

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5613218号  
(P5613218)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.	F 1		
<b>G 0 3 G</b> 15/02 (2006. 01)	G 0 3 G	15/02	1 0 1
<b>G 0 3 G</b> 15/08 (2006. 01)	G 0 3 G	15/08	5 0 1 D
<b>G 0 3 G</b> 15/00 (2006. 01)	G 0 3 G	15/00	5 5 0
<b>F 1 6 C</b> 13/00 (2006. 01)	F 1 6 C	13/00	B
	F 1 6 C	13/00	A

請求項の数 7 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2012-263424 (P2012-263424)	(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
(22) 出願日	平成24年11月30日 (2012. 11. 30)	(74) 代理人	100120259 弁理士 桂田 健志
(65) 公開番号	特開2013-140343 (P2013-140343A)	(72) 発明者	松田 秀和 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
(43) 公開日	平成25年7月18日 (2013. 7. 18)	(72) 発明者	小出 聡 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
審査請求日	平成26年7月17日 (2014. 7. 17)	(72) 発明者	宮川 昇 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
(31) 優先権主張番号	特願2011-267222 (P2011-267222)		
(32) 優先日	平成23年12月6日 (2011. 12. 6)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性部材、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性基体とゴム弾性層とを有する導電性部材であって、  
該ゴム弾性層は、粒子を内包している独立空孔を有し、  
該粒子は、該独立空孔の内壁に固定されていないことを特徴とする導電性部材。

【請求項 2】

前記粒子の体積平均粒径を D 1、前記独立空孔の体積平均径を D 2 としたとき、 $0.1 < (D 1 / D 2)^3 < 0.8$  である請求項 1 に記載の導電性部材。

【請求項 3】

前記 D 2 が 20 μm 以上、200 μm 以下である請求項 2 に記載の導電性部材。

10

【請求項 4】

前記粒子が、アクリル樹脂またはシリコン樹脂を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の導電性部材。

【請求項 5】

導電性部材がローラ形状である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の導電性部材。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の導電性部材が被帯電体と一体化され、電子写真装置本体に着脱自在に構成されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の導電性部材と、被帯電体とを有することを特徴と

20

する電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性部材、それを用いたプロセスカートリッジ及び電子写真画像形成装置（以下、「電子写真装置」と呼ぶ）に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真装置において帯電ローラ等に用いられるローラ形状の導電性部材（以下「導電性ローラ」ともいう）は、電子写真感光体などの当接部材との間に適切なニップ幅が得られるように、柔軟な層が設けられている。かかる柔軟な層の例として、気泡を含む多孔質のゴム層が挙げられる。ここで、ゴム層中の気泡は、発泡剤や中空粒子の添加等によって形成される。

ところで、かかるゴム層を備えた導電性ローラは、当接部材と当接した状態で、長期に亘って静止した状態に置かれた場合、当接部に容易に回復しない歪み、すなわち、圧縮永久歪み、または、コンプレッション・セット（以下「Cセット」ともいう）が生じることがある。特に、高温高湿環境下では、Cセットの量は大きくなりやすい。

Cセットが生じた導電性ローラを帯電ローラとして用いて電子写真感光体の帯電を行った場合、Cセットが発生している部分（以下、「Cセット部」と呼ぶ）が、放電領域を通過する際に、導電性ローラの表面と電子写真感光体の表面との間隙で生じる放電が不安定となる。すなわち、導電性部材のCセット部とCセットが生じていない部分とで帯電能力に差が生じることとなる。その結果、導電性部材のCセット部に対応した部位に、画像濃度にスジ状のムラを有する電子写真画像（以下、「Cセット画像」と呼ぶ）が形成されてしまうことがある。

かかる現象をもたらすCセットを軽減することのできる帯電部材として、特許文献1には、導電性発泡体で構成され、部位によって平均気泡径が異なる帯電部材が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2006-154441号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者が特許文献1に係る帯電部材について検討したところ、Cセットに対しては一定の抑制効果が確認できた。しかしながら、近年、電子写真装置に対する、より一層のプロセススピードの高速化、高画質化及び高耐久化の要求に対しては、より一層、Cセットが生じにくい帯電部材の開発が必要であるとの認識を得るに至った。

そこで、本発明は、Cセットの生じにくい導電性部材を提供することを目的とする。また、本発明は、安定して高品位な電子写真画像を形成し得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を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、導電性基体と弾性層とを有し、該弾性層は、粒子を内包している独立空孔を有し、該粒子は、該独立空孔の内壁に固定されていない導電性部材が提供される。

【0006】

また、本発明によれば、上記の導電性部材が被帯電体と一体化され、電子写真装置本体に着脱自在に構成されているプロセスカートリッジが提供される。さらに、本発明によれば

10

20

30

40

50

ば、上記の導電性部材と、被帯電体とを有する電子写真装置が提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、Cセットの発生が抑制された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を安定して形成可能なプロセスカートリッジ及び電子写真装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1A】本発明に係るローラ形状の導電性部材の一態様の断面図である。

【図1B】本発明に係るローラ形状の導電性部材の他の態様の断面図である。

10

【図2】本発明における弾性層の断面図である。

【図3A】本発明に係る、粒子を内包している独立空孔の態様を示す概略図である。

【図3B】本発明に係る、粒子を内包している、シェルを有する独立空孔の態様を示す概略図である。

【図4A】本発明における導電性ローラの導電性樹脂層の膜厚の測定箇所を説明する軸方向の概略断面図である。

【図4B】本発明における導電性ローラの導電性樹脂層の膜厚の測定箇所を説明する軸方向に垂直な方向の概略断面図である。

【図5】導電性ローラの電気抵抗値の測定方法の説明図である。

【図6】本発明に係る電子写真装置の概略図である。

20

【図7】本発明に係るプロセスカートリッジの概略図である。

【図8】クロスヘッドを具備する押出成形装置の概略図である。

【図9】本発明に係る導電性ローラの製造に用いる金型の説明図である。

【図10】導電性ローラと電子写真感光体との当接状態を表す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明に係る、ローラ形状の導電性部材（以下「導電性ローラ」と称する）は、図1Aにその断面を示したように、導電性基体1と、その周面を被覆している多孔質ゴム弾性層（以下、単に「弾性層」ともいう）2とを有する。そして、弾性層2は、図2に示したように、粒子52を内包した独立空孔51を有し、該粒子は、独立空孔の内壁には固定されてい

30

ない。すなわち、粒子は、弾性層とは、独立して運動し得る状態で独立空孔に内包されている。そして、かかる粒子が、該独立空孔の圧縮変形を規制する役割を担っているものである。なお、本発明に係る導電性ローラは、図1Bに示すように、弾性層2の表面に導電性樹脂層3を有していてもよい。

【0010】

本発明に係る導電性ローラは、例えば電子写真感光体に当接して使用されるものであり、電子写真装置の様々な用途の部材、例えば、帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラなどの部材として使用される。

以下、導電性ローラとして帯電ローラを用いた例を示すが、電荷付与を目的とした電子写真用導電性ローラであれば同様の効果が期待でき、帯電ローラに限られるものではない。

40

【0011】

弾性層は、画像形成プロセスにおいて帯電ローラが回転する際に、電子写真感光体との当接部で圧縮変形する。これにより帯電ローラと電子写真感光体との間に適切なニップ幅を確保することができ、回転を安定化させ、電子写真感光体を均一に帯電することができる。また、弾性層は、画像形成プロセス以外の時、例えば長期放置時においても、電子写真感光体と当接しているため、圧縮変形をする。画像形成プロセスでは帯電ローラが回転するため、弾性層の特定の一箇所が圧縮変形する時間は短い。一方、長期放置時では弾性

50

層の電子写真感光体と当接している箇所は、長時間の圧縮変形にさらされることになる。弾性層は粘弾性を有しているため、帯電ローラが回転している画像形成プロセス時よりも、放置時のほうが弾性層の圧縮変形量は大きい。

【 0 0 1 2 】

本発明にかかる帯電ローラは、導電性基体と、弾性層を有する。そして、弾性層は、粒子を内包してなる独立空孔を有しており、該粒子は、該独立空孔の内壁に固定されていない。つまり、該独立空孔は、鈴状の構造を有しており、粒子が、該弾性層とは独立して運動し得るように、独立空孔に内包されている。

【 0 0 1 3 】

弾性層を、かかる構成とすることで、画像形成プロセス時のように圧縮変形量が小さい時には、ニップ幅を確保するために必要な圧縮変形量を維持することができる。一方、長期放置により圧縮された場合には、空孔内部に存在している粒子が圧縮による空孔の変形を抑制し、弾性層におけるＣセットの発生を抑制することができる。

このように、上記の多孔質弾性層における長期放置時の変形抑制効果と、ニップ幅を確保し回転を安定化させる効果の双方の発現により、セット画像の発生を抑制することが可能になったものと考えられる。

【 0 0 1 4 】

〔弾性層〕

図 2 は弾性層 2 の断面図である。該弾性層 2 は独立空孔 5 1 を有し、さらに該独立空孔 5 1 の内部には該弾性層 2 とは独立して運動し得る粒子 5 2 を有する、所謂、鈴状構造を有する。

図 3 A 及び 3 B に該独立空孔 5 1 の拡大図を示す。図 3 A では、該粒子 5 2 が、該独立空孔 5 1 に、該独立空孔の内壁に固定されていない状態で内包され、全体として、鈴状構造 5 4 を有する。また図 3 B では、該独立空孔 5 1 がシェル 5 3 を有する中空粒子構造であり、その内部に該粒子 5 2 が、該シェルに固定されていない（以下「非固定」ともいう）状態で内包され、全体としては、鈴状構造 5 4 を有している。いずれの形態においても、鈴状構造を有することで、本発明の効果を奏することが可能となる。なお、該弾性層の詳細な作製方法については後述する。

【 0 0 1 5 】

該粒子 5 2 の体積平均粒径を  $D_1$ 、該独立空孔 5 1 の体積平均径を  $D_2$  としたときに、 $(D_1 / D_2)^3$  が 0.1 以上 0.8 以下であることが好ましい。本範囲内とすることで、長期放置の際に該粒子 5 2 が該独立空孔 5 1 を支え、かつ鈴状構造内の空間の反発力により圧縮変形を効果的に抑制することができる。また、 $D_2$  は 20  $\mu\text{m}$  以上 200  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。本範囲内とすることにより、画像形成プロセスにおけるニップ幅の確保と長期放置時における圧縮変形の抑制を効果的に達成することができる。

【 0 0 1 6 】

（ゴム弾性体材料）

弾性層 2 に用いるゴム弾性体材料としては、公知のゴム材料を使用することができる。ゴム材料としては、例えば、天然ゴムやこれを加硫処理したもの、合成ゴムを挙げることができる。

合成ゴムとしては、エチレンプロピレンゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、シリコーンゴム、ウレタンゴム、イソプレングム（IR）、ブチルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレングム（CR）、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム及びフッ素ゴムが使用できる。

これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらゴム弾性体材料の原料である単量体を共重合させ、共重合体として用いてもよい。

【 0 0 1 7 】

（粒子）

独立空孔 5 1 に内包される粒子 5 2 は、弾性層が圧縮されたときに、独立空孔が過度に圧縮され、変形することを抑制できるだけの強度を有する粒子であることが好ましい。か

10

20

30

40

50

かる粒子を構成し得る粒子の例を以下に挙げる。

すなわち、酸化亜鉛、酸化錫、酸化インジウム、酸化チタン（二酸化チタン、一酸化チタン等）、酸化鉄、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、硫酸バリウム、二硫化モリブデン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、タルク、カオリンクレー、マイカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ゼオライト、ウオラストナイト、けいそう土、ガラスビーズ、ベントナイト、モンモリナイト、有機金属化合物及び有機金属塩の粒子；フェライト、マグネタイト、ヘマタイト等の如き酸化鉄類や活性炭；高分子化合物からなる粒子である。

ここで、高分子化合物の具体例としては、例えば、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、エポキシ樹脂、これらの共重合体や変性物、誘導体等の樹脂、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー、ウレタ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、フッ素ゴム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、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、エチレン酢酸ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマーを挙げるができる。

粒子52自体は、必要な強度を有していれば、中実構造であっても、中空構造であっても、または、多孔質構造であってもよい。

粒子52の弾性層中における含有量としては、弾性層の100質量部に対して、2質量部以上30質量部以下が好ましい。

#### 【0018】

（弾性層を形成するための粒子前駆体の調製）

以下、本発明に係る弾性層2を形成するため方法及び粒子前駆体の調製方法について説明する。

##### <第1の実施形態>

本発明に係る、粒子を、内壁に非固定の状態で見包している独立空孔を有する弾性層の製造方法の第1の例を以下に述べる

#### 【0019】

まず、粒子52に揮発性の物質を含浸させた粒子前駆体を用意する。ここで、揮発性の物質としては、常温で液体であり、弾性層成形時の加熱によって気化する液体が挙げられる。次いで、該粒子前駆体とゴムとを含む弾性層形成用混合物を調製する。次に、導電性基体の表面、または該導電性基体の表面に形成した他の層の表面に該弾性層形成用混合物の層を形成する。次いで、該弾性層形成用混合物の層を加熱して、該弾性層形成用混合物の層中のゴムを架橋させる。このときに加える熱により、粒子前駆体に含浸させた内包物質が気化していき、気化した内包物質は、粒子前駆体とその周囲の架橋されつつあるゴムとの界面に空隙を生じさせる。その後、ゴムの架橋が完了すると、内包物質の気化が終了した粒子52とその周囲の架橋ゴムとの間には空隙が存在することとなる。その結果、空隙、すなわち、独立空孔の内部に、該独立空孔の内壁に非固定の状態で見包されてなるゴム弾性層が形成される。この方法においては、空孔のサイズは粒子52に含浸させる内包物質の種類や量により調整が可能となる。

#### 【0020】

内包物質として用い得る液体の具体例を以下に挙げる。

水、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタン、ノルマルデカン、イソデカンなどが挙げられる。また、発泡剤としては、ジニトロソペンタメチレントトラミン（DPT）、アゾジカルボンアミド（ADCA）、パラトルエンスルフォニルヒドラジン（TSH）、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、4,4-オキシビスペンゼンスルフォニルヒドラジン（OBSH）等の有機発泡剤、重炭酸ソーダ等の無機発泡剤等が挙げられる。

## 【0021】

粒子52は揮発性の物質を効率的に含浸させるために、多孔質構造を有する粒子であることが好ましい。

多孔質構造を有する粒子としては、多孔質樹脂粒子が挙げられる。

上記の多孔質樹脂粒子は、懸濁重合法、界面重合法、界面沈殿法、液中乾燥法、樹脂溶液に樹脂の溶解度を低下させる溶質や溶媒を添加し析出させる方法といった公知の製法により製造することができる。例えば、懸濁重合法においては、多官能重合性単量体の存在下、単官能重合性単量体又は架橋性単量体に非重合性溶媒を溶解し、界面活性剤や分散安定剤を含有する水性媒体中で水性懸濁重合を行う。重合終了後、洗浄、乾燥工程を行うことで水および非重合性溶媒を取り除き、多孔質樹脂粒子を得ることができる。なお、重合性単量体の官能基と反応する反応性基を有する化合物、有機フィラー等を添加することもできる。

10

## 【0022】

単官能重合性単量体としては、(メタ)アクリル系単量体を用いることができる。またその他の単量体として、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-nオクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、n-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類等を用いてもよい。

20

## 【0023】

上記(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、-クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸2ヒドロキシエチル、アクリル酸2ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸2ヒドロキシプロピル等のアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体、場合によってはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等も使用できるが、メタクリル酸メチルが好ましい。これらの重合性単量体は単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。

30

## 【0024】

架橋性単量体としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、デカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリストールテトラ(メタ)アクリレート、フタル酸ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリストールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート等の(メタ)アクリル酸エ

40

50

ステル系単量体、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびこれらの誘導体である芳香族ジビニル系単量体が挙げられる。これらの架橋性単量体は、単独で、または2種以上を組み合わせることもできる。

非重合性有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ノルマルヘキサン、ノルマルオクタン、ノルマルドデカン等を使用することができる。これらの非重合性有機溶剤は単独で、あるいは2種類以上を組み合わせることもできる。

#### 【0025】

重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、重合性単量体に可溶の開始剤が好ましく、公知のパーオキサイド開始剤及びアゾ開始剤等を使用できる。これらのうち、アゾ開始剤が好ましい。さらに好ましくは2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサン1-カーボニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル及び2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリルである。特に好ましくは2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルである。重合開始剤を用いる場合、重合性単量体100質量部に対して、0.01質量部以上5質量部以下の量で使用することが好ましい。

10

#### 【0026】

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(重合度1~100)、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン(重合度1~100)、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等といったアニオン性界面活性剤；塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド乳酸塩、ジラウリルアミン塩酸塩、オレイルアミン乳酸塩等といったカチオン性界面活性剤；アジピン酸ジエタノールアミン縮合物、ラウリルジメチルアミンオキシド、モノステアリン酸グリセリン、モノラウリン酸ソルビタン、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド乳酸塩等といったノニオン性界面活性剤；ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン、 $\alpha$ -ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等といった両性界面活性剤を使用することができる。更に、ポリビニルアルコール、デンプン、及び、カルボキシメチルセルロース等といった高分子型分散剤も使用することができる。界面活性剤を使用する場合、重合性単量体100質量部に対して、0.01質量部以上10質量部以下の量で使用することが好ましい。

20

30

#### 【0027】

分散安定剤としては、ポリスチレン微粒子、ポリメタクリル酸メチル微粒子、ポリアクリル酸微粒子及びポリエポキシド微粒子等といった有機微粒子や、コロイダルシリカ等のシリカ、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸バリウム、及び、水酸化マグネシウム等が挙げられる。分散安定剤を使用する場合、重合性単量体100質量部に対して、0.01質量部以上20質量部以下の量で使用することが好ましい。

#### 【0028】

懸濁重合は、耐圧容器を用い、密閉下で行うことが好ましい。また、分散機等で懸濁してから、耐圧容器に移して懸濁重合してもよく、耐圧容器内で懸濁させてもよい。重合温度は、50以上120以下が好ましい。重合は、大気圧下で行ってもよいが、非重合性溶媒を気体状にさせないようにするため加圧下(大気圧に0.1MPa以上1MPa以下を加えた圧力下)で行うことが好ましい。重合終了後は、遠心分離や濾過等によって、固液分離及び洗浄等を行ってもよい。固液分離や洗浄をする場合、その後、多孔質樹脂粒子を構成する樹脂の軟化温度以下において乾燥や粉碎をしてもよい。乾燥及び粉碎は、既知の方法により行うことができ、気流乾燥機、順風乾燥機及びナウターミキサー等を使用することができる。また、乾燥及び粉碎は粉碎乾燥機等によって同時に行うこともできる。界面活性剤及び分散安定剤は、製造後に洗浄濾過等を繰り返すことにより除去することができる。

40

#### 【0029】

粒子52に揮発性の物質を含浸させる方法としては、揮発性の物質が液体の場合には、

50

当該液体中に粒子52を投入することで含浸させることが可能である。また、揮発性の物質が常温において固体である場合には、例えば、当該揮発性の物質を適当な分散媒に分散させた分散液を調製し、該分散液中に粒子52を投入することで含浸させることができる。ここで、分散媒の例としては、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を例示することができる。揮発性の物質を粒子中に含浸させる際には、超音波処理を行うことが好ましい。超音波処理を行うことで、粒子52中への内包物質の含浸量を均一に制御することができる。また、超音波処理の時間を調整することで内包物質の含浸量を調整できる。これにより、粒子52に内包物質を含浸させた状態の粒子前駆体を得ることができる。

#### 【0030】

<第2の実施形態>

本発明に係る、粒子を、内壁に非固定の状態内で包している独立空孔を有する弾性層の製造方法の第2の例を以下に説明する

まず、粒子52に発泡剤をコーティングした粒子前駆体を用意する。次いで、該粒子前駆体とゴムを含む弾性層形成用混合物を調製する。次に、導電性基体の表面または導電性基体の表面に形成した他の層の表面に該弾性層形成用混合物の層を形成する。次いで、該弾性層形成用混合物の層を加熱して、該弾性層形成用混合物の層中のゴムを架橋させる。このときの熱により、粒子前駆体にコーティングした発泡剤を発泡させると、発生した気体は、粒子前駆体とその周囲の架橋されつつあるゴムとの界面に空隙を生じさせる。その後、ゴムの架橋が完了すると、粒子52とその周囲の架橋ゴムとの間には空隙が存在することとなる。その結果、空隙、すなわち、独立空孔の内部に、該独立空孔の内壁に非固定の状態内で粒子52が存在してなるゴム弾性層が形成される。

空孔のサイズは粒子52にコーティングする発泡剤の種類や量により調整することが可能である。発泡剤としては、上記第1の実施形態で用いた発泡剤が挙げられる。

#### 【0031】

以下に、粒子52として、シリコン粒子を用いた例を示す。シリコン粒子は分子構造中に線状オルガノポリシロキサブロックを有する、球状のシリコン硬化物からなる。

シリコン粒子はその粒子中にシリコンオイル、オルガノシラン、無機系粉末、有機系粉末などを含有していてもよい。

このシリコン粒子の製造は、(a)ビニル基含有オルガノポリシロキサンと(b)オルガノハイドロジェンポリシロキサンを(c)白金系触媒の存在下で付加反応させ、硬化させ得る組成物を用いて行うことが好ましい。

#### 【0032】

(a)成分は1分子中にケイ素原子に結合したビニル基を少なくとも2個有することが必要であり、該ビニル基は少なくとも分子の末端に存在することが好ましい。また、分子構造は直鎖状であっても分岐状であっても、さらにはこれらの混合物であってもよい。(a)成分の分子量は特に限定されるものではないが、硬化物がゴム状弾性体となるには温度25における粘度が1cP以上であることが好ましい。

#### 【0033】

(b)成分は(a)成分の架橋剤であり、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が成分(c)の触媒作用により成分(a)中のビニル基と付加反応して硬化する。(b)成分は1分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有することが必要である。(b)成分の分子構造は特に限定されるものではなく、直鎖状、分岐状又は環状の何れでも、あるいはこれらの混合物であってもよい。(b)成分の分子量に特に限定はないが、成分(a)との相溶性を良好にするために、温度25の粘度を1cP以上10000cP以下とすることが好ましい。また、この成分の添加量は(a)成分中のビニル基1個に対し本成分のケイ素原子に結合した水素原子が0.5個以上20個以下であることが好ましい。

#### 【0034】

(c)成分はケイ素原子に結合したビニル基と、ケイ素原子に結合した水素原子とを付加

10

20

30

40

50

反応させる触媒であり、例えば白金担持カーボンまたはシリカ、塩化白金酸、白金 - オレフィン錯体、白金 - アルコール錯体、白金 - リン錯体、白金配位化合物等が挙げられる。この成分の使用量は ( a ) 成分に対し白金原子の量で 1 p p m 以上 1 0 0 p p m が好ましい。

【 0 0 3 5 】

このシリコン粒子の製造は、上記した ( a ) 成分を ( c ) 成分の存在下で ( b ) 成分と反応させ、硬化させることを行うことができる。硬化は、( a ) 成分と ( b ) 成分を高温のスプレードライ中で硬化させる方法、有機溶媒中で硬化させる方法、これをエマルジョンとしたのち硬化させる方法などを行うことができる。この中でも、シリコンのエマルジョン粒子中で硬化させる方法が好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

上記した ( a ) 成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンと ( b ) 成分としてのオルガノヒドロジェンポリシロキサンの所定量を混合してオルガノポリシロキサン組成物を調製する。次いで得られた組成物に水と界面活性剤を添加した上で、ホモキサーなどを用いてこれをエマルジョン化する。ここに使用する界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルおよびグリセリン脂肪酸エステルなどのノニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤の添加量はエマルジョン 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 質量部以上 2 0 質量部以下の範囲内が好ましい。

【 0 0 3 7 】

このエマルジョン中における ( a ) 成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンと ( b ) 成分としてのオルガノヒドロジェンポリシロキサンの含有量は 1 質量部以上 8 0 質量部以下の範囲内であることが好ましい。なお、このシリコンゴム球状微粒子中にシリコンオイル、シラン、無機系粉末、有機系粉末などを含有させる場合には、このエマルジョン化をする際にこのオルガノポリシロキサン組成物中にこれらを混合しておけばよい。

20

【 0 0 3 8 】

このようにして調製したエマルジョンに、次いで ( c ) 成分としての白金系触媒を添加してこのオルガノポリシロキサンを硬化させ、シリコン硬化物の分散体とする。この白金系触媒には公知の反応制御剤を添加してもよく、この白金系触媒および反応制御剤が水に分散し難いものである場合には界面活性剤を用いて水への分散が可能となるようにしてから添加してもよい。水性分散液は遠心分離や濾過等によって、固液分離及び洗浄等を行ってもよい。

30

【 0 0 3 9 】

粒子 5 2 に発泡剤をコーティングする方法としては、発泡剤の分散液に粒子 5 2 を懸濁させ、分散液を蒸発させる方法が挙げられる。分散液としては特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等のアルコール類が例示できる。分散液の発泡剤濃度を調整することで、粒子 5 2 へ発泡剤のコーティング量を調整することが可能である。

これにより、粒子 5 2 に発泡剤をコーティングした状態の粒子前駆体を得ることができる。

40

【 0 0 4 0 】

< 第 3 の実施形態 >

本発明に係る、粒子を、内壁に非固定の状態内で包している独立空孔を有する弾性層の製造方法の第 3 の例を以下に説明する。本形態においては、まず、シェル 5 3 を有する中空粒子 5 1 の内部に粒子 5 2 を、シェル内壁に非固定の状態内で包している、いわゆる鈴状の構造を有する粒子 5 4 を調製する。次いで、この粒子 5 4 とゴム材料とを混合した弾性層形成用混合物を調製する。

次に、導電性基体の表面または導電性基体の表面に形成した他の層の表面に該弾性層形成用混合物の層を形成する。次いで、該弾性層形成用混合物の層を加熱して、該弾性層形成用混合物の層中のゴムを架橋させる。これにより、独立空孔の内部に、該独立空孔の内

50

壁に非固定の状態では粒子52が存在してなるゴム弾性層が形成される。

【0041】

本形態に係る、鈴状構造を有する粒子54の調製方法を以下に説明する。

上記の鈴状構造の粒子の製造方法は、一次乳化工程、二次乳化工程、重合工程、内包溶剤除去工程に分かれる。

【0042】

一次乳化工程においては、単量体成分と重合開始剤とを含有する単量体溶液中に、該単量体溶液に不溶な極性溶液中に核粒子が分散した核粒子分散液を添加、攪拌して、前記単量体溶液中に前記核粒子分散液からなる液滴が分散した乳化液を調製する。得られる鈴状構造の粒子の中空部の大きさ等は、一次乳化工程で得られる核粒子分散液からなる液滴の大きさに対応する。

10

【0043】

二次乳化工程においては、前記乳化液を、前記単量体溶液に不溶な極性溶液中に添加、攪拌して、前記核粒子分散液を内包する単量体溶液からなる液滴が、単量体溶液に不溶な極性溶液中に分散した乳化液を調製する。上記乳化方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。

【0044】

重合工程においては、上記単量体成分を重合して、上記核粒子分散液を内包する樹脂粒子を得る。重合工程により、単量体成分が重合されて、鈴状構造粒子のシェルの部分が形成される。上記重合方法は特に限定されず、単量体成分や重合開始剤の種類により適宜最適な方法を選択すればよいが、通常は、加熱することが好ましい。

20

【0045】

内包溶剤除去工程においては、上記核粒子分散液を内包する樹脂粒子から、内包されている極性溶液を除去して鈴状構造粒子を得る。内包溶剤の除去方法は特に限定されないが、真空乾燥等が好適である。真空乾燥により、鈴状構造粒子に内包された極性溶液は、樹脂からなるシェルの分子の間隙から、あるいは単量体溶液が非重合性有機溶剤を含有していた場合には、その空孔から蒸散する。

【0046】

単量体成分としては、上記多孔質樹脂粒子で用いた単官能重合性単量体及び、架橋性単量体が挙げられる。

30

重合開始剤としては、上記多孔質樹脂粒子で用いた重合開始剤が挙げられる。

上記単量体溶液は親油性乳化剤を含有することが好ましい。親油性乳化剤を含有することにより、一次乳化工程で得られる乳化液の乳化安定性をより向上させることができる。上記親油性乳化剤は特に限定されず、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル等が挙げられる。親油性乳化剤を用いる場合、単量体成分100質量部に対して、0.01質量部以上50質量部以下の量で使用することが好ましい。

【0047】

40

上記単量体溶液は、さらに、非重合性有機溶剤を含有してもよい。非重合性有機溶剤を含有することにより、得られる鈴状構造粒子のシェルの空孔の大きさを調整することができる。上記非重合性有機溶剤としては、上記多孔質樹脂粒子で用いた非重合性有機溶媒が挙げられる。上記単量体溶液に上記非重合性有機溶剤を配合する場合、単量体成分100重量部に対して400質量部以下の量であることが好ましい。

【0048】

上記核粒子分散液は、上記単量体溶液に不溶な極性溶液に核粒子が分散したものである。なお、本明細書において不溶であるとは、混合したときに完全に分離して異なる相を形成することを意味し、互いに極微量程度溶解する場合も含まれる。一次乳化工程において用いる上記単量体溶液に不溶な極性溶液としては、上記単量体溶液に不溶であれば特に限

50

定されないが、水、グリセリン等のポリオール等が好適である。上記単量体溶液に不溶な極性溶液は、水性重合禁止剤を含有することが好ましい。水性重合禁止剤を含有することにより、上記単量体溶液に不溶な極性溶液中に上記単量体溶液が僅かに溶け込んだ場合にも、重合することを抑制することができる。上記水性重合禁止剤としては、例えば、亜硝酸ナトリウム、塩化銅、塩化鉄、塩化チタン、ヒドロキノン等が挙げられる。

上記核粒子としては上記単量体溶液に不溶な極性溶液に分散可能なものであれば特に限定されない。上記核粒子としては、粒子52として例示した粒子が挙げられる。

#### 【0049】

一次乳化工程では、上記単量体溶液中に、上記核粒子分散液を添加し、攪拌して乳化させる。上記乳化の方法は特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。上記二次乳化工程で用いる単量体溶液に不溶な極性溶液としては、上記一次乳化工程で用いるものと同様のものを用いることができ、上記一次乳化工程で用いるものと同じであっても異なってもよい。

本形態に係る弾性層中の独立空孔51のサイズは、鈴状構造粒子54の粒子サイズを変更することで調整が可能となる。

#### 【0050】

(弾性層の形成)

弾性層の形成は、予め所定の膜厚に形成されたシート形状又はチューブ形状の層を導電性基体に接着又は被覆することによって行うことができる。また、クロスヘッドを備えた押出機を用いて導電性基体と弾性層材料を一体的に押出して作製することもできる。

#### 【0051】

本発明における弾性層に用いるゴム弾性体材料に前記粒子前駆体を分散する方法としては、リボンブレンダー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、パンバリーミキサー、加圧ニーダー等で混合するなど、公知の方法を用いることができる。

前述の第1の実施形態及び第2の実施形態の粒子前駆体を用いる場合は、粒子の周囲に空孔を形成するために加熱することが好ましい。この時、発泡の際の変形を抑制するために、加熱は金型成型等で行うことが好ましい。

#### 【0052】

弾性層の体積抵抗率は、温度23 /湿度50%RH環境において、 $1 \times 10^2 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。弾性層の体積抵抗率は、以下のようにして求める。まず、弾性層を、縦5mm、横5mm、厚さ1mm程度の短冊形に切り出す。両面に金属を蒸着して電極とガード電極とを作製し測定用サンプルを得る。得られた測定用サンプルについて微小電流計(商品名:ADVANTEST R8340A ULTRA HIGH RESISTANCE METER; (株)アドバンテスト製)を用いて200Vの電圧を印加する。そして、30秒後の電流を測定し、膜厚と電極面積とから計算して求める。弾性層の体積抵抗率は、導電性微粒子及びイオン導電剤により調整することができる。また、導電性微粒子は、平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.9 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。この範囲内であれば、弾性層の体積抵抗率の制御が容易になる。

#### 【0053】

また、弾性層には、硬度等を調整するために、軟化油、可塑剤等の添加剤を添加してもよい。可塑剤等の配合量は、ゴム弾性体材料100質量部に対して、好ましくは1質量部以上30質量部以下であり、より好ましくは3質量部以上20質量部以下である。可塑剤としては、高分子タイプのものを用いることがより好ましい。高分子可塑剤の重量平均分子量は、好ましくは2000以上、より好ましくは4000以上である。

#### 【0054】

弾性層の硬度は、マイクロ硬度(MD-1型)で70°以下が好ましく、より好ましくは60°以下である。なお、「マイクロ硬度(MD-1型)」とは、アスカーマイクログム硬度計(商品名:MD-1 capa; 高分子計器株式会社製)を用いて測定した弾性層の硬度である。具体的には、温度23 /湿度50%RH環境下に12時間以上静置し

10

20

30

40

50

た弾性層に対して該硬度計を10Nのピークホールドモードで測定した値とする。

弾性層は、表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、UVや電子線を用いた表面加工処理や、化合物等を表面に付着及び/又は含浸させる表面改質処理を挙げることができる。

【0055】

〔導電性基体〕

本発明の導電性部材に用いられる導電性基体は、導電性を有し、その上に設けられる導電性樹脂層等を支持する機能を有するものである。材質としては、例えば、鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、ニッケル等の如き金属やその合金を挙げることができる。

【0056】

〔導電性樹脂層〕

本発明の導電性部材の弾性層の上には、導電性樹脂層を形成してもよい。

導電性樹脂層に用いるバインダーとしては、感光体やその他の部材を汚染せず離型性が高いという観点から、樹脂を用いることが好ましい。バインダー樹脂としては、公知のバインダー樹脂を採用することができる。例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の樹脂が使用できる。中でも、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ブチラール樹脂等がより好ましい。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、これら樹脂の原料である単量体を共重合させ、共重合体として用いてもよい。

導電性樹脂層の体積抵抗率は、弾性層の電気抵抗を上記のように設定するために、温度23 / 湿度50%RH環境下で $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^{15} \cdot \text{cm}$ 以下であることが、より好ましい。

【0057】

導電性樹脂層の体積抵抗率は、以下のようにして求める。まず、帯電ローラの状態から導電性樹脂層を剥がし、5mm×5mm程度の短冊形に切り出す。両面に金属を蒸着して電極とガード電極とを作製し測定用サンプルを得る。あるいはアルミシートの上に塗布して導電性樹脂層塗膜を形成し、塗膜面に金属を蒸着して測定用サンプルを得る。得られた測定用サンプルについて上記弾性層の体積抵抗率測定法と同様にして測定することができる。

導電性樹脂層の体積抵抗率は、イオン導電剤、電子導電剤等の導電剤により調整することができる。

【0058】

導電性樹脂層の厚さは、0.1 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは、1 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下である。

なお、導電性樹脂層の膜厚は、図4A及び4Bに示す位置でローラ断面を鋭利な刃物で切り出して、光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察することで測定できる。

導電性樹脂層は、表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、UVや電子線を用いた表面加工処理や、化合物等を表面に付着及び/又は含浸させる表面改質処理を挙げることができる。

【0059】

導電性樹脂層は、静電スプレー塗布やディッピング塗布等の塗布法により形成することができる。または、予め所定の膜厚に成膜されたシート形状又はチューブ形状の層を接着又は被覆することにより形成することもできる。あるいは、型内で所定の形状に材料を硬化、成形する方法も用いることができる。この中でも、塗布法によって塗料を塗工し、塗膜を形成することが好ましい。

【0060】

塗布法によって層を形成する場合、塗布液に用いられる溶剤としては、バインダーを溶解することができる溶剤であれば特に限定されない。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の

10

20

30

40

50

アミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；キシレン、リグロイン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物などを挙げることができる。

#### 【0061】

##### <導電性部材>

本発明の導電性部材は、電子写真感光体の帯電を良好なものとするため、通常、電気抵抗が、温度23℃/湿度50%RH環境下において、 $1 \times 10^3$ 以上 $1 \times 10^{10}$ 以下であることがより好ましい。

一例として、図5を参照しつつ、導電性部材の用途の一つである帯電ローラの電気抵抗の測定法を示す。導電性基体1の両端を、荷重のかかった軸受け33a、33bにより電子写真感光体と同じ曲率の円柱形金属32に、平行になるように当接させる。この状態で、モータ（不図示）により円柱形金属32を回転させ、当接した帯電ローラ5を従動回転させながら安定化電源34から直流電圧-200Vを印加する。この時に流れる電流を電流計35で測定し、帯電ローラの電気抵抗を計算する。

#### 【0062】

本発明における帯電ローラは、電子写真感光体に対して、長手のニップ幅を均一にするという観点から、長手方向中央部が一番太く、長手方向両端部にいくほど細くなるクラウン形状を有することが好ましい。クラウン量は、中央部の外径と中央部から90mm離れた位置の外径との差が、30μm以上200μm以下であることが好ましい。

帯電ローラ表面の硬度は、マイクロ硬度(MD-1型)で90°以下が好ましく、より好ましくは、40°以上80°以下である。硬度を本範囲内とすることにより、帯電ローラと電子写真感光体やその他の部材との当接を安定させることが容易となる。

#### 【0063】

##### <電子写真装置>

本発明における導電性ローラを帯電ローラとして備える電子写真装置の一例の概略的構成を図6に示す。

電子写真装置は、電子写真感光体、電子写真感光体を帯電する帯電装置、露光を行う潜像形成装置、現像装置、転写装置、電子写真感光体上の転写トナーを回収するクリーニング装置、トナー像を定着する定着装置等から構成されている。

電子写真感光体4は、導電性基体上に感光層を有する回転ドラム型である。電子写真感光体は矢示の方向に所定の周速度(プロセススピード)で回転駆動される。

#### 【0064】

帯電装置は、電子写真感光体4に所定の押圧力で当接されることにより接触配置される接触式の帯電ローラ5を有する。帯電ローラ5は、電子写真感光体の回転に従い従動回転し、帯電用電源19から所定の直流電圧を印加することにより、電子写真感光体を所定の電位に帯電する。一様に帯電された電子写真感光体に画像情報に対応した露光光11を照射することにより、静電潜像が形成される。

#### 【0065】

現像装置は、電子写真感光体4に近接又は接触して配設される現像スリーブ又は現像ローラ6を有する。電子写真感光体の帯電極性と同極性に静電的に処理されたトナーを反転現像により、静電潜像を現像してトナー像を形成する。現像装置には弾性規制ブレード13が設けられている。

転写装置は、接触式の転写ローラ8を有する。電子写真感光体からトナー像を普通紙の如き転写材7(転写材は、搬送部材を有する給紙システムにより搬送される。)に転写する。

#### 【0066】

クリーニング装置は、ブレード型のクリーニング部材10、回収容器14を有し、転写した後、電子写真感光体上に残留する転写残トナーを機械的に掻き落とし回収する。ここで、現像装置において転写残トナーを回収する現像同時クリーニング方式を採用すること

10

20

30

40

50

により、クリーニング装置を省くことも可能である。

定着装置 9 は、加熱されたロール等で構成され、転写されたトナー像を転写材 7 に定着し、機外に排出する。

【 0 0 6 7 】

< プロセスカートリッジ >

電子写真感光体、帯電装置、現像装置、クリーニング装置等を一体化し、電子写真装置に着脱可能に設計されたプロセスカートリッジ ( 図 7 ) を用いることもできる。

すなわち、帯電部材が被帯電体と一体化され、電子写真装置本体に着脱自在に構成されているプロセスカートリッジであり、該帯電部材が上記の帯電ローラである。

【 実施例 】

【 0 0 6 8 】

以下に、具体的な実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

< 製造例 1 >

〔 粒子 1 の作製 〕

脱イオン水 8 0 0 質量部に、分散安定剤としてコロイダルシリカ 1 2 0 質量部を添加し、水性混合液を調製した。次いで、重合性単量体として、メタクリル酸メチル 6 0 質量部、エチレングリコールジメタクリレート 4 0 質量部と、非重合性溶媒として酢酸エチル 1 0 0 質量部と、重合開始剤として過酸化ベンゾイル 0 . 6 質量部からなる油性混合液を調製した。

【 0 0 6 9 】

上記の油性混合液をホモミキサーにより回転数 5 0 0 0 r p m で水性混合液に分散させた。その後、窒素置換した重合反応容器内へ入れ、2 0 0 r p m の攪拌下、温度 6 0 で 6 時間攪拌を続けて懸濁重合を行い樹脂粒子及びノルマルヘキサンを含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液に対しラウリル硫酸ナトリウム 0 . 4 質量部を加えることでラウリル硫酸ナトリウムの濃度を水に対し 0 . 0 5 重量 % に調整した。

【 0 0 7 0 】

得られた水系懸濁液を減圧蒸留し、酢酸エチルを除去した。残った水性懸濁液について、ろ過と水洗を繰り返した後、温度 8 0 で 5 時間乾燥し、粒子前駆体 1 を作製した。得られた粒子前駆体 1 の体積平均粒径は、音波式分級機により解砕して分級して 3 0 μ m とした。

内包物質であるノルマルヘキサンに対して上記粒子前駆体 1 を 1 0 重量 % 添加した。この混合液体に超音波を 3 分間照射した後、回転数 4 0 0 0 r p m で 3 0 分間遠心分離を行い、上澄み液を除去して内包物質を含浸した粒子 1 を得た ( 表 1 参照 ) 。

【 0 0 7 1 】

< 製造例 2 ~ 2 2 >

〔 粒子 2 ~ 2 2 の作製 〕

重合性単量体の種類と添加部数及び、超音波照射時間を表 1 に示すように変更した以外は製造例 1 と同様の方法で粒子 2 ~ 2 2 を作製した。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

【表 1】  
表1

粒子 No.	重合性単量体種					粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	含浸材料	超音波 照射時間 (分)
	メチル メタクリレート (質量部)	エチレングリコール ジメタクリレート (質量部)	スチレン (質量部)	ジビニル ベンゼン (質量部)	コロイダル シリカ (質量部)			
1	60	40	—	—	120	30	ノルマルヘキサン	3
2	60	40	—	—	120	30	ノルマルヘキサン	6
3	60	40	—	—	120	45	ノルマルヘキサン	1
4	60	40	—	—	180	15	ノルマルヘキサン	10
5	60	40	—	—	120	48	ノルマルヘキサン	1
6	60	40	—	—	80	60	ノルマルヘキサン	6
7	60	40	—	—	80	80	ノルマルヘキサン	3
8	60	40	—	—	80	65	ノルマルヘキサン	3
9	60	40	—	—	80	90	ノルマルヘキサン	1
10	60	40	—	—	120	30	ノルマルヘキサン	10
11	60	40	—	—	80	94	ノルマルヘキサン	1
12	60	40	—	—	180	15	ノルマルヘキサン	10
13	60	40	—	—	120	25	ノルマルヘキサン	3
14	60	40	—	—	120	27	ノルマルヘキサン	1
15	60	40	—	—	180	10	ノルマルヘキサン	10
16	60	40	—	—	120	27	ノルマルヘキサン	1
17	40	30	20	—	80	60	ノルマルヘキサン	3
18	40	30	20	—	180	15	ノルマルヘキサン	10
19	40	30	20	—	120	48	ノルマルヘキサン	1
20	60	—	—	40	120	30	ノルマルヘキサン	3
21	60	—	—	40	180	20	ノルマルヘキサン	10
22	60	—	—	40	120	50	ノルマルヘキサン	1
33	60	40	—	—	120	30	—	—

【 0 0 7 3 】

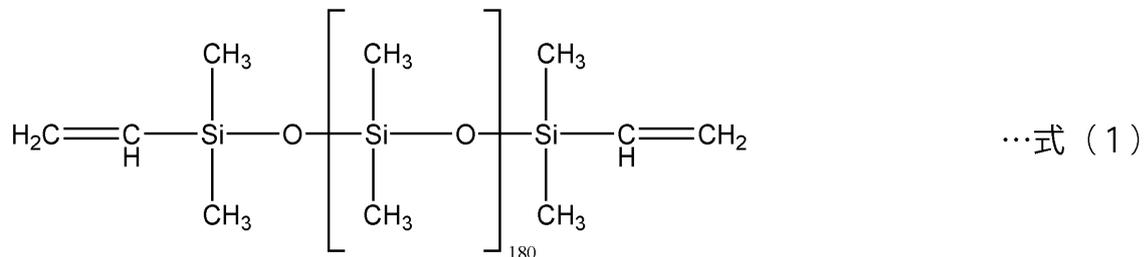
< 製造例 2 3 >

〔 粒子 2 3 の作製 〕

重合反応容器に、下記式 ( 1 ) で示される粘度が 6 0 0 c S のメチルビニルシロキサン  
5 0 0 質量部と、下記式 ( 2 ) で示される粘度が 3 0 c S のメチルヒドロジェンポリシ  
ロキサン 2 0 質量部を添加し、ホモミキサーを用いて 2 0 0 0 r p m で攪拌混合した。

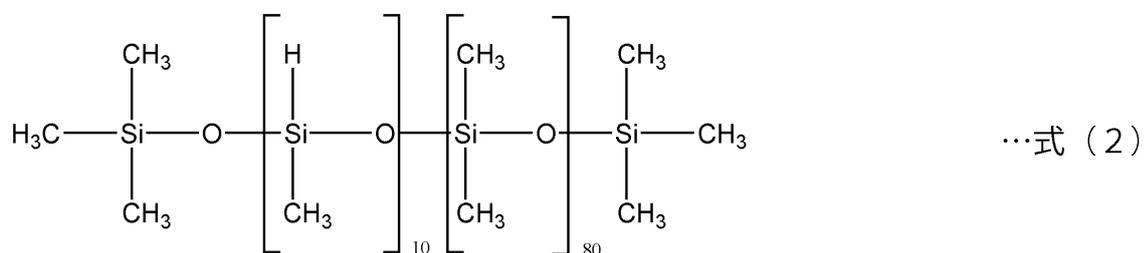
【 0 0 7 4 】

【 化 1 】



【 0 0 7 5 】

【 化 2 】



10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 6 】

次いでポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 1 質量部、水 1 5 0 質量部を加えて 6 0 0 0 r p m で攪拌したところ、増粘が観察された。次いで 2 0 0 0 r p m で攪拌を行ないながら水 3 2 9 質量部を加え、O/W型エマルジョンを得た。このエマルジョンを錨型攪拌翼による攪拌装置の付いたガラスフラスコに移し、温度 1 5 ~ 2 0 に調整した。その後、攪拌下に塩化白金酸 - オレフィン錯体のトルエン溶液（白金含有量 0 . 0 5 % ） 1 質量部とポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル 1 質量部の混合物を添加した後、1 2 時間反応を行って分散液を得た。この分散液を乾燥して粒子前駆体 2 3 を得た。得られた粒子前駆体 2 3 の体積平均粒径は、音波式分級機により解砕して分級することで 2 5 μ m とした。

10

## 【 0 0 7 7 】

次に、発泡剤であるアゾジカルボンアミド（A D C A）のメタノール溶液（A D C A を 1 0 質量% 含有）を調製した。このメタノール溶液に対して、上記粒子前駆体 2 3 を 2 0 質量% 添加し、2 0 0 r p m で攪拌した。その後、メタノールを除去し、発泡剤でコーティングされた粒子 2 3 を得た（表 2 参照）。

## 【 0 0 7 8 】

< 製造例 2 4 ~ 2 7 >

〔粒子 2 4 ~ 2 7 の作製〕

メチルビニルシロキサン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルの添加部数を表 2 に示すように変更した以外は製造例 2 3 と同様の方法で粒子 2 4 ~ 2 7 を作製した。

20

## 【 0 0 7 9 】

【表 2】

表 2

粒子 No.	反応材料種			粒子径 (μm)	発泡剤コーティング部数 (質量部)
	メチルビニルシロキサン (質量部)	メチルヒドロジェンシロキサン (質量部)	ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル (質量部)		
23	500	20	1	25	10
24	500	20	0.5	40	20
25	500	20	0.5	45	30
26	500	20	1	15	10
27	800	15	0.5	48	30
34	500	20	1	15	-

30

## 【 0 0 8 0 】

< 製造例 2 8 >

〔粒子 2 8 の作製〕

イオン交換水 4 0 0 質量部、ポリビニルアルコール（鹸化度 8 5 % ） 8 質量部及びラウリル硫酸ナトリウム 0 . 0 4 質量部の混合液を用意した。一方、エチレングリコールジメタクリレート 0 . 1 質量部、過酸化ベンゾイル 0 . 5 質量部、メチルメタクリレート 1 0 0 質量部の混合物を直径 ( ) 0 . 5 m m のジルコニアビーズを充填したビスコムル分散機を用いて分散させた混合液を用意した。分散は周速度 1 0 m / s e c で 6 0 時間行った。次いで、高速攪拌装置 T K 式ホモミキサー（特殊機化工業株式会社製）を備えた 2 リットル用 4 つ口フラスコ中に上記 2 種類の溶液を投入し、回転数を 8 0 0 0 r p m で分散した。その後、攪拌機、温度計を備えた重合器にこの分散液を入れ、空間を窒素置換した後、温度 6 0 で 1 2 時間攪拌（攪拌機の回転は 5 5 r p m）を続けて懸濁重合を完了した。冷却後、この懸濁液を濾過、洗浄し、乾燥を行い、核粒子 1 を得た。得られた核粒子 1 の体積平均粒径は、音波式分級機により解砕して分級して 2 5 μ m とした。

40

50

## 【 0 0 8 1 】

塩化ナトリウムを1重量%、水溶性重合禁止剤としての亜硝酸ナトリウムを0.02重量%含有するイオン交換水に、核粒子1を10重量%の濃度になるように加え、ホモミキサーにより回転数5000rpmで攪拌し核粒子分散液を得た。次いで、重合性単量体としてメチルメタクリレート40重量部、エチレングリコールジメタクリレート10重量部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.25重量部及び親油性乳化剤としてグリセリンモノステアレート2重量部を用意した。これらを混合し攪拌して単量体溶液を調製した。得られた単量体溶液に核粒子分散液50重量部を加え、ホモミキサーにより回転数1000rpmで攪拌、乳化させて一次分散液を得た。

## 【 0 0 8 2 】

次いで、分散剤としてポリビニルアルコール1重量%と、水溶性重合禁止剤として亜硝酸ナトリウムを0.02重量%含有するイオン交換水300重量部中に、得られた一次分散液102.25重量部を加えた。ホモミキサーにより回転数3000rpm攪拌、乳化させて二次分散液を得た。次いで、攪拌機、ジャケット、還流冷却機及び温度計を備えた20L容の重合器を準備し、上記重合器内を減圧して容器内を脱酸素した後窒素雰囲気にした。この重合器内に、得られた二次分散液10Lを一括投入し、重合器を温度60まで昇温し、200rpmの攪拌下、重合を開始した。4時間重合後、更に温度80にまで昇温し1時間熟成させた後、室温にまで冷却した。

得られたスラリーを脱水装置により脱水した後、真空乾燥して粒子28を得た(表3参照)。鈴状構造粒子を得た。得られた粒子28の体積平均粒径は、音波式分級機により解砕して分級して25 $\mu$ mとした。

## 【 0 0 8 3 】

< 製造例 29 ~ 32 >

[ 粒子 29 ~ 32 の作製 ]

核粒子作製時の攪拌回転数、一次分散液作製時の重合性単量体の種類と添加部数及び、一次分散液の回転攪拌数を表3に示すように変更した以外は製造例28と同様の方法で粒子29~32を作製した。

## 【 0 0 8 4 】

【表3】

表3

粒子 No.	核粒子			一次分散液		
	種類	攪拌回転数 (rpm)	粒子径 ( $\mu$ m)	重合性単量体		攪拌回転数 (rpm)
				メチルメタクリレート (質量部)	エチレングリコール ジメタクリレート (質量部)	
28	メチルメタクリレート	8000	25	40	10	1000
29	メチルメタクリレート	3000	40	40	10	2000
30	メチルメタクリレート	3000	45	40	10	3000
31	メチルメタクリレート	10000	15	40	10	1000
32	メチルメタクリレート	3000	48	40	10	3000
35	核粒子無し			40	10	1000

## 【 0 0 8 5 】

< 製造例 33 >

[ 粒子 33 の作製 ]

粒子前駆体1に対してノルマルヘキサンを添加しない以外は製造例1と同様の方法で、粒子33を作製した。

## 【 0 0 8 6 】

10

20

30

40

50

## &lt; 製造例 3 4 &gt;

〔粒子 3 4 の作製〕

粒子前駆体 2 6 に対して A D C A をコーティングしない以外は製造例 2 6 と同様の方法で、粒子 3 4 を作製した。

【 0 0 8 7 】

## &lt; 製造例 3 5 &gt;

〔粒子 3 5 の作製〕

核粒子を添加しない以外は製造例 2 8 と同様の方法で、粒子 3 5 を作製した。

【 0 0 8 8 】

## &lt; 製造例 3 6 &gt;

〔アクリロニトリルブタジエンゴムを用いた導電性ゴム組成物 1 の作製〕

下記表 4 に記載の成分を、温度 5 0 に調節した密閉型ミキサーにて 1 5 分間混練した。

【 0 0 8 9 】

【表 4】

表 4

アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR) (商品名:N230SV、JSR社製)	100質量部
カーボンブラック (商品名:トーカブラック#7360SB、東海カーボン社製)	48質量部
ステアリン酸亜鉛 (商品名:SZ-2000、堺化学工業社製)	1質量部
酸化亜鉛 (商品名:亜鉛華2種、堺化学工業社製)	5質量部
炭酸カルシウム (商品名:シルバーW、白石工業社製)	20質量部

【 0 0 9 0 】

これに、粒子 1 を 1 0 質量部、加硫剤として硫黄 1 . 2 質量部、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 ( T B z T D ) ( 商品名 : パーカシット T B z T D ; フレキシス社製 ) 4 . 5 質量部を添加した。温度 2 5 に冷却した二本ロール機にて 1 0 分間混練し、導電性ゴム組成物 1 を作製した。

【 0 0 9 1 】

## &lt; 製造例 3 7 &gt;

〔スチレンブタジエンゴムを用いた導電性ゴム組成物 2 の作製〕

下記表 5 に記載の成分を温度 8 0 に調節した密閉型ミキサーにて 1 5 分間混練した。

【 0 0 9 2 】

10

20

30

## 【表 5】

表 5

スチレンブタジエンゴム(SBR) (商品名:SBR1500、JSR社製)	100質量部
酸化亜鉛 (商品名:亜鉛華2種、堺化学工業社製)	5質量部
ステアリン酸亜鉛 (商品名:SZ-2000、堺化学工業社製)	2質量部
カーボンブラック (商品名:ケッチェンブラックEC600JD、ライオン社製)	8質量部
カーボンブラック (商品名:シーストS、東海カーボン社製)	40質量部
炭酸カルシウム (商品名:シルバーW、白石工業社製)	15質量部
パラフィンオイル (商品名:PW380、出光興産社製)	20質量部

10

## 【0093】

これに、粒子1を10質量部、加硫剤として硫黄1質量部、加硫促進剤としてジベンゾチアジルスルフィド(DM)(商品名:ノクセラーDM;大内新興化学工業社製)1質量部、テトラメチルチウラムモノスルフィド(TS)(商品名:ノクセラーTS;大内新興化学工業社製)1質量部を添加した。温度25℃に冷却した二本ロール機にて10分間混練し、導電性ゴム組成物2を作製した。

20

## 【0094】

<製造例38>

[アクリロニトリルブタジエンゴムを用いた導電性ゴム組成物3の作製]

製造例36において、粒子1を添加せず、ADCAを20質量部添加した以外は製造例36と同様の方法で、導電性ゴム組成物3を作製した。

## 【0095】

<製造例39>

[アクリロニトリルブタジエンゴムを用いた導電性ゴム組成物4の作製]

製造例36において、粒子1を粒子33に変更し、ADCAを20質量部添加した以外は製造例36と同様の方法で導電性ゴム組成物4を作製した。

30

## 【0096】

<製造例40>

[複合導電性微粒子の作製]

シリカ粒子(平均粒径15nm;体積抵抗率 $1.8 \times 10^{12} \text{ } \cdot \text{cm}$ )7.0kgに、メチルヒドロジェンポリシロキサン140gを、エッジランナーを稼働させながら添加し、588N/cm(60kg/cm)の線荷重で30分間、攪拌速度22rpmで混合攪拌を行った。その中に、カーボンブラック「#52」(商品名;三菱化学社製)7.0kgを、エッジランナーを稼働させながら10分間かけて添加し、更に588N/cm(60kg/cm)の線荷重で60分間、攪拌速度22rpmで混合攪拌を行った。このようにしてメチルヒドロジェンポリシロキサンを被覆シリカ粒子の表面にカーボンブラックを付着させた後、乾燥機を用いて温度80℃で60分間乾燥を行い、複合導電性微粒子を作製した。得られた複合導電性微粒子は、平均粒径が15nmであり、体積抵抗率は $1.1 \times 10^{12} \text{ } \cdot \text{cm}$ であった。

40

## 【0097】

<製造例41>

[表面処理酸化チタン粒子の作製]

50

針状ルチル型酸化チタン粒子（平均粒径15nm、縦：横＝3：1；体積抵抗率 $2.3 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ ）1000gに、表面処理剤としてイソブチルトリメトキシシラン110g及び溶媒としてトルエン3000gを配合してスラリーを調製した。このスラリーを、攪拌機で30分間混合した後、有効内容積の80%が平均粒径0.8mmのガラスビーズで充填されたビスコムルに供給し、温度 $35 \pm 5$ で湿式解砕処理を行った。湿式解砕処理して得たスラリーを、ニーダーを用いて減圧蒸留（バス温度：110；製品温度：30～60；減圧度：約100 Torr）によりトルエンを除去し、温度120で2時間表面処理剤の焼付け処理を行った。焼付け処理した粒子を室温まで冷却した後、ピンミルを用いて粉碎して、表面処理酸化チタン粒子を作製した。

【0098】

<製造例42>

〔導電性樹脂塗布液1の作製〕

カプロラクトン変性アクリルポリオール溶液「ブラクセルDC2016」（商品名、ダイセル化学工業株式会社製）にメチルイソブチルケトンを加え、固形分が17質量%となるように調整した。この溶液588.24質量部（アクリルポリオール固形分100質量部）に対して、下記表6に記載の成分を加え、混合溶液を調製した。

【0099】

【表6】

表6

複合導電性微粒子(製造例40で作製)	45質量部
表面処理酸化チタン粒子(製造例41で作製)	20質量部
変性ジメチルシリコーンオイル「SH28PA」 (商品名、東レ・ダウコーニングシリコーン株式会社製)	0.08質量部
ブロックイソシアネート混合物 (ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)とイソホロンジイソシアネート(IPDI)の各ブタンオキシムブロック体の7:3混合物)	80.14質量部

【0100】

このとき、ブロックイソシアネート混合物は、イソシアネート量としては「NCO/OH＝1.0」となる量であった。

内容積450mLのガラス瓶に上記混合溶液200gを、メディアとしての平均粒径0.8mmのガラスビーズ200gと共に入れ、ペイントシェーカー分散機を用いて24時間分散し、ガラスビーズを除去して導電性樹脂塗布液1を作製した。

【0101】

<製造例43>

〔導電性樹脂塗布液2の作製〕

ポリウレタン樹脂「ニッポラン5230」（商品名；日本ポリウレタン工業社製）にメチルエチルケトンを加え、固形分が20質量%となるように調整した。この溶液214.29質量部（ポリウレタン樹脂固形分100質量部）に対して、導電剤としてカーボンブラック「MA230」（商品名；三菱化学社製）25質量部を添加して、ボールミルで5時間処理してカーボンブラックが分散された樹脂塗料2を得た。該樹脂塗料2にアルキルイソシアネート変性ポリエチレンイミンを40質量部添加した。

次いで、ウレタン粒子「アートパールC-400T」（商品名；根上工業社製）を15質量部添加して十分に攪拌した後、メチルエチルケトンを加えて粘度が7mPa・sとなるように調整し、導電性樹脂塗布液2を得た。粘度は、E型粘度計（RE115L（商品名）；東機産業製）を用い、コーン角度 $1^\circ 34'$ の標準コーンロータを使用して、液温度25に調整し、コーンロータ回転数20rpmで測定した。

【0102】

<実施例1>〔帯電ローラ1〕

10

20

30

40

50

## 〔導電性基体〕

直径6 mm、長さ252.5 mmのステンレス製基体に、カーボンブラックを10質量%含有させた熱硬化性接着剤を塗布し、乾燥したものを導電性基体として使用した。

## 【0103】

## 〔弾性層の形成〕

図8に示すクロスヘッドを具備する押出成形装置を用いて、導電性基体を中心軸として、同軸上に円筒状に製造例36で作製した導電性ゴム組成物1を被覆し予備成形体を作製した。被覆したゴム組成物の厚みは、1.75 mmに調整した。なお、図8において、1は導電性基体、42は送りローラ、40は押出機、41はクロスヘッド、43は押出後のローラを示している。

10

## 【0104】

前記予備成形体の端部のゴム組成物を除去して、導電性基体の端部を露出させた。次いで、予備成形体を図9に模式的に示すように、内径が直径( )12 mmの円筒形キャビティ44を有する金型45に設置して、予備成形体を加熱・発泡させた。前記金型の加熱は図示しないヒータ及び温度調整装置を用いて温度160 で20分間行った。さらに金型から脱型後、熱風炉で温度160 で30分加熱して二次加硫を施し、外径が直径( )12 mm、長さが224.2 mmの弾性層を有する弾性ローラ1を得た。

## 【0105】

## 〔帯電ローラ1の作製〕

製造例42で作製した導電性樹脂塗布液1を用いて、作製した弾性ローラ1に1回ディッピング塗布した。常温で30分間風乾した後、熱風循環乾燥機にて温度80 で1時間、更に温度160 で1時間乾燥して、帯電ローラ1を得た。

20

ここで、ディッピング塗布は、浸漬時間9秒、ディッピング塗布引き上げ速度は、初期速度20 mm/sec、最終速度2 mm/sec、その間は時間に対して直線的に速度を変化させて行った。

## 【0106】

## 〔帯電ローラの電気抵抗値の測定〕

図5に示す電気抵抗値測定用の機器を用いて、帯電ローラの抵抗を測定した。まず、帯電ローラを軸受け33aと33bにより、円柱形金属32(直径30 mm)に対して帯電ローラが平行になるように当接させる。

30

ここで、当接圧はバネによる押し圧力により一端が4.9 N、両端で合計9.8 Nに調整した。

## 【0107】

次に、図示しないモータにより周速45 mm/sec駆動回転される円柱形金属32に従い帯電ローラを従動回転させた。

従動回転中、安定化電源34から直流電圧-200 Vを印加し、帯電ローラに流れる電流値を電流計35で測定した。印加電圧、電流値から、帯電ローラの抵抗を算出した。

温度23 /湿度50%RH環境下に24時間以上静置した後に電気抵抗値を測定したところ、帯電ローラ1の電気抵抗値は、 $2.0 \times 10^5$ であった。

40

## 【0108】

## 〔弾性層断面の形状測定〕

弾性層の任意の点を500 μmに亘って、20 nmずつ集束イオンビーム(商品名:FB-2000C、日立製作所社製)にて切り出し、その断面画像を撮影した。そして空孔及び粒子を撮影した画像を組み合わせ、立体像を算出した。

立体像から、粒子粒径d1および独立空孔径d2を測定し、図3で示す粒子の体積平均粒径D1と独立空孔の体積平均径D2を算出した。すなわち、粒子粒径d1および独立空孔径d2の測定を視野内の粒子及び空孔のそれぞれについて10個を行った。そして、同様の測定を弾性層の長手10点について行い、粒子及び空孔のそれぞれについて得られた計100個の平均値をそれぞれ算出し、体積平均粒径D1および独立空孔の体積平均径D2とした。

50

また、弾性層中の独立空孔内の粒子が、当該独立空孔の内壁に固定されていないことを以下の方法により確認した。

すなわち、集束イオンビーム（商品名：FB-2000C、日立製作所製）を用いて多弾性層の長手中央部を切り出し、その断面をマニピュレーター（商品名：マイクロマニピュレーター アクシスプロ（AxisPro）、株式会社マイクロサポート製）で観察した。

そして、視野内に存在する独立空孔の内部に存在する粒子を上記マニピュレーターのマイクロツール（金属プローブ）を用いて採取することにより、該粒子が、独立空孔の内壁に固定されていないことを確認した。この作業を視野内の10箇所の独立空孔について行った。さらに、同じ操作を弾性層の長手中央部から両端に向かってそれぞれ90mmの位置の2箇所についても行った。すなわち、弾性層中に存在する30個の独立空孔について観察し、各独立空孔内に存在する粒子が、独立空孔の内壁に固定されておらず、独立空孔の内部に弾性体とは独立に運動しうる状態粒子を有する鈴状構造を有していることを確認した。

10

【0109】

〔セット起因の横線画像の評価〕

図6に示す構成を有する電子写真装置として、ヒューレット・パッカード社製カラーレーザージェットプリンター（HP Color Laser Jet 4700dn）を記録メディアの出力スピード200mm/sec（A4縦出力）に改造して用いた。画像の解像度は、600dpi、1次帯電の出力は直流電圧-1100Vである。

20

【0110】

図7に示す構成を有するプロセスカートリッジとして、上記プリンター用のプロセスカートリッジを用いた（ブラック用）。

上記プロセスカートリッジから付属の帯電ローラを取り外し、本発明にかかる帯電ローラをセットした。帯電ローラは、感光体に対し、一端で4.9N、両端で合計9.8Nのバネによる押し圧力で当接させた（図10）。

このプロセスカートリッジを温度40℃/湿度95%RHの環境に1ヶ月間静置（苛酷放置）した。次に、プロセスカートリッジを温度23℃/湿度50%RHの環境で6時間静置した後に、前記電子写真装置に装着し、同様の環境にて画像を出力した。評価画像としてハーフトーン画像（感光体の回転方向と垂直方向に幅1ドット、間隔2ドットの横線を描く画像）を出力した。出力した画像についてセット画像の評価を下記表7に記載の基準により行った。評価結果を表8に示す。

30

【0111】

【表7】

表7

ランク1	セット画像の発生はなし。
ランク2	軽微なスジ状の画像が認められるのみである。
ランク3	一部にスジ状の画像が帯電ローラのピッチで確認できるが、実用上問題の無い画質である。
ランク4	スジ状の画像が目立ち、画質の低下が認められる。

40

【0112】

〔セット量の測定〕

画像出力後、プロセスカートリッジから帯電ローラを取り外し、セット部、及び非セット部にける帯電ローラの半径をそれぞれ測定した。測定は、東京光電子工業（株）の全自動ローラ測定装置を用いた。

帯電ローラ長手中央部、及び、その中央部から左右それぞれ90mm位置の3箇所について、帯電ローラを1°ずつ回転させ、セット部、非セット部に対応する位置の測定を行った。次に非セット部の半径の最大値とセット部の半径の最小値の差を算出した。3箇所の中で最も半径の差が大きい値を本発明におけるセット量とした。結果を表8に示す。

50

本実施例の帯電ローラは、セット画像が発生せず、良好な画像が得られた。

【0113】

<実施例2～18>〔帯電ローラ2～18〕

粒子の種類と添加部数を表8に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、帯電ローラ2～18を作製した。結果を表8に示す。

【0114】

<実施例19>〔帯電ローラ19〕

導電性ゴム組成物1を、製造例37において作製した導電性ゴム組成物2に変更したこと以外は、実施例1と同様にして帯電ローラ19を作製した。結果を表8に示す。

【0115】

<実施例20～22>〔帯電ローラ20～22〕

粒子の種類と添加部数を表8に示すように変更したこと以外は、実施例19と同様にして、帯電ローラ20～22を作製した。結果を表8に示す。

【0116】

<実施例23>〔帯電ローラ23〕

粒子の種類と添加部数を表8に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、帯電ローラ23を作製した。結果を表8に示す。

【0117】

<実施例24～26>〔帯電ローラ24～26〕

粒子の種類と添加部数を表8に示すように変更したこと以外は、実施例19と同様にして、帯電ローラ24～26を作製した。結果を表8に示す。

【0118】

<実施例27>〔帯電ローラ27〕

実施例19において、導電性樹脂塗布液を塗布しないこと以外は、実施例19と同様にして、帯電ローラ27を作製した。結果を表8に示す。

【0119】

<実施例28～32>〔帯電ローラ28～32〕

粒子の種類と添加部数を表8に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、帯電ローラ28～32を作製した。結果を表8に示す。

【0120】

<実施例33>〔帯電ローラ33〕

粒子の種類と添加部数を表8に示すように変更したこと以外は、実施例19と同様にして、帯電ローラ33を作製した。結果を表8に示す。

【0121】

<実施例34>

〔導電性基体〕

直径6mm、長さ252.5mmのステンレス製基体に、カーボンブラックを10質量%含有させた熱硬化性接着剤を塗布し、乾燥したものを導電性基体として使用した。

【0122】

〔弾性層の形成〕

図8に示すクロスヘッドを具備する押出成形装置を用いて、導電性基体を中心軸として、同軸上に円筒状に製造例36で作製した導電性ゴム組成物1の粒子を粒子28に、添加部数を15質量部に変更した導電性ゴム組成物を被覆し予備成形体を作製した。被覆したゴム組成物の厚みは、3mmに調整した。

実施例1における弾性ローラ1と同様の方法で、外径が直径( )12mm、長さが224.2mmの弾性層を有する弾性ローラ34を得た。

【0123】

〔帯電ローラ34の作製〕

製造例42で作製した導電性樹脂塗布液1を用いて、作製した弾性ローラ34に実施例1における帯電ローラ1と同様の方法で1回ディッピング塗布することにより、帯電ロー

10

20

30

40

50

ラ 3 4 を得た。得られた帯電ローラ 3 4 の電気抵抗測定、形状測定、及び画像評価は実施例 1 と同様に行った。結果を表 8 に示す。

【 0 1 2 4 】

< 実施例 3 5 ~ 3 8 >

粒子の種類と添加部数を表 8 に示すように変更したこと以外は、実施例 3 4 と同様の方法で、帯電ローラ 3 5 ~ 3 8 を作製した。結果を表 8 に示す。

【 0 1 2 5 】

< 実施例 3 9 >

導電性ゴム組成物 1 を、製造例 3 7 において作製した導電性ゴム組成物 2 に変更し、粒子の種類と添加部数を表 8 に示すように変更したこと以外は、実施例 3 4 と同様の方法で、帯電ローラ 3 9 を作製した。結果を表 8 に示す。

10

【 0 1 2 6 】

< 比較例 1 >

実施例 1 において、導電性ゴム組成物 1 を製造例 3 8 で作製した導電性ゴム組成物 3 に変更し、粒子の種類と添加部数を表 8 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で帯電ローラ 4 0 を作製した。結果を表 8 に示す。

【 0 1 2 7 】

< 比較例 2 >

実施例 1 において、導電性ゴム組成物 1 を製造例 3 9 で作製した導電性ゴム組成物 4 に変更し、粒子の種類と添加部数を表 8 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で帯電ローラ 4 1 を作製した。結果を表 8 に示す。

20

【 0 1 2 8 】

< 比較例 3 >

比較例 2 において、粒子 3 3 を粒子 3 4 に変更し、粒子の種類と添加部数を表 8 に示すように変更したこと以外は比較例 2 と同様の方法で、帯電ローラ 4 2 を作製した。結果を表 8 に示す。

【 0 1 2 9 】

< 比較例 4 >

比較例 2 において、粒子 3 3 を粒子 3 5 に変更し、A D C A を添加しないこと以外は比較例 2 と同様の方法で、帯電ローラ 4 3 を作製した。結果を表 8 に示す。

30

【 0 1 3 0 】

【表 8】  
表 8

	帯電 ローラ No.	粒子 No.	粒子 添加量 (質量部)	ローラ抵抗 ( $\Omega$ )	粒子径 D1 ( $\mu\text{m}$ )	空孔径 D2 ( $\mu\text{m}$ )	(D1/D2) <sup>3</sup>	セット画像	セット量 ( $\mu\text{m}$ )	
実施例	1	1	10	$2.0 \times 10^5$	30	40	0.42	1	9	
	2	2	15	$1.6 \times 10^6$	30	43	0.34	1	10	
	3	3	20	$1.2 \times 10^5$	30	46	0.28	1	9	
	4	4	2	15	$1.1 \times 10^5$	30	50	0.22	2	11
	5	5	3	12	$2.6 \times 10^5$	45	50	0.73	1	10
	6	6	4	15	$1.2 \times 10^5$	15	50	0.03	3	13
	7	7	5	15	$1.2 \times 10^5$	48	50	0.88	3	13
	8	8	6	15	$2.8 \times 10^5$	60	95	0.25	2	12
	9	9	7	15	$1.1 \times 10^5$	80	110	0.38	1	9
	10	10	8	15	$2.7 \times 10^5$	65	90	0.38	1	9
	11	11	9	15	$1.4 \times 10^5$	90	102	0.69	1	10
	12	12	10	15	$1.3 \times 10^5$	30	70	0.08	3	13
	13	13	11	15	$9.7 \times 10^4$	94	99	0.86	3	12
	14	14	12	20	$1.2 \times 10^5$	15	26	0.19	2	11
	15	15	13	20	$1.2 \times 10^6$	25	30	0.58	1	10
	16	16	14	20	$1.6 \times 10^5$	27	30	0.73	1	10
	17	17	15	20	$2.8 \times 10^5$	10	25	0.06	3	12
	18	18	16	20	$1.7 \times 10^5$	27	28	0.90	3	13
	19	19	1	10	$5.3 \times 10^5$	30	42	0.36	1	9
	20	20	17	15	$2.1 \times 10^5$	60	70	0.63	1	9
	21	21	18	15	$1.1 \times 10^5$	15	45	0.04	3	13
	22	22	19	15	$2.9 \times 10^5$	48	51	0.83	3	12
	23	23	17	15	$7.6 \times 10^5$	60	69	0.66	1	9
	24	24	20	15	$2.4 \times 10^5$	30	44	0.32	1	9
	25	25	21	15	$2.3 \times 10^5$	20	44	0.09	3	12
	26	26	22	15	$9.9 \times 10^4$	50	52	0.89	3	13
	27	27	1	10	$1.8 \times 10^6$	30	40	0.42	1	10
	28	28	23	15	$3.5 \times 10^5$	25	46	0.16	2	10
	29	29	24	15	$1.2 \times 10^5$	40	53	0.43	1	9
	30	30	25	15	$1.1 \times 10^5$	45	51	0.69	1	10
	31	31	26	15	$3.7 \times 10^5$	15	51	0.03	3	13
	32	32	27	15	$2.6 \times 10^5$	48	51	0.83	3	13
	33	33	24	15	$4.5 \times 10^5$	40	52	0.46	1	9
	34	34	28	15	$3.7 \times 10^5$	25	52	0.11	2	11
	35	35	29	15	$1.7 \times 10^6$	40	50	0.51	1	10
	36	36	30	15	$1.7 \times 10^6$	45	49	0.77	1	9
	37	37	31	15	$1.8 \times 10^6$	15	50	0.03	3	12
	38	38	32	15	$7.6 \times 10^5$	48	50	0.88	3	13
	39	39	29	15	$1.7 \times 10^6$	40	51	0.48	1	10
比較例	1	40	-	-	$2.2 \times 10^6$	-	53	-	4	16
	2	41	33	15	$2.6 \times 10^6$	-	48	-	4	15
	3	42	34	15	$9.3 \times 10^5$	-	46	-	4	15
	4	43	35	15	$1.2 \times 10^5$	-	51	-	4	16

【 0 1 3 1 】

[ 現像ローラの調製および評価 ]

&lt; 実施例 40 &gt;

[ 導電性基体 ]

10

20

30

40

50

直径6 mm、長さ240 mmのステンレス製基体に、カーボンブラックを10質量%含有させた熱硬化性接着剤を塗布し、乾燥したものを導電性基体として使用した。

【0132】

〔弾性層の形成〕

図8に示すクロスヘッドを具備する押出成形装置を用いて、導電性基体を中心軸として、同軸上に円筒状に製造例36で作製した導電性ゴム組成物1を被覆し予備成形体を作製した。被覆したゴム組成物の厚みは、1.75 mmに調整した。実施例1における弾性ローラ1と同様の方法で、外径が直径( )12 mm、長さが232 mmの弾性層を有する弾性ローラ40を得た。

【0133】

〔現像ローラ1の作製〕

製造例43で作製した導電性樹脂塗布液2を用いて、作製した弾性ローラ40に実施例1における帯電ローラ1と同様の方法で1回ディッピング塗布することにより、現像ローラ1を得た。

【0134】

〔現像ローラの電気抵抗値の測定〕

図5に示す電気抵抗値測定用の機器を用いて、現像ローラの抵抗を測定した。

まず、現像ローラを軸受け33aと33bにより、円柱形金属32(直径50 mm)に対して現像ローラが平行になるように当接させた。

ここで、当接圧はバネによる押し圧力により一端が4.9 N、両端で合計9.8 Nに調整した。

【0135】

次に、図示しないモータにより周速50 mm/secで駆動回転される円柱形金属32に従い現像ローラを従動回転させた。

従動回転中、安定化電源34から直流電圧+50 Vを印加し、現像ローラに流れる電流値を電流計35で測定した。印加電圧、電流値から、現像ローラ1の抵抗を算出した。

温度23 /湿度50%RH環境下に24時間以上静置した後に電気抵抗値を測定したところ、現像ローラ1の電気抵抗値は、 $1.0 \times 10^5$ であった。

【0136】

〔弾性層断面の形状測定〕

弾性層の形状測定は実施例1と同様の方法で行った。

【0137】

〔セット起因の横線画像の評価〕

図6に示す構成を有する電子写真装置として、キヤノン社製カラーレーザープリンター(LBP5400(商品名))を記録メディアの出力スピード200 mm/sec(A4縦出力)に改造して用いた。画像の解像度は、600 dpi、1次帯電の出力は直流電圧-1100 Vである。

図7に示す構成を有するプロセスカートリッジとして、上記プリンター用のプロセスカートリッジを用いた(ブラック用)。

上記プロセスカートリッジから付属の現像ローラを取り外し、本発明にかかる現像ローラを当接した状態でセットした。

【0138】

このプロセスカートリッジを温度40 /湿度95%RHの環境に1ヶ月間静置(苛酷放置)した。次に、プロセスカートリッジを温度23 /湿度50%RHの環境で6時間静置した後に、前記電子写真装置に装着し、同様の環境において画像を出力した。評価画像としてハーフトーン画像(感光体の回転方向と垂直方向に幅1ドット、間隔2ドットの横線を描く画像)を出力した。出力した画像についてセット画像の評価を下記表9に記載の基準により行った。評価結果を表10に示す。

【0139】

10

20

30

40

## 【表 9】

表 9

ランク1	セット画像の発生はなし。
ランク2	軽微なスジ状の画像が認められるのみである。
ランク3	一部にスジ状の画像が現像ローラのピッチで確認できるが、実用上問題の無い画質である。
ランク4	スジ状の画像が目立ち、画質の低下が認められる。

## 【 0 1 4 0 】

10

〔セット量の測定〕

セット量の測定は実施例 1 と同様の方法で行った。

本実施例の現像ローラ 1 は、セット画像が発生せず、良好な画像が得られた。

## 【 0 1 4 1 】

&lt; 実施例 4 1 ~ 4 4 &gt;

粒子の種類と添加部数を表 1 0 に示すように変更したこと以外は、実施例 4 0 と同様の方法で、現像ローラ 2 ~ 5 を作製した。結果を表 1 0 に示す。

## 【 0 1 4 2 】

&lt; 比較例 5 &gt;

実施例 4 0 において、導電性ゴム組成物 1 を製造例 3 8 で作製した導電性ゴム組成物 3 に変更し、粒子の種類と添加部数を表 1 0 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で現像ローラ 6 を作製した。結果を表 1 0 に示す。

20

## 【 0 1 4 3 】

&lt; 比較例 6 &gt;

実施例 4 0 において、導電性ゴム組成物 1 を製造例 3 9 で作製した導電性ゴム組成物 4 に変更し、粒子の種類と添加部数を表 1 0 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で現像ローラ 7 を作製した。結果を表 1 0 に示す。

## 【 0 1 4 4 】

## 【表 1 0】

表 10

30

	現像ローラ No.	粒子 No.	粒子添加量 (質量部)	ローラ抵抗 ( $\Omega$ )	粒子径 D1 ( $\mu m$ )	空孔径 D2 ( $\mu m$ )	$(D1/D2)^3$	セット画像評価	セット量 ( $\mu m$ )
実施例	40	1	10	$1.0 \times 10^5$	30	41	0.39	1	10
	41	2	15	$2.1 \times 10^5$	30	48	0.24	2	11
	42	3	12	$1.6 \times 10^5$	45	51	0.69	1	10
	43	4	15	$5.2 \times 10^5$	15	50	0.03	3	13
	44	5	15	$4.7 \times 10^5$	48	51	0.83	3	13
比較例	5	-	-	$3.8 \times 10^6$	-	51	-	4	16
	6	33	15	$2.3 \times 10^6$	-	46	-	4	15

40

## 【符号の説明】

## 【 0 1 4 5 】

- 1 導電性基体
- 2 弾性層
- 3 導電性樹脂層
- 4 電子写真感光体
- 5 帯電ローラ
- 6 現像ローラ

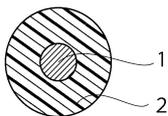
50

- 7 転写材
- 8 転写ローラ
- 9 定着装置
- 10 クリーニング部材
- 11 露光光
- 13 弾性規制ブレード
- 14 回収容器
- 19 帯電用電源
- 32 円柱形金属
- 33 軸受け
- 34 安定化電源
- 35 電流計
- 40 押出機
- 41 クロスヘッド
- 42 送りローラ
- 43 押出後のローラ
- 44 円筒形キャビティ
- 51 独立空孔
- 52 粒子
- 53 シェル
- 54 鈴状構造粒子

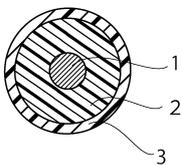
10

20

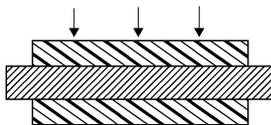
【図1A】



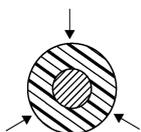
【図1B】



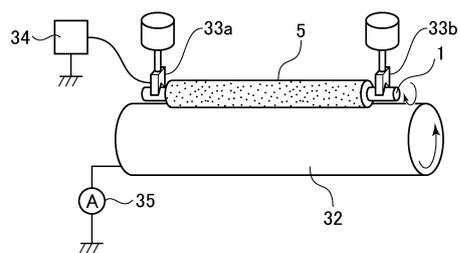
【図4A】



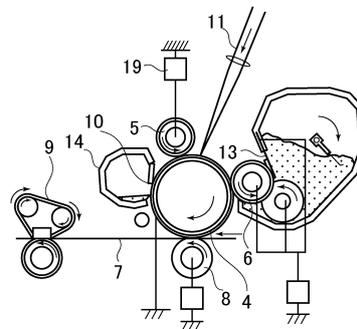
【図4B】



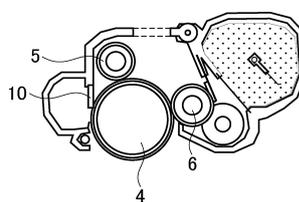
【図5】



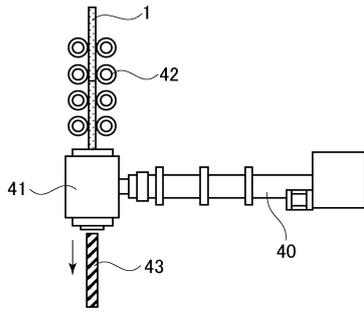
【図6】



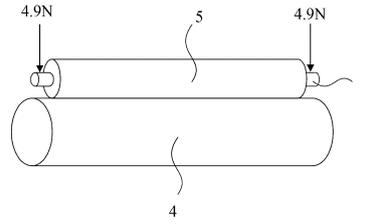
【図7】



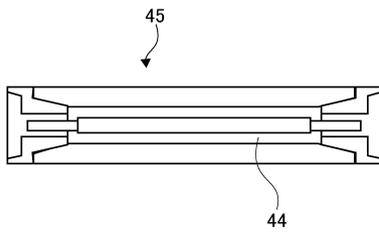
【図 8】



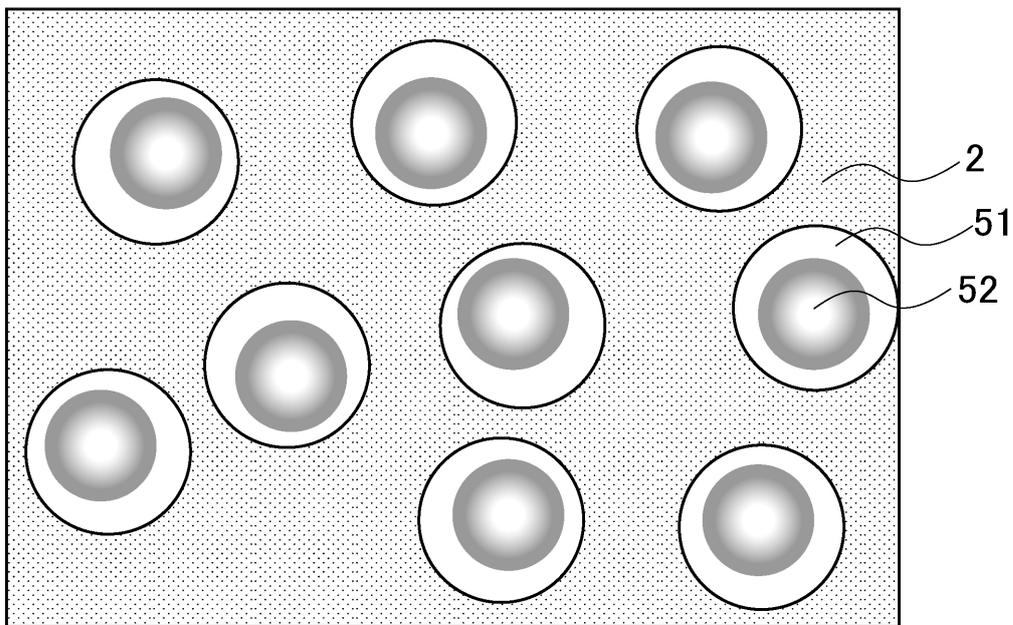
【図 10】



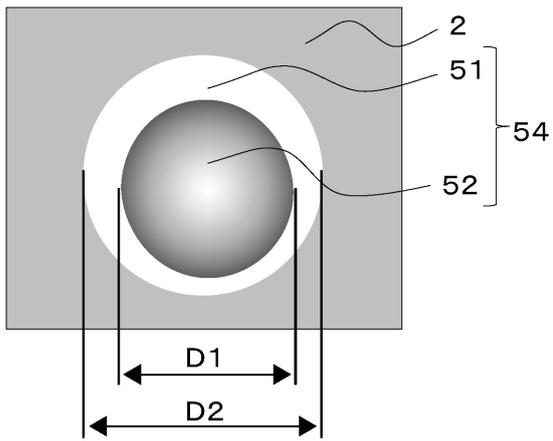
【図 9】



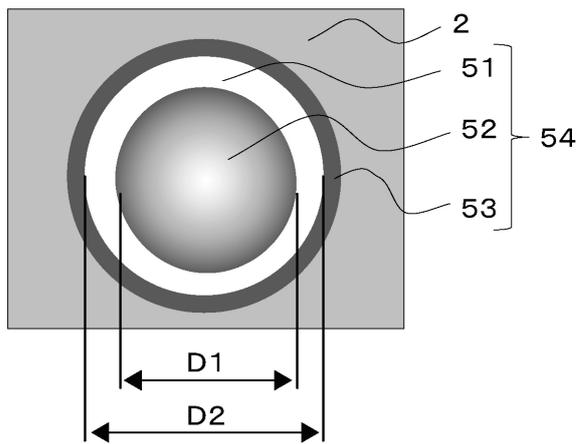
【図 2】



【図 3 A】



【図 3 B】



---

フロントページの続き

審査官 中澤 俊彦

- (56)参考文献 特開2004-101717(JP,A)  
特開2004-101716(JP,A)  
特開2004-101715(JP,A)  
特開2004-101635(JP,A)  
特開2003-316115(JP,A)  
特開2002-318484(JP,A)  
特開平5-35085(JP,A)  
特開平9-114228(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 15/02  
G03G 15/08  
G03G 15/16  
G03G 15/00  
F16C 13/00