中でカーボンブラックを攪拌処理する方法が挙げられる。

[0044] 本発明では、弾性層の形成に用いる混合物に、上述した第1のCBと共に、大粒子径かつ低ストラクチャーのカーボンブラック（第2のCB）を分散補助剤として配合することが好ましい。この第2のCBと、小粒子径かつ低ストラクチャーで、加熱した際にCOまたはCO₂を発生する官能基が少ない第1のCBとを併用することで、以下のことが可能になる。即ち、ゴム組成物の混合工程（混合物調製工程）におけるバインダーポリマー中へのカーボンブラック（特に、第1のCB）の分散を促進し、バインダーポリマー中へのカーボンブラックの均一分散を容易に行うことができる。

[0045] 本発明に係る弾性層は、上記第1のCBに加えて、下記特性（iv）及び（v）を有するカーボンブラック（第2のCB）を含有してもよい。

(iv) 平均一次粒子径が、70nm以上300nm以下、好ましくは100nm以上300nm以下；

(v) DBP吸油量が20ml/100g以上70ml/100g以下、好ましくは20ml/100g以上50ml/100g以下。

[0046] 上記特性 (iv) は、第2のCBが、ゴム用カーボンブラックとしては、粒径が大きい範疇に属するものであることを意味する。また、上記特性 (v) は、ゴム用カーボンブラックとしては、ストラクチャーが未発達であるものの範疇に属するものであることを意味する。そしてこれらの特性を備える第2のCBは、ゴム組成物中では、導電パスの形成に必要なカーボンブラックのネットワーク構造を極めて形成しにくい。そのため、導電性弾性層の電気抵抗には殆んど影響を与えないものと考えられる。

[0047] 一方、第2のCBは、大きい粒径を有するため、粒径が極めて小さい第1のCBの混合物中における凝集を阻害する。そのため、第2のCBを第1のCBと共にバインダーポリマー中に含有させることで、第1のCBをバインダーポリマー中に分散させる分散剤として機能するものと考えられる。

[0048] 第2のCBとしては、具体的には、ASTM D1765でグループ9に分類されるMedium Thermalカーボン (MTカーボン) や、Semi Reinforcing Furnaceカーボン (SRFカーボン) 等を挙げることができる。この中でも、カーボンブラックの分散促進の観点と弾性体層の硬度上昇を抑える観点から、第2のCBとしては、MTカーボンを用いることが好ましい。

[0049] 弾性層の形成に用いる上記混合物中の第2のCBの含有割合は、分散性の向上の観点から、バインダーポリマーまたはその硬化物100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上であり、硬度の適正化の観点から、好ましくは60質量部以下、より好ましくは50質量部以下である。

・他の成分

さらに弾性層の材料 (上記混合物) には、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、架橋遅延剤等を添加することができる。

・混合物の作製方法

これらの原料（カーボンブラック、バインダーポリマー、及び必要に応じた他の成分）の混合方法としては、バンバリーミキサーや加圧式ニーダー等の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等が例示できる。これらの混合方式の中でも密閉型混合機を使用した混合方法が、混合効率が高く、より好ましい。バンバリーミキサーや加圧式ニーダー等の密閉型混合機においては、バインダーポリマー中にカーボンブラックを混合する際に高シェア（高せん断）での混合が可能である。バインダーポリマー中への分散性が比較的低い導電粒子である第1のCBを、MTカーボン等の第2のCBと共に、分散混合工程において高シェアでバインダーポリマー中に分散させることで、以下のことが可能になる。即ち、混合以降の導電性部材を得るまでの加工工程においてカーボンブラックの分散に変動がない材料を容易に得ることができる。

[0050] さらに、上記混合工程においては、バインダーポリマーを分割して、カーボンブラック等の他の原料と段階的に混合することが好ましい。例えば、バインダーポリマーの総質量の2/3とカーボンブラック等の配合剤を混合した後に、残りの1/3のバインダーポリマーを混合する。このように分割した混合を行うことで、カーボンブラック分散時における、バインダーポリマーに対するカーボンブラックの見かけの質量比を高くすることができ、より高シェアな分散が可能となる。カーボンブラック分散時のカーボンブラック濃度と混合以降の成形加工時のカーボンブラック濃度が異なることにより、成形加工時のカーボンブラック分散状態はより一層安定なものとなる。すなわち、混合時はカーボンブラック濃度が高く、カーボンブラックの分散が進みやすいが、成形時はカーボンブラック濃度が低いため、分散状態の変化は小さくなる。具体的には、バインダーポリマーは、まず、バインダーポリマーの総質量の1/2以上2/3以下の量をカーボンブラック等と混合した後

、残りのバインダーポリマーを混合することが好ましい。

[0051] なお、この分割混合するバインダーポリマーとは、バインダーポリマーとして熱硬化性ゴム材料を用いた場合は原料ゴムを指し、バインダーポリマーとして熱可塑性エラストマーを用いた場合は熱可塑性エラストマーを指す。

[0052] 密閉型混合機を用いたバインダーポリマーの分割混合は、混合ステージを1ステップで行なっても、2ステップ以上の多段階で行っても構わないが、生産効率を考慮すれば、1ステップで行うことが好ましい。ここでの混合ステップとは、密閉型混合機に材料を投入し、混合した後、混合した材料を混合機から取り出すまでをいう。1ステップでの分割混合の場合、例えば、バインダーポリマーの総質量の1/2量とカーボンブラック全量とを混合する。この場合、混合加工時の混合翼のトルクチャートや目視判定によって、カーボンブラックがバインダーポリマー中に混合されたことを確認した後に、残りのバインダーポリマーを追加添加して混合する。

[0053] しかしながら、1ステップ混合の場合、混合機内の材料充填率は、カーボンブラックの混合時点では低くなっている。密閉式混合機においては、混合に適した材料充填率が、混合機の仕様等によって異なるが、ある範囲で決まっており、1ステップ混合の条件によっては充填量不足で混合できない場合がある。このような場合には、例えば、バインダーポリマーの総質量の1/2量とカーボンブラック全量の場合と同じ配合比率で、混合機の最適充填率となる量のバインダーポリマー及びカーボンブラックを混合した後、一旦、混合機から取り出す。

その後、取出した混合材料と残りのバインダーポリマーとが、目標とする配合比率、及び、最適充填率になる様に質量調整し、再度、混合機で混合する。このような混合を2ステップ混合という。

[0054] カーボンブラック分散時の混合機の最適充填率は、用いるミキサーの種類や配合内容によって異なるが、カーボンブラック分散時で50vol%以上70vol%以下とすることが好ましい。充填率が50vol%以上であれば、混合を1ステップで行ったとしても、シェアを容易にかけることができ

、混合が容易に行える。また、充填率が70vol%以下であれば、カーボンプラックの凝集塊の発生をより確実に抑制することができる。

[0055] ・導電性部材の作製方法

導電性部材の形成方法としては、電子写真装置の分野で公知の方法を適用することができ、例えば、以下の方法を用いることができる。

即ち、未加硫の上記混合物（混合されたゴム組成物）を押出機によりチューブ状に押出成形し、これを加硫缶で加硫成形したものに芯金を圧入後、表面を研磨して所望の外径とする方法を用いることができる。また、加硫後の上記混合物（混合されたゴム組成物）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し出し、所望の外径の金型内部に固定、加熱し、成形体を得る方法を用いることができる。なお、これらのゴム組成物は、電気抵抗値が体積固有抵抗率で $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度の半導電性ゴム組成物であることができる。

[0056] なお、バインダーポリマーとして例えば熱硬化性のゴム材料を用いた場合は、例えば加熱することによって、このゴム材料を含む混合物を硬化することができ、弾性層を形成することができる。この加熱条件としては、例えば、 140°C 以上 180°C 以下の温度で、10分以上60分以下とすることができる。

[0057] 上述した方法の中でも生産性が良好なことから、クロスヘッド押し出し成形法が好適である。図5に、クロスヘッドを装着したベント式押し出し機の概要を模式的に示す。押し出し機50は、シリンダー51内に、スクリーダム部57を有する押し出しスクリー52を回転自在に内挿している。シリンダー51の押し出しスクリー52の先端側端部にはクロスヘッド53が取り付けられている。また、シリンダー51にはベント口55が設けられており、ベント口55は不図示の真空ポンプへ接続されており、この真空ポンプによりシリンダー51内が真空引きされる。材料投入口54より投入された弾性層材料（上記混合物）は、押し出しスクリー52の回転によりクロスヘッド53側へと搬送される。弾性層材料は、シリンダー内を通過する際に、ベント口55に接続

された真空ポンプによりその揮発分を除去される。クロスヘッド53へと搬送された弾性層材料は、不図示の芯金供給装置より供給された芯金11の外周に積層され、クロスヘッド先端のダイス56を通り、芯金11と共に共押出される。

[0058] 図3には、クロスヘッド53内の材料の流れを説明する為に、クロスヘッド53における押出方向に対して垂直な断面模式図を示す。クロスヘッド53は外側ダイ31と内側ダイ32とからなる。シリンダーから搬送された材料は図3に示す矢印のように、内側ダイ32によって二方向に分岐し、この材料が分岐した地点と対向する地点（対向側）で再び合流して、芯金11の外周部を被覆するように押出される。前述した合流部は通常、ウェルドと呼ばれ、クロスヘッド内の流動経路が他の部分と比較して長く、熱履歴も長いことから、部分的に材料が高抵抗化し易く、弾性層の電気抵抗の周方向ムラが発生する傾向がある。

[0059] 押出機50のシリンダー51、押出スクリー52、クロスヘッド53は各々、不図示の温度調節機によって適宜指定された温度に保たれている。押出時の温度（押出機50全体の温度）は高ければ高い程、ゴムの気体透過性が大きくなるため、ベント効果は良好となり、弾性層材料の揮発成分を低減させることができる。しかしながら、押出温度を高くすると、前述したウェルド部の高抵抗化が顕著となる傾向があり、電気抵抗の周方向ムラが発生し易くなる。このため、押出時の温度は、60℃以上110℃以下とすることが好ましい。

[0060] また、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、弾性層の表面に紫外線や電子線を照射することによって表面改質を施してもよい。また、弾性層の表面に更に別途に表面層を形成してもよい。

[0061] 表面層としては、一般的には公知の被覆層が用いられ、例えば、以下のバインダー高分子に、以下の導電剤を適宜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。

[0062] 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。導電剤としては、カーボンブラック、グラファイト、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；LiClO₄、KSCN、NaSCN、LiCF₃SO₃等のイオン性電解質等が挙げられる。表面層の形成方法としては、上記の様な表層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。

[0063] <電子写真装置>

電子写真装置としては、帯電部材と、この帯電部材によって帯電可能に配置されてなる電子写真感光体とを具備しており、帯電部材として本発明にかかる導電性部材を用いた構成を有する電子写真装置を挙げることができる。また、本発明にかかる導電性部材は、電子写真装置の本体に着脱可能に構成されているプロセスカートリッジに用いることができる。このプロセスカートリッジとしては、帯電部材と、この帯電部材によって帯電可能に配置されてなる電子写真感光体とを具備し、帯電部材として本発明にかかる導電性部材を用いた構成を有するプロセスカートリッジを挙げることができる。

[0064] 図2に、電子写真装置（電子写真画像形成装置）の概略構成例を示す。図2に示す被帯電体としてのドラム形状の電子写真感光体21は、アルミニウム等の導電性を有する支持体21bと、支持体21b上に形成された感光層21aとを基本構成層とし、軸21cを中心に図2において時計方向に所定の周速度をもって回転駆動される。

[0065] 帯電ローラ10は、電子写真感光体21に接触配置されており、電子写真感光体21を所定の極性・電位に帯電（一次帯電）するものである。帯電ローラ10は、芯金11と、芯金11上に形成した弾性層12とからなり、芯金11の両端部を不図示の押圧手段で電子写真感光体21に押圧されており、電子写真感光体21の回転駆動に伴い従動回転する。

- [0066] 電源 2 3 に接続された摺擦電源 2 3 a により、芯金 1 1 に所定の直流（D C）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 0 により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。
- [0067] その静電潜像は、次いで、現像ローラを有する現像手段 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紙などの転写材 2 7 に順次転写されていく。図 2 に示す転写手段 2 6 は電源 2 2 に接続された転写ローラであり、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。
- [0068] 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（不図示）へ搬送される。
- [0069] 像転写後の電子写真感光体 2 1 の周面は、不図示の前露光手段による前露光を受けて、電子写真感光体 2 1 上の残留電荷が除去（除電）される。この前露光手段には、公知の手段を利用することができ、例えば L E D 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。
- [0070] 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 8 より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。
- [0071] 帯電ローラ 1 0 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

方向又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。

[0072] また、露光は、原稿からの反射光や透過光、あるい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したり、LEDアレイを駆動したり、又は液晶シャッターアレイを駆動したりすることなどにより行われる。

[0073] 本発明の導電性部材は、上述した帯電ローラ10や現像ローラ、転写ローラ等として用いることができる。本発明の導電性部材を使用し得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、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。

実施例

[0074] 以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれら実施例に限定されるものではない。なお、以下、特に明記しない限り、「部」は「質量部」を意味している。また、試薬等は特に指定のない場合、市販の高純度品を用いた。

(カーボンブラックの表面処理)

<表面処理カーボンブラックー1>

カーボンブラックー1 (商品名: Raven 1170; コロンビアンカーボン社製) を窒素ガス雰囲気下で、300℃で30分間加熱処理を行い、表面処理カーボンブラックー1を得た。

<表面処理カーボンブラックー2>

カーボンブラックー1 (商品名: Raven 1170; コロンビアンカーボン社製) を窒素ガス雰囲気下で、250℃で30分間加熱処理を行い、表面処理カーボンブラックー2を得た。

<表面処理カーボンブラックー3>

カーボンブラックー1をカーボンブラックー2 (商品名: SUNBLACK 720; 旭カーボン社製) に変更した以外は、表面処理カーボンブラックー1と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラックー3を得た。

<表面処理カーボンブラック-4>

カーボンブラック-1をカーボンブラック-3（商品名：#47；三菱化学社製）に変更した以外は、表面処理カーボンブラック-1と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラック-4を得た。

<表面処理カーボンブラック-5>

カーボンブラック-1を2N（N：溶液1リットル中の試薬のグラム当量数）の硫酸水溶液にて18時間酸化処理を行い、その後ろ過し、濾液が中性になるまで、水で洗浄を行った。得られた固体を真空下、80℃で8時間乾燥し、粉碎処理を施して表面処理カーボンブラック5を得た。

<表面処理カーボンブラック-6>

カーボンブラック-1をカーボンブラック-3に変更した以外は、表面処理カーボンブラック-5と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラック-6を得た。

<表面処理カーボンブラック-7>

カーボンブラック-1を商品名：Raven 760 ULTRA（コロムビアカーボン社製）に変更した以外は、表面処理カーボンブラック-5と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラック-7を得た。

<表面処理カーボンブラック-8>

カーボンブラック-1を商品名：Printex 300（エボニック・インダストリーズ社製）に変更した以外は、表面処理カーボンブラック-5と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラック-8を得た。

<表面処理カーボンブラック-9>

カーボンブラック-1を商品名：REGAL 330（キャボット社製）に変更した以外は、表面処理カーボンブラック-5と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラック-9を得た。

<表面処理カーボンブラック-10>

酸化処理に用いる処理液を2Nの硝酸水溶液とした以外は、表面処理カーボンブラック-6と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラック-10を得た。

得た。

<表面処理カーボンブラックー11>

酸化処理に用いる処理液を2Nの硝酸水溶液とした以外は、表面処理カーボンブラックー5と同様の処理を行い、表面処理カーボンブラックー11を得た。

[0075] <実施例1>

(未加硫ゴム組成物の調製)

6リットル加圧ニーダー(商品名:TD6-15MDX;トーシン社製)を用いて、以下に示すバインダーポリマー分割混合方式で、A練りゴム材料の混合を行った。

[0076] 具体的には、まず、以下の表1に示す材料を、上記加圧ニーダーに投入し、ブレード回転数40rpm(40min⁻¹)にて、2分間混合を行った。

[0077] [表1]

表1

材料	質量部
原料ゴムとしてNBR(商品名:Nipol DN219、日本ゼオン社製)	66
加工助剤としてステアリン酸亜鉛	1
加硫促進助剤として酸化亜鉛	5

[0078] さらに、以下の表2に示す材料を加圧ニーダーに投入し、ブレード回転数30rpmにて、4分間混合を行った。

[0079] [表2]

表2

材料	質量部
第1のCBであるカーボンブラックー1(商品名:Raven1170)	26
炭酸カルシウム(商品名:シルバーW、白石工業社製)	20

[0080] さらに、以下の表3に示す材料を加圧ニーダーに投入し、ブレード回転数30rpmにて、4分間混合を行った。

[0081] [表3]

表3

材料	質量部
第2のCBであるMTカーボン(商品名:サーマックスフローフォームN990、Cab社製)	30

[0082] 最後に、以下の表4に示す材料を加圧ニーダーに投入し、ブレード回転数30rpmにて、10分間混合を行い、A練りゴム組成物を得た。

[0083] [表4]

表4

材料	質量部
原料ゴムとしてNBR (商品名: Nipol DN219、日本ゼオン社製)	34

[0084] なお、上記のA練り混合は、最終的に全ての材料が投入された時点で、加圧ニーダーの充填率が80vol%となるように、材料の投入質量を調整した。

[0085] このA練りゴム組成物182部に対して、以下の表5に示す材料をロール径12インチ(0.30m)のオープンロールにて、前ロール回転数8rpm、後ロール回転数10rpm、ロール間隙2mmで20分混合することで、弾性層用の未加硫ゴム組成物を得た。

[0086] [表5]

表5

材料	質量部
硫黄 (商品名: サルファックスPMC、鶴見化学工業社製)	1.2
加硫促進剤 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TBzTD、大内新興化学工業社製)	4

[0087] (帯電ローラの作製)

直径6mm、長さ252mmの中実円柱形の導電性芯金(鋼製;表面はニッケルメッキ)の円柱面の軸方向中央部226mmに導電性加硫接着剤(商品名:メタロックU-20、東洋化学研究所製)を塗布し、80℃で30分間乾燥した。次に、上記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、芯金を中心として同軸状に円筒形に同時に押出し、芯金の外周に上記未加硫ゴム組成物がコーティングされた直径8.8mmの未加硫ゴムローラを作製した。押出機は、シリンダー直径45mm(Φ45)、スクリー有効長さ(L)/スクリー直径(D)が20の押出機を使用し、押出時の温度はヘッド90℃、シリンダー90℃、スクリー90℃とした。成形した未加硫ゴムローラの両端を切断し、弾性層部分の軸方向幅を228m

mとした後、電気炉にて160℃、40分の加熱処理を行い、加硫ゴムローラを得た。得られた加硫ゴムローラの表面をプランジカットの研削方式の研磨機で研磨し、端部直径8.35mm、中央部直径8.50mmのクラウン形状の弾性層を有する弾性ゴムローラを得た。

[0088] 得られた弾性ゴムローラの表面に紫外線（UV）を照射して表面処理を行い、表面処理された弾性層を有する帯電ローラを得た。紫外線の照射には、ハリソン東芝ライティング（株）製の低圧水銀ランプを用い、254nmの波長の紫外線を積算光量が15000mJ/cm²になるように照射した。なお、弾性ゴムローラはローラ回転用部材により、60rpmのスピードで回転させながら紫外線を照射した。紫外線の積算光量は、以下のように定義される。

$$\text{紫外線積算光量 [mJ/cm}^2\text{]} = \text{紫外線強度 [mW/cm}^2\text{]} \times \text{照射時間 [s]}$$

紫外線の積算光量の調節は、照射時間や、ランプ出力や、ランプと被照射体との距離などの設定で行うことが可能であり、紫外線の積算光量はウシオ電機（株）製の紫外線積算光量計、商品名：UIT-150-Aを用いて測定した。

[0089] （カーボン分散度の評価）

得られた帯電ローラの表面処理された弾性層表面を光学顕微鏡で観察し、弾性層中のカーボンブラックの分散度（カーボン分散度）の評価を行った。評価基準は以下の通りである。

[0090] A：直径が20μm以上のカーボンブラックの分散不良が観察されない。

[0091] B：直径が20μm以上、50μm未満のカーボンブラックの分散不良が観察される。

[0092] C：直径が50μm以上、100μm未満のカーボンブラックの分散不良が観察される。

[0093] D：直径が100μm以上のカーボンブラックの分散不良が観察される。

[0094] （電気抵抗及び電気抵抗の周方向ムラの測定）

図4に、帯電ローラの電気抵抗を測定する装置の概略構成を示した。帯電ローラ10は、芯金11の両端部を不図示の押圧手段で直径30mmの円柱状のアルミドラム41に圧接されており、アルミドラム41の回転駆動に伴って従動回転する。この状態で、帯電ローラ10の芯金部分11に、外部電源42を用いて直流電圧を印加し、アルミドラム41に直列に接続した基準抵抗43にかかる電圧を測定した。なお、帯電ローラ10の電気抵抗は、測定された基準抵抗43の電圧から、以下の式によって算出することができる。

$$R = V_1 \times R_b / V_m$$

(Rは帯電ローラの電気抵抗を表し、 V_1 は印加電圧を表し、 R_b は基準抵抗値を表し、 V_m は測定した基準抵抗電圧を表す)。

[0095] 帯電ローラの電気抵抗は、温度23℃かつ湿度50%RH、(相対湿度)環境(NN環境)下で、図4の装置を使用して、芯金とアルミドラムの間に直流200Vの電圧を2秒印加することで測定した。このときのアルミドラムの回転数は30rpmとした。また、基準抵抗の抵抗値は帯電ローラの抵抗値の1/100となるよう調整した。データのサンプリングは、電圧印加後1秒後から1秒間に周波数1000Hzで行い、得られた電気抵抗の平均値を、帯電ローラの抵抗値とした。また、測定された帯電ローラの電気抵抗の最大値と最小値の比(帯電ローラの電気抵抗最大値/帯電ローラの電気抵抗最小値)を、帯電ローラの電気抵抗の周方向ムラとして算出した。その結果、帯電ローラの電気抵抗は $8.0 \times 10^4 \Omega$ ($8.0E+04$)、抵抗の周方向ムラは1.2倍であった。

[0096] (MD-1硬度の測定)

帯電ローラ表面のMD-1硬度を測定した。測定はマイクロ硬度計MD-1型(高分子計器株式会社製)を用い、23℃かつ55%RH環境においてピークホールドモードで測定した。より詳しくは帯電ローラを金属製の板の上に置き、金属製のブロックを置いて帯電ローラが転がらないように簡単に固定し、金属板に対して垂直方向から帯電ローラの中心に正確に測定端子を

押し当て5秒間測定のピーク値を読み取った。これを帯電ローラのゴム端部から30～40mmの位置の両端部及び中央部のそれぞれ周方向に3箇所ずつ、計9箇所を測定し、得られた測定値の平均値を表面処理された弾性層の硬度とした。その結果、表面処理された弾性層の硬度は66°であった。

[0097] <実施例2>

カーボンブラック-1を表面処理カーボンブラック-2に変更した以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン(CB)分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<実施例3>

カーボンブラック-1を表面処理カーボンブラック-3に変更し、その配合量を25質量部とした以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<実施例4>

カーボンブラック-1を表面処理カーボンブラック-5に変更し、その配合量を28質量部とした以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<実施例5>

カーボンブラック-1を表面処理カーボンブラック-6に変更し、その配合量を29質量部とした以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<実施例6>

A練りゴムの混合において、バインダーポリマー、具体的には、原料ゴムであるNBRを分割混合とせず、全量(100質量部)を混合最初に投入した以外は実施例5と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカ

ーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

<実施例 7>

表面処理カーボンブラック-6 の配合量を 30 質量部とし、MT カーボンを配合しなかった以外は実施例 6 と同様にして帯電ローラを作製した。実施例 1 と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

<実施例 8>

カーボンブラック-1 を表面処理カーボンブラック-7 に変更し、その配合量を 32 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして帯電ローラを作製した。実施例 1 と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

<実施例 9>

カーボンブラック-1 を表面処理カーボンブラック-9 に変更し、その配合量を 31 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして帯電ローラを作製した。実施例 1 と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

<実施例 10>

カーボンブラック-1 を表面処理カーボンブラック-11 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして帯電ローラを作製した。実施例 1 と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

[0098] <比較例 1>

カーボンブラック-1 をカーボンブラック-2 に変更し、その配合量を 25 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして帯電ローラを作製した。実施例 1 と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

<比較例 2>

カーボンブラックー1をカーボンブラックー3に変更し、その配合量を28質量部とした以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<比較例3>

カーボンブラックー1をカーボンブラックー4（商品名：Raven 2000；コロンビヤンカーボン社製）に変更し、その配合量を25質量部とした以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<比較例4>

カーボンブラックー1をカーボンブラックー5（商品名：Raven 760 ULTRA；コロンビヤンカーボン社製）に変更し、その配合量を40質量部とした以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<比較例5>

カーボンブラックー1を表面処理カーボンブラックー8に変更し、その配合量を32質量部に変更した以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<比較例6>

カーボンブラックー1を表面処理カーボンブラックー1に変更し、その配合量を25質量部とした以外は、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。実施例1と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1硬度の測定を行った。

<比較例7>

カーボンブラックー1を表面処理カーボンブラックー4に変更した以外は

、実施例 1 と同様にして帯電ローラを作製した。実施例 1 と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

<比較例 8>

カーボンブラック-1 を表面処理カーボンブラック-10 に変更し、配合量を 29 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして帯電ローラを作製した。実施例 1 と同様にカーボン分散度、電気抵抗、電気抵抗の周方向ムラ、MD-1 硬度の測定を行った。

[0099] 表 6 に上記各実施例および各比較例で使用了カーボンブラックの特性と加熱発生ガス量の分析結果を示す。なお、カーボンブラックの平均一次粒子径及びDBP吸油量は上述した方法で測定した。また、カーボンブラックの加熱発生ガス量、即ち、カーボンブラックの表面官能基の測定は、以下の方法で行った。

[0100] (カーボンブラック表面官能基の測定)

温度コントローラを装備した加熱装置を直結したMS装置(商品名:GCMS-QP5050A;島津製作所製)を使用中、上記実施例及び比較例で使用了カーボンブラックの加熱発生ガスの分析を行った。その際、カーボンブラック試料8mgを加熱装置にセットし、ヘリウムガス雰囲気中、昇温速度20°C/minの条件で、室温(25°C)から1000°Cまで加熱を行い、一酸化炭素、二酸化炭素、二酸化硫黄の発生ガス量を測定した。

[0101]

[表6]

表 6

	平均一次 粒子径 (nm)	DBP吸油量 (ml/100g)	表面分析			
			①CO発生量 (質量%)	②CO ₂ 発生量 (質量%)	①+② (質量%)	SO ₂ 発生量 (質量%)
カーボンブラック-1	21	55	0.30	0.22	0.52	0.09
カーボンブラック-2	20	56	0.47	0.37	0.84	0.10
カーボンブラック-3	23	60	0.30	0.43	0.73	0.04
カーボンブラック-4	18	65	0.32	0.25	0.57	0.05
カーボンブラック-5	31	48	0.22	0.19	0.41	0.05
表面処理カーボンブラック-1	21	55	0.13	0.15	0.28	0.07
表面処理カーボンブラック-2	21	55	0.15	0.16	0.31	0.09
表面処理カーボンブラック-3	20	56	0.21	0.11	0.32	0.06
表面処理カーボンブラック-4	23	60	0.13	0.17	0.30	0.04
表面処理カーボンブラック-5	21	55	0.32	0.23	0.55	0.15
表面処理カーボンブラック-6	23	60	0.33	0.46	0.79	0.06
表面処理カーボンブラック-7	30	58	0.32	0.26	0.58	0.07
表面処理カーボンブラック-8	27	72	0.22	0.19	0.41	0.06
表面処理カーボンブラック-9	25	70	0.26	0.24	0.50	0.08
表面処理カーボンブラック-10	23	60	0.38	0.45	0.82	0.05
表面処理カーボンブラック-11	21	55	0.41	0.36	0.78	0.10

[0102] 続いて、表7および表8に上記各実施例及び各比較例で作製した帯電ロー

ラの組成と評価結果を示す。

[0103] [表7]

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸亜鉛	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
炭酸カルシウム	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
MTカーボン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
カーボンブラック-1	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
表面処理カーボンブラック-2	-	26	-	-	-	-	-	-	-	-
表面処理カーボンブラック-3	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-
表面処理カーボンブラック-5	-	-	-	28	-	-	-	-	-	-
表面処理カーボンブラック-6	-	-	-	-	29	-	30	-	-	-
表面処理カーボンブラック-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
表面処理カーボンブラック-9	-	-	-	-	-	-	-	-	31	-
表面処理カーボンブラック-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26
硫黄	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
加硫促進剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
混合方法	分割	分割	分割	分割	分割	一括	一括	分割	分割	分割
MD-1硬度(°)	66	66	65	67	66	66	56	69	68	66
CB分散度	A	B	B	A	A	B	C	A	A	A
ローラ電気抵抗 (Ω)	8.0E+04	5.1E+04	6.7E+04	1.1E+05	1.3E+05	9.5E+04	5.0E+04	2.6E+05	8.9E+04	9.0E+04
ローラ電気抵抗周ムラ (倍)	1.2	1.3	1.5	1.1	1.4	1.3	1.1	1.6	1.9	1.8

表7

[0104] [表8]

表 8

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸亜鉛	1	1	1	1	1	1	1	1
炭酸カルシウム	20	20	20	20	20	20	20	20
MTカーボン	30	30	30	30	30	30	30	30
カーボンブラック-2	25	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック-3	-	28	-	-	-	-	-	-
カーボンブラック-4	-	-	25	-	-	-	-	-
カーボンブラック-5	-	-	-	40	-	-	-	-
表面処理カーボンブラック-1	-	-	-	-	-	25	-	-
表面処理カーボンブラック-4	-	-	-	-	-	-	26	-
表面処理カーボンブラック-8	-	-	-	-	32	-	-	-
表面処理カーボンブラック-10	-	-	-	-	-	-	-	29
硫黄	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
加硫促進剤	4	4	4	4	4	4	4	4
混合方法	分割	分割	分割	分割	分割	分割	分割	分割
MD-1硬度(°)	65	65	61	75	69	65	64	66
CB分散度	A	D	D	A	A	D	D	A
ローラ電気抵抗 (Ω)	6.1E+04	7.7E+04	5.7E+03	6.5E+04	1.8E+05	7.4E+04	5.6E+04	6.9E+04
ローラ電気抵抗周ムラ (倍)	2.5	2.3	1.8	3.1	3.5	1.6	1.4	2.8

[0105] 表6及び表8から明らかなように、比較例1に用いたカーボンブラック2、及び比較例8に用いた表面処理カーボンブラック10は、いずれもカーボン表面官能基分析において、COおよびCO₂の発生量合計が0.80質量%以上であった。このため、比較例1及び8で作製した帯電ローラにおける電

気抵抗の周方向ムラは、2.0倍以上と大きかった。

[0106] 比較例2に用いたカーボンブラック3は、カーボン表面官能基分析において、SO₂発生量が0.05質量%未満であるため、比較例2で作製した帯電ローラにおける弾性層中のカーボンブラックの分散度評価がDランクとなった。

[0107] 比較例3に用いたカーボンブラック4は、平均一次粒子径が20nm未満であるため、弾性層中のカーボンブラックの分散度評価がDランクとなった。比較例4に用いたカーボンブラック5は、平均一次粒子径が30nmを超えており、電気抵抗の調整に比較的多量のカーボンブラックを配合することが望まれ、硬度が75°以上と硬くなった。また、帯電ローラの電気抵抗の周方向ムラも2倍以上となった。

[0108] 比較例5に用いた表面処理カーボンブラックー8は、DBP吸油量が70ml/100gを超えているため、帯電ローラにおける電気抵抗の周方向ムラが、3.0倍以上と大きかった。

[0109] 比較例6に用いた表面処理カーボンブラックー1及び比較例7に用いた表面処理カーボンブラックー4は、いずれもカーボン表面官能基の量が少なく、弾性層中のカーボンブラックの分散度評価がDランクとなった。

[0110] これに対して、表7から明らかなように、第1のCBの要件を満たすカーボンブラックを用いた実施例1~10は、MD-1硬度が75°未満であり、ローラ電気抵抗の周方向ムラも2倍未満となった。

[0111] この出願は2012年9月21日に出願された日本国特許出願第2012-207958からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

符号の説明

- [0112] 10 帯電ローラ
11 芯金
12 弾性層
13 表面層

- 2 1 電子写真感光体
- 2 1 a 感光層
- 2 1 b 支持体
- 2 1 c 軸
- 2 2、2 3 電源
- 2 3 a 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 クリーニング手段
- 3 1 外側ダイ
- 3 2 内側ダイ
- 4 1 アルミドラム
- 4 2 外部電源
- 4 3 基準抵抗
- 5 0 押出機
- 5 1 シリンダー
- 5 2 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

請求の範囲

- [請求項1] 導電性支持体と、導電性の弾性層とを有する導電性部材であって、
該弾性層は、電子導電剤とバインダーポリマーとを含む混合物または該混合物の硬化物であり、
該電子導電剤が下記特性 (i) ~ (iii) を有するカーボンブラックを含むことを特徴とする導電性部材：
(i) 平均一次粒子径が20nm以上30nm以下；
(ii) DBP吸油量が40ml / 100g以上70ml / 100g以下；
(iii) 加熱ガス発生分析により発生するCOおよびCO₂の総量が、該カーボンブラック基準で、0.30質量%以上0.80質量%以下、SO₂の量が、該カーボンブラック基準で、0.05質量%以上。
- [請求項2] 前記加熱ガス発生分析により発生するSO₂の量が、前記カーボンブラック基準で、0.15質量%以下である請求項1に記載の導電性部材。
- [請求項3] 前記カーボンブラックの前記弾性層中における含有量が、前記バインダーポリマーまたはその硬化物100質量部に対して5質量部以上、60質量部以下である請求項1または2に記載の導電性部材。
- [請求項4] 前記電子導電剤が、下記特性 (iv) 及び (v) を有するカーボンブラックを更に含む請求項1~3のいずれか一項に記載の導電性部材：
(iv) 平均一次粒子径が、100nm以上300nm以下；
(v) DBP吸油量が20ml / 100g以上50ml / 100g以下。
- [請求項5] 前記バインダーポリマーがゴムを含む請求項1~4のいずれか一項に記載の導電性部材。
- [請求項6] 電子写真装置の本体に着脱可能に構成されたプロセスカートリッジ

であって、

帯電部材と該帯電部材によって帯電可能に配置されてなる電子写真感光体とを有しており、

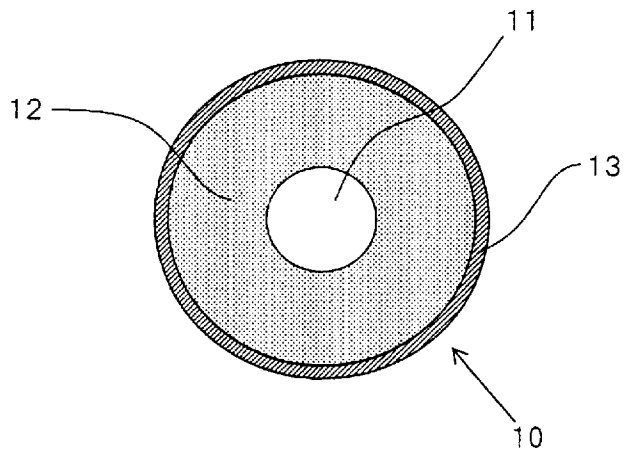
該帯電部材が、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の導電性部材であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

[請求項7]

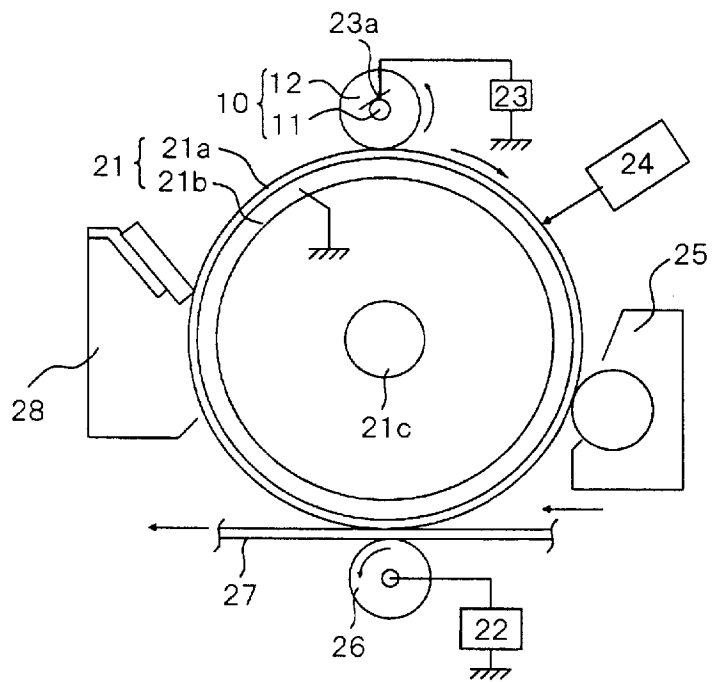
帯電部材と、該帯電部材によって帯電可能に配置されてなる電子写真感光体とを有している電子写真装置であって、

該帯電部材が、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の導電性部材であることを特徴とする電子写真装置。

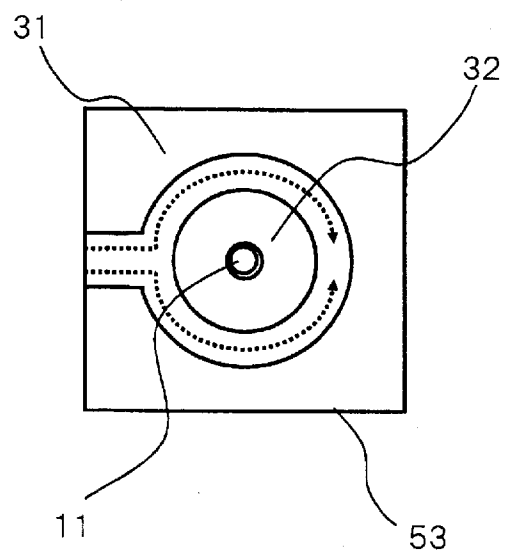
[図1]



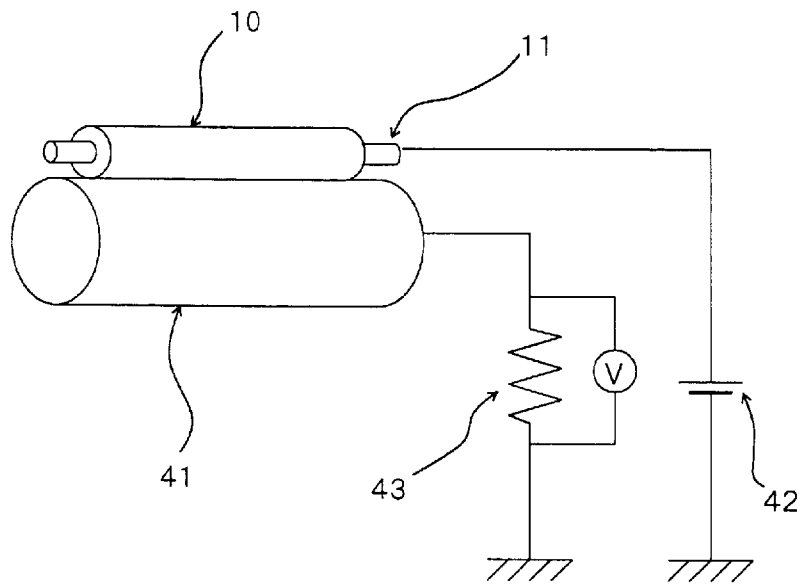
[図2]



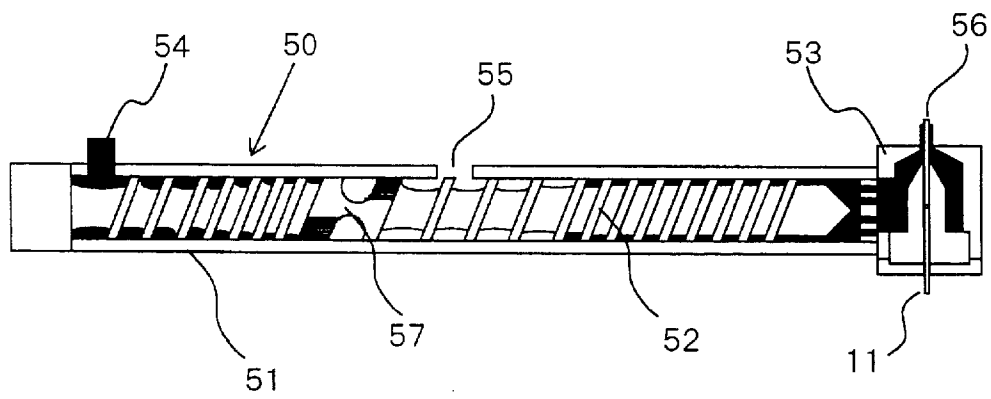
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/006659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G15/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G15/02, G03G15/08, G03G15/16, G03G15/00, C09C1/48-1/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CiNii

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-299120 A (Canon Inc.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraphs [0034], [0035], [0040] (Family: none)	1-7
A	JP 2006-265379 A (Seiko Epson Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0032], [0035] (Family: none)	1-7
A	JP 2008-13704 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraphs [0014], [0024], [0030] (Family: none)	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2012 (28.11.12)Date of mailing of the international search report
11 December, 2012 (11.12.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G15/02(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03G15/02, G03G15/08, G03G15/16, G03G15/00, C09C1/48~1/60		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CiNii		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-299120 A (キヤノン株式会社) 2008.12.11, 【0034】、【0035】、【0040】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-265379 A (セイコーエプソン株式会社) 2006.10.05, 【0032】、【0035】 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.11.2012	国際調査報告の発送日 11.12.2012	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 一 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	2C 4847

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-13704 A (住友ゴム工業株式会社) 2008.01.24, 【0014】、【0024】、【0030】 (ファミリーなし)	1-7