



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103492956 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201280016672. 0

代理人 魏启学

(22) 申请日 2012. 03. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G03G 15/02(2006. 01)

2011-072404 2011. 03. 29 JP

C08G 65/18(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 71/03(2006. 01)

2013. 09. 29

G03G 15/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G03G 15/08(2006. 01)

PCT/JP2012/001915 2012. 03. 21

G03G 15/16(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

(56) 对比文件

W02012/132315 JA 2012. 10. 04

CN 101470382 A, 2009. 07. 01,

(73) 专利权人 佳能株式会社

CN 1366002 A, 2002. 08. 28,

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

JP 017118 A, 2000. 01. 18,

(72) 发明人 村中则文 山田聪 山内一浩

US 2007271792 A1, 2007. 11. 29,

都留诚司 村中由夏

US 3640766 A, 1972. 02. 08,

审查员 雷磊

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

权利要求书1页 说明书17页 附图3页

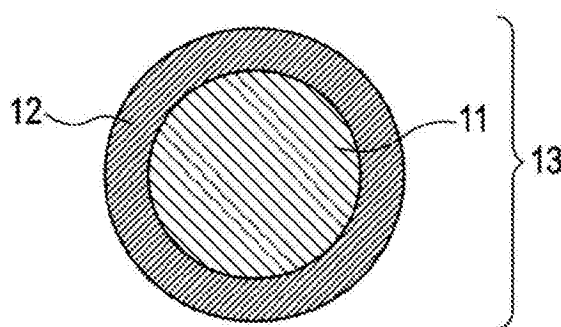
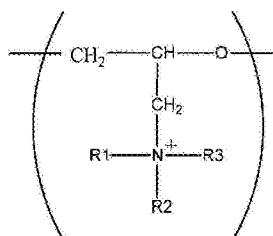
(54) 发明名称

导电性构件

(57) 摘要

提供一种尽可能降低因长期使用而导致的电阻值变化的导电性构件。该导电性构件包含导电性支承体和导电层,所述导电层含有包括改性表氯醇橡胶的橡胶组合物。所述改性表氯醇橡胶具有由式(1)表示的单元。在式(1)中,各R¹、R²和R³独立地表示氢或具有1至18个碳原子的饱和烃

基。式(1)



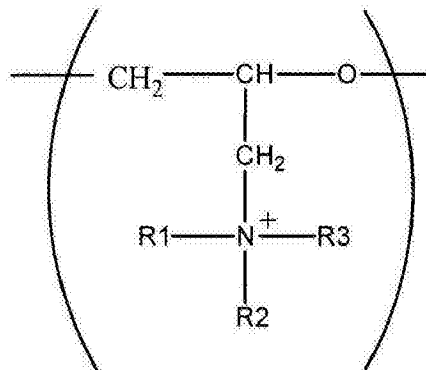
1. 一种导电性构件,其包含

导电性支承体 ;和

导电层,

其中,所述导电层含有具有由下式 (1) 表示的单元的改性表氯醇橡胶和阴离子:

式 (1)



在式 (1) 中, R1、R2 和 R3 各自独立地表示氢或具有 1 至 18 个碳原子的饱和烃基。

2. 一种处理盒,其可连接地 / 可拆卸地安装至电子照相设备的主体,所述处理盒包含根据权利要求 1 所述的导电性构件作为选自充电构件和显影构件的至少一种构件。

3. 一种电子照相设备,其包含根据权利要求 1 所述的导电性构件作为选自充电构件和显影构件的至少一种构件。

导电性构件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相图像形成设备的导电性构件。

背景技术

[0002] 近年来,已要求电子照相设备的高寿命化。因此,目前还未感觉到其为问题的物理性质的微小变化由于长期使用,可能导致图像缺陷。特别是,其电阻值变化被当作导电性构件的高耐久性的重要因素。

[0003] 作为其电阻值不均匀已得到缓和的此类导电性构件,已提出将包含通过添加离子导电剂至极性聚合物如醇(hydrin)橡胶以调整其电阻值而获得的导电层的导电性构件。然而,当使用离子导电剂时,因构件的长期使用,在导电层中离子导电剂可能不均匀分布(局部化)。对于前述的可能原因描述如下。在使用时,施加至导电性构件的直流电压的时间很长。另外,因为导电层反复接受应力,离子导电剂的离子交换基团经历离子离解,因此阴离子和阳离子在导电层中移动以使其不均匀分布。特别是,导电层中离子交换基团的不均匀分布增加了导电性构件的电阻值。

[0004] 另外,长期施加直流电位至导电性构件和反复施加应力至导电层促使导电性构件的低分子量组分向导电层表面渗出。低分子量组分向导电层表面渗出导致感光构件表面污染。

[0005] 为解决上述问题,在专利文献1中,使用即使当少量添加时也能降低电阻值的特定的季铵盐作为离子导电剂。另外,在专利文献2中,通过使用具有OH基的季铵盐抑制离子导电剂的渗出和喷霜。

[0006] 引文列表

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利申请特开 2006-189894

[0009] 专利文献2:日本专利申请特开 2001-273815

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

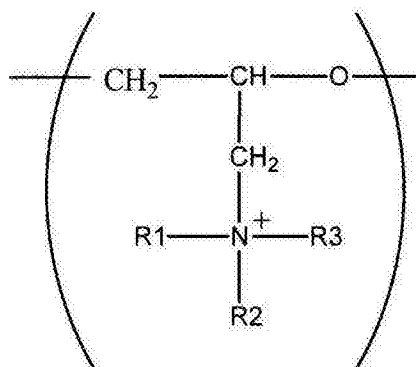
[0011] 然而,作为本发明的发明人进行根据专利文献1和专利文献2对本发明研究的结果,本发明人获知导电层中季铵离子和阴离子的移动和不均匀分布即使现在也是不可避免的,因此,本发明仍不足以解决该问题。鉴于前述,本发明旨在提供即使其长期使用后电阻值也几乎不变的导电性构件。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 根据本发明的第一方面,提供一种导电性构件,其包含导电性支承体;和导电层,其中,所述导电层含有具有由下式(1)表示的单元的改性表氯醇橡胶和阴离子:

[0014] 式(1)

[0015]



[0016] 在式(1)中,R1、R2和R3各自独立地表示氢或具有1至18个碳原子的饱和烃基。

[0017] 根据本发明的第二方面,还提供一种处理盒,其可连接地/可拆卸地安装至电子照相设备的主体,所述处理盒包含上述导电性构件作为选自充电构件和显影构件的至少一种构件。根据本发明的第三方面,还提供一种电子照相设备,其包含上述的导电性构件作为选自充电构件和显影构件的至少一种构件。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本发明,提供一种因长期使用引起的电阻值变化尽可能降低的导电性构件。

附图说明

[0020] 图1是根据本发明的导电性构件的截面图。

[0021] 图2是十字头挤出机的示意图。

[0022] 图3是测量导电性构件电阻的设备的示意图。

[0023] 图4是根据本发明的电子照相设备的说明图。

[0024] 图5是根据本发明的处理盒的说明图。

具体实施方式

[0025] 图1是根据本发明的导电性构件13的示意结构图。导电性支承体11的外周设置有导电层12。导电层12可具有包含两层以上的多层结构。

[0026] 根据本发明的导电性构件在电子照相图像形成设备中可用作充电构件(充电辊)、显影构件(显影辊)、转印构件(转印辊)、抗静电构件或输送构件如给纸辊。另外,导电性构件适合用于稳定通电的导电性构件如充电刮板或转印垫(pad)。下文中,通过作为导电性构件的代表例的充电辊或显影辊等的方式来描述本发明。

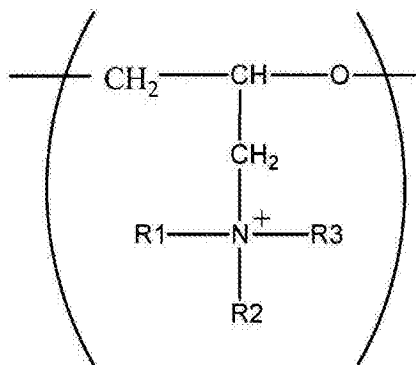
[0027] <导电性支承体>

[0028] 导电性支承体具有通过该支承体对充电辊表面给电的导电性。导电性支承体为例如,通过用镍镀制碳钢合金表面获得的具有约5 μm 厚度的圆柱形体。作为构成导电性支承体的任意其他材料的实例,可给出金属如铁、铝、钛、铜和镍,含有这些金属的合金如不锈钢、硬铝、黄铜、和青铜,和通过将炭黑或碳纤维与塑料硬化而获得的复合材料。此外,可使用为刚性且显示导电性的已知材料。另外,形状可为中心部分为中空圆筒形,以及圆柱形。<导电层>

[0029] 导电层含有具有由下式(1)表示的单元的改性表氯醇橡胶和阴离子。

[0030] 式(1)

[0031]



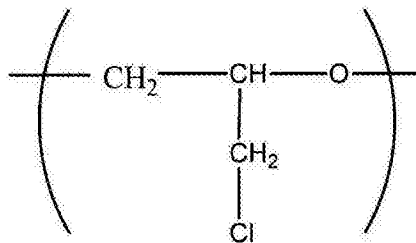
[0032] 在式 (1) 中, R1、R2 和 R3 各自独立地表示氢或具有 1 至 18 个碳原子的饱和烃基。

[0033] (表氯醇橡胶)

[0034] 作为根据本发明的改性表氯醇橡胶的原料的表氯醇橡胶为各自具有衍生自由下式 (2) 表示的表氯醇的单元的橡胶的总称。

[0035] 式 (2)

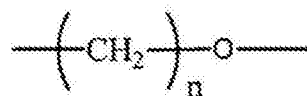
[0036]



[0037] 表氯醇橡胶的具体实例包含仅由式 (2) 表示的单元形成的均聚物、由式 (2) 表示的单元和由下式 (3) 表示的烯化氧单元形成的表氯醇-烯化氧共聚物, 此外, 除了具有由式 (2) 和式 (3) 表示的单元之外还具有衍生自由下式 (4) 表示的烯丙基缩水甘油醚的单元的表氯醇-烯化氧-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物。

[0038] 式 (3)

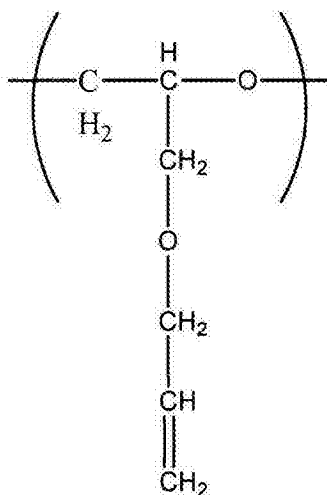
[0039]



[0040] 在式 (3) 中, n 表示 1 至 3 的整数。

[0041] 式 (4)

[0042]



[0043] 特别是,具有由式(2)、式(3)和式(4)表示的单元的三元共聚物因为凭借衍生自烯丙基缩水甘油醚的单元中双键部分的存在而容易调整其硫化率和硫化密度,所以适合用作根据本发明的改性表氯醇橡胶。

[0044] 另外,具有由式(2)至式(4)表示的单元的表氯醇橡胶的电阻值和由温度/湿度环境引起的电阻值变化的程度可依赖于各单元的摩尔比而控制。当橡胶并入电子照相用导电性构件的导电层中时,衍生自表氯醇的单元、由式(3)表示的单元和衍生自烯丙基缩水甘油醚的单元的摩尔比分别为例如,19mol%以上且75mol%以下、24mol%以上且80mol%以下和1mol%以上且15mol%以下。衍生自表氯醇的单元、由式(3)表示的单元和衍生自烯丙基缩水甘油醚的单元的更优选摩尔比分别为19mol%以上且45mol%以下、50mol%以上且80mol%以下和1mol%以上且10mol%以下。当采用该摩尔比时,可降低电阻值且可抑制由温度/湿度环境引起的电阻值变化。

[0045] (改性表氯醇橡胶)

[0046] 根据本发明的改性表氯醇橡胶是使衍生自表氯醇橡胶中的表氯醇的单元的至少一种单元为由式(1)表示的单元的改性表氯醇橡胶。即,根据本发明的改性表氯醇橡胶具有在其分子中化学键合的季铵离子。导电层作为导电层中存在的载体分子的阴离子在导电层中移动的结果表现其离子导电性。然而,在根据本发明的导电层中,作为阳离子的季铵离子化学键合至作为导电层用粘结剂的改性表氯醇橡胶,因此,抑制了作为载体离子的阴离子在导电层中的过度移动。结果,在根据本发明的导电性构件中,抑制了离子导电性成分从导电层内部向其表面浸出(exudation)(渗出)。另外,在将根据本发明的导电性构件用作充电构件和以抵接感光构件的方式放置所述构件的状态下,即使当在充电构件和感光构件之间施加高直流电压时,也难以出现导电层的电阻增加。

[0047] 在由式(1)表示的单元中,R1、R2和R3各自独立地表示氢或具有1个以上且18个以下碳原子的饱和烃基,特别优选具有1个以上且8个以下碳原子的饱和烃基。当饱和烃基的碳原子数过大时,由于与碳原子数增加相关的分子量增加,导致每单位质量的胺化化合物的离子交换能力降低。结果,难以获得导电层所需的导电性。

[0048] 借助于通过与胺化化合物的亲核取代反应使未改性表氯醇橡胶单元中烯化氯(alkylene chloride)位置中的氯原子脱氯,可获得具有由式(1)表示的单元的改性表氯醇橡胶。即,在充电构件的弹性层中,对作为粘结剂聚合物并入的具有优异的电特性和优异

的动力学特性的表氯醇橡胶借助于高分子反应引入具有离子导电性的季铵基团。应该注意,也可通过以下获得具有橡胶弹性的离子导电性构件:聚合由具有离子交换基团的离子导电性单体与具有二烯系或可交联官能团且玻璃化转变温度为 0℃ 以下的单体形成的共聚物;和交联所得共聚物。然而,因为单体通常具有低聚合性,所以不容易获得具有离子交换基团的离子导电性单体的聚合物。结果,不能充分获得充电辊所需的动力学特性。

[0049] 用胺化合物取代的方法不受特别限制,只要进行表氯醇橡胶具有的烯化氯部分的氯原子与胺化合物之间的亲核取代反应即可。例如,可采用涉及借助于溶液反应在有机溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF) 中溶解表氯醇橡胶和添加胺化合物到溶液中的手段,或涉及在表氯醇橡胶的橡胶混炼阶段添加胺化合物的手段。此外,通过利用例如,德莱潘 (Delepine) 反应或加布里埃耳 (Gabriel) 反应可用伯胺取代衍生自表氯醇的单元的烯化氯部分的氯原子。当在橡胶混炼时添加胺化合物时,同时添加硫化促进剂和胺化合物导致胺化合物与硫化促进剂之间的反应,这可能抑制与衍生自表氯醇的单元的烯化氯部分的氯原子的亲核取代反应。因此,优选在硫化前进行胺化合物的取代。

[0050] 任何一种胺化合物,即伯胺、仲胺和叔胺可用作胺化合物。其中,因为获得良好的导电性而优选使用由叔胺形成的胺化合物。

[0051] 当导电层中残留未与表氯醇橡胶的烯化氯部分的氯原子反应的未反应的胺化合物时,存在化合物随时间向导电层的表面渗出的可能性。因此,取代反应后,优选借助于通过加热蒸发从改性表氯醇橡胶除去未反应的胺化合物。因此,胺化合物的沸点因为便于通过加热去除而优选为 200℃ 以下,更优选为 160℃ 以下。由于上述原因,希望胺化合物中的 R1、R2 和 R3 各自表示具有 1 个以上且 18 个以下碳原子,更优选 1 个以上且 8 个以下碳原子的饱和烃基。

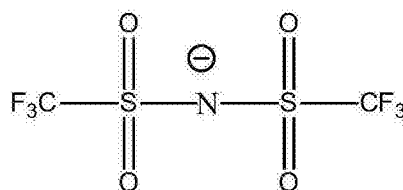
[0052] 应该注意,可通过例如质子 NMR 或碳 NMR 确认根据本发明的改性表氯醇橡胶的季铵离子的存在和季铵的烷基碳原子数。

[0053] (阴离子)

[0054] 导电层中的阴离子作为在导电层中移动以使导电层表现其离子导电性的载体分子起作用。阴离子的类型不受特别限制,其实例包含氯离子、高氯酸根离子和双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺离子。下式 (5) 表示双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺离子的结构。

[0055] 式 (5)

[0056]



[0057] 引入所期望的阴离子到导电层中的方法是例如,涉及使所期望的阴离子作为抗衡阴离子与根据本发明的改性表氯醇橡胶具有的季铵离子反应的方法。即,将由并入导电层中的所期望的抗衡阴离子与季铵离子形成的季铵碱引入表氯醇橡胶获得的改性表氯醇橡胶并入导电层中。结果,季铵盐在导电层中经历离子离解从而释放抗衡阴离子,因此使所期望的阴离子可存在于导电层中。例如,当通过表氯醇橡胶的烯化氯部分的氯原子与胺化合物的亲核取代进行根据本发明的改性表氯醇橡胶合成时,具有作为抗衡离子的氯离子的季

铵碱引入表氯醇橡胶中。当该改性表氯醇橡胶并入导电层中时,季铵碱经历离子离解从而释放作为抗衡离子的氯离子,因此可使作为阴离子的氯离子存在于导电层中。

[0058] 另一方面,使高氯酸根离子或由式(5)表示的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺离子存在于导电层中的方法是例如,涉及使用用已引入作为抗衡离子的所期望的阴离子的季铵碱改性的改性表氯醇橡胶作为导电层中的粘结剂的方法。可通过以下方法制备用已引入作为抗衡离子的所期望的阴离子的季铵碱改性的改性表氯醇橡胶。即,制备已引入具有作为抗衡离子的氯离子的季铵碱的改性表氯醇橡胶。接下来,通过利用离子交换反应将改性表氯醇橡胶的季铵碱的氯离子转变为所期望的阴离子。因此,可获得用已引入作为抗衡离子的所期望的阴离子的季铵碱改性的改性表氯醇橡胶。

[0059] 可通过借助于离子交换反应提取阴离子来证实作为导电层中载体分子的阴离子的存在和定量测定。在盐酸或氢氧化钠的稀的水溶液中搅拌改性表氯醇橡胶。因此,在水溶液中提取改性表氯醇橡胶中的阴离子。将提取后的水溶液干燥,然后回收提取物。之后,用飞行时间质谱仪(TOF-MS)对提取物进行质谱分析。因此,可进行阴离子的鉴定和定量测定。应该注意,即使当阴离子具有高分子量时,也可不分解而在TOF-MS测量中分析阴离子。此外,通过基于电感耦合等离子体(ICP)发射光谱法对提取物进行元素分析和将分析结果与质谱结果结合起来另外促进作为载体分子的阴离子的鉴定和定量测定。

[0060] (导电层的形成)

[0061] 导电层的形成方法是例如,涉及通过已知方法如挤出成型、注射成型或压缩成型来将当作导电层用原料的橡胶组合物成型的方法。另外,导电层可直接形成于导电性支承体上,或可通过用预先成型为管状的导电层覆盖导电性支承体上部来形成。应该注意,还优选在导电层形成后通过研磨其表面而调整(put into order)导电层形状。图2是通过用十字头挤出成型在导电性支承体周围上形成导电层的步骤的说明图。从导电性支承体保持容器(未示出)顺次取出的导电性支承体11通过用于输送导电性支承体11的多对输送辊23来垂直向下而无任何间隙地输送,从而将其引入十字头22。另一方面,从垂直于导电性支承体11朝向十字头22的输送方向的方向,通过挤出机21供给未硫化的橡胶组合物,然后从十字头22作为覆盖各导电性支承体11的周围的覆盖层挤出。之后,通过切断除去机25将覆盖层切断,从而将各导电性支承体切断。因此,获得未硫化的橡胶辊26。

[0062] 导电层优选形成为以下冠状。为了确保充电辊和电子照相感光构件之间的粘附性,其中心部分最厚而所述导电层朝其两端部逐渐变窄。使通常使用的充电辊通过施加预定的按压力到支承体的两端部与电子照相感光构件抵接。即,中心部分的按压力小,施加较大的按压力至接近两端部位置的位置。因此,当充电辊的直线度(straightness)充分时不出现问题,但当直线度不充分时,在对应于中心部分和两端部的图像中可能出现浓度不均匀。形成冠状以防止不均匀。

[0063] 另外,为了可使辊转动时的抵接辊隙宽度均匀,充电辊的外径振摆优选尽可能小。

[0064] (电子照相设备)

[0065] 图4为使用根据本发明的导电性构件作为充电辊的电子照相设备的示意图。电子照相设备由例如以下构件构成:用于使电子照相感光构件301充电的充电辊302;用于进行曝光的潜像形成设备308;将潜像显影为调色剂图像的显影设备303;用于转印调色剂图像至转印材料304上的转印设备305;用于回收电子照相感光构件上的转印残余调色剂的清

洁设备 307 ;和用于定影调色剂图像的定影设备 306。电子照相感光构件 301 是在导电性主体上具有感光层的转鼓型。电子照相感光构件 301 沿由箭头指示的方向以预定的圆周速度（处理速度）旋转驱动。将充电辊 302 放置为通过用预定的力压紧构件使其与电子照相感光构件 301 接触。充电辊 302 随电子照相感光构件 301 的转动而转动,并且通过施加来自于充电用电源 313 的预定直流电压将电子照相感光构件 301 充电至预定电位。用对应于图像信息的光 308 照射已均匀充电的电子照相感光构件 301。因此,形成静电潜像。通过显影剂供给辊 311 将显影剂容器 309 中的显影剂 315 供给至与电子照相感光构件 301 接触放置的显影辊 303 的表面。之后,通过显影剂量调整构件 310 在显影辊 303 表面上形成已充电为具有与电子照相感光构件的充电电位相同极性的显影剂层。用显影剂通过反转显影使在电子照相感光构件上形成的静电潜像显影。转印设备 305 具有接触式转印辊。所述装置将调色剂图像从电子照相感光构件 301 转印至转印材料 304 如普通纸上。应该注意,通过具有输送构件的给纸系统输送转印材料 304。清洁设备 307 具有刮板型清洁构件和回收容器,在转印后机械地刮擦掉和回收残留在电子照相感光构件 301 上的转印残余调色剂。此处,通过采取回收转印残余调色剂到显影设备 303 中的该同时显影清洁模式,可省略清洁设备 307。定影设备 306 由构件如加热辊构成。所述设备将转印的调色剂图像定影至转印材料 304 上,然后将所得物排出到设备外部。附图标记 312 和 314 各自表示直流电源。

[0066] （处理盒）

[0067] 另外,图 5 是通过将根据本发明的导电性构件应用到充电辊 302 而获得的处理盒的示意性截面图。如图 5 中所示,根据本发明的处理盒是将电子照相感光构件 301、充电辊 302、显影设备 303 和清洁设备 307 等一体化的处理盒,并且将其可连接地 / 可拆卸地安装至电子照相设备的主体。

[0068] 实施例

[0069] 下文中,通过实施例详细描述本发明。

[0070] 应该注意,在各实施例中,进行质子 NMR 和碳 NMR 以确认改性表氯醇橡胶中醇单元的烯化氯部分的氯原子用胺化合物取代。

[0071] （实施例 1）

[0072] 将 100 克表氯醇 - 环氧乙烷 - 烯丙基缩水甘油醚 (EP/EO/AGE) 三元共聚物 (商品名 :EPION301,DAISO CO.,LTD. 制造) 溶解于 1,000ml N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中。向溶液添加 8g 的 40 质量 % 甲胺 (含有 3.2g 甲胺) 水溶液,然后在氮气氛围下在温度为 50℃ 下加热回流所述混合物 12 小时。接下来,将反应液浓缩和干燥。因此,获得季铵离子引入表氯醇单元部分的此类 EP/EO/AGE 三元共聚物。三元共聚物定义为改性表氯醇橡胶 No. 1。

[0073] 接下来,将表 1 示出的材料添加到 100 质量份改性表氯醇橡胶 No. 1,然后用开口辊混合内容物。因此,获得未硫化的橡胶组合物 No. 1。

[0074] 表 1

[0075]

材料	质量份
改性表氯醇橡胶No.1	100
氧化锌(商品名: 氧化锌型号2, Seido Chemical Industry Co., Ltd. 制造)	5
碳酸钙(商品名: Silver W, SHIRAISHI CALCIUM KAISHA, LTD.制造)	35
炭黑(商品名: Seast SO, TOKAI CARBON CO., LTD.制造)	8
加工助剂; 硬脂酸	2
增塑剂; 己二酸(商品名: POLYCIZER W305ELS, DIC制造)	10
硫化剂; 硫黄	0.5
交联助剂; 四硫化双五亚甲基秋兰姆(商品名: NOCCELER TRA, Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.制造)	2

[0076] 另一方面,制备直径为6mm和长度为258mm的不锈钢制芯轴,且其表面用镍镀制为厚度约5 μ m。因此,获得导电性支承体。

[0077] 接下来,通过使用图2所示的设备,用未硫化的橡胶组合物No.1覆盖导电性支承体的外周部。之后,通过在热风炉中在温度为160℃下加热1小时来固化导电性支承体的外周部的未硫化的橡胶组合物以转变为橡胶层。之后,切断橡胶层的两端部。因此,获得包含宽度为232mm的橡胶层的导电辊No.1。用宽的研磨机研磨导电辊No.1的导电层以使其中心外径为8.5mm。因此,获得充电辊No.1。对充电辊No.1进行下述的评价1至4。

[0078] (评价1:导电层中阴离子的鉴定)

[0079] 削取充电辊No.1的导电层,然后溶解于盐酸中。因此,提取导电层中的阴离子。提取后通过从盐酸中蒸发水来回收提取物,然后用飞行时间质谱仪(商品名:PHI TRIFT IV, ULVAC-PHI, Inc. 制造)进行质谱分析。因此,鉴定导电层中的主要阴离子物种。

[0080] (评价2:电阻值的测量)

[0081] 图3说明此评价中使用的电阻测量设备的示意图。充电辊No.1连接至其两端的轴承31可转动地保持,并且通过连接至轴承31的弹簧32在各侧压痕压力450gf下与外径为30mm的铝制圆柱状鼓33压接。

[0082] 然后,以转动频率为33rpm旋转驱动圆柱状鼓33以使充电辊No.1随着该转动而转动。根据恒定电流控制模式,通过鼓33从外部直流电源34(商品名:型号610E;TReK制造)向充电辊No.1施加电压305秒,从而流动50 μ A的直流电流。此时,以取样频率为100Hz测量初始阶段(自施加起流逝2秒后的5秒)和300秒后(300秒流逝后的5秒)的输出电压。

[0083] 初始阶段的输出电压的平均值表示为 V_a (V),300秒流逝后的输出电压的平均值表示为 V_b (V),测量初始电压 V_a 与电压变化率 V_b/V_a 。此处, V_a 为25.2(V),因此,充电辊显示良好的导电性。另外, V_b/V_a 为1.14,因此,发现充电辊几乎不显示电阻值的变化。

[0084] (评价3:图像评价)

[0085] 用评价1的电阻测量设备使300 μ A的直流电流流过充电辊No.1持续100分钟。接下来,将充电辊No.1作为充电辊装配到激光打印机(商品名:LBP5400, Canon Inc. 制造)中,然后输出1张半色调图像。目视观察半色调图像并通过下表2示出的标准来评价。

[0086] 表2

[0087]

等级	评价标准
A	观察不到归因于充电辊的图像不良。
B	在某种程度上观察到归因于充电辊的图像不良,但为轻微水平。
C	观察到归因于充电辊的图像不良。

[0088] (评价4:渗出物附着的有无)

[0089] 在温度为40℃和湿度为95%RH的环境下,将充电辊No. 1放置于在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)片上。施加550gf的载荷至充电辊No. 1两端的芯轴的露出部分以紧靠PET片按压充电辊No. 1的导电层表面。保持该状态1周后,将充电辊No. 1从PET片移除,然后用光学显微镜观察按压充电辊No. 1压紧的PET片的表面部分。观察从附着的充电辊No. 1的导电层渗出的产物的情况并基于下表3示出的标准进行评价。

[0090] 表3

[0091]

等级	评价标准
A	在抵接部观察不到渗出物。
B	在抵接部的一部分观察到轻微起雾(clouding)。
C	在抵接部的整个表面观察到渗出物。

[0092] (实施例2)至(实施例12)

[0093] 除了作为原料的表氯醇橡胶、改性中所用胺的种类和胺的添加量如表4所示改变以外,以与根据实施例1的改性表氯醇橡胶相同的方式合成改性表氯醇橡胶No. 2至No. 12。应该注意,表4中作为原料的表氯醇橡胶的种类的英文字母表示表5所示的材料。接下来,除了使用所得改性表氯醇橡胶No. 2至No. 12以外,以与实施例1相同的方式制备未硫化的橡胶组合物No. 2至No. 12,然后用所述组合物生产充电辊No. 2至No. 12。对这些充电辊进行实施例1的评价1至3。

[0094] 表4

[0095]

实施例	改性表氯醇橡胶 编号	作为原料的表氯 醇橡胶	胺	
			种类	实际添加量 (g)
1	1	J	甲胺	3.2
2	2		二甲胺	4.7
3	3		三甲胺	6.0
4	4		乙胺	4.6
5	5		二乙胺	5.8
6	6		二甲基乙胺	5.8
7	7		丙胺	4.7
8	8	E	甲胺	3.2
9	9		三甲胺	6.0
10	10		乙胺	4.6
11	11		二甲基乙胺	5.8
12	12		丙胺	4.7

[0096] 表5

[0097]

作为原料的表氯醇橡胶	
种类	材料名称等
A	EP的均聚物(商品名: EPICHLROMER H, DAISO CO., LTD.制造)
B	EP和EO的二元聚合物(商品名: EPICHLROMER C, DAISO CO., LTD.制造)
C	EP和EOD 二元聚合物(商品名: EPICHLROMER D, DAISO CO., LTD.制造)
D	EP、EO和AGE的三元共聚物(商品名: EPICHLROMER CG, DAISO CO., LTD.制造)
E	EP、EO和AGE的三元共聚物(商品名: EPICHLROMER CG102, DAISO CO., LTD.制造)
F	EP、EO和AGE的三元共聚物(商品名: EPICHLROMER CG104, DAISO CO., LTD.制造)
G	EP、EO和AGE的三元共聚物(商品名: EPICHLROMER CG105, DAISO CO., LTD.制造)
H	EP、EO和AGE的三元共聚物(商品名: EPICHLROMER CG107, DAISO CO., LTD.制造)
I	Zecron(商品名, ZEON CORPORATION制造)
J	EPION 301(商品名, DAISO CO., LTD.制造)

[0098] EP :表氯醇

[0099] EO :环氧乙烷

[0100] AGE :烯丙基缩水甘油醚

[0101] (实施例 13)

[0102] 用开口辊将 100 克作为原料的表氯醇橡胶 J 和 8.1g 三乙胺混合。因此,获得改性表氯醇橡胶 No. 13。除了使用所得改性表氯醇橡胶 No. 13 以外,以与实施例 1 相同的方式制备未硫化的橡胶组合物 No. 13,然后用所述组合物生产充电辊 No. 13。对该充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。

[0103] (实施例 14 至 44)

[0104] 除了作为原料的表氯醇橡胶、改性中所用胺的种类和胺的添加量如表 6 所示改变以外,以与根据实施例 1 的改性表氯醇橡胶 No. 1 相同的方式合成改性表氯醇橡胶 No. 14 至 No. 44。

[0105] 接下来,除了使用所得改性表氯醇橡胶 No. 14 至 No. 44 以外,以与实施例 1 相同的方式制备未硫化的橡胶组合物 No. 14 至 No. 44,然后用所述组合物 生产充电辊 No. 14 至 No. 44。对这些充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。

[0106] 表 6

[0107]

实施例	改性表氯醇 橡胶编号	作为原料的 表氯醇橡胶	胺	
			种类	实际添加量(g)
13	13	J	三乙胺	8.1
14	14		三乙胺	4.1
15	15		三乙胺	16.0
16	16		二丙胺	8.1
17	17		三丙胺	11.4
18	18		丁胺	5.8
19	19		二丁胺	10.3
20	20		丁基二甲胺	8.1
21	21		二甲基己胺	10.3
22	22		二甲基己胺	5.2
23	23		二甲基己胺	20.6
24	24		己胺	8.1
25	25		甲基二辛胺	20.4
26	26		二甲基十二胺	17.0
27	27		二甲基十八胺	23.8
28	28	E	三乙胺	6.6
29	29		三丙胺	11.4
30	30		丁胺	5.8
31	31		丁基二甲胺	8.1
32	32		二甲基己胺	10.3
33	33		己胺	8.1
34	34		甲基二辛胺	20.4
35	35		二甲基十二胺	17.0
36	36		二甲基十八胺	23.8
37	37	D	三乙胺	8.1
38	38	F	三乙胺	8.1
39	39	I	三乙胺	8.1
40	40	D	二甲基己胺	10.3
41	41	F	二甲基己胺	10.3
42	42	G	二甲基己胺	10.3
43	43	H	二甲基己胺	10.3
44	44	I	二甲基己胺	10.3

[0108] (实施例 45)

[0109] 用开口辊将 100 克作为原料的表氯醇橡胶 A 和 10.3g 二甲基己胺混合。因此, 获得改性表氯醇橡胶 No. 45。

[0110] 接下来, 用开口辊混合下表 7 所示的材料。因此, 获得未硫化的橡胶组合物 No. 45。

[0111] 表 7

[0112]

材料	质量份
改性表氯醇橡胶No.45	100
过氧化二枯基	5
碳酸钙(商品名: Silver W, SHIRAIISHI CALCIUM KAISHA, LTD.制造)	35
炭黑(商品名: Seast SO, TOKAI CARBON CO., LTD.制造)	8
加工助剂; 硬脂酸	2
增塑剂; 己二酸(商品名: POLYCIZER W305ELS, 制造DIC)	10
硫化剂; 硫黄	0.5
交联助剂; 四硫化双五亚甲基秋兰姆(商品名: NOCCER TR, Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.制造)	2

[0113] 另一方面,制备外径为 6mm 和长度为 258mm 的不锈钢制芯轴,且其表面用镍镀制为厚度约 5 μ m。将芯轴设置在内径为 8.5mm 的筒状模具中心,然后将未硫化的橡胶组合物 No. 45 放置在导电性支承体与模具之间。将所得物用蒸汽硫化罐在温度为 160℃ 的水蒸汽中加热 40 分钟。因此,将未硫化的橡胶组合物 No. 45 进行一次硫化。接下来,将硫化产物在温度为 150℃ 的电炉中加热 1 小时以转变为橡胶层。之后,切断橡胶层的两端部。因此,获得包含宽度为 232mm 的橡胶层的导电辊 No. 45。以与实施例 1 相同的方式研磨导电辊 No. 45 的橡胶层表面。因此,获得充电辊 No. 45。对充电辊进行评价 1 至 3。

[0114] (实施例 46 和 47)

[0115] 除了将实施例 45 中作为原料的表氯醇橡胶变为表 5 所示的表氯醇橡胶 B 或表氯醇橡胶 C 以外,以与实施例 45 相同的方式合成改性表氯醇橡胶 No. 46 和 No. 47。接下来,除了使用所得的改性表氯醇橡胶 No. 46 和 No. 47 之外,以与实施例 1 相同的方式制备未硫化的橡胶组合物 No. 46 和 No. 47,然后用所述 组合物生产充电辊 No. 46 和 No. 47。对这些充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。(实施例 48)

[0116] 将 100 克作为原料的表氯醇橡胶 J 溶解于 1,000ml 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中。将 31.7 克邻苯二甲酰亚胺钾添加到溶液中,然后在氮气氛下在温度为 70℃ 下加热回流混合物 12 小时。将甲醇添加到反应液中以沉淀反应产物,然后除去未反应的邻苯二甲酰亚胺钾。将添加邻苯二甲酰亚胺的表氯醇橡胶再次溶解于 1,000ml 的 N,N-二甲基甲酰胺中。将 11 毫升一水合肼添加到溶液中,然后将混合物在温度为 70℃ 下加热回流 12 小时。反应完成后,将甲醇添加到反应液中以沉淀反应产物。因此,获得改性表氯醇橡胶 No. 48。接下来,除了使用所得改性表氯醇橡胶 No. 48 以外,以与实施例 1 相同的方式制备未硫化的橡胶组合物 No. 48,然后用该组合物生产充电辊 No. 48。对充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。

[0117] (实施例 49)

[0118] 将 100 克实施例 3 中的改性表氯醇橡胶 No. 3 溶解于 1,000ml 的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中。接下来,将 11g 高氯酸锂溶解于 10ml 的 DMF 中。将所得两种 DMF 溶液混合,然后搅拌 2 小时。混合搅拌后,将 DMF 溶液倒入在室温下搅拌的水中以再沉淀。重复再沉淀和用水洗涤各两次,然后干燥所得物。因此,获得含有高氯酸根离子 (ClO_4^-) 的未硫化的橡胶组合物 No. 49。接下来,用所得的未硫化的橡胶组合物 No. 49 生产充电辊 No. 49。对充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。

[0119] (实施例 50)

[0120] 除了使用 29g 双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂代替实施例 49 的高氯酸锂以外, 以与实施例 49 相同的方式制备含有双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺离子(TFSI⁻)的未硫化的橡胶组合物 No. 50, 然后用所述组合物生产充电辊 No. 50。对充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。

[0121] (比较例 1)

[0122] 用开口辊混合下表 8 所示的材料。因此, 获得未硫化的橡胶组合物 No. C-1。除了使用未硫化的橡胶组合物 No. C-1 以外, 以与实施例 1 相同的方式生产充电辊 No. C-1。对充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。

[0123] 表 8

[0124]

材料	质量份
作为原料的表氯醇橡胶J	100
氧化锌(商品名: 氧化锌型号2, Seido Chemical Industry Co., Ltd. 制造)	5
碳酸钙(商品名: Silver W, SHIRAIISHI CALCIUM KAISHA, LTD. 制造)	35
炭黑(商品名: Seast SO, TOKAI CARBON CO., LTD. 制造)	8
加工助剂: 硬脂酸	2
增塑剂: 己二酸(商品名: POLYCIZER W305ELS, DIC 制造)	10
硫化剂: 硫黄	0.5
交联助剂: 四硫化双五亚甲基秋兰姆(商品名: NOCCER TR, Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd. 制造)	2
四乙基氯化铵	3

[0125] (比较例 2)

[0126] 除了比较例 1 中不配混四乙基氯化铵以外, 以与比较例 1 相同的方式获得未硫化的橡胶组合物 No. C-2。除了使用未硫化的橡胶组合物 No. C-2 以外, 以与实施例 1 相同的方式生产充电辊 No. C-2。对充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。

[0127] (比较例 3)

[0128] 除了比较例 2 中用开口辊混合时添加 18g 三乙胺以外, 以与比较例 2 相同的方式获得未硫化的橡胶组合物 No. C-3。除了使用未硫化的橡胶组合物 No. C-3 以外, 以与实施例 1 相同的方式生产充电辊 No. C-3。对充电辊进行实施例 1 的评价 1 至 3。表 9-1 和表 9-2 显示根据实施例 1 至 50 的充电辊 No. 1 至 No. 50 的评价结果。另外, 表 9-3 显示根据比较例 1 至 3 的充电辊 No. C-1 至 No. C-3 的评价结果。

[0129] 表 9-1

[0130]

实施例	充电辊 编号	评价1	评价2		评价3	评价4
		阴离子物种	Va(V)	Vb/Va		
1	1	Cl ⁻	25.2	1.14	A	A
2	2	Cl ⁻	40.4	1.22	B	B
3	3	Cl ⁻	22.1	1.05	A	A
4	4	Cl ⁻	26.1	1.16	A	A
5	5	Cl ⁻	41.2	1.21	B	A
6	6	Cl ⁻	24.0	1.15	A	A
7	7	Cl ⁻	30.0	1.17	A	A
8	8	Cl ⁻	26.1	1.15	A	A
9	9	Cl ⁻	24.4	1.11	A	A
10	10	Cl ⁻	25.0	1.14	A	A
11	11	Cl ⁻	25.3	1.15	A	A
12	12	Cl ⁻	25.5	1.16	A	A
13	13	Cl ⁻	28.5	1.12	A	A
14	14	Cl ⁻	41.3	1.22	B	A
15	15	Cl ⁻	22.2	1.08	A	A
16	16	Cl ⁻	42.2	1.21	B	A
17	17	Cl ⁻	30.1	1.11	A	A
18	18	Cl ⁻	30.5	1.11	A	A
19	19	Cl ⁻	44.5	1.22	B	B
20	20	Cl ⁻	28.4	1.15	A	A
21	21	Cl ⁻	29.8	1.16	A	A
22	22	Cl ⁻	43.1	1.22	B	B
23	23	Cl ⁻	26.0	1.14	A	A

[0131] 表 9-2

[0132]

实施例	充电辊 编号	评价1	评价2		评价3	评价4
		阴离子物种	Va(V)	Vb/Va		
24	24	Cl ⁻	27.1	1.19	A	A
25	25	Cl ⁻	42.0	1.22	B	A
26	26	Cl ⁻	42.0	1.20	B	A
27	27	Cl ⁻	43.5	1.23	B	B
28	28	Cl ⁻	28.5	1.15	A	A
29	29	Cl ⁻	30.9	1.14	A	A
30	30	Cl ⁻	31.2	1.16	A	A
31	31	Cl ⁻	45.5	1.20	A	A
32	32	Cl ⁻	30.2	1.19	A	A
33	33	Cl ⁻	29.0	1.20	A	A
34	34	Cl ⁻	43.2	1.24	B	A
35	35	Cl ⁻	43.5	1.23	B	B
36	36	Cl ⁻	44.5	1.25	B	B
37	37	Cl ⁻	29.5	1.18	A	A
38	38	Cl ⁻	30.1	1.19	A	A
39	39	Cl ⁻	30.2	1.20	A	A
40	40	Cl ⁻	30.5	1.19	A	A
41	41	Cl ⁻	30.7	1.20	A	A
42	42	Cl ⁻	30.0	1.18	A	A
43	43	Cl ⁻	31.5	1.20	A	A
44	44	Cl ⁻	32.4	1.20	A	A
45	45	Cl ⁻	55.0	1.19	B	A
46	46	Cl ⁻	49.5	1.21	B	A
47	47	Cl ⁻	48.2	1.21	B	A
48	48	Cl ⁻	35.9	1.20	B	A
49	49	ClO ₄ ⁻	20.3	1.04	A	A
50	50	TFSI ⁻	18.1	1.02	A	A

[0133] 表 9-3

[0134]

比较例	充电辊 编号	评价1	评价2		评价3	评价4
		阴离子物种	Va(V)	Vb/Va		
1	C-1	Cl ⁻	35.2	3.52	C	A
2	C-2	Cl ⁻	189.2	10.29	C	A
3	C-3	Cl ⁻	52.5	7.50	C	C

[0135] 由表 9-1 至 9-3 可以看出,虽然根据比较例 1 的充电辊 No. C-1 的 Va 为 35.2(V) 并因此显示了良好的导电性,但是所述辊的 Vb/Va 为 3.52, 即,其电阻由于通电而增加。另外,结果是,在评价 2 中发生归因于充电辊电阻值变化的图像不良。另外,评价 3 的结果是,在其整个表面观察到渗出物。

[0136] (实施例 51)

[0137] 在其上已烘烤底漆的直径为 6mm 和长度为 279mm 的不锈钢制芯轴周面上烘烤底漆层。除了将橡胶层厚度变为 3mm 和橡胶层宽度变为 235mm 以外,通过使用所得物作为导电性支承体和通过使用未硫化的橡胶组合物 No. 13,以与根据实施例 1 的导电辊 No. 1 相同的方式生产导电辊 No. 51。

[0138] 对导电辊 No. 51 进行下述评价 1 和 2 以及评价 5。

[0139] (评价 5:图像评价)

[0140] 将导电辊 No. 51 装配为激光打印机(商品名:LBP5400,Canon Inc. 制造)的显影辊,然后输出 1 张青色实心图像和 1 张半色调图像。将这些图像定义为评价图像组 a。接下来,从激光打印机中取出导电辊 No. 51,然后用评价 1 中使用的电阻测量设备使 400 μ A 的直流电流流过导电辊 No. 51 持续 120 分钟。再次将导电辊 No. 51 装配为激光打印机(商品名:LBP5400,Canon Inc. 制造)的显影辊,然后输出 1 张青色实心图像和 1 张半色调图像。将这些图像定义为评价图像组 b。目视观察并通过以下标准来评价评价图像组 a 和评价图像组 b。

[0141] A:在评价图像组 a 和评价图像组 b 之间未观察到浓度变化。

[0142] B:在评价图像组 a 和评价图像组 b 之间观察到轻微浓度变化。

[0143] C:在评价图像组 a 和评价图像组 b 之间观察到显著的浓度变化。

[0144] (实施例 52 至 54) 和 (比较例 4)

[0145] 通过将未硫化的橡胶组合物中使用的聚合物和胺改变为表 10 中所示的那些,以与实施例 51 相同的方式生产导电辊 No. 52 至 No. 54 和 No. C-4,然后对辊进行评价 1 和 2 以及评价 5。表 11 示出结果。

[0146] 表 10

[0147]

	未硫化的橡胶组合物编号	作为原料的表氯醇橡胶	胺	
			种类	实际添加量(g)
实施例51	51	J	三乙胺	8.1
实施例52	52	E	二甲基己胺	10.3
实施例53	53	J	二甲胺	4.7
实施例54	54	E	二甲基己胺	10.3
比较例4	C-4	J	-	-

[0148] 表 11

[0149]

	导电辊编号	评价1	评价2		评价5
		阴离子物种	Va(V)	Vb/Va	
实施例51	51	Cl ⁻	29.8	1.15	A
实施例52	52	Cl ⁻	33.0	1.22	A
实施例53	53	Cl ⁻	42.4	1.26	B
实施例54	54	Cl ⁻	32.6	1.29	B
比较例4	C-4	Cl ⁻	37.3	3.88	C

[0150] 本申请要求 2011 年 3 月 29 日提交的日本专利申请 2011-072404 的权益,将其整

体引入本文作为参考。

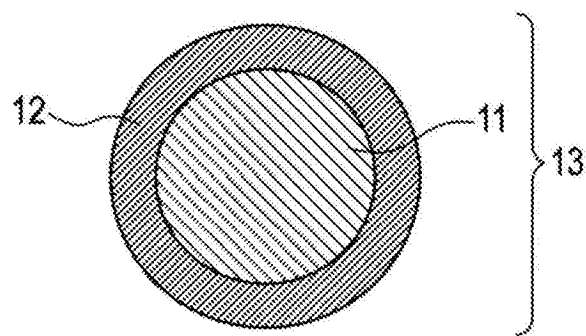


图 1

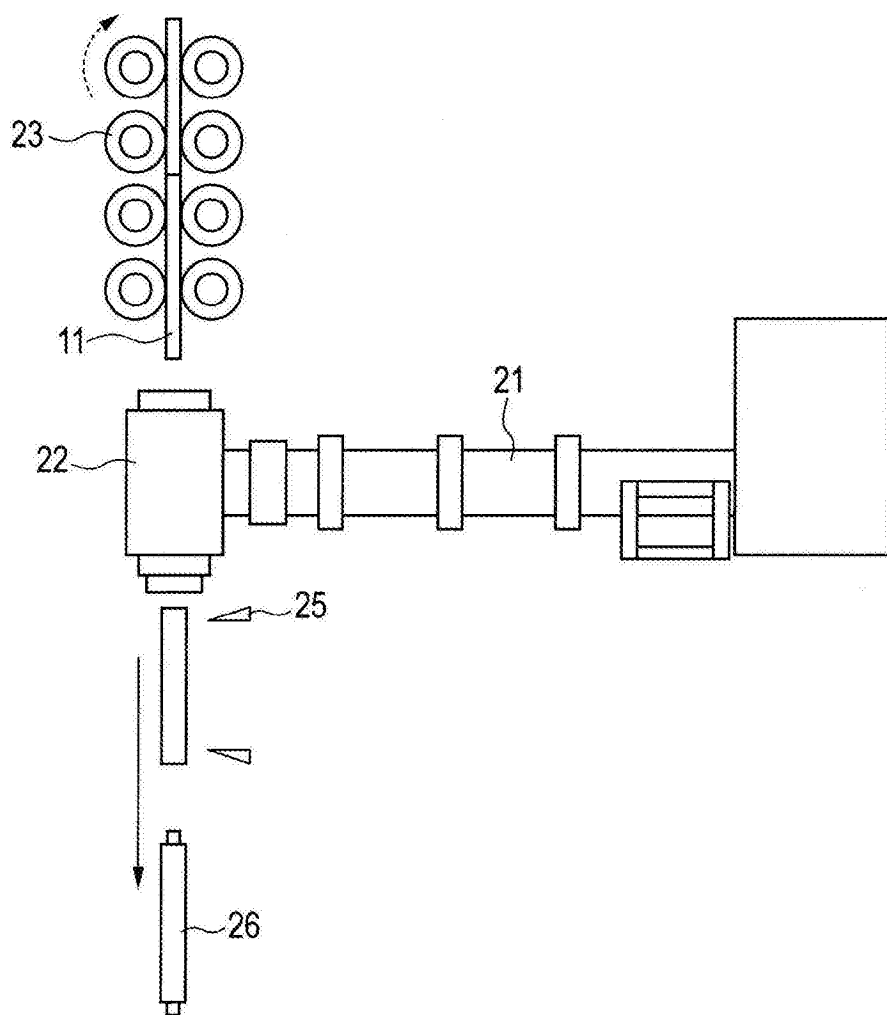


图 2

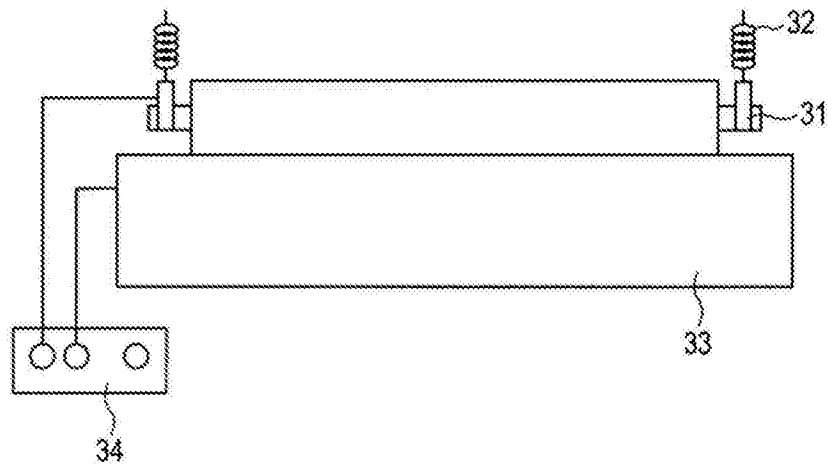


图 3

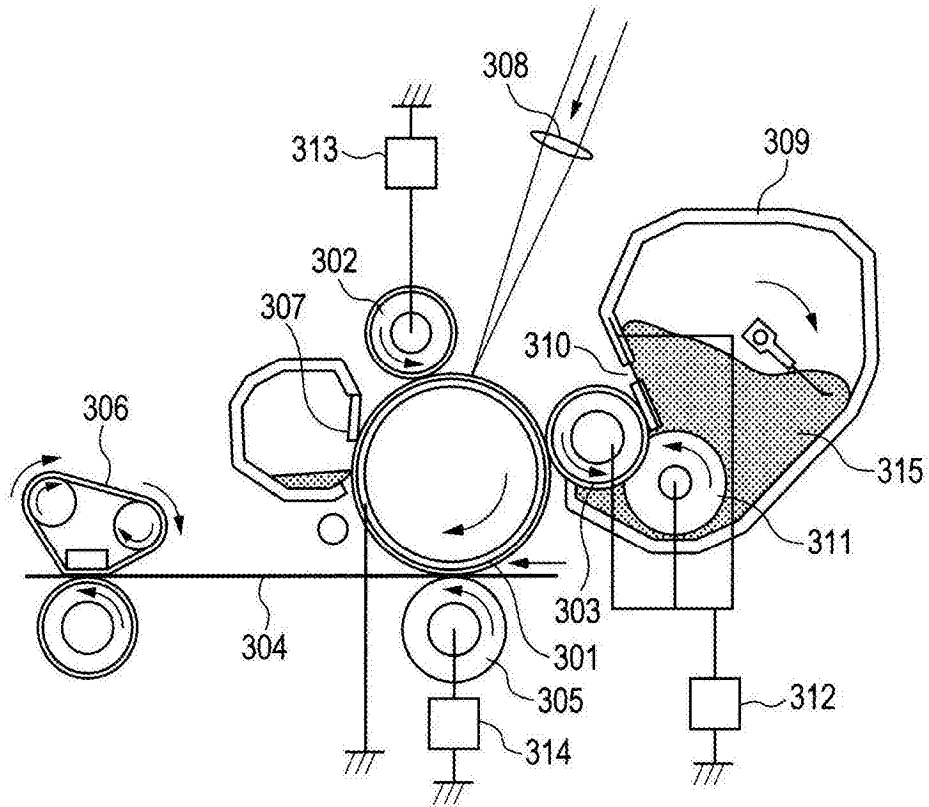


图 4

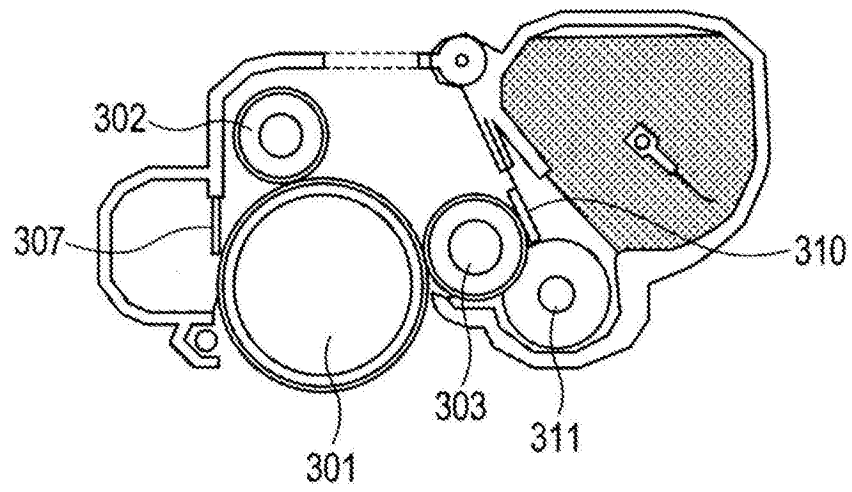


图 5