

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5693441号
(P5693441)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.	F I
G O 3 G 15/02 (2006.01)	G O 3 G 15/02 1 0 1
G O 3 G 15/08 (2006.01)	G O 3 G 15/08 2 3 5
G O 3 G 15/00 (2006.01)	G O 3 G 15/00 5 5 1
G O 3 G 15/16 (2006.01)	G O 3 G 15/16 1 0 3

請求項の数 10 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2011-284453 (P2011-284453)	(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23年12月26日(2011.12.26)	(74) 代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(65) 公開番号	特開2013-134369 (P2013-134369A)	(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
(43) 公開日	平成25年7月8日(2013.7.8)	(72) 発明者	菊池 裕一 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11月13日(2014.11.13)	(72) 発明者	山内 一浩 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
早期審査対象出願			
		最終頁に続く	

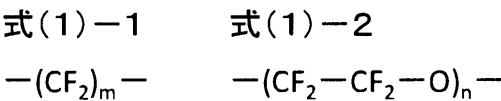
(54) 【発明の名称】 電子写真用導電性部材、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

(57) 【特許請求の範囲】

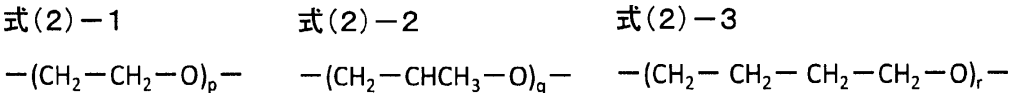
【請求項1】

導電性の軸芯体と、導電層とを有する電子写真用の導電性部材であって、該導電層は、分子内にイオン交換基としてスルホ基または第四級アンモニウム基を有するバインダー樹脂と、該イオン交換基とは逆極性のイオンとを含み、該バインダー樹脂は、化学式(1)-1または化学式(1)-2で示される構造の群から選択される何れかの構造と、化学式(2)-1~化学式(2)-3で示される構造の群から選択される何れかの構造とを有し、かつ、該バインダー樹脂は、該導電層中に該バインダー樹脂によるマトリクス・ドメイン構造を該導電層中に生じさせない分子構造を有するものであることを特徴とする導電性部材：

【化1】



【化2】



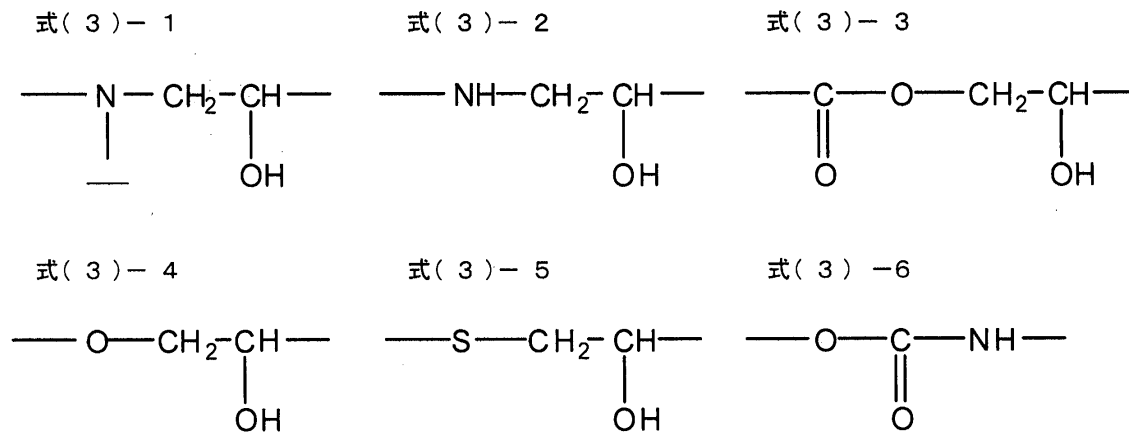
[式(1)-1中、mは2以上20以下の整数を示し、式(1)-2中、nは5以上50以下の整数を示す。式(2)-1中、pは1以上25以下の整数を示し、式(2)-2中

、 q は 1 以上 15 以下の整数を示し、式 (2) - 3 中、 r は 1 以上 12 以下の整数を示す。】。

【請求項 2】

前記バインダー樹脂は、前記化学式 (1) - 1 または化学式 (1) - 2 で示される構造の群から選択される何れかの構造と、前記化学式 (2) - 1 ~ 化学式 (2) - 3 で示される構造の群から選択される何れかの構造とが、下記化学式 (3) - 1 ~ 化学式 (3) - 6 で示される構造の群から選択される少なくとも 1 つの構造を含む連結基で連結されてなる構造を含む請求項 1 に記載の導電性部材：

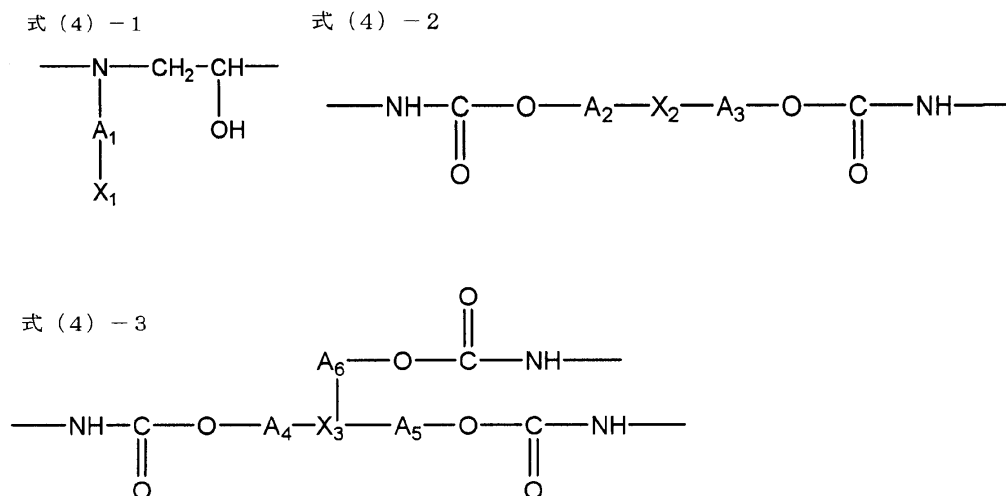
【化 3】



【請求項 3】

前記バインダー樹脂は、前記化学式 (1) - 1 または化学式 (1) - 2 で示される構造の群から選択される何れかの構造と、前記化学式 (2) - 1 ~ 化学式 (2) - 3 で示される構造の群から選択される何れかの構造とが、少なくとも下記化学式 (4) - 1 ~ 化学式 (4) - 3 で示される群から選択される何れかの構造を含む連結基で連結されてなる構造を含む請求項 1 に記載の導電性部材：

【化 4】



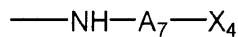
【式 (4) 中、 $A_1 \sim A_6$ は 2 価の有機基を示し、 $X_1 \sim X_3$ は前記イオン交換基を示す。】。

【請求項 4】

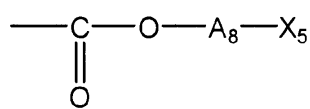
前記バインダー樹脂の分子末端が、下記化学式 (5) - 1 ~ 化学式 (5) - 5 で示される構造の群から選択される少なくとも 1 つの構造を含む請求項 1 から請求項 3 の何れかの一項に記載の導電性部材：

【化 5】

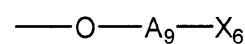
式 (5) - 1



式 (5) - 2



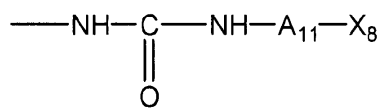
式 (5) - 3



式 (5) - 4



式 (5) - 5



10

[式 (5) 中、 $A_7 \sim A_{11}$ は 2 価の有機基を示し、 $X_4 \sim X_8$ は前記イオン交換基を示す。]。

【請求項 5】

前記バインダー樹脂は、少なくとも前記化学式 (2) - 1 で示される構造を有し、バインダー樹脂中における該構造の含有量が 30 質量% 以下である請求項 1 から請求項 4 の何れかの一項に記載の導電性部材。

【請求項 6】

前記バインダー樹脂は、少なくとも前記化学式 (2) - 2 または前記化学式 (2) - 3 で示される構造を有する請求項 1 から請求項 5 の何れかの一項に記載の導電性部材。

20

【請求項 7】

前記イオン交換基が第四級アンモニウム基であり、かつ、前記逆極性のイオンがスルホニルイミドイオンである請求項 1 から請求項 6 の何れかの一項に記載の導電性部材。

【請求項 8】

前記バインダー樹脂は、前記化学式 (1) - 1 で示される構造と、前記化学式 (2) - 3 で示される構造とが、前記化学式 (3) - 1 ~ 化学式 (3) - 4 で示される構造の群から選択される何れかの構造の連結基で連結されてなる構造を含む請求項 1 から請求項 7 の何れかの一項に記載の導電性部材。

【請求項 9】

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、請求項 1 ~ 8 のいずれかの一項に記載の導電性部材を具備していることを特徴とするプロセスカートリッジ。

30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれかの一項に記載の導電性部材を具備していることを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性部材、プロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

【背景技術】

40

【0002】

電子写真画像形成装置においては、導電性部材が様々な用途、例えば、帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラとして使用されている。このような導電性部材は、電気抵抗値が $10^3 \sim 10^{10}$ の範囲内にあることが好ましい。そのため、導電性部材が具備する導電層は導電剤によって導電性が調整されている。ここで、導電剤は、カーボンブラックに代表される電子導電剤と、四級アンモニウム塩化合物等のイオン導電剤とに大別される。これらの導電剤はそれぞれ、長所と短所を有している。

【0003】

カーボンブラック等の電子導電剤によって導電化された導電層は、使用環境による電気抵抗値の変化が小さい。また、導電層からの電子導電剤は、導電層の表面にブリードし難

50

いため、かかる導電層を具備する導電性部材が当接する部材、例えば、電子写真感光体（以下、「感光体」という）の表面を汚染する可能性が少ない。しかし、電子導電剤はバインダー樹脂中に均一に分散させることが難しく、導電層中で電子導電剤が凝集しやすい。そのため、導電層に局所的な電気抵抗値のムラが生じる可能性がある。

【0004】

一方、イオン導電剤によって導電化された導電層は、電子導電剤と比較して、イオン導電剤がバインダー樹脂中に均一に分散されるため、導電層に局所的な抵抗ムラが生じにくい。しかし、イオン導電剤は、イオン伝導性能が使用環境下におけるバインダー樹脂中の水分量の影響を受けやすい。そのため、イオン導電剤により導電化された導電層は、低温低湿環境（温度15℃、相対湿度10%）（以下、「L/L環境」という場合がある）下では電気抵抗値が上昇し、高温高湿環境（温度30℃、相対湿度80%）（以下、「H/H環境」という場合がある）下では、電気抵抗値が低下する。すなわち、電気抵抗値の環境依存性が大きいという課題を有する。

【0005】

さらに、イオン導電剤で導電化された導電層を備えた導電性部材に、長時間に亘って直流電圧を印加した場合、イオン導電剤を構成するカチオンとアニオンとが導電層中において分極し、導電層中のイオン密度が低下して、導電層の電気抵抗値が徐々に上昇する傾向があった。

【0006】

特許文献1には、電気抵抗の電圧依存性および環境依存性を抑えた電子写真機器部材が開示されている。具体的には、分子構造中にスルホン酸基およびスルホン酸金属塩構造の少なくとも一方を有するバインダーポリマーと、分子構造中にスルホン酸基を有する界面活性剤を用いて形成された界面活性剤構造を有する導電性ポリマーとを含む半導電性組成物を用いて電子写真機器部材を形成することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2004-184512号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

導電性部材の一例として、電子写真装置において感光体ドラムに当接して配置され、当該感光体ドラムを帯電させる帯電ローラの場合、低温低湿環境下においてバインダー樹脂が高抵抗化すると、帯電不良が原因で横スジ状の画像不良が発生する場合がある。

【0009】

また、高温高湿環境下における帯電ローラの過度の低抵抗化は、ピンホールリークを引き起こす可能性がある。ピンホールリークとは、感光体ドラムの感光層に欠陥部位があった場合、帯電ローラから過大な電流が集中し、感光層の欠陥部位の周囲に帯電できない部分が生じる現象である。

【0010】

また、直流電圧（DC電圧）に交流電圧（AC電圧）を重ねた電圧を帯電ローラに印加する方式であるAC/DC帯電方式でイオン導電性帯電ローラを使用した場合、高温高湿環境下におけるイオン導電性帯電ローラの低抵抗化は過剰の放電電流量を生じさせる。AC/DC帯電方式は、環境などの外的状況に影響されにくい優れた接触帯電方法であるが、印加電圧が振動するため、DC帯電方式に比べて放電電流量の総量が大きくなる。その結果、DC帯電に比べて感光体ドラムの劣化の速度が著しく大きく、感光体ドラムの寿命を短縮し、さらに、窒素酸化物等の放電生成物起因の画像不良である画像流れを引き起こす。従って、AC/DC帯電方式では放電電流量をより小さくする必要があるが、放電電流量が不十分であると、全面にわたって微小な黒点が斑点状に生じた電子写真画像（以降、「砂地画像」ともいう）が発生する場合がある。このような砂地画像を抑制しつつ、

10

20

30

40

50

前述のＡＣ／ＤＣ帯電方式における課題を解決することは困難であった。特に、高温高湿環境下においては、イオン導電性帯電ローラの低抵抗化によって、砂地画像を抑制するために必要な放電電流量が過大になる場合があった。

【００１１】

導電性部材の別の一例として、感光体ドラム上に形成した静電潜像をトナー像として可視化する際のトナー担持体である現像ローラも、低温低湿環境下における高抵抗化、並びに、高温高湿環境下における過度の低抵抗化が課題となる。現像ローラが低温低湿環境下にて高抵抗化した場合、画像濃度が低下してしまう場合がある。一方で、現像ローラが高温高湿環境下にて過度に低抵抗化した場合、ピンホールリークが発生する場合がある。

【００１２】

導電性部材の別の一例として、転写ローラの場合も同様であり、適正な抵抗領域を外れると、転写画像の品位に影響を与える場合がある。

【００１３】

特許文献１にかかる電子写真機器部材について、本発明者らが検討したところ、低温低湿環境下におけるバインダー樹脂の柔軟性、高電気抵抗化の抑制については、未だ改善の余地があるものと認識した。

【００１４】

そこで、本発明は、多様な使用環境の下でも安定した電気抵抗値を示す電子写真用の導電性部材の提供に向けたものである。また、本発明は、高品位な電子写真画像を長期間に亘って安定的に形成可能な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。

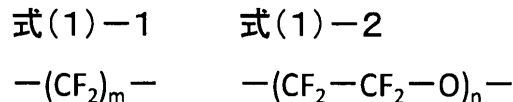
【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明は、導電性の軸芯体と、導電層とを有する電子写真用の導電性部材であって、該導電層は、分子内にイオン交換基としてスルホ基または第四級アンモニウム基を有するバインダー樹脂と、該イオン交換基とは逆極性のイオンとを含み、該バインダー樹脂は、化学式（１）－１または化学式（１）－２で示される構造の群から選択される何れかの構造と、化学式（２）－１～化学式（２）－３で示される構造の群から選択される何れかの構造とを有し、かつ、該バインダー樹脂は、該バインダー樹脂によるマトリクス・ドメイン構造を該導電層中に生じさせない分子構造を有するものであることを特徴とする導電性部材である。

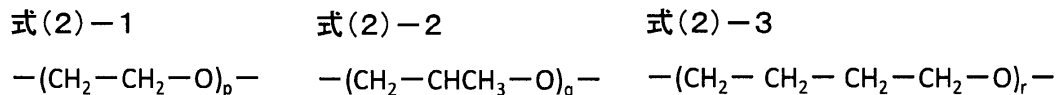
【００１６】

【化１】



【００１７】

【化２】



【００１８】

但し、式（１）－１中、 m は２以上２０以下の整数を示し、式（１）－２中、 n は５以上５０以下の整数を示す。式（２）－１中、 p は１以上２５以下の整数を示し、式（２）－２中、 q は１以上１５以下の整数を示し、式（２）－３中、 r は１以上１２以下の整数を示す。

【００１９】

また、本発明は、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であって、前記のいずれかの導電性部材を具備していることを特徴とするプロセスカー

10

20

30

40

50

トリッジである。更に本発明は、前記のいずれかの導電性部材を具備していることを特徴とする電子写真装置である。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、電気抵抗値の環境依存性が低く、常に安定した電気抵抗値を示す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を長期間に亘って安定的に形成することができ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】

【0021】

【図1】本発明に係る導電性部材の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明に係るプロセスカートリッジの一例を示す説明図である。

【図3】本発明に係る電子写真装置の一例を示す説明図である。

【図4】直流電流の通電による電気抵抗の変化治具の一例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

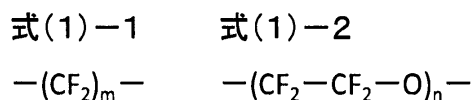
本発明において「マトリクス・ドメイン構造」とは、バインダー樹脂を構成する化学式(1)-1または化学式(1)-2で示されるフッ素原子を有する構造と化学式(2)-1～化学式(2)-3で示されるアルキレンオキサイド構造とがそれぞれ偏在して、いずれか一方の構造を含む相がマトリクスを構成し、他方の構造を含む相が該マトリクス中でドメインを形成している構造を意味する。そして、本発明において、「マトリクス・ドメイン構造を生じさせない」とは、バインダー樹脂自体の分子構造によってマトリクス・ドメイン構造が形成されないことを意味する。

【0023】

本発明に係る導電性部材は、導電性の軸芯体と、導電層とを有する電子写真用の導電性部材であって、該導電層は、分子内にイオン交換基としてスルホ基または第四級アンモニウム基を有するバインダー樹脂と、該イオン交換基とは逆極性のイオンとを含み、該バインダー樹脂は、化学式(1)-1または化学式(1)-2で示される構造の群から選択される何れかの構造と、化学式(2)-1～化学式(2)-3で示される構造の群から選択される何れかの構造とを有し、かつ、該バインダー樹脂は、該バインダー樹脂によるマトリクス・ドメイン構造を該導電層中に生じさせない分子構造を有するものであることを特徴とする。

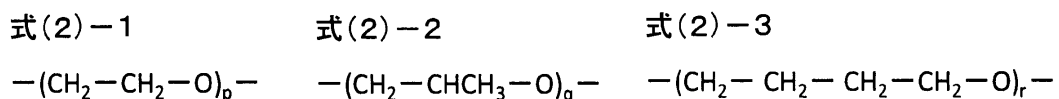
【0024】

【化3】



【0025】

【化4】



【0026】

式(1)-1中、mは2以上20以下の整数を示し、式(1)-2中、nは5以上50以下の整数を示す。式(2)-1中、pは1以上25以下の整数を示し、式(2)-2中、qは1以上15以下の整数を示し、式(2)-3中、rは1以上12以下の整数を示す。

【0027】

本発明者等は、使用環境に依存せず電子写真用導電性部材の電気抵抗値を最適化するためには、高温高湿環境下におけるバインダー樹脂中の水分量を低減し、過度の低抵抗化を

10

20

30

40

50

抑制した上で、低温低湿環境下における高抵抗化を如何に抑制できるかを検討する必要があると考えた。

【0028】

電気特性を示す導電率は、以下の数式1で表すことができる。

【0029】

【数1】

(数式1)

$$\sigma = e d \mu$$

【0030】

ここで、 σ は導電率、 e はキャリアの電荷、 d はキャリア密度、 μ はキャリア移動度を意味する。イオン伝導の場合のキャリアとは、アニオンとカチオンが解離することでイオン化したイオン導電剤である。一般にイオン導電剤は、第四級アンモニウム基等のイオン交換基と、その反対極性のイオン（例えば塩化物イオン）により形成され、両者がバインダー樹脂中で移動することによりイオン伝導性を示す。

10

【0031】

バインダー樹脂中の水は、イオン導電剤のイオン解離を促進するため、数式1中のキャリア密度 d を増加させる作用がある。さらに、バインダー樹脂中に低粘度の水が存在することによりイオンの移動も容易となるため移動度 μ が増加する。つまり、使用環境によって導電性部材の電気抵抗値が大きく変化する最大の要因は、バインダー樹脂中の水分量の変化であると考えられる。

20

【0032】

そこで、本発明者等は、使用環境に依存せず、電気抵抗値を最適化させる検討を行った。その結果、本発明者等は、バインダー樹脂の主鎖に、フッ素含有構造とアルキレンオキサイド構造とが交互またはランダムに架橋された構造を導入することが有効であることを見出した。即ち、フッ素含有構造の疎水性によって高温高湿環境の水分量を低減し、アルキレンオキサイド構造のイオン解離促進作用と柔軟性によって低温低湿環境におけるイオン伝導性を向上できることを見出した。

【0033】

[フッ素含有構造]

すなわち、導電層が分子内にイオン交換基としてスルホ基または第四級アンモニウム基を有するイオン導電性のバインダー樹脂と、該イオン交換基とは逆極性のイオンとを含み、該バインダー樹脂が、上記式(1)-1~式(1)-2で示される構造の群から選択される少なくとも一つの構造と、上記式(2)-1~式(2)-3で示される構造の群から選択される少なくとも一つ構造とを有し、かつ、導電層中にマトリクス・ドメイン構造を生じさせない分子構造を有することで、電気抵抗率の環境変動をより確実に抑制し得ることを見出した。

30

【0034】

上記式(1)-1または式(1)-2で示されるようなフッ素原子を有する構造は、バインダー樹脂の疎水性を高めると考えられる。つまり、高温高湿環境下において水分の吸収を抑制できるため、バインダー樹脂の過度な低抵抗化を抑制することができる。これは、高温高湿環境における、数式1中のキャリア密度 d 、および移動度 μ を低減することに相当する。

40

【0035】

また、上記式(1)-1または式(1)-2で示される構造は水だけでなく、各種の液体に濡れにくく、接着し難い特性も有するため、導電性部材の最表面の導電層として使用した場合、トナーやトナーの外添剤等の汚れの付着を低減できるという観点で好ましい。

【0036】

[アルキレンオキサイド構造]

さらに、本発明者等の検討から、低温低湿環境下における高抵抗化を抑制するためには、本発明に係るバインダー樹脂中に、上記式(2)-1~式(2)-3で示されるアルキ

50

レンオキサイド構造のいずれかが必要であることを見出した。アルキレンオキサイド構造は、水と同様にイオンの解離を促進する作用を有するため、バインダー樹脂中の水分量が少ない低温低湿環境下においても、バインダー樹脂の高抵抗化を抑制できると考えられる。これは、低温低湿環境におけるキャリア密度 d が増加することに相当する。

【0037】

さらに、式(2) - 1 ~ 式(2) - 3 で示されるアルキレンオキサイド構造が柔軟な構造であることから、バインダー樹脂の柔軟性が向上する。バインダー樹脂の柔軟性が向上すると、バインダー樹脂構造中の分子運動が活発になり、イオンの移動性が大幅に向上する。イオンの移動性が上昇すれば、バインダー樹脂中の水分量が小さくイオンの解離が生じ難い低温低湿環境下においてもバインダー樹脂の高抵抗化を抑制できると考えられる。これは、低温低湿環境における移動度 μ を増大することに相当する。

10

【0038】

さらに、式(2) - 2 及び式(2) - 3 で示される構造は柔軟性に優れた構造である上に、比較的疎水性が高い構造であるため、バインダー樹脂の高温高湿環境下における吸水性を低減し、さらなる電気抵抗率の環境変動の改善を期待できると考えられる。

【0039】

[イオン導電剤]

イオン伝導を発現させるためには、バインダー樹脂がイオン導電成分を有する必要がある。例えば、一般には低分子量のイオン導電剤を分散させる手法がある。しかしイオン導電剤を本発明のような疎水性の高いバインダー樹脂に分散させようとした場合、イオン導電剤が相分離した形で導電層中に存在することになり、導電層の電気抵抗値のムラの原因となる。さらに、一般に極性の高いイオン導電剤は、バインダー樹脂に固定されていないと、バインダー樹脂中でイオンが移動し易いため、長期に亘る使用や放置により、アニオンとカチオンに解離し、それぞれが逆極性の方向の界面に偏在しやすい。その結果、イオンの移動が無くなってバインダー樹脂が高抵抗化したり、イオン導電剤が他部材へしみ出したりするといった問題を生じる。

20

【0040】

一方でバインダー樹脂の分子内にイオン交換基としてスルホ基または第四級アンモニウム基を含有させ、かつ、導電層中にイオン交換基とは逆極性のイオンとを含む分子構造を導入すれば、上記のようにアニオンとカチオンが偏在しない。さらに、イオン交換基が分子内の構造に固定され、その対となる逆極性のカウンターイオンのみがイオン伝導に寄与するため、他部材へのしみ出しが発生しない。

30

【0041】

[ドメイン]

さらに、本発明に係るバインダー樹脂は導電層中において、マトリクス・ドメイン構造を生じさせないような分子構造を有するものである。一般に、マトリクス・ドメイン構造は、複数種の樹脂成分を混合した場合において、相溶性の低い樹脂が相分離することで生じる。

【0042】

フッ素原子を有する構造とアルキレンオキサイド構造がそれぞれ偏在してバインダー樹脂中にマトリクス・ドメイン構造が形成されると、マトリクスとドメインとの界面においてイオンの移動が阻害され、本発明の効果を十分に得ることができない。

40

【0043】

本発明に係るバインダー樹脂において、当該バインダー樹脂によるマトリクス・ドメイン構造が導電層中に形成されるのを防ぐためには、バインダー樹脂を構成するフッ素含有構造およびアルキレンオキサイド構造中の繰り返し単位数を小さくし、または、フッ素含有構造とアルキレンオキサイド構造とを交互に結合させることが有効である。

【0044】

<導電性部材の構造>

以下、導電性部材の代表例としてローラ形状の導電性ローラ、帯電ローラまたは現像ロ

50

ーラ等によって、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 4 5 】

図 1 は本発明に係る導電性部材の一形態を示す概略図である。ローラ形状の導電性部材の構成は、例えば、図 1 (a) に示すように、導電性の軸芯体 1 1 と、その外周に設けられた弾性層 1 2 とからなることができる。該弾性層 1 2 は本発明に係るバインダー樹脂を含む導電層である。導電性部材はまた、図 1 (b) に示すように、弾性層 1 2 の表面に表面層 1 3 を形成してもよい。この場合、弾性層 1 2 或いは表面層 1 3 の少なくとも何れかが本発明に係るバインダー樹脂からなる導電層であり、実質的に本発明の帯電部材の電気抵抗率の制御を担っている。導電性部材は更に、図 1 (c) に示すように、弾性層 1 2 と表面層 1 3 の間に中間層 1 4 を配置した 3 層構造、或いは、中間層 1 4 を複数配置した多層構成であってもよい。この場合、少なくともこれらの何れかの層が本発明に係るバインダー樹脂からなる導電層であり、実質的に本発明の帯電部材の電気抵抗率の制御を担っている。

10

【 0 0 4 6 】

< 導電性の軸芯体 >

導電性の軸芯体としては、電子写真用導電性部材の分野で公知なものから適宜選択して使用することができる。例えば炭素鋼合金表面に 5 μ m 程度の厚さのニッケルメッキを施した円柱である。

【 0 0 4 7 】

< 導電層 >

20

以下に、本発明に係る導電層を構成するフッ素含有構造、アルキレンオキサイド構造、フッ素含有構造とアルキレンオキサイド構造の連結構造、イオン交換基とその逆極性のイオン、本発明に係るバインダー樹脂の製造方法について説明する。

【 0 0 4 8 】

[フッ素含有構造]

バインダー樹脂の高温高湿環境下における過度な低抵抗化を抑制する手段の一例として、分子主鎖中に化学式 (1) - 1 または化学式 (1) - 2 で示される構造の群から選択される何れかの構造を有することが重要である。化学式 (1) - 1 または化学式 (1) - 2 で示されるようなフッ素原子を有する構造は、疎水性が高くなると考えられる。つまり、高温高湿環境下において水分の吸収を抑制できるため、バインダー樹脂中の水分量を低減し、電気抵抗値の過度な低抵抗化を抑制することができる。これは、高温高湿環境における、数式 1 中のキャリア密度 d および移動度 μ を低減することに相当する。

30

【 0 0 4 9 】

さらに、化学式 (1) - 1 または化学式 (1) - 2 で示される構造は水だけでなく、各種の液体に濡れにくく、接着し難い特性も有するため、導電性部材の最表面の導電層として使用した場合、トナーやトナーの外添剤等の汚れの付着を低減できるという観点で好ましい。

【 0 0 5 0 】

バインダー樹脂にフッ素含有構造を導入する方法の一例としては、化学式 (1) - 1 または化学式 (1) - 2 で示される構造の各々の両末端に、グリシジル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の反応性官能基を有するフッ素含有化合物を原料として用いれば良い。その際、原料としてのフッ素含有構造の分子量の選択が重要である。

40

【 0 0 5 1 】

バインダー樹脂中の CF_2 構造の繰り返し数は、疎水性および柔軟性を発現させる量に設定することが必要である。化学式 (1) - 1 で示される構造において CF_2 構造の繰り返し数 m が小さすぎると疎水性が発現しない。逆に CF_2 構造の繰り返し数 m が大きすぎると、 $C-F$ 結合は剛直な分子鎖を形成しやすく、柔軟性が失われ、導電性が低下する可能性がある。化学式 (1) - 2 で示される構造においては、繰り返し数 n が大きすぎると吸水性が上昇し、バインダー樹脂中の水分量が増加してしまうため、高温高湿環境下で過度に低抵抗化を招く可能性がある。また、結晶化が起こり、ドメインを形成しやすくなる

50

。従って、化学式(1)-1中、 m が2以上20以下、化学式(1)-2中、 n が5以上50以下であることが好ましい。より好ましくは、化学式(1)-1中、 m が6以上8以下、化学式(1)-2中、 n が10以上15以下である。

【0052】

本発明に係るバインダー樹脂中の CF_2 構造の含有量は、高温高湿環境下における水分量を抑制するために、バインダー樹脂の全質量に対して20質量%以上であることが好ましい。また、導電性ローラの表面自由エネルギーが低くなるため、表面層としての使用を考慮すると、トナーやトナーの外添剤等の異物の付着を低減できるため、30質量%以上であることがより好ましい。

【0053】

本発明の導電層は、本発明の効果を損なわない範囲で、本発明のバインダー樹脂の他に、粗し粒子、充填剤、軟化剤等を添加しても構わない。バインダー樹脂の含有量は、導電層に対して、20質量%以上であることが好ましい。より具体的には、該導電層に対して40質量%以上であることが好ましい。導電層中でバインダー樹脂が、連続相を形成することによってイオン導電性を示すが、バインダー樹脂の含有量を40質量%以上にすることで、連続相を形成し易くなるためである。

【0054】

[アルキレンオキサイド構造]

低温低湿環境下における高抵抗化を抑制するためには、バインダー樹脂の構造中に、アルキレンオキサイド構造が必要である。アルキレンオキサイド構造は、水と同様にイオンの解離を促進する効果があるため、バインダー樹脂中の水分量が少ない条件においても、低温低湿環境下におけるバインダー樹脂の高抵抗化を抑制できると考えられる。これは、低温低湿環境におけるキャリア密度 d が増加することに相当する。

【0055】

さらに、アルキレンオキサイド構造が柔軟な構造であることから、バインダー樹脂の柔軟性が向上する。バインダー樹脂の柔軟性が向上すると、バインダー樹脂構造中の分子運動が活発になり、イオンの移動性が大幅に向上する。イオンの移動性が上昇すれば、バインダー樹脂中の水分量が少なくてもイオンの解離が生じ難い低温低湿環境下においてもバインダー樹脂の高抵抗化を抑制できると考えられる。これは、低温低湿環境における移動度 μ が増大することに相当する。

【0056】

アルキレンオキサイドとして、具体的には、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、オレフィンオキサイド等が挙げられ、必要に応じて1種または2種以上用いることができる。イオン解離の観点において、上記アルキレンオキサイドの中でも、特に、化学式(2)-1で示されるエチレンオキサイド(EO)を用いた場合に低温低湿環境下における高抵抗化の抑制が可能となる。しかしながら、エチレンオキサイド(EO)は、他のアルキレンオキサイドと比較して親水性が非常に高いため、エチレンオキサイド(EO)の導入量が多い場合は、高温高湿環境下におけるバインダー樹脂の含水率が上昇する。

【0057】

以上の理由から、バインダー樹脂中におけるエチレンオキサイド(EO)の含有量は、30質量%以下の範囲であることが好ましい。30質量%以下にすることで、高温高湿環境下におけるバインダー樹脂の過度な低抵抗化を防ぐことができ、低抵抗化由来のリークによる異常放電の発生を抑制することができる。本発明者等の検討より、バインダー樹脂中のエチレンオキサイド構造の含有量が30質量%を超えると、低温低湿環境におけるバインダー樹脂の電気抵抗値が大きく変化する傾向が確認された。これは、バインダー樹脂中においてエチレンオキサイドが連続相を形成するためであると考えている。

【0058】

アルキレンオキサイドとして、化学式(2)-2で示されるプロピレンオキサイド、或いは化学式(2)-3で示されるブチレンオキサイドを用いてもよい。これらの構造を用

10

20

30

40

50

いても、バインダー樹脂のイオン解離性と柔軟性を向上させることができるため、低温低湿環境下におけるバインダー樹脂の高抵抗化を抑制できる。また、これらの構造はエチレンオキサイドほど親水性が大きくないため、バインダー樹脂中の含有量が多くとも、高温高湿環境下でのバインダー樹脂の水分量が大きく増大せず、低抵抗化を抑制できる。特に、ブチレンオキサイド構造は、プロピレンオキサイド構造と比較し、疎水性が高く、かつ、バインダー樹脂の柔軟化にも寄与するため、好適である。

【0059】

バインダー樹脂中に導入するアルキレンオキサイド構造としては、低温低湿環境の高抵抗化を抑制するには、エチレンオキサイド構造が好適であり、電気抵抗値の使用環境依存性を改良するには、プロピレンオキサイドおよびブチレンオキサイドが好適である。

10

【0060】

本発明に係るバインダー樹脂にアルキレンオキサイドを導入する方法の一例としては、前記化学式(2)-1~化学式(2)-3で示される構造の各々の両末端に、グリシジル基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、イソシアネート基等の反応性官能基を有するアルキレンオキサイド化合物を原料として用いれば良い。その際、原料としてのアルキレンオキサイド構造の分子量の選択が重要である。単位ユニットの連結数を示す化学式(2)-1~化学式(2)-3中のp、q、rの値を大きくすれば架橋点間の分子間距離が広がり、その結果、バインダー樹脂の疎水性、柔軟性が向上し、電気抵抗率の環境依存性をより一層軽減することができる。

【0061】

20

一方で、化学式(2)-1~化学式(2)-3中で示される構造のp、q、rの値を大きくしすぎると、アルキレンオキサイド構造の結晶化が起こり、マトリクス・ドメイン構造を形成しやすくなる。特に化学式(2)-1で示される構造の化合物の場合は顕著である。また、架橋反応に寄与する反応性官能基が減少することにより架橋反応が起こり難くなり、バインダー樹脂の製造後に、未反応の原料が増加する恐れがある。以上のような理由から化学式(2)-1中、pは1以上25以下、化学式(2)-2中、qは1以上15以下、化学式(2)-3中、rは1以上12以下にすることが好ましい。

【0062】

バインダー樹脂中におけるアルキレンオキサイドの含有量としては、5質量%以上80質量%以下であることが好ましい。より具体的には、10質量%以上60質量%以下であることが好ましい。含有量が10質量%以上の場合には、低温低湿環境下にて低抵抗化させることができる。含有量が60質量%以下の場合には、高温高湿環境下における過度な低抵抗化を防ぐことができる。なお、ここでいうアルキレンオキサイドの含有量とは、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、エチレンオキサイド等の全てのアルキレンオキサイドの合計量である。

30

【0063】

バインダー樹脂中のアルキレンオキサイド構造の種類及び含有量については、導電層の一部を切り出し、エタノール等の溶剤を用い抽出作業を行い、得られた抽出残渣に対して、固体¹³C-NMR測定を用い、ピーク位置と強度比の解析により算出できる。さらに、赤外分光(IR)分析により分子構造の同定を行い、NMR測定の結果と組み合わせることで、アルキレンオキサイドの定量はより容易となる。

40

【0064】

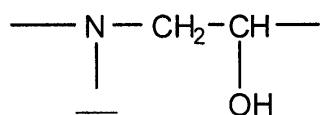
[連結基]

本発明に係るバインダー樹脂は、前記化学式(1)-1または化学式(1)-2で示される構造の群から選択される何れかの構造と、前記化学式(2)-1~化学式(2)-3で示される構造の群から選択される何れかの構造とが、下記化学式(3)-1~化学式(3)-6で示される構造の群から選択される少なくとも1つの構造を含む連結基で連結されてなる構造を含むことが好ましい。

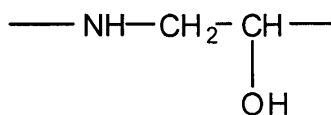
【0065】

【化5】

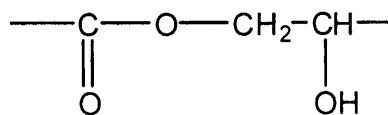
式(3)-1



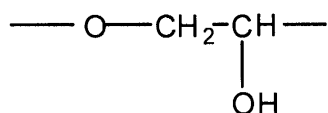
式(3)-2



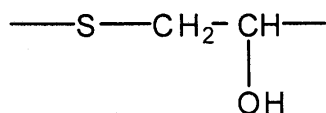
式(3)-3



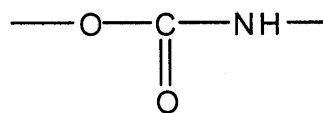
式(3)-4



式(3)-5



式(3)-6



10

【0066】

上記連結部の構造は、フッ素含有構造を有する化合物とアルキレンオキサイド構造を有する化合物とを、化学式(3)-1~化学式(3)-5で示されるエポキシ結合あるいは化学式(3)-6で示されるウレタン結合を介して三次元架橋を形成させることによって製造することができる。これらの連結部の構造は極性が大きい構造であるため、バインダー樹脂中のイオン交換基の解離を促進する働きがあるからである。

20

【0067】

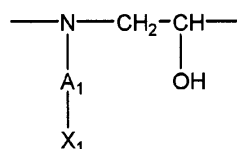
また本発明に係るバインダー樹脂は、前記化学式(1)-1または化学式(1)-2で示される構造の群から選択される何れかの構造と、前記化学式(2)-1~化学式(2)-3で示される構造の群から選択される何れかの構造とが、少なくとも下記化学式(4)-1~化学式(4)-3で示される群から選択される何れかの構造を含む連結基で連結されてなる構造を含むことが好ましい。イオン交換基がこれらの分子構造を介して導入された場合は、イオン交換基周辺の極性基がイオンの解離を促進するため、L/L環境下における電気抵抗値をさらに低下させることができるからである。

【0068】

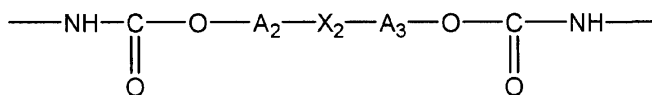
【化6】

30

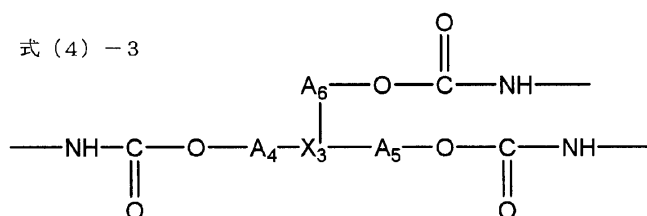
式(4)-1



式(4)-2



式(4)-3



40

【0069】

上式中、 $A_1 \sim A_6$ は2価の有機基を示し、 $X_1 \sim X_3$ は前記イオン交換基を示す。

【0070】

[ドメインを生じさせないような分子構造]

さらに、本発明に係るバインダー樹脂はマトリクス・ドメイン構造を生じさせないような分子構造を有する。

【0071】

50

本発明においては、フッ素含有構造とアルキレンオキサイド構造がそれぞれ偏在してバインダー樹脂にマトリクス・ドメイン構造が生じると、マトリクスとドメインとの界面においてイオンの移動が阻害され、本発明の効果を十分に得ることはできない。

【0072】

バインダー樹脂にマトリクス・ドメイン構造を生じさせないためには、フッ素含有構造およびアルキレンオキサイド構造中連結数を小さくしたり、フッ素含有構造とアルキレンオキサイド構造とを交互に結合させたりすればよい。なお、導電層中で本発明に係るバインダー樹脂自体が連続相を形成していればよく、導電層に本発明の効果を損なわない範囲で添加した他の樹脂や充填剤、粒子等が本発明に係るバインダー樹脂と海島構造を形成することは許容される。

10

【0073】

バインダー樹脂によるマトリクス・ドメイン構造の有無は、透過型電子顕微鏡（TEM）と走査型電子顕微鏡（SEM-EDX）を用いて確認することができる。具体的には、導電層から切り出したサンプルを常温硬化型のエポキシ樹脂に包埋、硬化させた後、ミクロトームを用いて厚さ100～300nmの薄膜状に加工して観察用試料を作製する。次に、TEMを用いて観察用試料を10000倍で写真撮影し、得られた写真に連続相が形成されている部分をマーキングする。続いて、SEM-EDXで観察用試料の元素分析を行い、上記マーキング部分が本発明に係るバインダー樹脂であることが確認できればよい。

【0074】

20

〔イオン交換基〕

本発明に係るイオン交換基とは、イオン解離性を有する官能基であり、本発明に係るバインダー樹脂の分子鎖に共有結合を介して結合されている。本発明に係るイオン交換基は、イオン解離性能の高い、スルホ基または四級アンモニウム基のいずれかである。イオン交換基がバインダー樹脂に共有結合されていることによって、イオン導電剤のしみ出しや、長時間の通電耐久性に対して有利になる。

【0075】

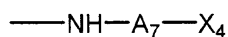
イオン交換基はバインダー樹脂の主鎖中に導入することもでき、分子末端に導入することもできる。バインダー樹脂の主鎖中にイオン交換基を導入する場合は、例えば、前記化学式（4）-1～化学式（4）-3で示される構造のいずれかを有することが好ましい。分子末端に導入する場合は、例えば、下記化学式（5）-1～化学式（5）-5で示される構造のいずれかを有することが好ましい。イオン交換基がこれらの分子構造を介して導入された場合は、イオン交換基周辺の極性基がイオンの解離を促進するため、低温低湿環境下における電気抵抗値をさらに低下させることができる。また、低温低湿環境下における高抵抗化を抑制する観点から、イオン交換基はバインダー樹脂の分子末端に導入することが好ましい。イオン交換基が主鎖中に導入されたる場合と比較し、分子末端に導入された場合は、イオン交換基の分子運動性が上がるためであると考えられる。

30

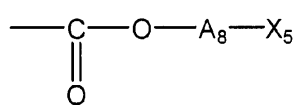
【0076】

【化7】

式（5）-1



式（5）-2

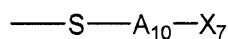


式（5）-3

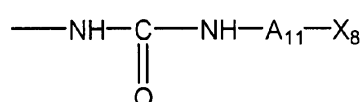


40

式（5）-4



式（5）-5



【0077】

50

但し、上式中、 $A_7 \sim A_{11}$ は2価の有機基を示し、 $X_4 \sim X_8$ は前記イオン交換基を示す。

【0078】

〔イオン交換基と逆極性のイオン〕

本発明に係る導電層は前記イオン交換基の極性と逆極性のイオン（以下「カウンターイオン」という）を含有する。

【0079】

イオン交換基がスルホ基の場合、カウンターイオンとしては、例えば、以下の正イオンが挙げられる。プロトン、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、イミダゾリウム化合物イオン、ピロリジニウム化合物イオン、第四級アンモニウム化合物イオン等。

【0080】

イオン交換基が第四級アンモニウム基の場合、カウンターイオンとしては、例えば、以下の負イオンが挙げられる。フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン等、過塩素酸イオン、スルホン酸化合物イオン、リン酸化合物イオン、ホウ酸化合物イオン、スルホニルイミドイオン等。

【0081】

本発明に係る導電層は、低温低湿環境下における高抵抗化の抑制を達成できることが好ましいため、カウンターイオンとしては、上述のイオン種の中でも、スルホニルイミドイオン、イミダゾリウムイオン、ピロリジニウムイオンであることが好ましい。これらのカウンターイオンとイオン交換基の組み合わせは、イオン液体の性質を示すため、バインダー樹脂中の水分量が少ない状態においても液体として存在し、バインダー樹脂中を移動できる。よって、低温低湿環境下における高抵抗化を改善できる点において好適である。ここで、イオン液体とは、融点が100度以下である熔融塩を示す。さらに、スルホニルイミドイオンは疎水性が高いため、一般的な親水性の高いイオンと比較し、本発明に係るバインダー樹脂との親和性が高くなり易い。その結果、バインダー樹脂と均一に分散し、分散ムラに起因する電気抵抗値のムラをより低減できる点において好適である。

【0082】

スルホニルイミドイオンとして、具体的には、以下のものが挙げられるが、これらに限られない。ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、ビス（ペンタフルオロメタンスルホニル）イミド、ビス（ノナフルオロブタンスルホニル）イミド、シクロ－ヘキサフルオロプロパン－1，3－ビス（スルホニル）イミド等。

【0083】

導電層中におけるカウンターイオンの存在は、イオン交換反応を利用した抽出実験により検証できる。イオン導電性樹脂を塩酸、或いは水酸化ナトリウムの希薄水溶液中で攪拌し、イオン導電性樹脂中のイオンを水溶液中に抽出する。抽出後の水溶液を乾燥し、抽出物を回収後、飛行時間型質量分析装置（TOF－MS）にて質量分析を行うことでイオンの同定が可能である。さらに、抽出物の誘導結合プラズマ（ICP）発光分析により元素分析を行い、質量分析の結果と組み合わせることで、本発明に係るイオンの同定はより容易となる。

【0084】

<バインダー樹脂の製造方法>

本発明に係るイオン導電性のバインダー樹脂は、例えば、以下の原料（1）及び（2）を用い、以下の方法で製造することができる。

【0085】

（1）原料としてのイオン導電剤

本発明の原料としてのイオン導電剤は、バインダー樹脂と反応する反応性官能基と、第四級アンモニウム基、或いはスルホン酸基のいずれかのイオン交換基を有するイオン導電剤である。カウンターイオンとしては、イオン交換反応により所望のイオンを導入できる。なお、反応性官能基としては、ハロゲン原子（フッ素，塩素，臭素およびヨウ素原子）

、カルボキシ基、酸無水物等の酸基、水酸基、アミノ基、メルカプト基、アルコキシ基、ビニル基、グリシジル基、エポキシ基、ニトリル基、カルバモイル基等が挙げられ、原料としてのバインダー樹脂と反応する限りにおいて、いずれを用いてもかまわない。

【0086】

カウンターイオンは、所望の化学構造を有するイオンの塩と、反応性官能基を有するイオン導電剤とのイオン交換反応を利用して製造できる。例えば、前記イオンの塩として、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、反応性官能基を有するイオン導電剤として、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを用いる場合、まず、それぞれを精製水に溶解する。これら2つの水溶液を、混合攪拌すると、イオン交換反応により、イオン交換性の高い塩化物イオンがビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオンと置換される。この場合、生成したグリシジルトリメチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドは疎水性を示すイオン液体であるのため、副生成物である水溶性のリチウムクロライドを容易に除去できる。上述の方法で得られた反応性イオン導電剤が親水性の場合においても、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メチルイソブチルケトン等の溶剤を選択することにより副生成物を容易に除去できる。以上のようにして、本発明の原料としてのイオン導電剤を製造できる。

10

【0087】

(2) 原料としてのバインダー樹脂

原料としてのバインダー樹脂は、前述のイオン導電剤に含まれる反応性官能基と反応する限りにおいて特に制限はなく、ポリグリシジル化合物、ポリアミン化合物、ポリカルボキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、多価アルコール化合物、ポリイソシアネート化合物、フェノール化合物、ビニル化合物等、反応性官能基を2個以上有する化合物、化合物単独で重合性を有する化合物等が挙げられるが、これらに限られない。

20

【0088】

(3) 本発明に係るバインダー樹脂の製造

上述の原料としてのイオン導電剤、原料としてのバインダー樹脂とを反応させることで本発明に係るバインダー樹脂を製造可能である。原料としてのバインダー樹脂100質量部に対して、イオン導電剤を0.5質量部以上20質量部以下の割合で配合することが好ましい。配合量が0.5質量部以上の場合には、導電剤添加による導電性の付与効果を容易に得ることができる。20質量部以下の場合には、電気抵抗値の環境依存性を低減させることができる。

30

【0089】

尚、イオン交換基と反対極性イオンの導入方法は、上述の方法だけでなく、例えば、プロトンやハロゲンイオンを有するイオン導電剤を用いてバインダーを製造した後に、イオン交換により本発明に係るイオンに置換してもかまわない。

【0090】

イオン交換基が、バインダー樹脂に共有結合を介して結合されているか否かについては、以下の方法で確認できる。導電層の一部を切り出し、エタノール等の溶剤を用い抽出作業を行い、得られた抽出物と、抽出残渣に対して、赤外分光(IR)分析を行うことでイオン交換基の結合の有無を確認できる。同様に、得られた抽出物と、抽出残渣に対して、固体¹³C-NMR測定と、飛行時間型質量分析装置(TOF-MS)を用いた質量分析を行うことで、イオン交換基を含めた分子構造の同定が可能となる。

40

【0091】

<他の成分>

本発明に係る導電層は、本発明の効果を損なわない範囲で、樹脂の配合剤として一般的に用いられている充填剤、軟化剤、加工助剤、粘着付与剤、粘着防止剤、分散剤、発泡剤等を添加することができる。

【0092】

[各層の電気抵抗値]

本発明に係る導電性部材を形成する各層の電気抵抗値の目安としては、それぞれ1×1

50

$0.3 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以下である。なかでも、本発明に係る導電層の電気抵抗値は、 $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以下にすることが好ましい。

【0093】

本発明に係る導電層の電気抵抗値を $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 以上にした場合、本発明の導電性部材を形成するその他の層の電気抵抗値が $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以下であれば、リークによる異常放電の発生を抑制できる。本発明に係る導電層の電気抵抗値を $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以下にした場合、本発明の導電性部材を形成するその他の層の電気抵抗値が $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以下であれば、電気抵抗の不足による画像弊害の発生を抑制できる。

【0094】

[弾性層の材料]

本発明に係る導電層を図1(b)に示すような表面層13として用いた場合、弾性層12を形成するゴム成分としては、特に限定されるものではなく、電子写真用導電性部材の分野において公知のゴムを用いることができる。具体的には、エピクロルヒドリンホモポリマー、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド共重合体、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、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体の水素添加物、シリコーンゴム、アクリルゴム及びウレタンゴム等が挙げられる。

【0095】

また前記ゴム成分の電気抵抗値の目安は、 $1 \times 10^3 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^9 \cdot \text{cm}$ 以下であるが、電気抵抗値を $1 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 以上 $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以下にした場合に効果がある。 $1 \times 10^5 \cdot \text{cm}$ 以上にすることでリークによる異常放電の発生を抑制でき、 $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以下にすることで電気抵抗の不足による画像弊害の発生を抑制できる。

【0096】

[表面層の材料]

本発明に係る導電層を図1(b)に示すような弾性層12としてまたは図1(c)に示すような中間層14として用いた場合、表面層13を形成する材料としては、電子写真用導電性部材の分野において公知の樹脂を用いることができる。具体的には、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン及びシリコーン樹脂等が挙げられる。上記表面層を形成する樹脂に対して、必要に応じて、カーボンブラック、グラファイト、及び酸化錫等の導電性を有する酸化物、銅、銀等の金属、酸化物や金属を粒子表面に被覆して導電性を付与した導電性粒子、第四級アンモニウム塩等のイオン交換性能を有するイオン導電剤を用いてもかまわない。

【0097】

<プロセスカートリッジおよび電子写真装置>

本発明に係る導電性部材は、例えば、感光体ドラム等の被帯電部材に当接して当該被帯電体を帯電させるための帯電部材として好適に用い得る。また、他の一例としては、感光体ドラム等の被帯電部材の静電潜像をトナー像として可視化する際のトナー担持体である現像部材として好適に用い得る。また、別の一例としては、感光体ドラム上のトナー像を転写材に転写する転写部材として好適に用い得る。

【0098】

さらに、像担持体と帯電部材とを有し、電子写真装置本体に対して着脱可能に構成されてなるプロセスカートリッジにおいて、当該帯電部材や当該現像部材として、本発明に係る導電性部材を好適に用い得る。さらには、感光体ドラム上のトナー像を転写部材によって転写する機構を有する電子写真装置において、当該転写部材として本発明に係る導電性部材を好適に用い得る。

【0099】

なお、本発明に係る導電性部材は、帯電部材、現像部材、転写部材以外に、除電部材や、給紙ローラ等の搬送部材としても使用可能である。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 0 】

図 2 は本発明に係る電子写真用導電性部材を適用したプロセスカートリッジの概略断面図である。プロセスカートリッジは、現像装置と帯電装置のいずれか一つ以上から成るものである。現像装置とは、少なくとも現像ローラ 2 3、トナー供給ローラ 2 4、トナー 2 9、現像ブレード 2 8、トナー容器 2 6、攪拌羽 2 1 0、廃トナー容器 2 7 を一体化したものである。帯電装置とは、感光体ドラム 2 1、クリーニングブレード 2 5、帯電ローラ 2 2 を少なくとも一体化したものである。帯電ローラ 2 2、現像ローラ 2 3、トナー供給ローラ 2 4、現像ブレード 2 8 は、それぞれ電圧が印加されるようになっている。

【 0 1 0 1 】

本発明の帯電ローラの一例を備える電子写真画像形成装置を、図 3 の概略構成図に示す。この電子写真画像形成装置は、例えば、ブラック、マゼンダ、イエロー、シアンの各色トナーに、図 2 に示すプロセスカートリッジが設けられ、このプロセスカートリッジが着脱可能に装着されたカラー画像形成装置である。

10

【 0 1 0 2 】

プロセスカートリッジは、現像装置と帯電装置のいずれか一つ以上から成るものである。現像装置とは、少なくとも現像ローラ 3 3、トナー供給ローラ 3 4、トナー 3 9、現像ブレード 3 8、トナー容器 3 6、攪拌羽 3 1 0、廃トナー容器 3 7 を一体化したものである。帯電装置とは、感光体ドラム 3 1、クリーニングブレード 3 5、帯電ローラ 3 2 を少なくとも一体化したものである。帯電ローラ 3 2、現像ローラ 3 3、トナー供給ローラ 3 4、現像ブレード 3 8 は、それぞれ電圧が印加されるようになっている。

20

【 0 1 0 3 】

感光体ドラム 3 1 は矢印方向に回転し、帯電バイアス電源から電圧が印加された帯電ローラ 3 2 によって一様に帯電され、露光光 3 1 1 により、その表面に静電潜像が形成される。上記静電潜像は、感光体ドラム 3 1 に対して接触配置される現像ローラ 3 3 によって搬送されるトナー 3 9 が付与されて現像され、トナー像として可視化される。可視化された感光体上のトナー像は、一次転写バイアス電源により電圧が印加された一次転写ローラ 3 1 2 によって、中間転写ベルト 3 1 5 に転写される。各色のトナー像が順次重畳されて、中間転写ベルト上にカラー像が形成される。転写材 3 1 9 は、給紙ローラにより装置内に給紙され、テンションローラ 3 1 3 と二次転写対向ローラ 3 1 4 とによりバックアップされている中間転写ベルト 3 1 5 と二次転写ローラ 3 1 6 の間に搬送される。二次転写ローラ 3 1 6 は、二次転写バイアス電源から電圧が印加され、中間転写ベルト 3 1 5 上のカラー像を、転写材 3 1 9 を介して印加して、カラー像を紙上に転写するカラー像が転写された転写材 3 1 9 は、定着装置 3 1 8 により定着処理され、装置外に排出されプリント動作が終了する。一方、転写されずに感光体上に残存したトナーは、感光体表面をクリーニングブレード 3 5 により掻き取られ廃トナー収容容器 3 7 に収納され、クリーニングされた感光体ドラム 3 1 は上述工程を繰り返し行う。また転写されずに一次転写ベルト上に残存したトナーも中間転写ベルトクリーナ 3 1 7 により掻き取られる。

30

【 実施例 】

【 0 1 0 4 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例 5 9 は、図 1 (c) で示される軸芯体の外周に弾性層、中間層 (本発明の導電層) 及び表面層 (保護層) がこの順に設けられた導電部材に関し、実施例 6 5 は、図 1 (a) で示される、軸芯体の外周に本発明の導電層が設けられた導電部材に関する。これら以外の実施例及び比較例は、図 1 (b) で示される軸芯体の外周に弾性層と表面層 (本発明の導電層) がこの順に設けられた導電性部材に関する。

40

【 0 1 0 5 】

実施例に先立ち、先ず、 1 . 未加硫ゴム組成物の調製、 2 . 弾性ローラの作製、 3 . イオン導電剤の準備、及び、 4 . 塗工液の調製について説明する。

【 0 1 0 6 】

< 1 . 未加硫ゴム組成物の調製 >

50

下記の表 1 に示す種類と量の各材料を加圧式ニーダーで混合して「A 練りゴム組成物 1」を得た。さらに、この A 練りゴム組成物 1 66 質量部と下記表 2 に示す種類と量の各材料をオープンロールにて混合し「未加硫ゴム組成物 1」を調製した。

【 0 1 0 7 】

【表 1】

表 1

材料	配合量 (質量部)
NBR (商品名：Nipol DN219 日本ゼオン製)	100
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)	40
炭酸カルシウム (商品名：ナノックス #30 丸尾カルシウム社製)	20
酸化亜鉛	5
ステアリン酸	1

10

【 0 1 0 8 】

【表 2】

表 2

材料	配合量 (質量部)
硫黄	1.2
テトラベンジルチウラムジスルフィド (商品名：TBZTD、三新化学工業社製)	4.5

20

【 0 1 0 9 】

< 2 . 弾性ローラの作製 >

30

炭素鋼合金表面に無電解ニッケルメッキ処理によって 5 μm 程度の厚さのニッケルメッキを施した全長 252 mm、外径 6 mm の円柱状の棒を用意した。次に前記円柱状の棒の両端部 11 mm ずつを除く 230 mm の範囲に全周にわたって、接着剤を塗布した。接着剤は、導電性のホットメルトタイプのものを使用した。また、塗布にはロールコータを使用した。本製造例において、前記接着剤を塗布した円柱状の棒を導電性の軸芯体として使用した。

【 0 1 1 0 】

次に、導電性の軸芯体の供給機構、未加硫ゴムローラの排出機構を有するクロスヘッド押出機を用意し、クロスヘッドには内径 12.5 mm のダイスを取付け、押出機とクロスヘッドを 80 に、導電性の軸芯体の搬送速度を 60 mm / sec に調整した。この条件で、押出機より未加硫ゴム組成物を供給して、クロスヘッド内にて導電性の軸芯体に未加硫ゴム組成物を弾性層として被覆し、「未加硫ゴムローラ」を得た。次に、170 の熱風加硫炉中に前記未加硫ゴムローラを投入し、60 分間加熱することで「加硫ゴムローラ」を得た。その後、弾性層の端部を切除、除去した。最後に、弾性層の表面を回転砥石で研磨した。これによって、中央部から両端部側へ各 90 mm の位置における各直径が 8.4 mm、中央部直径が 8.5 mm の「弾性ローラ 1」を得た。

40

【 0 1 1 1 】

< 3 . 原料としてのイオン導電剤の準備 >

< 3 - 1 . イオン導電剤 a の調製 >

グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド 8.56 g (56.5 mmol) を精製

50

水 50 ml に溶解した。次に、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム 16.22 g (56.5 mmol) を精製水 50 ml に溶解した。これら 2 種類の水溶液を混合し、2 時間攪拌した。混合攪拌後、一晚静置したところ、上層液として、反応副生成物としてのリチウムクロライドが溶解した水層と、下層液として、グリシジルトリメチルアンモニウム・ビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド) からなる油層の 2 層に分離した。分液漏斗を用い油層を回収した後、回収した油層に対して精製水による洗浄を 2 回繰り返し、油層に少量残存したリチウムクロライドを除去した。以上のような方法で反応性官能基としてグリシジル基を有する「イオン導電剤 a」を作製した。

【0112】

< 3 - 2 . イオン導電剤 b の調製 >

グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド 8.56 g (56.5 mmol) を精製水 50 ml に溶解した。次に、過塩素酸ナトリウム 7.03 g (56.5 mmol) を精製水 50 ml に溶解した。これらの 2 種類の水溶液を混合し、2 時間攪拌した。混合攪拌後、一晚静置したところ、上層液として、反応副生成物としてのナトリウムクロライドが溶解した水層と、下層液として、グリシジルトリメチルアンモニウムパークロレートからなる油層の 2 層に分離した。分液漏斗を用いて油層を回収した後、回収した油層に対して精製水による洗浄を 2 回繰り返し、油層に少量残存したナトリウムクロライドを除去した。以上のようにして反応性官能基を有するイオン導電剤としてのグリシジルトリメチルアンモニウムパークロレート(イオン導電剤 b)を得た。

【0113】

< 3 - 3 . イオン導電剤 c の調製 >

グリシジルトリメチルアンモニウムクロライドを精製水 50 ml に溶解した。以上のようにして反応性官能基を有するイオン導電剤としてのグリシジルトリメチルアンモニウムパークロレート(イオン導電剤 c)を得た。

【0114】

< 3 - 4 . イオン導電剤 d の調製 >

グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド 8.56 g (56.5 mmol) を精製水 50 ml に溶解した。次に、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム 33.17 g (56.5 mmol) を精製水 50 ml に溶解した。これら 2 種類の水溶液を混合し、2 時間攪拌した。混合攪拌後、一晚静置したところ、上層液として、反応副生成物としてのリチウムクロライドが溶解した水層と、下層液として、グリシジルトリメチルアンモニウム・ビス(ノナフルオロブタンスルホニルイミド) からなる油層の 2 層に分離した。分液漏斗を用いて油層を回収した後、回収した油層に対して精製水による洗浄を 2 回繰り返し、油層に少量残存したリチウムクロライドを除去した。以上のようにして反応性官能基を有するイオン導電剤としてのグリシジルトリメチルアンモニウム・ビス(ノナフルオロブタンスルホニルイミド)(イオン導電剤 d)を得た。

【0115】

< 3 - 5 . イオン導電剤 e の調製 >

コリンクロリド 7.90 g (56.5 mmol) をメタノール 50 ml に溶解した。次に、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム 16.22 g (56.5 mmol) をメタノール 50 ml に溶解した。上記で得られた 2 種類の溶液を混合し、2 時間攪拌した。混合攪拌後、溶媒を減圧留去させた。残留物を 50 ml のメチルエチルケトンで抽出し、濾過し濾液の溶媒を減圧留去した。この操作をもう一度繰り返した。以上のようにして反応性官能基を有するイオン導電剤としてのコリンビス(トリフルオロメタンスルホニルイミド)(イオン導電剤 e)を得た。

【0116】

< 3 - 6 . イオン導電剤 f の調製 >

タウリン 7.07 g (56.5 mmol) を精製水 50 ml に溶解した。次に、水酸化ナトリウム 2.26 g (56.5 mmol) を精製水 50 ml に溶解した。これら 2 種類の水溶液を混合し、2 時間攪拌した。混合攪拌後、得られた水溶液より水を減圧留去させ

10

20

30

40

50

、タウリンナトリウムを析出させた。以上のようにして反応性官能基を有するイオン導電剤としてのタウリンナトリウム（イオン導電剤 f）を得た。

【0117】

< 3 - 7 . イオン導電剤 g の調製 >

1 - ブチル , 3 - メチルイミダゾリウムクロライド 2 . 4 5 g (1 4 m m o l) を無水エタノール 5 0 m l に溶解させた。攪拌した溶液に、タウリンナトリウム塩 2 . 0 5 g (1 4 m m o l) を加え、一晚攪拌した。攪拌後、溶液を濾過した。得られた濾液より溶媒を減圧留去させた。以上のようにして反応性官能基を有するイオン導電剤としてのタウリン (1 - ブチル , 3 - メチルイミダゾリウムクロライド) (イオン導電剤 g) を得た。

【0118】

< 3 - 8 . イオン導電剤 h の調製 >

イセチオン酸ナトリウム 2 . 0 7 g (1 4 m m o l) を無水エタノール 5 0 m l に溶解させた。攪拌した溶液に、タウリンナトリウム塩 2 . 0 5 g (1 4 m m o l) を加え、一晚攪拌した。攪拌後、溶液を濾過した。得られた濾液より溶媒を減圧留去させた。以上のようにして反応性官能基を有するイオン導電剤としてのイセチオン酸 (1 - ブチル , 3 - メチルイミダゾリウム) (イオン導電剤 h) を得た。

【0119】

< 4 . 塗工液の調製 >

< 4 - 1 . 塗工液 1 の調製 >

下記表 3 に記載の材料を、メチルエチルケトンに溶解した。そこに硬化促進剤として 1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール（商品名：キュアゾール 1 B 2 M Z、四国化成工業製）を、下記表 3 に記載の固形分の全量に対し 5 質量 % 加えた。さらに、メチルエチルケトンを加えて、下記表 3 に記載の固形分の濃度が 2 7 質量 % になるように調整し、「塗工液 1」を得た。塗工液 1 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量 %、C F₂ の量は 2 6 . 7 質量 % であった。

【0120】

【表 3】

表 3

材 料	配合量
イオン導電剤 a	0 . 3 2 g
フッ素含有樹脂原料 ; 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 9 , 9 - ヘキサデカフルオロー 1 , 1 0 - デカレンジオール (シグマアルドリッチ製) (質量平均分子量 : 4 6 2)	9 . 8 9 g (2 1 . 4 m m o l)
アルキレンオキサイド含有樹脂原料 ; デカブチレングリコールジグリシジルエーテル (質量平均分子量 : 8 5 0)	2 1 . 8 3 g (2 5 . 6 8 m m o l)

【0121】

< 4 - 2 . 塗工液 2 ~ 3 3 の調製 >

塗工液の材料、配合量を表 4 - 1 ~ 表 4 - 4 に記載したように変更した以外は、塗工液 1 と同様にして塗工液 2 ~ 3 3 を調製した。なお、表 4 - 1 ~ 表 4 - 4 中、「フッ素含有樹脂原料」、「アルキレンオキサイド含有樹脂 (E O 非含有) 原料」、「エチレンオキサイド含有樹脂原料」、「アルキレンオキサイド非含有樹脂原料」の項目に記載の「記号」は、各々下記表 5 - 1 ~ 表 5 - 4 に示す材料を表す。

【0122】

10

20

30

40

【 表 4 】

	表 4-1									
	塗工液1	塗工液2	塗工液3	塗工液4	塗工液5	塗工液6	塗工液7	塗工液8	塗工液9	塗工液10
フッ素含有樹脂原料	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分子量	462	462	462	462	462	462	462	462	462	462
モル数(mmol)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	10.1	21.4
使用量(g)	9.89	9.89	9.89	9.89	9.89	9.89	9.89	9.89	4.67	9.89
アルキレンオキサイド含有樹脂(EO非含有)原料	G	G	G	H	I	J	G	H	—	G
分子量	850	850	850	202	960	380	850	202	—	850
モル数(mmol)	25.68	25.68	25.68	25.68	25.68	25.68	5.08	8.68	—	3.80
使用量(g)	21.83	21.83	21.83	5.19	24.65	9.76	4.32	1.76	—	3.23
エチレンオキサイド含有樹脂原料	—	—	—	—	—	—	K	K	K	M
分子量	—	—	—	—	—	—	174	174	174	262
モル数(mmol)	—	—	—	—	—	—	20.6	17	25.68	21.88
使用量(g)	—	—	—	—	—	—	3.58	2.96	4.47	5.73
アルキレンオキサイド非含有樹脂原料	—	—	—	—	—	—	—	—	L	—
分子量	—	—	—	—	—	—	—	—	174	—
モル数(mmol)	—	—	—	—	—	—	—	—	11.30	—
使用量(g)	—	—	—	—	—	—	—	—	1.97	—
イオン導電剤種	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
使用量(g)	0.32	0.63	2.54	0.30	0.69	0.39	0.36	0.29	0.22	0.38
EO率(重量%)	0	0	0	0	0	0	10	10	20	20
CF2率(重量%)	26.7	26.5	25.0	55.6	24.3	42.7	47.2	57.5	35.7	44.5

【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

【 表 5 】

表 4 - 2

	塗工液11	塗工液12	塗工液13	塗工液14	塗工液15	塗工液16	塗工液17	塗工液18	塗工液19	塗工液20
フッ素含有樹脂原料	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
分子量	462	462	462	462	462	462	462	462	462	462
モル数(mmol)	21.4	14.9	21.4	21.4	2.2	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
使用量(g)	9.89	6.89	9.89	9.89	1.02	9.89	9.89	9.89	9.89	9.89
アルキレンオキサイド 含有樹脂(EO非含有)	H	—	G	H	—	G	H	—	G	H
分子量	202	—	850	202	—	850	202	—	850	202
モル数(mmol)	6.90	—	6.60	10.80	—	11.48	16.15	—	6.00	10.00
使用量(g)	1.40	—	5.61	2.18	—	9.76	3.27	—	5.10	2.02
エチレンオキサイド含 有樹脂1原料	M	M	N	N	M	O	O	N	N	N
分子量	262	262	482	482	262	1098	1098	482	482	482
モル数(mmol)	18.78	25.68	19.08	14.88	25.68	14.20	9.53	21.75	4.18	3.38
使用量(g)	4.92	6.73	9.20	7.17	6.73	15.59	10.46	10.48	2.01	1.63
エチレンオキサイド含 有樹脂2原料	—	—	—	—	—	—	—	O	O	O
分子量	—	—	—	—	—	—	—	1098	1098	1098
モル数(mmol)	—	—	—	—	—	—	—	3.93	15.5	12.3
使用量(g)	—	—	—	—	—	—	—	4.32	17.02	13.51
アルキレンオキサイド 非含有樹脂原料	—	L	—	—	L	—	—	—	—	—
分子量	—	174	—	—	174	—	—	—	—	—
モル数(mmol)	—	6.5	—	—	19.2	—	—	—	—	—
使用量(g)	—	1.13	—	—	3.35	—	—	—	—	—
イオン導電剤種	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
使用量(g)	0.32	0.29	0.49	0.38	0.22	0.70	0.47	0.49	0.68	0.54
EO率(重量%)	20	30	30	30	40	40	40	50	50	50
CF2率(重量%)	51.8	39.6	34.0	43.6	7.8	23.8	35.5	34.0	24.7	31.0

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【表 6】

表 4 - 3

	塗工液21	塗工液22	塗工液23	塗工液24	塗工液25	塗工液26	塗工液27	塗工液28	塗工液29	塗工液30
フッ素含有樹脂原料	A	A	A	B	B	B	B	B	B	C
分子量	462	462	462	162	162	162	162	162	162	1000
モル数(mmol)	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
使用量(g)	9.89	9.89	9.89	3.47	3.47	3.47	3.47	3.47	3.47	21.40
アルキレンオキサイド 含有樹脂(EO非含有)	—	G	H	G	H	G	H	G	H	G
分子量	—	850	202	850	202	850	202	850	202	850
モル数(mmol)	—	0.85	1.80	25.68	25.68	2.85	6.80	0.86	2.40	25.68
使用量(g)	—	0.72	0.36	21.83	5.19	2.42	1.38	0.73	0.49	21.83
エチレンオキサイド含 有樹脂1原料	N	O	O	—	—	K	K	M	M	—
分子量	482	1098	1098	—	—	174	174	262	262	—
モル数(mmol)	3.5	24.83	23.88	—	—	22.83	18.88	24.82	23.28	—
使用量(g)	1.69	27.26	26.22	—	—	3.97	3.29	6.50	6.10	—
エチレンオキサイド含 有樹脂2原料	O	—	—	—	—	—	—	—	—	—
分子量	1098	—	—	—	—	—	—	—	—	—
モル数(mmol)	22.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—
使用量(g)	24.35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イオン導電剤種	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a
使用量(g)	0.72	0.76	0.73	0.51	0.17	0.20	0.16	0.21	0.20	0.86
EO率(重量%)	65	65	65	0	0	20	20	40	40	0
CF2率(重量%)	23.4	22.2	23.0	8.3	24.2	21.3	25.8	19.6	20.9	53.4

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【表 7】

表 4 - 4

	塗工液31	塗工液32	塗工液33
フッ素含有樹脂原料	C	C	C
分子量	1000	1000	1000
モル数(mmol)	21.4	21.4	21.4
使用量(g)	21.40	21.40	21.40
アルキレンオキサイド含有樹脂 (EO非含有)原料	H	G	H
分子量	202.25	850	202
モル数(mmol)	25.68	6.30	8.90
使用量(g)	5.19378	5.36	1.80
エチレンオキサイド含有 樹脂原料	—	O	O
分子量	—	1098	1098
モル数(mmol)	—	19.38	16.78
使用量(g)	—	21.28	18.42
イオン導電剤種	a	a	a
使用量(g)	0.53	0.96	0.83
EO率(重量%)	0	40	40
CF ₂ 率(重量%)	86.8	48.0	55.4

【 0 1 2 6 】

【表 8】

表5-1

記号	フッ素含有樹脂原料
A	2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロ-1, 10-デカンジオール
B	2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオール
C	パーフルオロポリエーテルジオール

【 0 1 2 7 】

【表 9】

表5-2

記号	アルキレンオキサイド含有樹脂(EO非含有)原料
G	デカブチレングリコールジグリシジルエーテル
H	ブチレングリコールジグリシジルエーテル
I	ウンデカプロピレングリコールジグリシジルエーテル
J	プロピレングリコールジグリシジルエーテル

【 0 1 2 8 】

【表 10】

表5-3

記号	エチレンオキサイド含有樹脂原料
K	エチレングリコールジグリシジルエーテル
M	テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル
N	ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル
O	トリコサエチレングリコールジグリシジルエーテル

【0129】

【表 11】

10

表5-4

記号	アルキレンオキサイド非含有樹脂原料
L	1,10-デカンジオール

【0130】

< 4 - 3 . 塗工液 3 4 の調製 >

フッ素含有樹脂原料としてパーフルオロポリエーテルジオール（商品名：F u l u o r o l i n k D 1 0 H ソルベイソレクシス社製）（質量平均分子量 1 0 0 0）を 1 6 . 4 g（1 6 . 4 m m o l）と、アルキレンオキサイド含有樹脂原料としてポリテトラメチレングリコール（商品名；P T M G 8 5 0 三菱化学社製）（質量平均分子量 8 5 0）を 4 . 2 5 g（5 . 0 0 m m o l）、ポリメリック M D I（商品名：ミリオネート M R - 2 0 0 日本ポリウレタン社製）を 2 4 . 7 1 g、反応性官能基を有するイオン導電剤 e を 0 . 4 9 g、メチルエチルケトンに溶解し、固形分が 3 5 質量%になるよう調整した。

20

【0131】

以上のようにして塗工液 3 4 を得た。塗工液 3 4 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、C F₂ の量は 7 1 . 5 8 質量%であった。

【0132】

< 4 - 4 . 塗工液 3 5 ~ 塗工液 3 9 の調製 >

塗工液の材料、配合量を表 6 に記載したように変更した以外は、塗工液 3 4 と同様にして塗工液 3 5 ~ 塗工液 3 9 を調製した。なお、表 6 中、「アルキレンオキサイド含有樹脂（E O 非含有）原料」、「エチレンオキサイド含有樹脂原料」、「アルキレンオキサイド非含有樹脂原料」の項目に記載の「記号」は、各々下記表 7 - 1 ~ 7 - 3 に示す材料を表す。また、表 6 中、「フッ素含有樹脂原料」の項目に記載の「記号」は、前記表 5 - 1 における材料を表す。

30

【0133】

【表 1 2】

表 6

	塗工液34	塗工液35	塗工液36	塗工液37	塗工液38	塗工液39
フッ素含有樹脂原料	C	C	C	C	C	C
分子量	1000	1000	1000	1000	1000	1000
モル数(mmol)	16.4	21.4	21.4	21.4	13.1	9.3
使用量(g)	16.40	21.40	21.40	21.40	13.09	9.29
アルキレンオキサイド含有樹脂 (EO非含有)原料	P	Q	R	P	-	P
分子量	850	650	425	850	-	850
モル数(mmol)	5	5.00	5.00	5.00	-	4.00
使用量(g)	4.25	3.25	2.12	4.25	-	3.40
エチレンオキサイド含有 樹脂原料	-	-	-	-	S	S
分子量	-	-	-	-	200	200
モル数(mmol)	-	-	-	-	8.31	8.11
使用量(g)	-	-	-	-	1.66	1.62
アルキレンオキサイド非含有 樹脂原料	W	W	W	W	W	W
分子量	135.4839	135.48	135.48	135.48	135.48	135.48
モル数(mmol)	29.96	29.96	29.96	29.96	29.96	29.96
使用量(g)	4.059097	4.06	4.06	4.06	4.06	4.06
イオン導電剤種	e	e	e	e	e	e
使用量(g)	0.49	0.57	0.55	0.59	0.38	0.37
EO率(重量%)	0	0	0	0	40	40
CF2率(重量%)	71.6	80.4	83.7	77.7	75.0	54.5

【 0 1 3 4】

【表 1 3】

表7-1

記号	アルキレンオキサイド含有樹脂(エチレンオキサイド非含有)原料
P	ポリテトラメチレングリコール (PTMG850)
Q	ポリテトラメチレングリコール(PTMG650)
R	ポリプロピレングリコール

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

【表 1 4】

表7-2

記号	エチレンオキサイド含有樹脂原料
S	ポリエチレングリコール

【 0 1 3 6 】

【表 1 5】

表7-3

記号	アルキレンオキサイド非含有樹脂原料
W	ポリメリックMDI（ミリオネート MR-200）

10

【 0 1 3 7 】

（実施例 1）

< 1．導電性ローラ 1 の作製 >

前記の弾性ローラ 1 を、その長手方向を鉛直方向にして、前記の塗工液 1 中に浸漬してディッピング法で塗工した。浸漬時間は 9 秒、引き上げ速度は初期速度が 20 mm / s、最終速度は 2 mm / s、その間は時間に対して直線的に速度を変化させた。得られた塗工物を 23 で 30 分間以上風乾し、次いで 90 に設定した熱風循環乾燥機にて 1 時間、更に 160 に設定した熱風循環乾燥機にて 3 時間乾燥させた。このようにして弾性ローラの外周面上に導電層を形成し、中央部直径が 8.5 mm の「導電性ローラ 1」を得た。

20

【 0 1 3 8 】

< 2．特性評価 >

次に、この導電性ローラ 1 を以下の各評価試験に供した。評価結果を表 8 - 1 に示す。なお、表 8 - 1 中の T F S I はトリフルオロメタンスルホンイミドを表す。

【 0 1 3 9 】

[評価 1：導電層の電気抵抗率測定]

イオン導電層の電気抵抗率は、四端子法による交流インピーダンス測定を行って算出した。測定は、電圧振幅 5 mV、周波数 1 Hz から 1 MHz で行った。尚、後述する実施例または比較例において、導電性ローラの導電層が多層である場合、本発明に係る導電層よりも外周にある導電層を剥離し、本発明に係る導電層の電気抵抗率を測定した。

30

【 0 1 4 0 】

電気抵抗率の測定は、L / L（温度 15 / 相対湿度 10 %）環境下および H / H（温度 30 / 相対湿度 80 %）環境下において測定した。また、環境変動の影響を確認するため、L / L 環境下における電気抵抗率 R 1 と、H / H 環境下における電気抵抗率 R 2 の比（R 1 / R 2）の対数を取り、「環境変動桁」とした。なお、本実施例においては、評価前に導電性ローラ 1 を各環境下に 48 時間以上放置した。

【 0 1 4 1 】

[評価 2：ブリード試験]

次に導電性ローラを長期間使用した場合のブリードの有無を確認するため、以下のようなブリード試験を行った。

40

【 0 1 4 2 】

ブリード試験は、電子写真式レーザープリンタ（商品名：HP Color Laserjet Enterprise CP4525dn HP社製）用のプロセスカートリッジを使用して行った。このプロセスカートリッジを分解し、導電性ローラ 1 を帯電ローラとして組み込んだ。このプロセスカートリッジを、温度 40 / 相対湿度 95 % 環境下にて、感光体ドラム当接させた状態で 2 日間放置した。その後、感光体ドラムの表面を光学顕微鏡（10 倍）で観察し、帯電ローラからのブリード物の付着の有無および感光体ドラムの表面のクラックの有無を観察し、下記の基準に基づいて評価した。

A：感光体ドラム当接部の表面にブリード物の付着が観察されない。

50

B：感光体ドラム当接部の表面の一部に軽微なブリード物の付着が見られる。

C：感光体ドラム当接部の全面に軽微なブリード物の付着が見られる。

D：感光体ドラム当接部の表面にブリード物の付着が見られ、また、クラックの発生が認められる。

【0143】

< 3 . 画像評価 >

導電性ローラを帯電ローラとして以下の各評価試験に供した。評価結果を表 8 - 1 に示す。

【0144】

[評価 3：ピンホールリーク試験]

導電性ローラを高温高湿で使用した場合のピンホールリーク抑制の効果を確認するため、以下のような評価を行った。

【0145】

まず、導電性ローラを、H / H 環境下に 48 時間以上放置した。次に、電子写真装置として、電子写真式レーザープリンタ（商品名：HP Color Laserjet Enterprise CP4525dn HP 社製）を用意し、出力枚数が、A4 サイズの紙が毎分 50 枚出力されるように改造した。即ち、A4 サイズの紙の出力スピードは 300 mm / sec とした。なお、画像解像度は 1200 dpi とした。

【0146】

次いで、上記電子写真装置のプロセカートリッジから感光体ドラムを取り出し、感光体ドラムの表面の感光層のみに、表面に対し垂直方向に直径 0.3 mm のピンホールをあけた。

【0147】

上記導電性ローラを帯電ローラとして、ピンホールを有する感光体ドラムを上記電子写真装置のプロセカートリッジに組み込んだ。さらに、外部電源（商品名：Trek 615-3 Trek 社製）を用意し、帯電ローラに直流 - 1500 V の電圧を印加して画像評価を行った。画像の評価は全て、H / H 環境下で行い、ハーフトーン（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）画像を 5 枚出力して行った。このときに感光体ドラム上のピンホールの位置から画像出力方向に対し水平に周囲との画像濃度が著しく異なる場合を「ピンホールリーク」という画像不良が起こっていると判断した。得られた画像を以下の基準で評価した。

A：5 枚の画像中にピンホールリークが観察されない。

B：5 枚の画像中に 1 ~ 3 箇所のピンホールリークが発生する。

C：5 枚の画像中にピンホールリークが感光体ドラム周期で発生する。

【0148】

[評価 4：横スジ状の画像欠陥の評価]

導電性ローラ 1 を長期間使用した場合の電気抵抗値の変動抑制、並びに、低温低湿環境下における電気抵抗値の低減の効果を確認するため、以下のような評価を行った。

【0149】

(1) 直流電流の通電処理

導電性ローラ 1 に直流電流を通電したときの電気抵抗の変動を観察した。この評価には図 4 に示す治具を用いた。図 4 の治具を用いた評価方法を説明する。図 4 中、被測定対象である導電性ローラ 40 の導電性の支持体 11 の両端に荷重（片側 500 gf）をかけて、直径 24 mm の円柱形金属 42 に当接させて通電させ、直流電流の通電による電気抵抗値の変化を測定する。図 4（a）において 43 a と 43 b は重りに固定された軸受けであり、導電性ローラの鉛直下方向には、導電性ローラと平行に円柱形金属 42 が位置している。

【0150】

被測定対象である導電性ローラは、L / L 環境下に 48 時間放置し、次いで、L / L 環境下にて、図示しない駆動装置により円柱形金属 42 を使用状態の感光体ドラムと同様の

10

20

30

40

50

回転速度(30rpm)で回転させながら、図4(b)の様に導電性ローラ40を円柱型金属42へ押し当てる。そして電源44によって導電性ローラに直流電流200 μ Aを30分間通電する。その後、この導電性ローラを用いて電子写真画像の形成を行う。

【0151】

(2) 画像評価

電子写真装置として、電子写真式レーザープリンタ(商品名:Laserjet CP4525dn HP社製)を、出力枚数をA4、50枚/分の高速用に改造したものを用意した。その際、記録メディアの出力スピードは300mm/sec、画像解像度は1200dpiとした。上記導電性ローラを帯電ローラとして、上記電子写真装置のカートリッジに組み込んで画像評価を行った。画像の評価は全て、L/L環境下で行い、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)を出力しておこなった。得られた画像を目視で観察し、以下の基準で評価した。

A:横スジ状画像が無い。

B:一部に軽微な横スジ状の白い線が見られる。

C:全面に軽微な横スジ状の白い線が見られる。

D:重度の横スジ状の白い線が見られ、目立つ。

【0152】

[評価5:ローラ表面の汚れの評価]

導電性ローラを長期間使用した場合の表面汚れ抑制の効果を確認するため、以下の評価を行った。

【0153】

導電性ローラを以下に示す電子写真装置に取り付けて画像評価を行った。電子写真装置として、レーザープリンタ(商品名:HP Color Laserjet Enterprise CP4525dn HP社製)を、出力枚数をA4、50枚/分の高速用に改造したものを用意した。その際、記録メディアの出力スピードは300mm/sec、画像解像度は1200dpiとした。上記導電性ローラを帯電ローラとして上記電子写真装置のプロセスカートリッジに組み込み、画像評価を行った。

【0154】

上述の電子写真装置を使用して、温度23℃、相対湿度50%環境下で、耐久試験を行った。耐久試験は、2枚の画像を出力した後、感光体ドラムの回転を完全に約3秒停止させ、画像出力を再開するという間欠的な画像形成動作を繰り返して40000枚の電子写真画像を出力するものである。この際の出力画像は、サイズが4ポイントのアルファベットの「E」の文字が、A4サイズの紙の面積に対し被覆率が4%となるように印字されるような画像とした。

【0155】

耐久試験後、プロセスカートリッジを分解して導電性ローラを取り出し、L/L環境下に48時間以上放置した。次いで、再び上記プロセスカートリッジに帯電ローラとして導電性ローラを組み込み、画像評価を行った。画像の評価は全て、L/L環境下で行い、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)を出力しておこなった。画像は、異物の付着が原因で発生するスジ状画像、ポチ状画像を以下の基準で評価した。

A:スジ状画像やポチ状画像がない。

B:スジまたは黒ポチが紙の両端の幅2cmの領域に確認できる。

C:スジまたは黒ポチ像が紙の両端の幅2cmを超え、5cmまでの領域に確認できる。

D:スジまたは黒ポチが紙面の全面に確認できる。

[評価6:画像欠陥の消失に必要な放電電流量の測定]

導電性ローラをAC/DC帯電方式に使用した場合の、高温高湿環境下における放電電流量抑制の効果を確認するため、以下のような評価を行った。

【0156】

電子写真装置として、AC/DC帯電方式の電子写真式のレーザープリンタ(商品名:

10

20

30

40

50

Laserjet 4515n, HP社製)を用意した。なお、このレーザープリンタの記録メディアの出力スピードは370mm/sec、画像解像度は1200dpiである。また、上記電子写真装置のプロセカートリッジ中の帯電ローラ保持部材を、前記保持部材よりも長さが3.5mm長い改造保持部材に交換し、外径が8.5mmの導電性ローラを組み込めるようにした。

【0157】

放電電流量の測定は、レーザープリンタを改造し、感光体ドラムからアースへ流れるアース電流を測定し、アース電流から算出した。以下、その方法を説明する。まず、感光体ドラムからレーザープリンタ本体への導通を遮断し、感光体ドラムとレーザープリンタ外部の金属薄膜抵抗(1k Ω)とを導線で直列に接続し、さらに、金属薄膜抵抗をレーザープリンタのアースに接続した。次いで、導電性ローラにDC電圧とAC電圧を重ねさせて印加し、デジタルマルチメータ(商品名:FLUKE87V FLUKE社製)で測定できる金属薄膜抵抗両端の電圧波形の真の実効値をアース電流量とした。

10

【0158】

アース電流量をAC電圧(Vpp)に対してプロットすると、低Vppでは帯電ローラと感光体ドラムの接触部であるニップ部にAC電流が流れるため、アース電流量は線形に増大する。Vppが大きくなり、AC電圧成分による放電が生じると、放電電流が重畳された形でアース電流が測定される。従って、アース電流のプロットが、低Vpp領域における直線のプロットから、放電電流量の分だけ大きくなる。即ち、低Vpp領域におけるプロットのグラフを高Vpp側に延長した直線を、アース電流のプロットから差し引けば放電電流量をVppに対してプロットすることができる。

20

【0159】

まず、導電性ローラ1をH/H環境下に48時間以上放置した。上記導電性ローラを帯電ローラとして上記電子写真装置のプロセカートリッジに組み込んだ。このプロセカートリッジを上記電子写真装置に装填し、電子写真画像の形成を行った。初めに、H/H環境下で、帯電ローラに直流電圧-600V、AC電圧900Vpp(周波数2931Hz)を印加し、全白画像を出力し、斑点状の黒点の有無を確認した。そして、斑点状の黒点が発生している場合には、AC電圧を10Vだけ上昇させて再び全白画像を出力し、同様に斑点状の黒点の有無を確認した。この操作を、斑点状の黒点が発生していない電子写真画像が得られるまで繰り返した。そして、斑点状の黒点の発生が見られない電子写真画像がえられたときの交流印加電圧を画像欠陥消失電圧とした。また、画像欠陥消失電圧を印加した条件でのアース電流から算出される放電電流量を画像欠陥消失放電電流量とした。

30

【0160】

(実施例2)

塗工液1の代わりに塗工液2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして導電性ローラ2を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表8-1に示す。

【0161】

(実施例3及び実施例4)

塗工液2を用いて、イオン導電層の膜厚を変更したこと以外は実施例2と同様にして導電性ローラ3または4を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表8-1に示す。

40

【0162】

(実施例5)

「練りゴム組成物」の原料としてカーボンブラックの使用量を50質量部に変更したこと以外は実施例2と同様にして導電性ローラ5を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表8-1に示す。

【0163】

(実施例6)

「練りゴム組成物」の原料としてカーボンブラックの使用量を20質量部に変更したこ

50

と以外は実施例 2 と同様にして導電性ローラ 6 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 8 - 1 に示す。

【 0 1 6 4 】

(実施例 7 ~ 3 7)

塗工液 1 に代えて、塗工液 3 ~ 塗工液 3 3 を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 7 ~ 3 7 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 8 - 1 ~ 表 8 - 4 に示す。なお、表 8 - 1 中の T F S I はトリフルオロメタンスルホニルイミドを表す。

【 0 1 6 5 】

(実施例 3 8 ~ 4 3)

イオン導電層の原料として、塗工液 3 4 ~ 塗工液 3 9 を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして導電性ローラ 3 8 ~ 4 3 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 8 - 4 ~ 表 8 - 5 に示す。

【 0 1 6 6 】

【表 16】

表 8 - 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
導電性弾性ローラNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
弾性層の樹脂種	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	9.20E+04	8.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	1.30E+06	1.20E+07	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06
本発明に係るバインダー樹脂										
塗工液No.	塗工液1	塗工液2	塗工液2	塗工液2	塗工液2	塗工液2	塗工液3	塗工液4	塗工液5	塗工液6
フッ素含有樹脂種	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1
m	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GF2量(質量%)	26.7	26.5	26.5	26.5	26.5	26.5	25.0	55.6	24.3	42.7
p	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
q	-	-	-	-	-	-	-	-	11	2
r	10	10	10	10	10	10	10	1	-	-
式(2)-1の量(質量%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
結合部構造式	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
	モニウム基	モニウム基	モニウム基	モニウム基	モニウム基	モニウム基	モニウム基	モニウム基	モニウム基	モニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI
	1	2	2	2	2	2	8	2	2	2
イオン導電率部数(phr)										
特性評価										
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	9.32.E+06	9.05.E+06	9.05.E+06	9.05.E+06	9.05.E+06	9.05.E+06	7.62.E+06	9.63.E+07	9.32.E+06	5.99.E+07
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	7.15.E+05	6.94.E+05	6.94.E+05	6.94.E+05	6.94.E+05	6.94.E+05	5.85.E+05	6.46.E+06	5.38.E+05	2.92.E+06
シート変動桁	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.17	1.24	1.31
ローラ上の膜厚(μm)	10	10	1	20	10	10	10	10	10	10
滲み出し評価	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
画像評価										
ピンホールリーク	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
横スジ評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
汚れ評価	B	B	B	B	B	B	B	A	B	A
放電電流量(μA)	43	43	43	43	43	43	46	21	47	27

【表 17】

表 8-2

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
導電性弾性ローラNo.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
弾性層の樹脂種	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06
本発明に係るバインダー樹脂										
イオン導電層の原料	塗工液7	塗工液8	塗工液9	塗工液10	塗工液11	塗工液12	塗工液13	塗工液14	塗工液15	塗工液16
フッ素含有樹脂種	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1
m	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CF2量(質量%)	47.2	57.5	35.7	44.5	51.8	39.6	34.0	43.6	7.8	23.8
p	2	2	2	4	4	4	9	9	4	23
q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
r	10	1	-	10	1	-	10	1	-	10
式(2)-1の量(質量%)	10	10	20	20	20	30	30	30	40	40
結合部構造式	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI
イオン導電剤部数(phr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特性評価										
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	5.87E+07	1.23E+08	5.22E+07	5.73E+07	1.07E+08	9.14E+07	3.02E+07	9.53E+07	9.17E+05	1.25E+07
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	3.93E+06	7.12E+06	1.70E+06	3.31E+06	5.21E+06	2.33E+06	1.47E+06	3.11E+06	1.77E+04	5.06E+05
シート変動桁	1.17	1.24	1.49	1.24	1.31	1.59	1.31	1.49	1.72	1.39
ローラ上の膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
滲み出し評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
画像評価										
ピンホールリーク	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
横スジ評価	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A
汚れ評価	A	A	A	A	A	A	A	A	C	B
砂地放電電流量(μA)	24	20	32	26	22	29	34	26	98	48

【0168】

【表 18】

表 8-3

実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
導電性弾性ローランNo.	21	22	23	24	25	26	27	28	29
弾性層の樹脂種	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06
本発明に係るバインダー樹脂									
イオン導電層の原料	塗工液17	塗工液18	塗工液19	塗工液20	塗工液21	塗工液22	塗工液23	塗工液24	塗工液25
フッ素含有樹脂種	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1
m	8	8	8	8	8	8	8	2	2
n	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CF2量(質量%)	35.5	34.0	24.7	31.0	23.4	22.2	23.0	8.3	24.2
p	23	9.23	9.23	9.23	9.23	23	23	-	-
q	-	-	-	-	-	-	-	-	-
r	1	-	10	1	-	10	1	10	1
式(2)-1の量(質量%)	40	50	50	50	65	65	65	0	0
結合部構造式	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI
イオン導電剤部数(phr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特性評価									
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	6.59E+07	1.06E+08	1.73E+07	5.82E+07	4.15E+07	1.60E+07	3.30E+07	4.38E+05	9.24E+06
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	1.68E+06	1.47E+06	5.63E+05	1.12E+06	4.78E+05	4.08E+05	4.57E+05	2.14E+04	5.33E+05
シート変動率	1.59	1.86	1.49	1.72	1.94	1.59	1.86	1.31	1.24
ローラ上の膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
滲み出し評価	A	A	A	A	A	A	A	A	A
画像評価									
ピンホールリーク	A	A	A	A	A	A	A	A	A
横スジ評価	B	C	A	B	C	A	C	A	A
汚れ評価	A	A	B	A	B	B	B	C	B
砂地放電電流量(μA)	32	34	47	37	49	52	50	88	47

表 8 - 4

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40
導電性弾性ローラ										
弾性層の樹脂種	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06
本発明に係るバンダー樹脂										
塗工液No.	塗工液27	塗工液28	塗工液29	塗工液30	塗工液31	塗工液32	塗工液33	塗工液34	塗工液35	塗工液36
フッ素含有樹脂種	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-2	式(1)-2	式(1)-2	式(1)-2	式(1)-2	式(1)-2	式(1)-2
m	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-
n	-	-	-	11	11	11	11	11	11	11
CF2量(質量%)	25.8	19.6	20.9	53.4	86.8	48.0	55.4	71.6	80.4	83.7
p	2	4	4	-	-	23	23	-	-	-
q	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
r	1	10	1	10	1	10	1	12	9	-
式(2)-1の量(質量%)	20	40	40	0	0	40	40	0	0	0
結合部構造式	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-6	式(3)-6	式(3)-6
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI
イオン導電率(ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特性評価										
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	1.98E+07	8.66E+06	1.77E+07	7.43E+07	4.25E+08	8.53E+07	1.96E+08	1.79E+08	2.91E+08	4.50E+08
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	6.45E+05	2.82E+05	3.41E+05	5.70E+06	2.45E+07	4.16E+06	6.39E+06	1.38E+07	1.95E+07	2.20E+07
シート変動率	1.49	1.49	1.72	1.12	1.24	1.31	1.49	1.12	1.17	1.31
ローラ上の膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
しみ出し評価	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
画像評価										
ピンホールリーク試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
横スジ評価	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C
汚れ評価	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A
放電電流量(μA)	45	59	55	22	13	24	21	16	14	14

【表 20】

表 8 - 5

	実施例41	実施例42	実施例43
導電性弾性ローラ			
弾性層の樹脂種	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06
本発明に係るバインダー樹脂			
塗工液No.	塗工液37	塗工液38	塗工液39
フッ素含有樹脂種	式(1)-2	式(1)-2	式(1)-2
m	-	-	-
n	11	11	11
CF ₂ 量(質量%)	77.7	75.0	54.5
p	21	21	21
q	-	-	-
r	-	12	9
式(2)-1の量(質量%)	40	40	40
結合部構造式	式(3)-6	式(3)-6	式(3)-6
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSI	TFSI	TFSI
イオン導電剤部数(phr)	2	2	2
特性評価			
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	4.35.E+08	3.25.E+08	1.51.E+08
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	1.76.E+07	1.58.E+07	6.08.E+06
シート変動桁	1.39	1.31	1.39
ローラ上の膜厚(μm)	10	10	10
滲み出し評価	B	B	B
画像評価			
ピンホールリーク試験	A	A	A
横スジ評価	C	C	C
汚れ評価	A	A	A
放電電流量(μA)	15	15	21

【0171】

(実施例44)

イオン導電剤hを0.35g使用し、フッ素含有樹脂Cを8.7g(8.67mmol)使用したこと以外は塗工液34と同様にして塗工液40を得た。塗工液40の固形分中のエチレンオキサイド量は0質量%、CF₂の量は53.35質量%であった。イオン導電層の原料として、塗工液40を使用したこと以外は、実施例1と同様にして導電性ローラ44を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表12-1に示す。なお、表12-1中のMBIは1-ブチル、3-メチルイミダゾリウムイオンを表す。

【0172】

(実施例45)

イオン導電剤aを0.27gと、フッ素含有樹脂原料としてパーフルオロスベリン酸(ダイキン工業製)(質量平均分子量390)8.35g(21.4mmol)と、アルキレンオキサイド含有樹脂原料として1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(シグマアルドリッチ社製)(質量平均分子量:202)10.64g(25.68mmol)とをトルエンに溶解した。そこに、硬化促進剤として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(商品名キュアゾール1B2MZ、四国化成工業製)を、上記固形分全量に対し5質量%加え、更にトルエンを加えて、上記固形分の濃度が27質量%になるように調整した

。以上のようにして塗工液 4 1 を得た。塗工液 4 1 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、 CF_2 の量は 46.5 質量%であった。

【0173】

イオン導電層の形成に塗工液 4 1 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 4 5 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 1 に示す。

【0174】

(実施例 4 6)

反応性官能基を有するイオン導電剤としてイオン導電剤 a を 0.30 g と、フッ素含有樹脂原料として 1, 6 - (ビス 2', 3' - エポキシプロピル) - パーフルオロ - n - ヘキサン (ダイキン工業製) (質量平均分子量 414) 10.64 g (25.68 mmol) と、アルキレンオキサイド含有樹脂原料として 1, 4 - ブタンジオールビス 3 - アミノプロピルエーテル (質量平均分子量: 204) 4.37 g (21.4 mmol) と硬化促進剤として 1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール (商品名キュアゾール 1 B 2 M Z、四国化成工業製) をトルエンに溶解し、固形分が 27 質量%になるようにトルエンを追加し調整した。以上のようにして塗工液 4 2 を得た。塗工液 4 2 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、 CF_2 の量は 51.5 質量%であった。

【0175】

イオン導電層の形成に塗工液 4 2 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 4 6 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 1 に示す。

【0176】

(実施例 4 7)

反応性官能基を有するイオン導電剤としてイオン導電剤 a を 0.37 g と、フッ素含有樹脂原料として 1, 6 - (ビス 2', 3' - エポキシプロピル) - パーフルオロ - n - ヘキサン (ダイキン工業製) (質量平均分子量: 414) 10.64 g (25.68 mmol) と、アルキレンオキサイド含有樹脂原料としてエチレンオキไซด์を有するチオール (商品名 E G M P - 4 S C 有機株式会社製) (質量平均分子量 372) 7.96 g (21.4 mmol) とをメチルエチルケトンに溶解した。そこに、硬化促進剤 1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール (商品名キュアゾール 1 B 2 M Z、四国化成工業製) を、上記固形分全量に対して 5 質量%加え、更に、メチルエチルケトンを加えて、上記固形分の濃度が 27 質量%になるように調整した。以上のようにして塗工液 4 3 を得た。塗工液 4 3 の固形分中のエチレンオキサイド量は 20 質量%、 CF_2 の量は 40.6 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 4 3 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 4 7 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 1 に示す。

【0177】

(実施例 4 8)

イオン導電剤 b を 0.63 g 使用したこと以外は塗工液 2 と同様にして塗工液 4 4 を作製した。塗工液 4 4 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、 CF_2 の量は 26.5 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 4 4 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 4 8 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 1 に示す。

【0178】

(実施例 4 9)

イオン導電剤 b を 0.70 g 使用したこと以外は塗工液 1 6 と同様にして塗工液 4 5 を作製した。塗工液 4 4 の固形分中のエチレンオキサイド量は 40 質量%、 CF_2 の量は 23.8 質量%であった。イオン導電層の原料として塗工液 4 5 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 4 9 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 1 に示す。

【0179】

(実施例 5 0)

イオン導電剤 c を 0.63 g 使用したこと以外は塗工液 2 と同様にして塗工液 4 6 を作

10

20

30

40

50

製した。塗工液 4 6 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、 CF_2 の量は 2 6 . 5 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 4 6 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 5 0 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 1 2 - 1 に示す。

【 0 1 8 0 】

(実施例 5 1)

イオン導電剤 c を 0 . 7 0 g 使用したこと以外は塗工液 1 6 と同様にして塗工液 4 7 を作製した。塗工液 4 7 の固形分中のエチレンオキサイド量は 4 0 質量%、 CF_2 の量は 2 3 . 8 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 4 7 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 5 1 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 1 2 - 2

10

【 0 1 8 1 】

(実施例 5 2)

イオン導電剤 d を 0 . 6 3 g 使用したこと以外は塗工液 2 と同様にして塗工液 4 8 を作製した。塗工液 4 8 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、 CF_2 の量は 2 6 . 5 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 4 8 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 5 2 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 1 2 - 2 に示す。なお、表 1 2 - 2 中の N F S I はノナフルオロブタンスルホニルイミドを表す。

【 0 1 8 2 】

(実施例 5 3)

イオン導電剤 d を 0 . 7 0 g 使用したこと以外は塗工液 1 6 と同様にして塗工液 4 9 を作製した。塗工液 4 9 の固形分中のエチレンオキサイド量は 4 0 質量%、 CF_2 の量は 2 3 . 8 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 4 9 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 5 3 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 1 2 - 2 に示す。

20

【 0 1 8 3 】

(実施例 5 4)

イオン導電剤 f を 0 . 6 3 g 使用したこと以外は塗工液 2 と同様にして塗工液 5 0 を作製した。塗工液 5 0 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、 CF_2 の量は 2 6 . 5 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 5 0 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 5 4 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 1 2 - 2 に示す。

30

【 0 1 8 4 】

(実施例 5 5)

イオン導電剤 f を 0 . 7 0 g 使用したこと以外は塗工液 1 6 と同様にして塗工液 5 1 を作製した。塗工液 5 1 の固形分中のエチレンオキサイド量は 4 0 質量%、 CF_2 の量は 2 3 . 8 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 5 1 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 5 5 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 1 2 - 2 に示す。

【 0 1 8 5 】

(実施例 5 6)

イオン導電剤 g を 0 . 6 3 g 使用したこと以外は塗工液 2 と同様にして塗工液 5 2 を作製した。塗工液 5 2 の固形分中のエチレンオキサイド量は 0 質量%、 CF_2 の量は 2 6 . 5 質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液 5 2 を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして導電性ローラ 5 6 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 1 2 - 2 に示す。

40

【 0 1 8 6 】

(実施例 5 7)

イオン導電剤 g を 0 . 7 0 g 使用した以外は塗工液 1 6 と同様にして塗工液 5 3 を作製した。塗工液 5 3 の固形分中のエチレンオキサイド量は 4 0 質量%、 CF_2 の量は 2 3 .

50

8質量%であった。イオン導電層の形成に塗工液53を使用したこと以外は実施例1と同様にして導電性ローラ57を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表12-2に示す。

【0187】

(実施例58)

イオン導電剤eを1.11g、フッ素含有樹脂原料として表5-1中のC(質量平均分子量:1000)を48.15g(48.2mmol)、アルキレンオキサイド含有樹脂原料としてポリオキシプロピレンポリグリセリルエーテル(商品名:SC-P750 阪本薬品工業社製)(質量平均分子量:750)を2.9g(21.4mmol)、硬化剤としてピロメリト酸二水物(質量平均分子量:218.12)4.7g(21.4mmol)をメチルエチルケトンに溶解し、固形分が27質量%になるように調整した。以上のようにして塗工液54を得た。塗工液54の固形分中のエチレンオキサイド量は20質量%、 CF_2 の量は46.6質量%であった。

【0188】

イオン導電層の形成に塗工液54を使用したこと以外は実施例1と同様にして本実施例の導電性ローラ58を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表12-2に示す。

【0189】

(実施例59)

この実施例は、図1(c)で示される、軸芯体の外周に弾性層、中間層(本発明の導電層)及び表面層(保護層)がこの順に設けられた導電性部材に関する。実施例2と同様にして作製した導電性ローラの外周面上に、下記のようにして保護層を作製した。

【0190】

カプロラクトン変性アクリルポリオール溶液にメチルイソブチルケトンを加え、固形分が18質量%となるように調整した。この溶液555.6質量部(固形分100質量部)を含む下記の表9に示す材料を用いて混合溶液を調製した。このとき、ブロックHDIとブロックIPDIの混合物は、「 $NCO/OH=1.0$ 」となるように添加した。

【0191】

【表21】

表9

材料	使用量 (質量部)
カプロラクトン変性アクリルポリオール溶液	100 (固形分)
カーボンブラック(HAF)	16
針状ルチル型酸化チタン微粒子 (ヘキサメチレンジシラザンとジメチルシリコンで表面処理したもの、 平均粒子径0.015 μm 、縦:横=3:1)	35
変性ジメチルシリコンオイル	0.1
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) の各ブタノンオキシムブロック体の7:3の混合物	80.14

【0192】

次いで、450mLのガラス瓶に上記混合溶液210gと、メディアとしての平均粒径0.8mmのガラスビーズ200gを混合し、ペイントシェーカー分散機を用いて24時間分散した。分散後、樹脂粒子として架橋タイプアクリル粒子「MR50G」(商品名、綜研化学製)を5.44質量部(アクリルポリオール100質量部に対して20質量部相当量)を添加した後、更に30分間分散して表面層形成用塗料を得た。

【0193】

この塗料を用いて実施例 1 と同様のディッピング方法で、実施例 2 と同様にして作製した導電性ローラにディッピング塗布した。得られた塗工物を常温で 30 分間以上風乾し、次いで 90 に設定した熱風循環乾燥機にて 1 時間、更に 160 に設定した熱風循環乾燥機にて 1 時間乾燥して、導電層上に表面層を形成した。以上のようにして導電性ローラ 59 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 2 に示す。

【0194】

(実施例 60)

練りゴム組成物の原料を下記の表 10 に示す種類と使用量に変更して練りゴム組成物を調製し、この練りゴム組成物 177 質量部に対して下記の表 11 に示す種類の各材料をオープンロールで混合し、また、導電層の原料として塗工液 2 を使用した。これら以外の条件は、実施例 1 と同様にして導電性ローラ 60 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 2 に示す。

【0195】

【表 22】

表 10

材料	配合量 (質量部)
ヒドリンゴム (商品名：エピクロマー CG-102 ダイソー製)	100
ステアリン酸亜鉛	1
酸化亜鉛	5
重質炭酸カルシウム	60
MT-カーボンブラック (商品名：サーマックスフローフォーム N990 Cancarb 社製)	5
セバシン酸ポリエステル	5
第 4 級アンモニウム塩 (商品名：アデカイザー LV70 アデカ社製)	2

【0196】

【表 23】

表 11

材料	配合量 (重量部)
硫黄	1
ジベンゾチアジルスルフィド (商品名：ノクセラー DM 大内振興化学工業社製)	1
テトラメチルチラウムモノスルフィド (商品名：ノクセラー TS 大内振興化学工業社製)	1

【0197】

(実施例 61 ~ 実施例 62)

塗工液 2 を用いて、イオン導電層の膜厚を変更したこと以外は実施例 60 と同様にしてそれぞれ導電性ローラ 61 及び 62 を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表 12 - 3 に示す。

【0198】

(実施例63)

イオン導電層の原料として塗工液16を使用したこと以外は実施例60と同様にして導電性ローラ63を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表12-3に示す。

【0199】

(実施例64)

練りゴム組成物の原料として、ヒドリンゴム(商品名:エピクロマー CG-102、ダイソー社製)の代わりにヒドリンゴム(商品名:エピクロマー ON-105、ダイソー社製)を使用したこと以外は実施例60と同様にして導電性ローラ64を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表12-3に示す。

10

【0200】

(実施例65)

この実施例は、図1(a)で示される、軸芯体の外周に本発明の導電層が設けられた導電性部材に関する。

【0201】

導電性の軸芯体(芯金)としてSUS製の芯金にニッケルを施し、さらに接着剤を塗布、焼き付けしたものを金型に配置した。

【0202】

反応性官能基を有するイオン導電剤aを63.45gと、フッ素含有樹脂原料として2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロ-1,10-デカンジオール(シグマアルドリッチ製)(質量平均分子量:462)98.9g(214mmol)と、アルキレンオキサイド含有樹脂原料としてデカブチレングリコールジグリシジルエーテル(質量平均分子量:850)218.3g(256.8mmol)とを混合した。そこに、硬化促進剤として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(商品名キュアゾール1B2MZ、四国化成工業製)を、上記各成分の総量に対して5質量%加えた。以上のようにして塗工液55(型成形用混合物)を調製した。塗工液55の固形分中のエチレンオキサイド量は0質量%、CF₂量は26.7質量%であった。

20

【0203】

塗工液55を、金型内に形成されたキャビティに適切量を注入した。続いて、金型を80℃で1時間、160℃で3時間加熱して加硫硬化し、冷却した後に脱型し、導電層によって表面が被覆された芯金を得た。その後、導電層の長さが228mmになるように導電層の端部を切断、除去した。以上のようにして導電性ローラ65を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表12-3に示す。

30

【0204】

(比較例1)

反応性官能基を有するイオン導電剤としてイオン導電剤aを0.29gと、フッ素含有樹脂原料として1,6-(ビス2',3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ヘキサン(ダイキン工業製)(質量平均分子量414)10.64g(25.68mmol)と、1,10-デカンジオール(質量平均分子量:850)3.73g(21.4mmol)とをメチルエチルケトンに溶解した。そこに、硬化促進剤として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(商品名キュアゾール1B2MZ、四国化成工業製)を上記固形分の総量に対して5質量%加え、更に、そこにメチルエチルケトンを加えて、上記固形分の濃度が27質量%になるように調整した。以上のようにして塗工液56を調製した。塗工液56の固形分中のエチレンオキサイド量は0質量%、CF₂の量は52.6質量%であった。

40

【0205】

イオン導電層の原料として塗工液56を使用したこと以外は実施例1と同様にして導電性ローラC1を作製し、評価した。評価結果を表12-3に示す。

【0206】

(比較例2)

50

イオン導電剤としてテトラエチルアンモニウムクロリドを0.62gと、フッ素含有樹脂原料として2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-ヘキサデカフルオロ-1,10-デカンジオール(シグマアルドリッチ製)(質量平均分子量:462)11.87g(25.68mmol)と、アルキレンオキサイド含有樹脂原料としてウンデカプロピレングリコールジグリシジルエーテル(質量平均分子量:960)20.54g(21.4mmol)とをメチルエチルケトンに溶解した。そこに、硬化促進剤として1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(商品名キュアゾール1B2MZ 四国化成工業製)を上記固形分の総量に対して5質量%加え、更に、そこにメチルエチルケトンを加えて、上記固形分の濃度が27質量%になるように調整した。以上のようにして塗工液57を調製した。塗工液57の固形分中のエチレンオキサイド量は0質量%、CF₂の量は31.1質量%であった。

10

【0207】

イオン導電層の原料として塗工液57を使用したこと以外は実施例1と同様にして導電性ローラC2を作製し、評価した。評価結果を表12-3に示す。

【0208】

(比較例3)

反応性官能基を有するイオン導電剤としてイオン導電剤aを0.39gと、フッ素含有樹脂原料としてポリフッ化ビニリデン(商品名:クレハKFポリマー クレハ製)9.89gと、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル(質量平均分子量:482)3.73g(21.4mmol)をジメチルホルムアミドに溶解し、固形分が27質量%になるように調整した。以上のように塗工液58を調製した。塗工液58の固形分中のエチレンオキサイド量は40質量%であった。

20

【0209】

イオン導電層の原料として塗工液58を使用したこと以外は実施例1と同様にして導電性ローラC3を作製し、帯電ローラとして評価した。評価結果を表12-3に示す。

【0210】

【表 2 4】

表 1 2 - 1

	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
導電性弾性ローラNo.	44	45	46	47	48	49	50
弾性層の樹脂種	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06
本発明に係るバインダー樹脂							
イオン導電層の原料	塗工液40	塗工液41	塗工液42	塗工液43	塗工液44	塗工液45	塗工液46
フッ素含有樹脂種	式(1)-2	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1
m	-	6	6	6	8	8	8
n	11	-	-	-	-	-	-
CF2量(質量%)	53.4	46.5	50.3	40.6	26.5	23.8	26.5
p	-	-	-	4	-	23	-
q	-	-	-	-	-	-	-
r	12	1	1	-	10	10	10
式(2)-1の量(質量%)	0	0	0	20	0	40	0
結合部構造式	式(3)-6	式(3)-3	式(3)-1 式(3)-2	式(3)-5	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4
イオン交換基	スルホ基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	MBI	TFSI	TFSI	TFSI	過塩素酸イオン	過塩素酸イオン	塩化物イオン
イオン導電剤部数(phr)	2	2	2	2	2	2	2
特性評価							
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	1.17.E+08	7.72.E+07	8.30.E+07	6.22.E+07	1.04.E+07	1.55.E+07	1.04.E+07
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	5.69.E+06	3.77.E+06	4.79.E+06	2.51.E+06	6.94.E+05	5.06.E+05	6.94.E+05
シート変動率	1.31	1.31	1.24	1.39	1.17	1.49	1.17
ローラ上の膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	10
滲み出し評価	C	B	B	B	B	B	B
画像評価							
ピンホールリーク	A	A	A	A	A	A	A
横スジ評価	C	B	B	B	A	A	A
汚れ評価	A	A	A	A	B	B	B
砂地放電電流量(μA)	22	25	23	28	43	48	43

【0 2 1 1】

【 表 2 5 】

表 1 2 - 2

	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60
導電性弾性ローラ										
弾性層の樹脂種	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05	3.03E+07
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06	8.47E+05
本発明に係るハインダー樹脂										
塗工液No.	塗工液47	塗工液48	塗工液49	塗工液50	塗工液51	塗工液52	塗工液53	塗工液54	塗工液2	塗工液2
フッ素含有樹脂種	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-2	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1
m	8	8	8	11	8	8	8	8	8	8
n	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CF2量(質量%)	23.8	26.5	23.8	26.5	23.8	26.5	23.8	54.4	26.5	26.5
p	23	-	23	-	23	-	23	-	-	-
q	-	-	-	-	-	-	-	9	-	-
r	10	10	10	10	10	10	10	-	10	10
式(2)-1の量(質量%)	40	0	40	0	40	0	40	0	0	0
結合部構造式	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	-	式(3)-4	式(3)-4
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	スルホ基	スルホ基	スルホ基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	塩化物イオン	NFSI	NFSI	ナトリウムイオン	ナトリウムイオン	MBI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI
イオン導電剤部数(phr)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
特性評価										
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	1.55E+07	1.04E+07	1.55E+07	1.20E+07	1.98E+07	1.20E+07	1.98E+07	1.85E+08	9.05E+06	9.05E+06
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	5.06E+05	6.94E+05	5.06E+05	6.94E+05	5.06E+05	6.94E+05	5.06E+05	6.05E+06	6.94E+05	6.94E+05
シート変動率	1.49	1.17	1.49	1.24	1.59	1.24	1.59	1.49	1.12	1.12
ローラ上の膜厚(μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
滲み出し評価	B	B	B	C	C	C	C	A	A	A
画像評価										
ピンホールリリーク試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
横スジ評価	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
汚れ評価	B	B	B	B	B	B	B	C	B	B
放電電流量(μA)	48	43	48	43	48	43	48	21	43	43

【 0 2 1 2 】

10

20

30

40

【表 26】

表 12-3

	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	比較例1	比較例2	比較例3
導電性弾性ローラ								
弾性層の樹脂種	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	-	NBRゴム	NBRゴム	NBRゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.03E+07	3.03E+07	3.03E+07	6.60E+06	-	3.50E+05	3.50E+05	3.50E+05
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	8.47E+05	8.47E+05	8.47E+05	1.85E+05	-	4.94E+06	4.94E+06	4.94E+06
本発明に係るハイランダー樹脂								
塗工液No.	塗工液2	塗工液2	塗工液16	塗工液2	塗工液55	塗工液56	塗工液57	塗工液58
フッ素含有樹脂種	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	-
m	8	8	8	8	8	8	8	-
n	-	-	-	-	-	-	-	-
CF2量(質量%)	26.5	26.5	23.8	26.5	13.5	52.6	31.1	14
p	-	-	23	-	-	-	-	-
q	-	-	-	-	-	-	11	-
r	10	10	10	10	10	-	-	-
式(2)-1の量(質量%)	0	0	40	0	0	0	0	40
結合部構造式	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	-
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	-	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	-	TFSI
イオン導電剤部数(phr)	2	2	2	2	20	2	2	2
特性評価								
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	9.05E+06	9.05E+06	1.25E+07	9.05E+06	1.60E+06	6.36E+10	8.79E+06	9.10E+01
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	6.94E+05	6.94E+05	5.06E+05	6.94E+05	9.21E+04	2.07E+09	7.24E+04	7.50E-01
シート変動桁	1.12	1.12	1.39	1.12	1.24	1.49	2.08	2.08
ローラの膜厚(μm)	1	20	10	10	3025	10	10	10
滲み出し評価	A	A	A	A	B	-	D	A
画像評価								
ピンホールリーク試験	A	A	A	A	A	-	B	C
横スジ評価	A	A	A	A	A	-	D	D
汚れ評価	B	B	B	B	C	-	C	B
放電電流量(μA)	43	43	48	43	85	-	37	156

【0213】

(実施例66)

<1. 現像ローラの作製>

導電性の軸芯体(芯金)としてSUS製の芯金にニッケルを施し、さらに接着剤を塗布、焼き付けしたものをを用いた。この芯金を金型に配置し、下記表13に示す種類と量の各材料を、装置内で混合後、120 に予熱された金型内に形成されたキャビティに注入して、芯金の外周部がゴム組成物で被覆されている未加硫ゴムローラを得た。続いて、金型を120 で加熱して未加硫ゴムローラを加硫硬化、冷却、脱型し、直径が12mmの「シリコンゴム製の加硫ゴムローラ」を得た。その後、弾性層の端部を、弾性層の長さが228mmになるように切断、除去して、「弾性ローラ66」を得た。

【0214】

10

20

30

40

【表 27】

表 13

材料	使用量 (質量部)
液状シリコーンゴム (商品名：SE6724A/B 東レ・ダウコーニング社製)	100
カーボンブラック (商品名：トーカーブラック#7360SB 東海カーボン社製)	35
シリカ粉末	0.2
白金触媒	0.1

10

【0215】

塗工液2を用いて実施例1と同様のディッピング方法で前記弾性ローラにディッピング塗布した。得られた塗工物を常温で30分間以上風乾し、次いで90℃に設定した熱風循環乾燥機にて1時間、更に160℃に設定した熱風循環乾燥機にて3時間乾燥して、弾性層上に導電層を形成した。このようにして導電性ローラ66を得た。

【0216】

<2. 特性評価>

帯電ローラの特性評価方法と同様にして、導電層と現像ローラの電気抵抗率の測定を行い、しみ出しの評価を行った。評価結果を表14に示す。

【0217】

<3. 画像評価>

下記に示す方法で、本発明に係る現像ローラの画像評価を行った。評価結果を表14に示す。

【0218】

[評価7：低温低湿環境下でのかぶり評価]

導電性ローラ66を、現像ローラとしてカラーレーザープリンタ(商品名：Color Laser Jet CP2025dn、日本HP社製)用のプロセスカートリッジに装着した。トナーは、プロセスカートリッジに搭載されているマゼンタトナーをそのまま使用した。現像ローラを装着したプロセスカートリッジをL/L環境下に48時間放置した後、プロセスカートリッジと同じ環境下に放置してあったカラーレーザープリンタにプロセスカートリッジを組み込んだ。その環境下にて4%印字画像を6000枚画出しした後、グロス紙にベタ白画像を1枚出力した。出力したベタ白画像の反射濃度を16点(グロス紙を均等に縦に4分割、横に4分割してできた16マスの各中心点)測定した平均値をDs(%）、ベタ白画像の出力前のグロス紙の反射濃度を16点測定した平均値をDr(%)とし、Ds-Drをかぶり量とした。なお、反射濃度は反射濃度計(商品名：白色光度計TC-6DS/A、東京電色社製)を用いて測定した。かぶりは以下のように評価した。

30

A：かぶり量が0.5%未満である。

B：かぶり量が0.5%以上2%未満である。

C：かぶり量が2%以上5%未満である。

D：かぶり量が5%以上である。

40

【0219】

[評価8：高温高湿環境下でのリーク試験]

リーク試験はカラーレーザープリンタ(商品名：Color Laser Jet CP2025dn、日本HP社製)と、該カラーレーザープリンタ用のプロセスカートリッジを改造したものを使用して行った。プロセスカートリッジは、現像ブレード28をSUS304製の厚さ100μmのものに交換し、トナー29は、プロセスカートリッジに搭載されているマゼンタトナーをそのまま使用した。

【0220】

次いで、現像ローラとして導電性ローラ66を装着したプロセスカートリッジをH/H

50

環境下に48時間放置した後、プロセスカートリッジと同じ環境下に放置してあったカラーレーザープリンタにプロセスカートリッジを組み込んだ。同環境において、現像ブレードバイアスを、現像ローラバイアスよりも300V低い電圧とし、以下のような画像評価を行った。

【0221】

最初に初期のハーフトーン画像を出力した。その後、印字率が4%の画像を20000枚連続で出力した後、耐久後のハーフトーン画像を出力した。それぞれのハーフトーン画像より、以下の方法でリーク試験を行った。リークは、ハーフトーン画像上の横スジの有無を目視で判断した後、反射濃度計（商品名：Greatag Macbeth RD918、マクベス社製）を用いて、横スジ部と正常部の濃度差を測定し、以下の基準により評価した。

A：横スジは確認されない。

B：極軽微な横スジが確認されるが、濃度差は0.05未満である。

C：横スジが確認され、濃度差が0.05以上0.1未満である。

D：横スジが確認され、濃度差も0.1以上である。

【0222】

（実施例67及び68）

塗工液2を用いて、イオン導電層の膜厚を変更したこと以外は実施例66と同様にしてそれぞれ導電性ローラ67及び68を作製し、現像ローラとして評価した。評価結果を表14に示す。

【0223】

（実施例69）

イオン導電層の原料として塗工液16を使用したこと以外は、実施例66と同様にして導電性ローラ69を作製し、現像ローラとして評価した。評価結果を表14に示す。

【0224】

（実施例70）

未加硫ゴムローラの原料としてカーボンブラックの使用量を45質量部に変更したこと以外は実施例66と同様にして導電性ローラ70を作製し、現像ローラとして評価した。評価結果を表14に示す。

【0225】

（比較例4）

イオン導電層の原料として塗工液57を使用したこと以外は、実施例66と同様にして導電性ローラC4を作製し、現像ローラとして評価した。評価結果を表14に示す。

【0226】

10

20

30

【表 28】

表 14

	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	比較例4
導電性弾性ローラ						
弾性層の樹脂種	シリコーンゴム	シリコーンゴム	シリコーンゴム	シリコーンゴム	シリコーンゴム	シリコーンゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.93E+07	3.93E+07	3.93E+07	3.93E+07	9.60E+07	3.93E+07
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	6.23E+08	6.23E+08	6.23E+08	6.23E+08	1.52E+09	6.23E+08
本発明に係るハインダー樹脂						
塗工液No.	塗工液2	塗工液2	塗工液2	塗工液16	塗工液2	塗工液57
フッ素含有樹脂種	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-1
m	8	8	8	8	8	8
n	-	-	-	-	-	-
CF2量(質量%)	26.5	26.5	26.5	23.8	26.5	31.1
p	-	-	-	23	-	-
q	-	-	-	-	-	11
r	10	10	10	10	10	-
式(2)-1の量(質量%)	0	0	0	40	0	0
結合部構造式	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4	式(3)-4
イオン交換基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基	第四級アンモニウム基
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSl	TFSl	TFSl	TFSl	TFSl	TFSl
イオン導電率(μm)	2	2	2	2	2	2
特性評価						
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	9.05.E+06	9.05.E+06	9.05.E+06	1.25.E+07	9.05.E+06	8.79.E+06
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	6.94.E+05	6.94.E+05	6.94.E+05	5.06.E+05	6.94.E+05	7.24.E+04
シート変動率	1.12	1.12	1.12	1.39	1.12	2.08
ローラの膜厚(μm)	10	1	20	10	10	10
滲み出し評価	A	A	A	A	A	D
画像評価						
かぶり評価	A	A	A	B	A	B
リーク試験	A	A	A	A	A	B

【0227】

(実施例71)

実施例66と全く同様にして導電性ローラ71を作製した。この導電性ローラ71を、1次転写ローラとして電子写真式レーザープリンタ(商品名:HP Color Laserjet Enterprise CP4525dn HP社製)に1次転写ローラとして組み込み、画像出力を行った。

【0228】

上述の電子写真装置を使用して、温度23、相対湿度50%環境下で、耐久試験を行った。耐久試験は、2枚の画像を出力した後、感光体ドラムの回転を完全に約3秒停止させ、画像出力を再開するという間欠的な画像形成動作を繰り返して40000枚の電子写真画像を出力するものである。この際の出力画像は、サイズが4ポイントのアルファベットの「E」の文字が、A4サイズの紙の面積に対し被覆率が1%となるように印字されるような画像とした。

【0229】

次いで、再び上記プロセスカートリッジに1次転写ローラとして導電性ローラ71を組み込み、画像評価を行った。画像の評価は全て、L/L環境下で行い、ハーフトーン(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)画像を出力し

10

20

30

40

50

ておこなった。評価結果を表 1 5 に示す。

【 0 2 3 0 】

【 表 2 9 】

表 1 5

	実施例71
導電性弾性ローラ	
弾性層の樹脂種	シリコーンゴム
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	3.93E+07
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	6.23E+08
本発明に係るバインダー樹脂	
塗工液No.	塗工液2
フッ素含有樹脂種	式(1)－1
m	8
n	－
CF2量(質量%)	26.5
p	－
q	－
r	10
式(2)－1の量(質量%)	0
結合部構造式	式(3)－4
イオン交換基	第四級アンモニウム
イオン交換基と逆極性のイオン	TFSI
イオン導電剤部数(phr)	2
特性評価	
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (低温低湿環境下)	9.05.E+06
シート抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) (高温高湿環境下)	6.94.E+05
シート変動桁	1.12
ローラ上の膜厚(μm)	10

【 符号の説明 】

【 0 2 3 1 】

1 1 . . . 軸芯体

1 2 . . . 弾性層

1 3 . . . 表面層

1 4 . . . 中間層

2 1 . . . 感光体ドラム

2 2 . . . 帯電ローラ

2 3 . . . 現像ローラ

2 4 . . . トナー供給ローラ

2 5 . . . クリーニングブレード

2 6 . . . トナー容器(現像容器)

2 7 . . . 廃トナー容器

2 8 . . . 現像ブレード

2 9 . . . トナー

2 1 0 . . . 攪拌羽

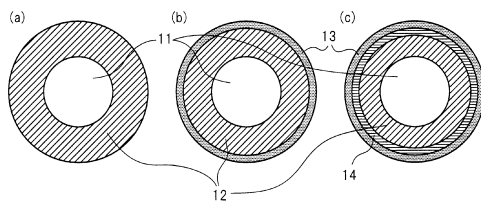
3 1 . . . 感光体ドラム

- 3 2 . . . 帯電ローラ
 3 3 . . . 現像ローラ
 3 4 . . . トナー供給ローラ
 3 5 . . . クリーニングブレード
 3 6 . . . トナー容器（現像容器）
 3 7 . . . 廃トナー容器
 3 8 . . . 現像ブレード
 3 9 . . . トナー
 3 1 0 . . . 攪拌羽
 3 1 1 . . . 露光光
 3 1 2 . . . 一次転写ローラ
 3 1 3 . . . テンションローラ
 3 1 4 . . . 中間転写ベルト駆動ローラ（二次転写対向ローラ）
 3 1 5 . . . 中間転写ベルト
 3 1 6 . . . 二次転写ローラ
 3 1 7 . . . 中間転写ベルトクリーナ
 3 1 8 . . . 定着装置
 3 1 9 . . . 転写材
 Y . . . イエロープロセスカートリッジ、またはトナーキット
 M . . . マゼンタプロセスカートリッジ、またはトナーキット
 C . . . シアンプロセスカートリッジ、またはトナーキット
 B K . . . ブラックプロセスカートリッジ、またはトナーキット

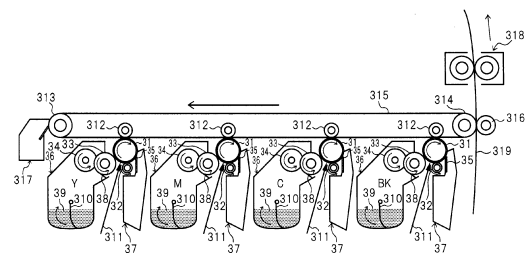
10

20

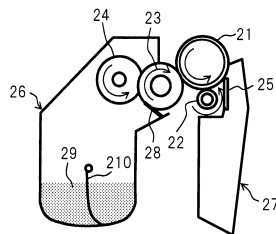
【図 1】



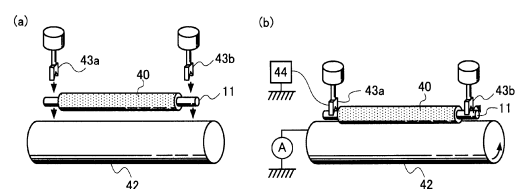
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 西岡 悟
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 村中 則文
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 山田 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
- (72)発明者 渡辺 政浩
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 杉山 輝和

- (56)参考文献 特開2006-249140 (J P , A)
特開2011-112920 (J P , A)
特開2011-145659 (J P , A)
特開2009-58635 (J P , A)
特開2007-127777 (J P , A)
特開2007-147733 (J P , A)
特開2004-184512 (J P , A)
特開2003-221474 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

G 0 3 G 1 5 / 0 0
G 0 3 G 1 5 / 0 2
G 0 3 G 1 5 / 0 8
G 0 3 G 1 5 / 1 6