

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3592809号  
(P3592809)

(45) 発行日 平成16年11月24日(2004.11.24)

(24) 登録日 平成16年9月3日(2004.9.3)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

CO8L 83/07	CO8L 83/07
CO8K 3/00	CO8K 3/00
CO8L 83/05	CO8L 83/05
GO3G 15/20	GO3G 15/20 103

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平7-260851

(22) 出願日

平成7年9月13日(1995.9.13)

(65) 公開番号

特開平9-77980

(43) 公開日

平成9年3月25日(1997.3.25)

審査請求日

平成14年9月10日(2002.9.10)

(73) 特許権者 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(72) 発明者 潮 嘉人

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

(72) 発明者 中村 明人

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 研究開発本部内

審査官 前田 孝泰

最終頁に続く

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

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

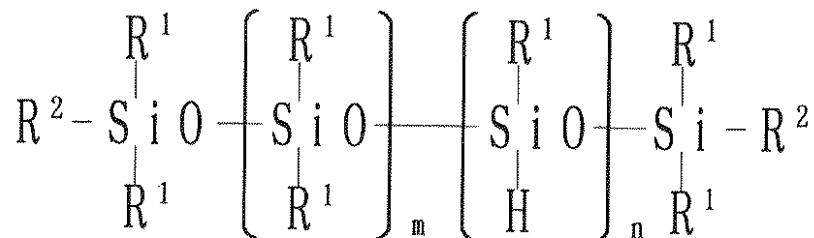
(A) 分子鎖側鎖に平均0.5個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、かつ、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するジオルガノポリシロキサン100重量部、

(B) 無機質充填剤

5~500重量部、

(C) 一般式:

## 【化1】



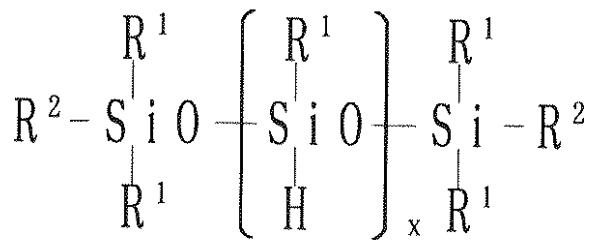
10

(式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、mは正の整数であり、nは0以上の整数である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基に対する(C)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.4~1.0となる量}、

20

(D) 一般式 :

【化2】



10

(式中、 $R^1$  はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、 $R^2$  はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、 $x$  は正の整数である。)

で表され、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基に対する (D) 成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 0.01 ~ 0.5 となる量 }、

および

(E) 白金系触媒

触媒量

からなり、ロール軸の外周面にシリコーンゴム層を介してフッ素樹脂層を設けてなるフッ素樹脂被覆定着ロールにおいて、このシリコーンゴム層を形成するためのフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物。

20

【請求項2】

ロール軸の外周面にシリコーンゴム層を介してフッ素樹脂層を設けてなるフッ素樹脂被覆定着ロールにおいて、このシリコーンゴム層が請求項1記載のシリコーンゴム組成物を硬化させて形成されたことを特徴とするフッ素樹脂被覆定着ロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、フッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物およびフッ素樹脂被覆定着ロールに関し、詳しくは、フッ素樹脂被覆定着ロールの表面にしわが生じないような比較的低温で硬化させても、圧縮永久ひずみ率が小さく、ロール軸に対する接着性が良好であるシリコーンゴムを形成できるフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物、および信頼性が優れるフッ素樹脂被覆定着ロールに関する。

30

【0002】

【従来の技術】

金属製のロール軸の外周面に比較的低硬度のシリコーンゴム層を介してフッ素樹脂層を設けてなるフッ素樹脂被覆定着ロールは、トナー離型性が優れ、機器を小型化できることから電子写真複写機、プリンター、ファクシミリ等に好適に用いられている（特開昭53-74436号公報、特開昭57-89785号公報、特開昭59-74578号公報および特開昭59-52269号公報参照）。

40

【0003】

このフッ素樹脂被覆定着ロールは、一般に、外周面を予めプライマー処理したロール軸をフッ素樹脂チューブに挿入して、このロール軸とチューブとのキャビティにシリコーンゴム組成物を圧入した後、これを硬化させることにより作成される。この際、ロール軸とシリコーンゴム層とを十分に接着させるためには、このシリコーンゴム組成物を比較的高温、例えば、150~200で硬化させることが必要であるが、このシリコーンゴム組成物とフッ素樹脂との熱膨張率の差から、得られた定着ロールの表面にはしわが生じるという問題がしばしば生じた。この問題は、特に、比較的低硬度、例えば、JIS A硬度が20以下であるようなシリコーンゴムを形成するシリコーンゴム組成物において顕著であった。

【0004】

50

一方、このシリコーンゴム組成物をフッ素樹脂被覆定着ロールの表面にしわが生じないような比較的低温、例えば、80～120で硬化させた場合には、硬化途上で接触しているロール軸やフッ素樹脂に対する接着性や密着性が劣り、ロール軸を予めプライマー処理してもさほど接着性が向上されないという問題があった。このため、シリコーンゴム組成物を比較的低温で硬化させて作成したフッ素樹脂被覆定着ロールは、その表面にしわが生じることはないが、ロール軸とシリコーンゴム層との界面が剥離しやすく、信頼性が劣るという問題があった。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記の課題について鋭意検討した結果、ケイ素原子結合水素原子を含有する2種のオルガノポリシロキサンを配合する付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物は、これを比較的低温で硬化させても、圧縮永久ひずみ率が小さく、特に、硬化途上で接触しているロール軸やフッ素樹脂に対する接着性や密着性が良好なシリコーンゴムを形成でき、特に、これらのオルガノポリシロキサンのうち、ケイ素原子結合水素原子の含有量が比較的多いオルガノポリシロキサンを特定量配合することにより、得られるシリコーンゴムの硬度をはじめとする物理的特性を著しく変化させることなく、この接着性を向上できることを見いだして本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、フッ素樹脂被覆定着ロールの表面にしわが生じないような比較的低温で硬化させても、圧縮永久ひずみ率が小さく、ロール軸に対する接着性が良好な比較的低硬度のシリコーンゴムを形成できるフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物を提供することにあり、ひいては、信頼性が優れるフッ素樹脂被覆定着ロールを提供することにある。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段およびその作用】

本発明のフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物は、ロール軸の外周面にシリコーンゴム層を介してフッ素樹脂層を設けてなるフッ素樹脂被覆定着ロールにおいて、このシリコーンゴム層を形成するための組成物であり、

(A) 分子鎖側鎖に平均0.5個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、かつ、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有するジオルガノポリシロキサン

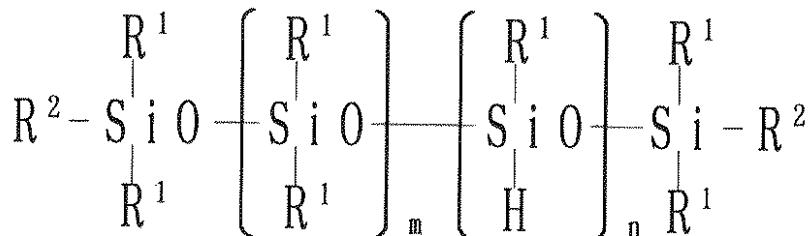
100重量部、

(B) 無機質充填剤

5～500重量部、

(C) 一般式：

## 【化3】



(式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、mは正の整数であり、nは0以上の整数である。)で表され、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中のアルケニル基に対する(C)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.4～1.0となる量}、

(D) 一般式：

## 【化4】

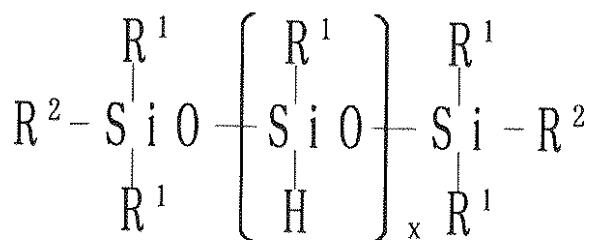
10

20

20

30

40



(式中、 $R^1$  はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、 $R^2$  はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、 $x$  は正の整数である。)

で表され、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノポリシロキサン { ( A ) 成分中のアルケニル基に対する ( D ) 成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 0.01 ~ 0.5 となる量 } 、

および

( E ) 白金系触媒

触媒量

からなることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

以下、本発明のフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物を詳細に説明する。

(A) 成分のジオルガノポリシロキサンは本組成物の主剤であり、分子鎖側鎖に平均0.5個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有し、かつ、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有することを特徴とする。(A) 成分は分子鎖側鎖に平均0.5個以上のケイ素原子結合アルケニル基を含有しなければならないが、これは、得られるシリコーンゴムの圧縮永久ひずみ率を小さくするためである。また、(A) 成分は一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を含有しなければならないが、これは、得られる組成物を十分に硬化させるためである。(A) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。また、(A) 成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリクロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、水酸基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。また、(A) 成分の25%における粘度は1,000センチポイズ以上であることが好ましく、特に、1,000~1,000,000センチポイズの範囲内であることが好ましく、さらには、10,000~500,000センチポイズの範囲内であることが好ましい。

[ 0 0 0 8 ]

このような（A）成分のジオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・ジメチルシリキサン・メチルフェニルシリキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・ジメチルシリキサン・メチル（3，3，3-トリフロロプロピル）シリキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシリキシ基封鎖メチルビニルシリキサン・ジメチルシリキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシリキシ基封鎖メチルビニルシリキサン・ジメチルシリキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシリキシ基封鎖メチルビニルシリキサン・メチルフェニルシリキサン共重合体、分子鎖両末端シリキシ基封鎖メチルビニルシリキサン・ジメチルシリキサン共重合体、分子鎖両末端シリノール基封鎖メチルビニルシリキサン・ジメチルシリキサン共重合体、分子鎖両末端シリノール基封鎖メチルビニルポリシリキサン、分子鎖両末端シリノール基封鎖メチルビニルシリキサン・

ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフロロプロピル)シロキサン共重合体が例示され、これらのジオルガノポリシロキサンを単独もしくは2種以上配合してもよい。また、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフロロプロピル)シロキサン共重合体等の分子鎖側鎖にケイ素原子結合アルケニル基を含有しないジオルガノポリシロキサンを一部配合してもよい。

## 【0009】

(B)成分の無機質充填剤は、本組成物を硬化させて得られるシリコーンゴムに機械的強度、熱伝導性、あるいは導電性を付与するための成分である。このような(B)成分としては、沈澱シリカ微粉末、ヒュームドシリカ微粉末、焼成シリカ微粉末、ヒュームド酸化チタン微粉末、粉碎石英微粉末、ケイ藻土微粉末、アルミニノケイ酸微粉末、酸化鉄微粉末、酸化亜鉛微粉末、炭酸カルシウム微粉末、カーボンブラック微粉末、アルミナ微粉末、水酸化アルミニウム微粉末、銀微粉末、ニッケル微粉末が例示される。これらの無機質充填剤を未処理のまま配合してもよく、また、これらの表面をオルガノアルコキシラン、オルガノクロロシラン、オルガノジシラザン等の有機ケイ素化合物により予め表面処理して配合してもよく、さらに、これらの無機質充填剤を上記(A)成分中でこれらの有機ケイ素化合物により表面処理しながら配合してもよい。

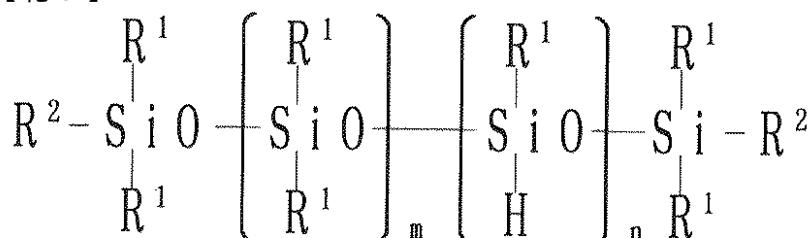
## 【0010】

(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して5~500重量部の範囲内であり、特に、10~300重量部の範囲内であることが好ましい。これは、(A)成分100重量部に対して(B)成分の配合量が5重量部未満であると、得られるシリコーンゴムの機械的強度が乏しくなるためであり、また、これが500重量部をこえるようなシリコーンゴム組成物を調製することが困難であるためである。

## 【0011】

(C)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物を硬化させるための成分であり、一般式：

## 【化5】



で表され、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有することを特徴とする。上式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、R<sup>2</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、この一価炭化水素基としては、前記と同様の基が例示される。また、上式中、mは正の整数であり、nは0以上の整数である。また、JIS A硬度が20以下であるような比較的低硬度のシリコーンゴムを得るためにには、(C)成分のオルガノポリシロキサンは、一分子中にケイ素原子結合水素原子を2~4個含有することが好ましい。また、(C)成分の25における粘度は3~10,000センチポイスの範囲内であることが好ましく、特に、3~300センチポイスの範囲内であることが好ましい。このような(C)成分のオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖末端

10

20

30

40

50

ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体が例示され、これらのオルガノポリシロキサンを単独もしくは2種以上配合してもよい。

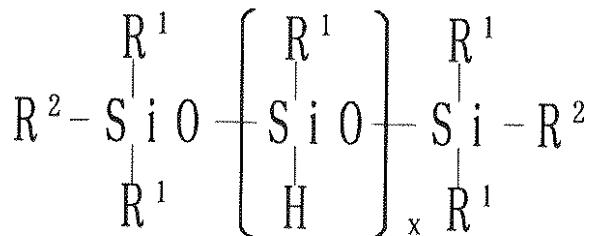
## 【0012】

(C)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基に対する(C)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.4~1.0の範囲内となる量であり、特に、これが0.6~5の範囲内となる量であることが好ましい。これは、(A)成分中のアルケニル基に対する(C)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.4未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるためであり、また、これが1.0をこえると、得られるシリコーンゴム中に気泡が生じたりするためである。10

## 【0013】

(D)成分のオルガノポリシロキサンは、比較的低温で硬化させて得られるシリコーンゴムに良好な接着性を付与するための成分であり、また、(C)成分と同様に本組成物を硬化させるための成分でもある。このような(D)成分は、一般式：

## 【化6】



20

で表され、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有することを特徴とする。上式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中、R<sup>2</sup>はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中、xは正の整数であり、特に、5~100の範囲内の整数であることが好ましく、さらには、5~100の範囲内の整数であることが好ましい。また、(D)成分の25における粘度は3~10,000センチポイズの範囲内であることが好ましく、特に、3~300センチポイズの範囲内であることが好ましい。このような(D)成分のオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンが例示され、これらのオルガノポリシロキサンを単独もしくは2種以上配合してもよい。30

## 【0014】

(D)成分の配合量は、(A)成分中のアルケニル基に対する(D)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.01~0.5の範囲内となる量であり、特に、これが0.05~0.4の範囲内となる量であることが好ましい。これは、(A)成分中のアルケニル基に対する(D)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.01未満であると、比較的低温で硬化させて得られるシリコーンゴムに十分な接着性を付与することができないためであり、また、これが0.5をこえると、得られるシリコーンゴムの硬度が著しく大きくなり、比較的低硬度、すなわち、JIS A硬度が20以下であるシリコーンゴムが要求されるフッ素樹脂被覆定着ロールにはしばしば好ましくないからである。40

## 【0015】

(E)成分の白金系触媒は、本組成物の硬化を促進するための触媒である。この(E)成分の白金系触媒としては、白金黒、白金担持のアルミナ粉末、白金担持のシリカ粉末、白金担持のカーボン粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とオレフィンと

50

の錯体、白金とビニルシロキサンとの錯体が例示され、さらにはこれらの白金系触媒をメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコーン樹脂等の熱可塑性有機樹脂中に分散してなる微粉末が例示される。

#### 【0016】

(E) 成分の配合量は触媒量であるが、本組成物を硬化させるに十分な量であればよく、具体的には、(A) 成分 100 重量部に対して (E) 成分中の白金金属が 0.01 ~ 500 重量部の範囲内となる量であることが好ましく、特に、これが 0.1 ~ 100 重量部の範囲内となる量であることが好ましい。

#### 【0017】

また、本発明の組成物には、その他任意の成分として、この組成物の貯蔵安定性を向上させたり、この組成物の取扱作業性を向上させるために、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-フェニル-1-ブチン-3-オール等のアセチレン系化合物；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロトトラシロキサン、ベンゾトリニアゾール等のトリアゾール類、オスフィン類、メルカプタン類、ヒドラジン類等の硬化抑制剤を配合することができる。これらの硬化抑制剤の配合量は、(A) 成分 100 重量部に対して 0.001 ~ 5 重量部の範囲内であることが好ましい。

#### 【0018】

また、本発明の組成物には、その他任意の成分として、得られるシリコーンゴムの硬度を調節するためにケイ素原子結合アルケニル基およびケイ素原子結合水素原子を含有しないジオルガノポリシロキサンを配合することが好ましい。このジオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；水酸基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。また、このジオルガノポリシロキサンの 25 における粘度は、得られるシリコーンゴム組成物の取扱作業性が良好であり、また、良好なフッ素樹脂被覆定着ロールを作成できることから、100 センチポイズ以上であることが好ましく、特に、1,000 ~ 10,000,000 センチポイズの範囲内であることが好ましい。このようなジオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフロロプロピル)シロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(3,3,3-トリフロロプロピル)シロキサン共重合体が例示され、これらのジオルガノポリシロキサンを単独もしくは 2 種以上混合して配合してもよい。このジオルガノポリシロキサンの配合量としては、十分にシリコーンゴムの硬度を低下させることができ、また、シリコーンゴムからこれが滲み出さないようにするために、(A) 成分 100 重量部に対して 5 ~ 100 重量部の範囲内であることが好ましく、特に、10 ~ 50 重量部の範囲内であることが好ましい。

#### 【0019】

また、本発明の組成物には、これを硬化して得られるシリコーンゴムの圧縮永久ひずみ率をさらに小さくするために、例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、1,3,5-トリアジン等の環内に炭素-窒素不飽和結合を有する六員環化合物またはその誘導体を微量配合することが好ましい。また、本発明の組成物には、その他必要に応じて公知の顔料、耐熱性付与剤、難燃性付与剤等を本発明の目的を損なわない範囲内で配合することができる。

10

20

30

40

50

## 【0020】

本発明の組成物は、上記の(A)成分～(E)成分、および必要に応じてその他任意の成分を均一に混合することにより得られる。本発明の組成物を調製する方法としては、例えば、上記の(A)成分～(E)成分、および必要に応じてその他任意の成分を2本ロール、ニーダーミキサー、ロスマキサー等の周知の混練装置により均一に混合する方法が挙げられる。

## 【0021】

次に、本発明のフッ素樹脂被覆定着ロールを詳細に説明する。

本発明に係るフッ素樹脂被覆定着ロールを図1に示した。図1に示されるように、本発明のフッ素樹脂被覆定着ロールは、ロール軸1の外周面にシリコーンゴム層2を介してフッ素樹脂層3を設けており、このシリコーンゴム層2が上記の組成物を硬化させて形成されたことを特徴とする。本発明の定着ロールを作成する方法としては、例えば、ロール形成用金型の内部に鉄製またはアルミニウム製等の金属製ロール軸を載置して、さらにこのロール成形用金型の内壁にフッ素樹脂チューブを載置して、次いで、このロール軸とフッ素樹脂チューブとのキャビティにシリコーンゴム組成物を圧入した後、これを硬化させる方法が挙げられる。このフッ素樹脂の厚さとしては、0.1mm以下であることが好ましく、特に、0.1～50μmの範囲内であることが好ましい。また、このフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)、フッ化エチレン・ポリプロピレン共重合体樹脂(FEP)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体樹脂(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂(PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)、三フッ化塩化エチレン・エチレン共重合体樹脂(ECTFE)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体樹脂(FEP)が例示される。また、シリコーンゴム層の厚さとしては、2～30mmであることが好ましい。また、ロール軸とシリコーンゴム層との接着性をさらに向上させるために、このロール軸の外周面を予めプライマー処理しておくことが好ましい。ロール軸とフッ素樹脂チューブとのキャビティにシリコーンゴム組成物を圧入する方法としては、通常、液状のシリコーンゴム組成物を成形する際に用いられる圧縮成形機、トランスファー成形機、射出成形機を用いることができる。また、シリコーンゴム組成物の硬化温度が著しく低いと、この硬化速度が遅くなり、フッ素樹脂被覆定着ロールの生産性が著しく低下してしまい、また、この硬化温度が著しく高いと、得られるフッ素樹脂被覆定着ロール表面にしわが生じるため、この硬化温度としては70～140の範囲内であることが好ましく、特に、90～120の範囲内であることが好ましい。また、比較的低温で硬化させて得られたシリコーンゴムの圧縮永久ひずみ率をより小さくするために、さらに、これを150～250に熱処理することが好ましい。この熱処理を行っても、シリコーンゴムの熱膨張率が硬化前の組成物に比較して小さいので、フッ素樹脂被覆定着ロールの表面にしわを生じることがない。このような本発明のフッ素樹脂被覆定着ロールは優れた信頼性、すなわち、ロール軸とシリコーンゴム層との接着性が良好であるため、電子写真複写機、プリンター、ファクシミリ等の定着ロールとして好適である。

## 【0022】

## 【実施例】

本発明のフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物およびフッ素樹脂被覆定着ロールを実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25において測定した値である。また、シリコーンゴムの評価は次のようにして行った。

## [シリコーンゴムの硬度]

シリコーンゴム組成物を120の加熱プレス機により30分間で硬化させた。得られたシリコーンゴムを、さらに200のオーブン中で4時間熱処理した。このようにして得られたシリコーンゴムの硬度をJIS K 6301に規定のJIS A硬度計により測定した。

## [シリコーンゴムの圧縮永久ひずみ率]

10

20

30

40

50

シリコーンゴム組成物を120℃の加熱プレス機により30分間で硬化させた。得られたシリコーンゴムを、さらに200℃のオーブン中で4時間熱処理した。このようにして得られたシリコーンゴムの圧縮永久ひずみ率をJIS K 6301に規定の圧縮永久ひずみ試験方法に従って測定した。なお、圧縮試験時の熱処理温度は180℃であり、加熱処理時間は22時間とした。

## [シリコーンゴムの接着性]

アルミニウムテストパネルの表面に市販のプライマーを均一に塗布した後、これを 150 のオープン中で 30 分間放置してプライマーを十分に乾燥させた。このテストパネルにシリコーンゴム組成物を塗布した後、100 の加熱プレス機により 30 分間で硬化させてシリコーンゴムを接着させた。その後、このシリコーンゴムをこのテストパネル平面に對して 90° の方向に引っ張り、シリコーンゴムが凝集破壊した部分の接着面積の割合（凝集破壊率）を求めた。また、硬化温度を 150 とした場合の凝集破壊率も同様にして求めた。

## 「シリコーンゴムの体積抵抗率」

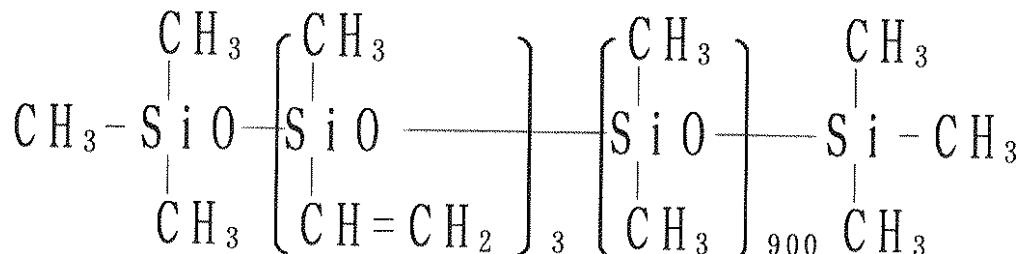
上記の方法により作成したシリコーンゴムの体積抵抗測定を J I S C 2123 に規定される体積抵抗率試験方法に従って測定した。

[ 0 0 2 3 ]

「案施例 1 」

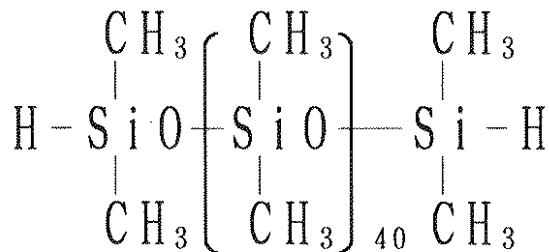
ロスミキサーにより、粘度が 40,000 センチポイズであり、式：

【化 7】



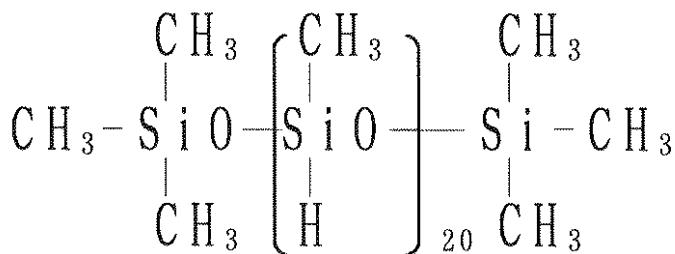
で表される分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖メチルビニルシリコサン・ジメチルシリコサン共重合体(ビニル基の含有量 = 0.12重量%) 100重量部および平均粒子径が5 μmである粉碎石英微粉末30重量部を均一に混合した後、これに粘度が38センチポイズであり、式：

【化 8】



で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.065 重量 %）6 重量部（上記のメチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このジメチルポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は 0.9 である。）、粘度が 20 センチポインズであり、式：

【化 9】



で表される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 1 . 47 重量%）0 . 06 重量部（上記のメチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このメチルハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は 0 . 2 である。）、および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（白金属含有量 = 1 重量%）0 . 5 重量部を均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は 7 であり、圧縮永久ひずみ率は 5 % であった。また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は 100 および 150 の硬化温度のいずれにおいても 100 % であった。

#### 【0024】

直径 10 mm の円筒状鉄製ロール軸の外周面に市販のプライマーを均一に塗布した後、150 のオーブン中で 30 分間放置してプライマーを十分に乾燥させた。また、内面がアルカリ処理された、膜厚が 50 μm であるテトラフロロエチレン・パーフロロアルキルバーフロロビニルエーテル共重合体チューブの内面に市販のプライマーを均一に塗布した後、室温で 1 時間放置してプライマーを十分に乾燥させた。次いで、ロール成形用金型の内部にこのロール軸を、また、この金型の内壁にこのチューブをそれぞれ載置して、次いで、このロール軸とチューブとのキャビティーに上記のシリコーンゴム組成物を圧入した後、これを 100 において 30 分間で硬化させて、肉厚が 10 mm であるフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールの表面を観察したが、しわが生じていなかった。また、このロール軸とシリコーンゴム層の接着性を観察したところ、接着性は良好であった。次いで、この定着ロールを 200 のオーブン中で 4 時間熱処理したが、この定着ロールの表面にはしわが生じていなかった。

この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A4 サイズの複写用紙を 15 万枚連續複写したが、紙しわや紙づまりなどはなく、また、画像が鮮明に複写されていた。

また、比較のため、150 において 30 分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

#### 【0025】

##### [比較例 1]

実施例 1 において、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンを配合しない以外は実施例 1 と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は 6 であり、圧縮永久ひずみ率は 5 % であった。また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は 100 の硬化温度においては 20 % であり、150 の硬化温度においては 100 % であった。

このシリコーンゴム組成物を用いて、実施例 1 と同様にフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールを 100 において 30 分間で硬化させて作成した。この定着ロールの表面にはしわが生じていなかったが、このロール軸とシリコーンゴム層との界面には一部剥離が観察された。

また、比較のため、150 において 30 分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

#### 【0026】

##### [比較例 2]

10

20

30

40

50

実施例 1において、分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシリコサンの配合量を0.3重量部（メチルビニルシリコサン・ジメチルシリコサン共重合体中のビニル基に対する、このメチルハイドロジエンポリシリコサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は1.0である。）とした以外は実施例1と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

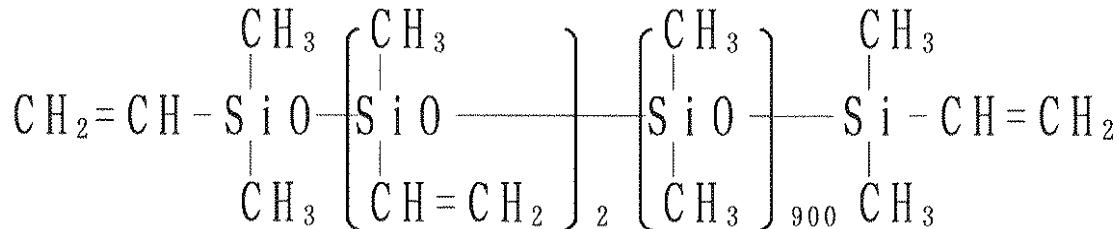
このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は20であり、著しく硬度が上昇したことが確認された。

【0027】

【実施例2】

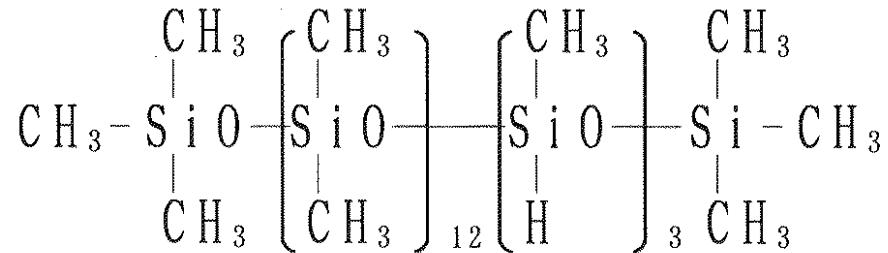
ロスミキサーにより、粘度が40,000センチポイズであり、式：

【化10】



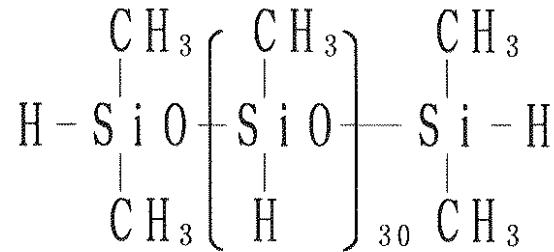
で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシリコキシ基封鎖メチルビニルシリコサン・ジメチルシリコサン共重合体（ビニル基の含有量=0.16重量%）100重量部、平均粒子径が5μmである粉碎石英微粉末15重量部、およびカーボンブラック〔電気化学工業株式会社製：デンカアセチレンブラック〕8重量部を均一に混合した後、これに粘度が10センチポイズであり、式：

【化11】



で表される分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジエンシリコサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.24重量%）5重量部（上記のメチルビニルシリコサン・ジメチルシリコサン共重合体中のビニル基に対する、このジメチルシリコサン・メチルハイドロジエンシリコサン共重合体中のケイ素原子結合水素原子のモル比は2.0である。）、粘度が30センチポイズであり、式：

【化12】



で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシリコキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシリコサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.65重量%）0.04重量部（上記のメチルビニルシリコサン・ジメチルシリコサン共重合体中のビニル基に対する、このメチルハイドロジエンポリシリコサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は0.11で

10

20

30

40

50

ある。)、および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(白金属含有量=1重量%)0.5重量部を均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度( J I S A )は 12 であり、体積抵抗率は  $1 \times 10^4$  • cm であり、圧縮永久ひずみ率は 8 % であった。また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は 100 および 150 の硬化温度のいずれにおいても 100 % であった。

このシリコーンゴム組成物を用いて、実施例1と同様にしてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールを100 °において30分間で硬化させて作成したところ、この表面にはしわが生じていなかった。また、このロール軸とシリコーンゴム層との接着性は良好であった。次いで、この定着ロールを200 °で4時間熱処理したが、この表面にしわを生じていなかった。

この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A4サイズの複写用紙を15万枚連續複写したが、紙しわや紙づまりはなく、また、画像が鮮明に複写されていた。

また、比較のため、150において30分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

【 0 0 2 8 】

[ 比較例 3 ]

実施例 2において、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンを配合しない以外は実施例 2と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度( J I S A )は 11 であり、体積抵抗率は  $1 \times 10^4$  · cm であり、圧縮永久ひずみ率は 8 % であった。また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は 100 の硬化温度においては 50 % であり、120 の硬化温度においては 100 % であった。このシリコーンゴム組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。100 において 30 分間で硬化させて作成したフッ素樹脂被覆定着ロールの表面にはしわが生じていなかったが、このロール軸とシリコーンゴム層との界面には一部剥離が観察された。

また、比較のため、150において30分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

【 0 0 2 9 】

## 「比較例 4」

実施例 2において、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンの配合量を0.4重量部(メチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このメチルハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は1.1である。)とした以外は実施例2と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

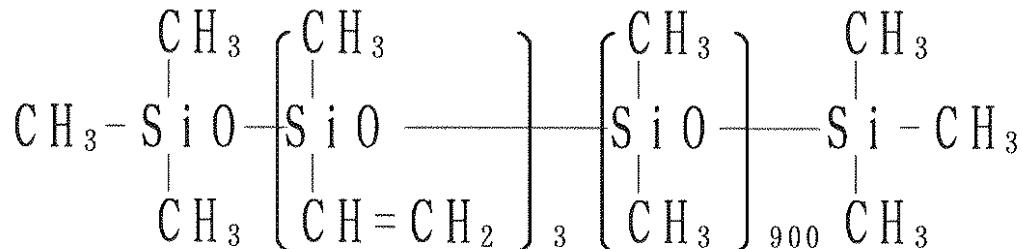
このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度( J I S A )は 25 であり、著しく硬度が上昇していることが確認された。

【 0 0 3 0 】

[実施例3]

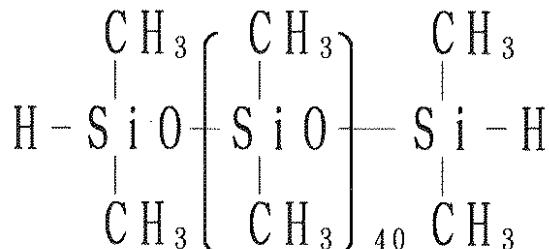
ロスミキサーにより、粘度が 40,000 センチポイズであり、式：

【化 1 3】



で表される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体（ビニル基の含有量 = 0 . 12 重量%）100重量部および平均粒子径が 5 μm である粉碎石英微粉末 90 重量部を均一に混合した後、これに粘度が 100, 000 センチポイズである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 20 重量部、粘度が 38 センチポイズであり、式：

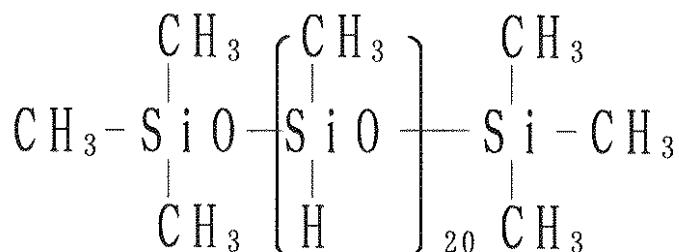
【化 14】



10

で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0 . 065 重量%）6 重量部（上記のメチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このジメチルポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は 0 . 9 である。）、粘度が 20 センチポイズであり、式：

【化 15】



20

で表される分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 1 . 47 重量%）0 . 1 重量部（上記のメチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このメチルハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は 0 . 3 である。）、および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（白金属含有量 = 1 重量%）0 . 5 重量部を均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は 10 であり、圧縮永久ひずみ率は 5 % であった。また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は 100 および 150 の硬化温度のいずれにおいても 100 % であった。

このシリコーンゴム組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールを 100 において 30 分間で硬化させて作成したところ、この表面にはしわが生じていなかった。また、このロール軸とシリコーンゴム層との接着性は良好であった。次いで、この定着ロールを 200 で 4 時間熱処理したが、この表面にはしわが生じていなかった。

この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A4 サイズの複写用紙を 15 万枚連続複写したが、紙しわや紙づまりはなく、また、画像が鮮明に複写されていた。

また、比較のため、150 において 30 分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

【0031】

[比較例 5]

実施例 3 において、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンを配合しない以外は実施例 3 と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

30

40

50

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は9であり、圧縮永久ひずみ率は5%であった。また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は100の硬化温度においては20%であり、150の硬化温度においては100%であった。

このシリコーンゴム組成物を用いて、実施例1と同様にフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールを100において30分間で硬化させて作成した。この定着ロールの表面にはしわが生じていなかったが、このロール軸とシリコーンゴム層との界面には一部剥離が観察された。

また、比較のため、150において30分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

#### 【0032】

##### [比較例6]

実施例3において、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシリコサンの配合量を2重量部（メチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このジメチルポリシリコサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は0.3である。）、および分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシリコサンの配合量を0.3重量部（メチルビニルシロキサン・ジメチルシリコサン共重合体中のビニル基に対する、このメチルハイドロジェンポリシリコサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は0.9である。）とした以外は実施例3と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

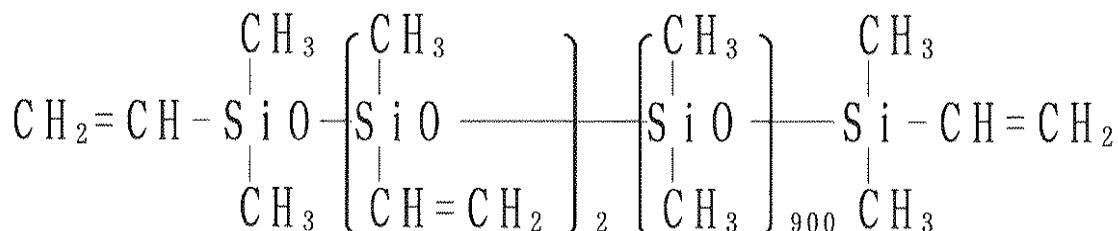
このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は25であり、著しく硬度が上昇したことが確認された。

#### 【0033】

##### [実施例4]

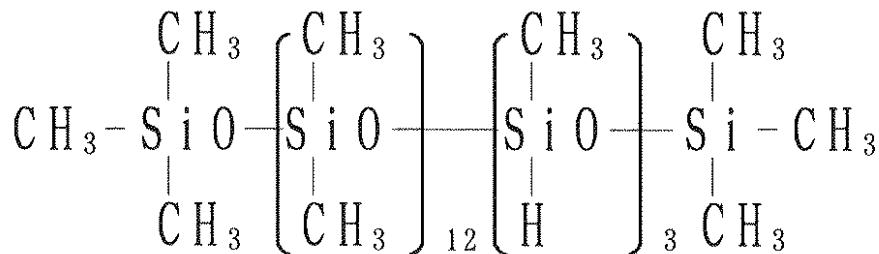
ロスミキサーにより、粘度が40,000センチポイズであり、式：

##### 【化16】



で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシリコキシ基封鎖メチルビニルシリコサン・ジメチルシリコサン共重合体（ビニル基の含有量=0.16重量%）100重量部、平均粒子径が5μmである粉碎石英微粉末30重量部、およびカーボンブラック〔電気化学工業株式会社製：デンカアセチレンブラック〕8重量部を均一に混合した後、これに粘度が300,000センチポイズである分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖ジメチルポリシリコサン20重量部、粘度が10センチポイズであり、式：

##### 【化17】



で表される分子鎖両末端トリメチルシリコキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.24重量%）4重量

10

20

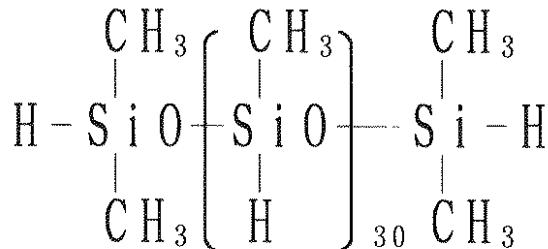
30

40

50

部（上記のメチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体中のケイ素原子結合水素原子のモル比は1.7である。）、粘度が30センチポイズであり、式：

【化18】



10

で表される分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.65重量%）0.05重量部（上記のメチルビニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体中のビニル基に対する、このメチルハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子のモル比は0.14である。）、および塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液（白金属含有量=1重量%）0.5重量部を均一に混合してシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は15であり、体積抵抗率は $1 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ であり、圧縮永久ひずみ率は8%であった。

20

また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は100および150の硬化温度のいずれにおいても100%であった。

このシリコーンゴム組成物を用いて、実施例1と同様にしてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールを100において30分間で硬化させて作成したところ、この表面にはしわが生じていなかった。また、このロール軸とシリコーンゴム層との接着性は良好であった。次いで、この定着ロールを200で4時間熱処理したが、この表面にはしわが生じていなかった。

この定着ロールを電子写真複写機に装着して、A4サイズの複写用紙を15万枚連續複写したが、紙しわや紙づまりはなく、また、画像が鮮明に複写されていた。

また、比較のため、150において30分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

30

【0034】

【比較例7】

実施例4において、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサンを配合しない以外は実施例4と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製した。

このシリコーンゴム組成物を硬化させて得られたシリコーンゴムの硬度（JIS A）は14であり、体積抵抗率は $1 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ であり、圧縮永久ひずみ率は8%であった。また、このシリコーンゴムの凝集破壊率は100の硬化温度においては50%であり、150の硬化温度においては100%であった。このシリコーンゴム組成物を用いて、実施例1と同様にフッ素樹脂被覆定着ロールを作成した。この定着ロールを100において30分間で硬化させて作成した。この定着ロールの表面にはしわが生じていなかつたが、このロール軸とシリコーンゴム層との界面には一部剥離が観察された。

40

また、比較のため、150において30分間で硬化させてフッ素樹脂被覆定着ロールを作成したところ、この定着ロールの表面にはしわが生じていた。

【0035】

【発明の効果】

本発明のフッ素樹脂被覆定着ロール用シリコーンゴム組成物は、フッ素樹脂被覆定着ロールの表面にしわが生じないような比較的の低温で硬化させても、圧縮永久ひずみ率が小さく、ロール軸に対する接着性が良好であるシリコーンゴムを形成できるという特徴があり、

50

本発明のフッ素樹脂被覆定着ロールは、このようなシリコーンゴム組成物を用いて作成されているので、信頼性が優れるという特徴がある。

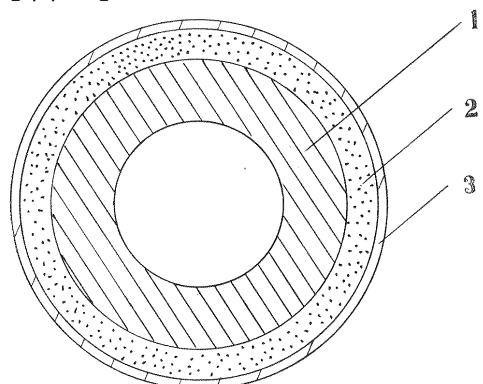
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明に係るフッ素樹脂被覆定着ロールの断面図である。

【符号の説明】

- 1 ロール軸
- 2 シリコーンゴム層
- 3 フッ素樹脂層

【図1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平06-095545(JP,A)  
特開平07-207163(JP,A)  
特開平05-297747(JP,A)  
特開平04-359059(JP,A)  
特開平06-167900(JP,A)  
特開平04-139258(JP,A)  
特公昭47-040447(JP,B1)  
特開平08-176448(JP,A)  
特開平08-011243(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08L 83/00- 83/16  
G03G 15/20  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)