

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4366167号
(P4366167)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 G 15/02 (2006.01)

G 0 3 G 15/02 1 0 1

請求項の数 8 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2003-344557 (P2003-344557)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成15年10月2日(2003.10.2)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2005-114747 (P2005-114747A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成17年4月28日(2005.4.28)	(73) 特許権者	393002634
審査請求日	平成18年9月20日(2006.9.20)		キヤノン化成株式会社
			茨城県つくば市荃崎1888-2
		(74) 代理人	100098707
			弁理士 近藤 利英子
		(74) 代理人	100077698
			弁理士 吉田 勝広
		(72) 発明者	都留 誠司
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電部材、プロセスカートリッジ及び画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性支持体と、該導電性支持体の周囲を被覆している被覆層と、を有している接触帯電用の帯電部材であって、該帯電部材の最外表面を構成している導電性の表面層が、第1の粒子及び第2の粒子を含み、

該第1及び第2の粒子は、化学組成、粒径及び表面積が等しい絶縁性の無機微粒子からなる母材に異なる表面処理がなされたものであり、

該第1の粒子は、該母材にカップリング剤により表面処理がなされたものであり、
該第2の粒子は、該母材にカップリング剤により表面処理した後に、シリコンオイルにより表面処理がなされたものであることを特徴とする帯電部材。

10

【請求項 2】

前記母材が、酸化チタン又はシリカである請求項1に記載の帯電部材。

【請求項 3】

前記カップリング剤が、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤から選ばれる少なくともいずれかである請求項1又は2に記載の帯電部材。

【請求項 4】

前記表面層が、更に導電性の粒子を含んでいる請求項1～3の何れか1項に記載の帯電部材。

【請求項 5】

前記導電性の粒子が、シランカップリング剤で表面処理されたものである請求項4に記

20

載の帯電部材。

【請求項 6】

前記シランカップリング剤が、イソブチルシランを含んでいる請求項 5 に記載の帯電部材。

【請求項 7】

電子写真感光体と、該電子写真感光体に接触して配置されている帯電部材と、を一体に保持し、画像形成装置に着脱自在であるプロセスカートリッジにおいて、該帯電部材が、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の帯電部材であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 8】

電子写真感光体と、該電子写真感光体に接触して配置され、該電子写真感光体表面を帯電せしめる帯電部材と、帯電された電子写真感光体の表面に静電潜像を形成する露光手段と、該静電潜像を現像してトナー画像を形成する現像手段と、該トナー画像を被転写体に転写する手段と、を具備している画像形成装置において、該帯電部材が、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の帯電部材であることを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は帯電部材、それを用いたプロセスカートリッジ及び画像形成装置に関し、詳しくは、電圧を印加して被帯電体である電子写真感光体表面を所定の電位に帯電処理するための帯電部材、それを用いたプロセスカートリッジ及び画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真帯電プロセスにおいて、帯電部材を感光体に接触或は近接させた状態で、該帯電部材に電圧を印加して感光体表面を帯電せしめる接触帯電方式が実用化されている。このような接触帯電方式に用いられる帯電部材の具体例としては、導電性支持体と、その周囲を被覆している被覆層とを有している導電性ローラが挙げられる。

【0003】

このような帯電部材の、最外表面を構成している表面層には、帯電性能の向上や安定化のために、様々な物質を添加することが提案されている。例えば、特許文献 1 には、表層にカップリング剤で表面処理した粒子を含有させて疎水化することにより、高温高湿下での導電部材表面への水の吸着を抑えることで抵抗値の低下を防ぐことができることが記載されている。

【特許文献 1】特開 2003 - 107825 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ところで、本発明者らは、先に帯電ローラに直流電圧のみを印加して電子写真感光体を帯電させる接触帯電方式において、帯電ローラ表面の凹凸形状が、電子写真画像に現れ易く、画像品質が低下するという課題に対し、シランカップリング剤にて処理した後に、シリコンオイルで表面処理した絶縁性粒子を帯電ローラの表層に含有させることによって上記の課題を解決でき、高品位の電子写真画像を安定して形成することができる、という知見を得ている。しかしながら、更に検討を重ねたところ、新しい電子写真感光体の使い始めの時期に、当該帯電ローラと停止している電子写真感光体との接触状態が所定の時間継続した後に、画像形成を行ったところ、画像にスジが生じることがあることを見出した。このような画像へのスジの発生は、画像出力枚数の増加につれて緩和されていくものの、常に安定して高品位な電子写真画像を与える画像形成装置を提供する上では解決すべき課題であるとの認識を得た。

【0005】

そこで、上記の課題について検討を重ねた結果、無機微粒子の表面処理に用いたシリコ

10

20

30

40

50

ーンオイルが、帯電ローラと電子写真感光体との接触時に、電子写真感光体表面に付着し、該感光体の滑り性が部分的に変化していることが原因の1つであると推測した。その一方で、シランカップリング剤で表面処理した絶縁性微粒子のシリコンオイルでの表面処理を行わない場合、次のような問題があることが分った。即ち、表面層の形成方法の1つとして、表面層を構成する成分を含んでいる塗布液を塗布する方法がある。そして、上記シリコンオイルでの表面処理を行わない絶縁性微粒子を含む該塗布液では、均一な表面層を形成できないことがあった。また均一な表面層ができた場合であっても、得られた帯電ローラの表面の一部が摺擦されたときに、その摺擦に起因する帯電ムラが生じ、電子写真画像にムラが生じてしまうことがあった。

【0006】

10

そこで、本発明者らは、更に検討を重ねた結果、無機微粒子として、カップリング剤で表面処理した無機微粒子と、カップリング剤で表面処理したのちにシリコンオイルで表面処理した無機微粒子と、の双方を表面層に含有させた帯電ローラは、停止状態の感光体との数分間の接触の後に形成された画像にもスジを生じることはなく、また表面層の塗布形成や、帯電ローラ表面の摺擦に起因する帯電ムラ等も抑えられる、といった知見を得た。

【0007】

本発明の目的は、高品位な電子写真画像を安定して与える帯電部材を提供することにある。

【0008】

20

また本発明の別の目的は、高品位な電子写真画像を安定して形成することのできる画像形成装置、及びそれに用いることのできるプロセスカートリッジを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に従って、導電性支持体と、該導電性支持体の周囲を被覆している被覆層と、を有している接触帯電用の帯電部材であって、該帯電部材の最外表面を構成している導電性の表面層が、第1の粒子及び第2の粒子を含み、該第1及び第2の粒子は、化学組成、粒径及び表面積が等しい絶縁性の無機微粒子からなる母材に異なる表面処理がなされたものであり、該第1の粒子は、該母材にカップリング剤により表面処理がなされたものであり、該第2の粒子は、該母材にカップリング剤により表面処理した後に、シリコンオイルにより表面処理がなされたものであることを特徴とする帯電部材が提供される。

30

【0010】

また、本発明に従って、上記帯電部材を具備しているプロセスカートリッジ及び画像形成装置が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、電子写真感光体の使用初期において、帯電ローラが、停止状態の電子写真感光体と接触した場合でも、画像にスジが入ることがなく、また、帯電部材表面が摺擦されたときにも摺擦部分での帯電ムラも緩和され、安定して高品質な電子写真画像を得ることができる。

40

【0012】

また、本発明によれば、プロセスカートリッジを構成し、帯電部材に近接する他の部材から低分子化合物が揮発したような場合においても、当該低分子化合物による帯電ムラを有効に緩和することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下に、本発明の実施の形態を図面を用いて詳細に説明する。

【0014】

図1(a)は、本発明に係る帯電部材の一態様である帯電ローラの概略断面図である。同図中、1は導電性支持体であり、その周囲が被覆層としての導電性弾性体層2、及び該

50

帯電ローラの最外表面を構成している表面層 3 で被覆されている。また図 1 (b) は、図 1 (a) の帯電ローラの導電性支持体 1 に沿う方向の断面図である。そして、表面層 3 は、母材にシランカップリング剤による表面処理を施した第 1 の粒子と、該母材と同種の母材にシランカップリング剤で表面処理した後、シリコンオイルやシリコンワニスで表面処理した第 2 の粒子と、を含んでいる。

【 0 0 1 5 】

・ 表面層

(i) 第 1 及び第 2 の粒子について；

(i - 1) 母材；

上記第 1 の粒子及び第 2 の粒子の母材としては、金属酸化物、球状炭素粒子、シリカ微粒子、及びチタン酸ストロンチウム微粒子、チタン酸カルシウム微粒子、チタン酸ケイ素微粒子等の複合酸化物等が挙げられる。この中でも、無機微粒子が好ましく、特に絶縁性の無機微粒子が特に好ましく、中でも特に、酸化チタンが好ましい。特に比誘電率の大きな金属酸化物、複酸化物の絶縁性微粒子が好ましい。比誘電率の大きな無機微粒子を母材として用いた場合、帯電ローラの帯電電位を高め、被帯電体を均一に帯電させる上で有効である。

【 0 0 1 6 】

そして第 1 の粒子の母材と、第 2 の粒子の母材とは、同種のものであることが好ましい。ここで同種の母材とは、まずは化学的な分子の組成、粒子径、表面積とが、ほぼ等しいことを言う。詳しくは、一般的な分子式で表させる分子の組成や、組成式で表される元素の組成が、概ねプラスマイナス 2 0 % 以内の変動の中に収まっていること、より好ましくはプラスマイナス 1 0 % 以内に収まっていることが好ましい。粒子径に関しても、平均粒径が概ね 1 0 倍以内、好ましくは 2 倍以内の範囲内で大きさが揃っていることが好ましい。更に、表面積も、BET 法等による表面積が概ね 1 0 倍以内、好ましくは 2 倍以内の範囲内でそろっていることが好ましい。第 1 の粒子の母材と第 2 の粒子の母材との上記したような物理的特性が異なっていると、表層形成用の塗料の安定性が損なわれることがある。

【 0 0 1 7 】

(i - 2) カップリング剤での表面処理；

カップリング剤（珪素、チタン、アルミニウム及びジルコニウム等の中心元素は特に選ばない）としては、特に、アルコキシシランカップリング剤及びフルオロアルキルアルコキシシランカップリング剤が好ましい。

【 0 0 1 8 】

カップリング剤の例は、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤を含む。シランカップリング剤としては、例えば、イソブチルシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、ブロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 β -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラメン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び 1 分子当たり 2 ~ 1 2 個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々 1 個あたりのケイ素原子に結合した水酸基を含有したジメチルポリシロキサンが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

カップリング剤の加水分解基としては、例えば比較的親水性の高い、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基等のアルコキシ基等が用いられる。その他、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、これらの変性体及びハロゲン等も用いられる。また疎水基

10

20

30

40

50

としては、中心元素との結合形態においては、カルボン酸エステル、アルコキシ、スルホン酸エステル又は燐酸エステルを介して、あるいはダイレクトに結合していてもよい。更に、疎水基の構造中に、エーテル結合、エポキシ基及びアミノ基等の官能基を含んでもよい。カップリング剤処理することで微粒子表面への水分の吸着を抑え、より環境変動の小さい表層材料を得ることができる。

【0020】

微粒子の疎水化処理の方法としては、例えばシランカップリング剤の場合、乾式法と湿式法の2つの方法がある。

【0021】

(a) 乾式法

10

導電剤をよく掻き混ぜながらシランカップリング剤を噴霧するか蒸気状態で吹込む。必要に応じて加熱処理を入れる。より具体的には、シランカップリング剤を水蒸気の存在下、クラウド状にした微粒子と接触させて反応させる乾式法によるものを用いることが好ましい。このシランカップリング剤による処理では、シランカップリング剤を水蒸気の存在下で処理するため、水蒸気が触媒として作用し、シランカップリング剤の反応を高めることができ、均一な表面処理が可能となる。シランカップリング剤の処理時に水蒸気を存在させることは、シランカップリング剤と母材とを良好な反応させる上で好ましい。

【0022】

(b) 湿式法

導電剤を溶媒中に分散させ、シランカップリング剤も水や有機溶媒に希釈し、スラリー状態で激しく掻き混ぜながら添加する。均一処理をするにはこちらの方法が好ましい。更に、導電剤表面のシラン前処理としての具体的方法としては、以下の3つの方法がある。

20

【0023】

(b-1) 水溶液法

約0.1~0.5%のシランを、一定pHの水、あるいは水-溶媒に十分攪拌しながら注入溶解させ、加水分解する。フィラーをこの溶液中に浸した後、ろ過あるいは圧搾して、ある程度水を除き、その後120~130℃で十分乾燥する。

【0024】

(b-2) 有機溶媒法

少量の水と、加水分解用溶媒(塩酸、酢酸)を含む有機溶媒(アルコール、ベンゼン、ハロゲン化炭化水素)にシランを溶解する。フィラーをこの溶液に浸した後、ろ過あるいは圧搾し、溶媒を除き、120~130℃で十分乾燥する。

30

【0025】

(b-3) スプレー法

フィラーを激しく攪拌しながら、シランの水溶液あるいは、溶媒液をスプレーする。その後、120~130℃で十分乾燥する。

【0026】

本発明において、シランカップリング剤は、微粒子原体100質量部に対して、5~60質量部、更に好ましくは、10~50質量部の範囲で添加して処理するとよい。5質量部より少ない場合には、表面処理が充分でなく、沈殿し易くなる傾向があり、表層を塗工する塗液の安定性が悪くなるし、60質量部よりも多い場合には、製造上困難になる場合がある。

40

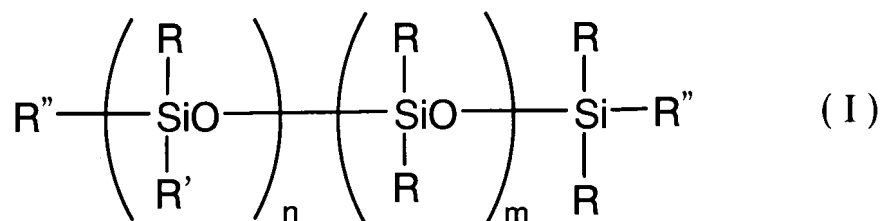
【0027】

(i-3) シリコンオイルでの表面処理；

シリコンオイルとしては、下記一般式(I)で表されるものが好ましい。

【0028】

【化 1】



【 0 0 2 9 】

上記一般式 (I) 中、R は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、R' はアルキル、ハロゲン変性アルキル、フェニル、変性フェニルの如きシリコンオイル変性基であり、R'' は炭素数 1 ~ 3 のアルキル又はアルコキシ基である。m 及び n は、m ≥ 0、n ≥ 0、m + n > 0 を示すものである。

10

【 0 0 3 0 】

上記一般式 (I) の具体例としては、例えば、ジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、α - メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル及びフッ素変性シリコンオイルが挙げられる。

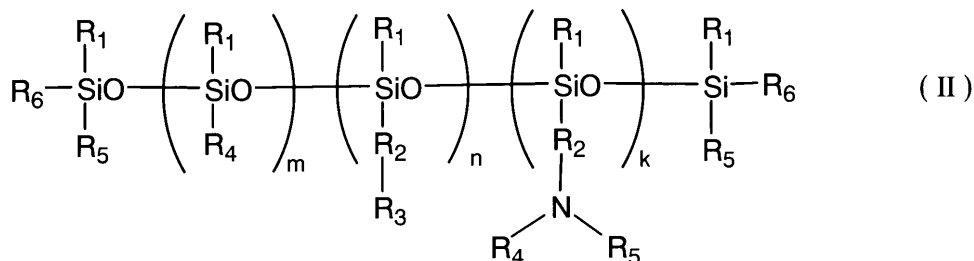
【 0 0 3 1 】

本発明において、シリコンオイルとしては、下記一般式 (II) で表される構造をもつ変性シリコンオイルも使用できる。

20

【 0 0 3 2 】

【化 2】



30

【 0 0 3 3 】

上記一般式 (II) 中、R₁ 及び R₆ は水素原子、アルキル基、アリアル基又はアルコキシ基を表わし、R₂ はアルキレン基又はフェニレン基を表わし、R₃ は含窒素複素環をその構造に有する化合物を表わし、R₄ 及び R₅ は水素原子、アルキル基又はアリアル基を表わし、R₂ はなくてもよい。但し、上記のアルキル基、アリアル基、アルキレン基及びフェニレン基は、アミンを有してもよいし、また、帯電性を損ねない範囲でハロゲンを置換基として有してもよい。m は 1 以上の数であり、n、k は 0 を含む正の数である。但し、n + k は 1 以上の正の数である。

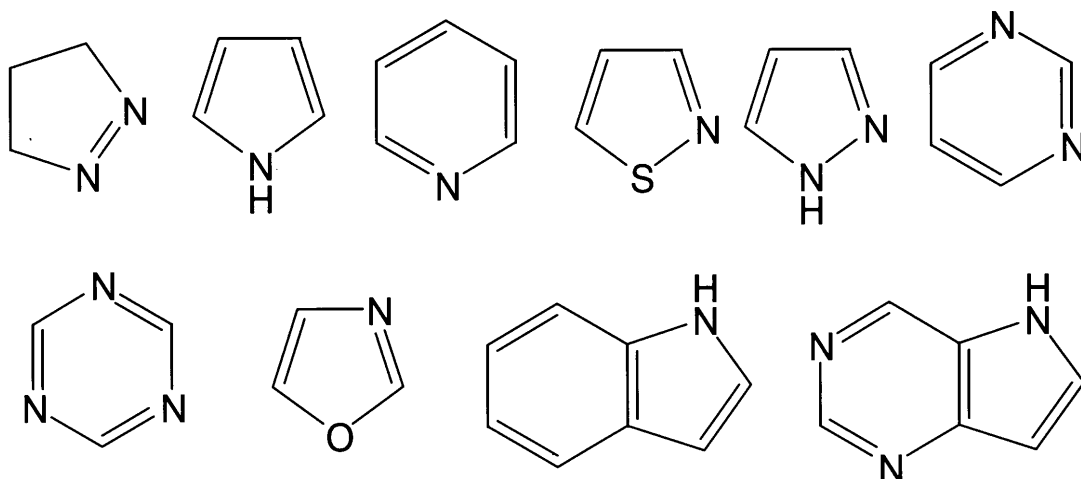
【 0 0 3 4 】

上記構造中最も好ましい構造は、窒素原子を含む側鎖中の窒素原子数が 1 か 2 であるものである。窒素を有する不飽和複素環として、下記にその構造の一例を挙げる。

40

【 0 0 3 5 】

【化 3】



10

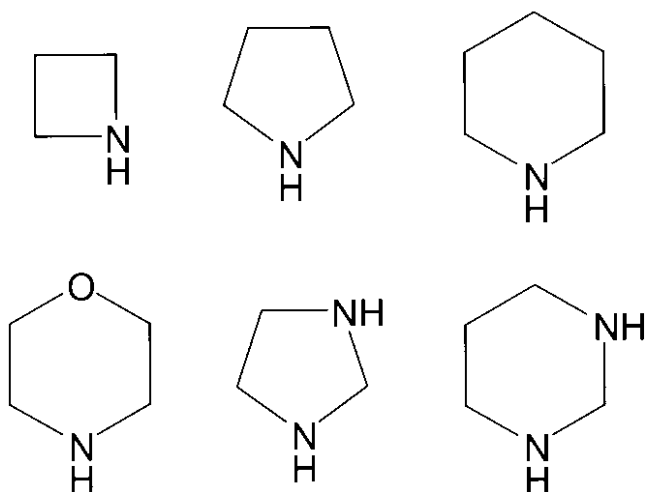
【0036】

窒素有する飽和複素環として、下記にその構造の一例を挙げる。

【0037】

【化 4】

20



30

【0038】

但し、本発明は何ら上記化合物例に拘束されるものではないが、好ましくは5員環又は6員環の複素環を持つものが好ましい。誘導体としては、上記化合物群に、炭化水素基、ハロゲン基、アミノ基、ビニル基、メルカプト基、メタクリル基、グリシドキシ基、又はウレイド基を導入した誘導体が例示される。これらは1種、又は2種以上用いてもよい。

40

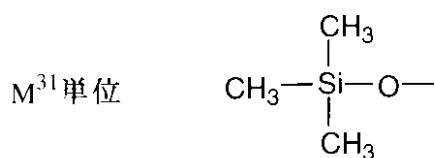
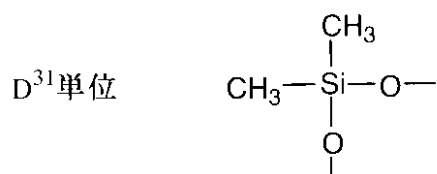
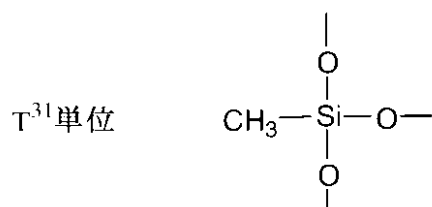
【0039】

(i - 4) シリコンワニスでの表面処理

本発明に用いられるシリコンワニスとしては、例えば、メチルシリコンワニス及びフェニルメチルシリコンワニスを挙げることができ、特に、本発明においては、メチルシリコンワニスを用いることが好ましい。メチルシリコンワニスは、下記構造で示される $T^{3/1}$ 単位、 $D^{3/1}$ 単位、 $M^{3/1}$ 単位よりなるポリマーであり、且つ $T^{3/1}$ 単位を多量に含む三次元ポリマーである。

【0040】

【化5】



10

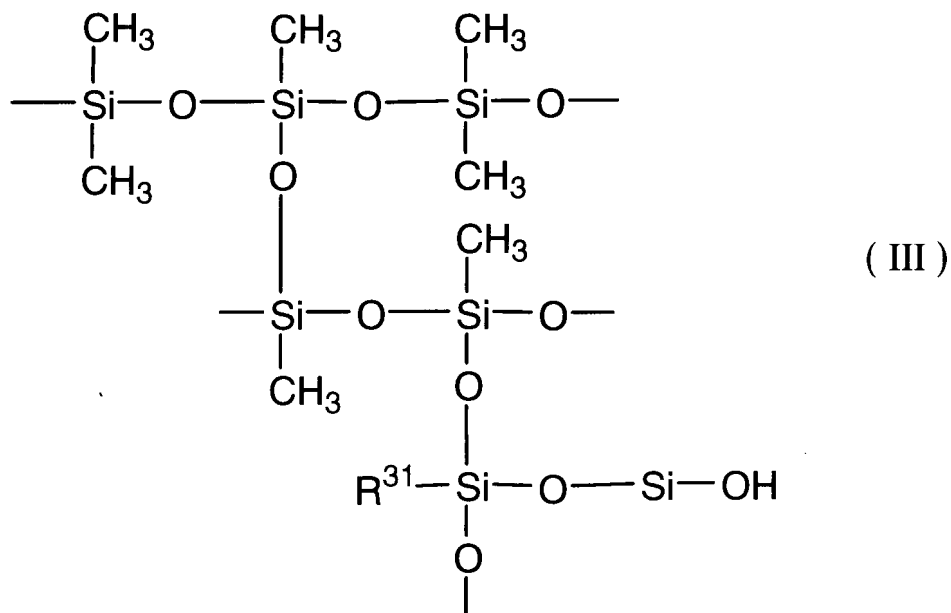
20

【0041】

メチルシリコンワニス又はフェニルメチルシリコンワニスは、具体的には、下記構造式(III)で示されるような化学構造を有する物質である。

【0042】

【化6】



30

40

式中、 R^{31} は、メチル基又はフェニル基を示す。

【0043】

上記シリコンワニスにおいて、特に T^{31} 単位は、良好な熱硬化性を付与し、三次元網状構造とするために有効な単位である。シリコンワニス中に、上記 T^{31} 単位が、10～90モル%、特に30～80モル%の範囲で含まれるものを使用することが好ましい。

【0044】

このようなシリコンワニスは、分子鎖の末端若しくは側鎖に水酸基を有しており、こ

50

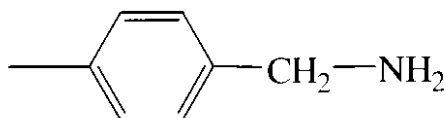
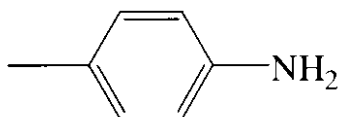
の水酸基の脱水縮合反応によって硬化することとなる。この硬化反応を促進させるために用いることができる硬化促進剤としては、例えば、亜鉛、鉛、コバルト、スズの如き脂肪酸塩；トリエタノールアミン、ブチルアミンの如きアミン類を挙げることができる。このうち特にアミン類を好ましく用いることができる。

【 0 0 4 5 】

上記の如きシリコンワニスにアミノ変性シリコンワニスとするためには、前記、 $T^{3/4}$ 単位、 $D^{3/4}$ 単位及び $M^{3/4}$ 単位中に存在する一部のメチル基或いはフェニル基を、アミノ基を有する基に置換すればよい。アミノ基を有する基としては、例えば、下記構造式で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

【 化 7 】



【 0 0 4 7 】

これらのシリコンオイル又はシリコンワニスによる母材の表面処理方法としては、例えば、微粒子とシリコンオイル又はシリコンワニスとを混合機を用いて混合する方法；及び、微粉体中にシリコンオイル又はシリコンワニスを噴霧器を用い噴霧する方法が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

本発明で使用する第 2 の微粒子を製造するための処理形態としては、シランカップリング剤と、シリコンオイル又はシリコンワニスとの両者を組み合わせて処理することが好ましい。その中での好ましい処理形態としては、先ず、シランカップリング処理剤で処理した後、シリコンオイル又はシリコンワニスで処理することが挙げられる。その中でも特に、イソブチルシランで処理した後、シリコンオイルで処理する形態が好ましい。

【 0 0 4 9 】

シリコンオイル及び / 又はシリコンワニスによる絶縁性の母材の表面処理方法としては、例えば、微粒子と溶剤で希釈していないシリコンオイルとをヘンシェルミキサーの如き混合機を用いて直接混合させる方法；及び、微粒子へ溶剤で希釈していないシリコンオイルを噴霧する方法が挙げられる。この場合、シリコンオイル及び / 又はシリコンワニスは、 $50 \sim 200$ の温度に加熱して粘度を下げて用いれば、より均一な処理が達成できるので、より好ましい。上記の通り、本発明においては、シリコンオイル及び / 又はシリコンワニスは、溶剤に希釈しない状態で表面処理に用いられることから、 25 における動粘度 $500 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 以下のものを用いることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

従って、本発明で使用する表面処理した微粒子を得るためには、微粒子をシランカップリング処理剤で処理後、シリコンオイル又はシリコンワニスを噴霧し、その後、200以上の温度で加熱処理する作製方法が好適に用いられる。この微粒子の処理時にシランカップリング剤で処理後、シリコンオイル又はシリコンワニスを噴霧した後、200以上の高い温度で加熱する方法によれば、シリコンオイル又はシリコンワニス微粒子表面に均一に且つ強固に付着することが可能となる。

【0051】

シリコンオイル又はシリコンワニスは、母材又はカップリング処理した母材100質量部に対して2~40質量部、より好ましくは、5~35質量部の範囲で使用する。この範囲内とすることで、帯電部材が、苛酷な高温高湿度環境中に放置された場合にも、表面処理成分、例えばシリコンオイルやシリコンワニス等の、帯電部材の表面への染み出しを抑えることができる。それに加えて、高品質な表面層の塗布形成が可能であり、また摺擦メモリの問題も緩和される。

10

【0052】

本発明で使用する粒子の粒子径としては、個数平均粒子径(長さ平均)が1.0μm以下、更には、0.001μm~0.5μmであることが好ましい。微粒子の個数平均粒子径をこの範囲内とすることによって、塗料中で沈降するといった問題が生じ難くなり、また、均一に表面処理することができる。

【0053】

粒子径の測定には、電子顕微鏡を用いる。撮影倍率は10万倍とするが、難しい場合は低倍率で撮影した後に10万倍となる様に拡大する。写真上で一次粒子の粒径を測る。この際、長軸と短軸を測り、平均した値を粒径とする。これを100サンプルについて測定し、50%値をもって平均粒径とする。

20

【0054】

(i-5) 第1の粒子と第2の粒子の比率；

母材を同じくする別々の表面処理を施した第1の粒子と第2の粒子の配合量割合としては、第1の粒子と第2の粒子との配合比は、1:1~1000:1、より好ましくは、10:1~100:1である。このような割合で、表層中に含有させることで、感光体との接触による画像ムラの発生や、表層を塗工形成時の塗布ムラを抑えることができ、且つ安定した帯電能を有する帯電部材とすることができる。

30

【0055】

(ii) バインダー；

表層のバインダーとしては、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等の樹脂が用いられる。

【0056】

本発明の表層のバインダーとしては、ラクトン変性アクリルポリオールを、イソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとで架橋したウレタン樹脂が特に好適に用いられる。

【0057】

表層のポリオールを架橋させるイソシアネートとしてヘキサメチレンジイソシアネートを単独で用いた場合、表層が柔軟でローラの塗工後の表面が均一に仕上がるというメリットがある反面、苛酷な高温高湿環境では出来上がった表層が基層中の未加硫成分(例えば、イオン導電剤や可塑剤)がローラ表面へ染み出してくることを十分に阻止できない可能性がある。このような染み出し物質が存在すると、感光体を汚染する可能性がある。

40

【0058】

一方、表層のポリオールを架橋させるイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを単独で用いた場合、表層が基層からの染み出し物質の染み出しを防止する効果は大きいですが、表層が固くなり過ぎて基層ゴムの熱収縮に追従できず、出来上がったローラの表面にシワが発生し、ローラの表面粗さや形状の面で望みのローラを得ることができないという弊害がある。

【0059】

50

本発明のローラの表層は、イソホロンジイソシアネートの染み出し物質ブロック性とヘキサメチレンジイソシアネートの柔軟性とを併せ持った良好な特性をもつ表層樹脂を提供し、イオン性の基層からの染み出し物質がローラ表面に染み出してくることを防止しつつ、良好な表面形状を有する帯電ローラを得ることができる。

【0060】

すなわち、本発明において表層に用いる樹脂は、ラクトン変性アクリルポリオールとイソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとをブレンドし硬化させることにより、ラクトン変性アクリルポリオールに対してイソホロンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートとがランダムに反応して、架橋構造が形成されたものである。

10

【0061】

本発明に用いるイソシアネートは、イソシアヌレート型の3量体とすることがより好ましい。分子の剛直な3量体が架橋点となり、表層がより密に架橋することができ、イオン性の基層からの染み出し物質がローラ表面に染み出してくることをより一層効果的に防止することができる。

【0062】

また、本発明に用いるイソシアネートは、イソシアネート基がブロック剤によりブロックされたブロックイソシアネートとすることがより好ましい。この理由としては、上記イソシアネート基は反応し易く、表層塗料を常温に長時間放置しておくで徐々に反応が進み、塗料の特性が変化してしまう恐れがあるからである。これに対してブロックイソシアネートは、活性なイソシアネート基がブロックされ、ブロック剤の解離温度までは反応しないので、塗料の取り扱いが容易になるというメリットがある。マスキングを行うブロック剤には、フェノールやクレゾール等のフェノール類、ε-カプロラクタムのラクタム類及びメチルエチルケトオキシム等のオキシム類等が挙げられるが、本発明の場合、解離温度が比較的低温のオキシム類が好ましい。

20

【0063】

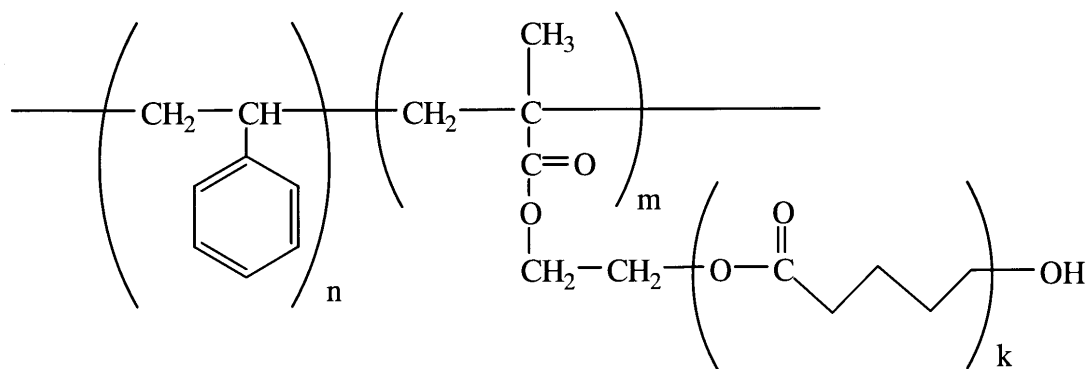
本発明に用いる表層樹脂を構成するラクトン変性アクリルポリオールとブロックイソシアネートの3量体を図示する。

【0064】

【化8】

30

ラクトン変性アクリルポリオール

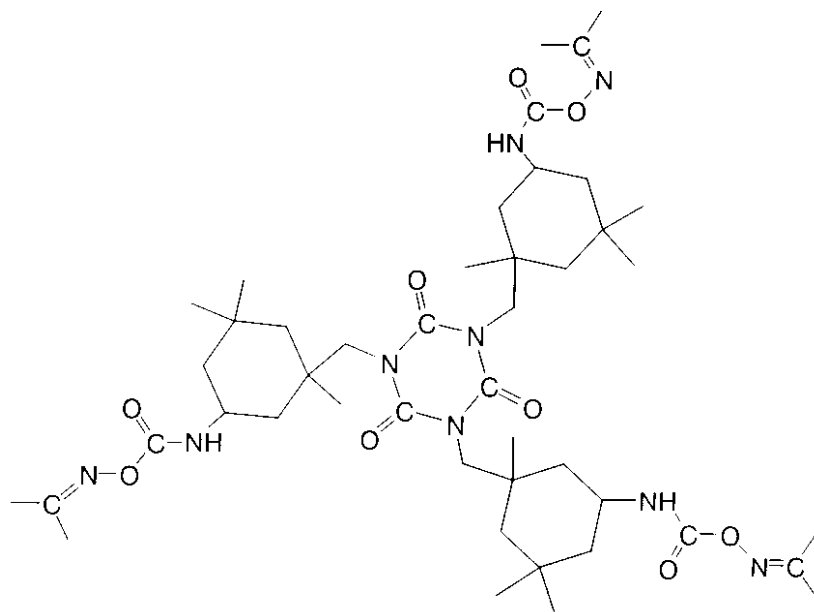


40

【0065】

【化 9】

イソホロンジイソシアネート



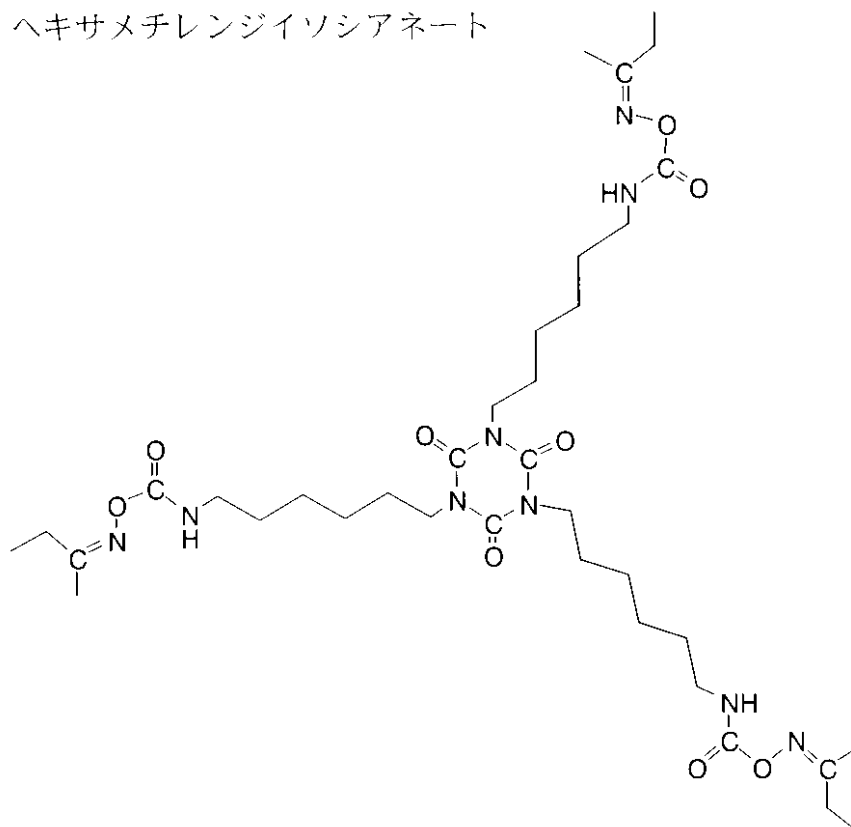
10

20

【 0 0 6 6 】

【化 1 0】

ヘキサメチレンジイソシアネート



30

40

【 0 0 6 7 】

一方、ラクトン変性アクリルポリオールのOH価は80 KOHmg / g 程度であること

50

が好ましい。OH価が少ないと、イソシアネートで架橋され難くなり、それによって樹脂が柔らかくなり過ぎて感光体に貼り付き易くなる。OH基が大き過ぎると塗膜が硬くなり過ぎて割れ易くなる。

【0068】

本発明に用いるラクトン変性アクリルポリオールは、分子鎖骨格がスチレンとアクリルの共重合体であり、適度な硬度と非汚染性を有する。また、末端に水酸基を有する変性したラクトン基が多数の架橋点となり、イソシアネートで密に架橋することが可能であり、基層からの未加硫成分の染み出しを防止することができる。このようなラクトン変性アクリルポリオールとしては、例えば、プラクセルDC2009（ダイセル化学工業株式会社製）が挙げられる。

10

【0069】

表層に用いる樹脂のガラス転移温度 T_g は粘弾性測定法で、ピーク温度が45以上が好ましく、特に50以上あることが好ましい。45未満であると、感光体と当接したまま長期間放置した場合に感光体に貼り付いてしまったり、あるいは帯電ローラ表面がトナー等によって汚れ易くなったりするという弊害があるので、好ましくない。

【0070】

本発明におけるガラス転移温度 T_g の測定方法は以下のようにする。まず、測定用の表層サンプルは、ローラ状態から表層を剥がし、5mm×40mm程度の短冊形に切り出す。測定装置は、動的粘弾性測定装置RSA-II（レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー（株）製）を用い、また治具としてフィルムテンションフィクスチャーを用いる。測定は、-50～150の温度範囲において測定周波数6.28rad/sec、昇温速度5/min、初期歪0.07～0.25%のオートテンションモードで行う。損失正接 $\tan \delta$ の温度分散を測定し、ピーク温度を T_g とする。

20

【0071】

また特に限定はしないが、あまり T_g が高過ぎても樹脂の可撓性がなくなり、塗膜が割れ易くなるので好ましくない。 T_g は、架橋させるイソシアネートの比率又は量によって調節する。

【0072】

ラクトン変性アクリルポリオール樹脂とイソシアネートとの配合比は、配合した塗料中のイソシアネートの中のNCO基の数(A)と、ラクトン変性アクリルポリオール樹脂中のOH基の数(B)との比、NCO/OH比=A/Bが0.1～2.0が好ましく、特に好ましくは0.3～1.5の範囲になるように調整する。

30

【0073】

ラクトン変性アクリルポリオールをイソシアネートで架橋することにより、導電性弾性体基層からの低分子成分の染み出しを防止するとともに、帯電ローラ自体がトナー等に対して汚れ難く、かつ感光体を汚染しない表層を形成することができる。

【0074】

表層を形成する樹脂塗料には、各種の導電剤やレベリング剤を混合することも好ましい。レベリング剤としては、例えばシリコンオイルが挙げられる。

【0075】

40

(iii) 導電剤；

表層に用いる導電剤としては、例えばアルミニウム、パラジウム、鉄、銅、銀等の金属系の粉体や繊維、カーボンブラック、金属粉や酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、硫化銅や硫化亜鉛等の金属化合物、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化モリブデン、亜鉛、アルミニウム、金、銀、銅、クロム、コバルト、鉄、鉛、白金、ロジウム等を電解処理、スプレー塗工、混合振とうにより表面に付着させた粉体、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、PAN系カーボン、ピッチ系カーボン等のカーボン粉が挙げられる。

【0076】

本発明においては、導電剤としては、導電性酸化スズが特に好適に用いられる。その理

50

由は、導電性酸化スズは、導電剤自体の体積抵抗率が比較的大きく、導電剤を分散する樹脂の体積抵抗率との差が他の導電剤に比較して小さいので、導電剤を分散して中抵抗の表層材料としたときに、導電剤の分布の僅かな差が表層材料の抵抗の差を生じ難く、抵抗の位置によるばらつきを比較的小さく抑制することができることが、本発明の表層材料の導電剤として好適であるからである。

【0077】

導電性酸化スズとしては、酸素欠損型酸化スズ、フッ素ドーパ酸化スズ、リンドーパ酸化スズ、タングステンドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ及びインジウムドーパ酸化スズ等が挙げられる。

【0078】

表層の樹脂に加えるこれらの導電剤の配合量は、表層の樹脂の体積抵抗率が低温低湿環境（L/L：15 / 10 % RH）、常温常湿環境（N/N：23 / 55 % RH）、高温高湿環境（H/H：30 / 80 % RH）で、中抵抗領域（体積抵抗率が $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ ）になるように決める。

【0079】

表層の体積抵抗率がこれよりも小さいと、帯電ローラとして使用した場合、感光体にピンホールがある時にピンホールに過大な電流が流れてリークしてしまい、リークした跡が画像に表れてしまうので好ましくない。逆に体積抵抗率が大き過ぎると、帯電ローラに電流が流れず、感光体を所定の電位に帯電することができず画像が所望する濃度にならないという弊害がある。また、ある程度の電位に帯電したとしても帯電が不均一になり画像上に表れてしまうので好ましくない。

【0080】

表層の体積抵抗は、ローラ状態から表層を剥がし、5 mm × 5 mm 程度の短冊形に切り出す。両面に金属を蒸着して電極とガード電極とを作製し、微小電流計（ADVANTEST R8340A ULTRA HIGH RESISTANCE METER（株）アドバンテスト社製）を用いて200 Vの電圧を印加して30秒後の電流を測定し、膜厚と電極面積とから計算して求める。

【0081】

導電性酸化スズの配合量としては、塗工後の表層に対して10～80質量%が好ましく、特に好ましくは20～60質量%である。導電性酸化スズの一次粒径は、示差走査型電子顕微鏡観察で0.1 μm以下が好ましい。表層塗料中で二次粒子が小さくなるまで公知の方法で分散する。二次粒子径は、遠心沈降式粒度分布計（CAPA700：堀場製作所製）による体積平均粒径MEDIANの値で、1.0 μm以下が好ましく、特に好ましくは0.5 μm以下に分散する。二次粒子径が大きいと表層材料の抵抗の位置によるばらつきが大きくなり、帯電ムラの原因となるので好ましくない。

【0082】

本発明に用いられる導電性酸化スズは、表面が、微粒子の表面処理の部分で述べた表面処理をされていることが好ましい。具体的にはシランカップリング剤、特にイソブチルシラン等の分岐鎖状のアルキル基を分子内に有している化合物を含んでいるシランカップリング剤で表面処理を行うことが好ましい。このような構成に係る帯電部材は、プロセスカートリッジに組み込んで長期間高温高湿条件下に放置したような場合においても、帯電能が低下したり、ムラが生じたりすることを極めて有効に抑制することができる。

【0083】

（iv）樹脂微粒子

本発明の帯電部材の表層は好ましくは、帯電ローラ表面を粗面化するための樹脂微粒子を含有する。より好ましくは、該樹脂微粒子が架橋された微粒子であることが好ましい。架橋していないと表層塗工用の塗料としたときに溶解する恐れがあるので好ましくない。架橋した高分子微粒子を作るモノマーとしては、特に限定しないが、重合の容易さ等から、ビニル系のモノマーが好適に用いられる。

【0084】

本発明に用いるビニル系モノマーは、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル等のメタクリル酸エステル、スチレン、p - メチルスチレン、 α - メチルスチレン等の芳香族系ビニル単量体、酢酸ビニル及びアクリロニトリル等が挙げられる。

【0085】

樹脂粒子が架橋された高分子微粒子となるために、本発明においては、上記のビニル系モノマー以外に、分子内にビニル基を2つ以上有する架橋性のビニル系モノマーを使用する。このような架橋性のビニル系モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメチロールプロパントリメタアクリレート等が挙げられる。これら架橋性のビニル系モノマーの添加量は、非架橋性のビニルモノマーに対して0.5～30質量部が好ましい。

10

【0086】

これらの架橋された高分子微粒子は、シード乳化重合、分散重合、懸濁重合等により重合されるが、低分子の界面活性剤等の残留が少ないので、懸濁重合によって重合されることが好ましい。重合開始剤は、特に限定されないが、過酸化ベンゾイルや過酸化ラウロイル等の過酸化物系触媒、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ系触媒が挙げられる。

【0087】

本発明で使用される架橋された高分子微粒子は、形状がより真球形状に近いことがより好ましい。

20

【0088】

具体的には、平均円形度が0.95以上であることが好ましい。平均円形度が0.95以上となるように高分子微粒子の粒子形状を精密に制御することにより、帯電ローラの表面粗さが均一になり、異なるプロセススピードで使用してもより均一な帯電特性を得ることが出来る。

【0089】

更に、円形度標準偏差が0.040未満であることがより好ましい。円形度標準偏差が0.04未満となるように高分子微粒子の粒子形状を精密に制御することにより、真球から大きくかけ離れた樹脂微粒子の存在割合が小さくなり、帯電ローラの表面に突発的に樹脂粒子の突起が発生して帯電を乱す確率を抑え、帯電ローラの表面粗さが更に均一になり、異なるプロセススピードで使用してもより均一な帯電特性を得ることが出来る。

30

【0090】

本発明における円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子社製フロー式粒子像分析装置FPIA-1000を用いて粒子形状の測定を行い、円形度を下式により求める。更に下式で示すように、測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数で除した値を平均円形度と定義する。

【0091】

【数 1】

$$\text{円形度} = \frac{\text{粒子投射面積と同じ面積の円の周囲長}}{\text{粒子投射像の周囲長}}$$

$$\text{平均円形度 } \bar{c} = \sum_{i=1}^m (c_i / m)$$

10

$$\text{円形度標準偏差 } SDc = \left\{ \sum_{i=1}^m (\bar{c} - c_i)^2 / m \right\}^{1/2}$$

【0092】

ここで、「粒子投影面積」とは二値化された樹脂粒子像の面積であり、「粒子投影像の周囲長」とは該樹脂粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さとして定義する。

【0093】

なお、本発明で用いている測定装置である「FPIA-1000」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及び円形度標準偏差の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度0.400～1.000を0.010間隔で、0.400以上0.410未満、0.410以上0.420未満…0.990以上1.000未満及び1.000の如くに61分割した分割範囲に分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及び円形度標準偏差の算出を行う算出法を用いている。

20

【0094】

この算出法で算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度及び円形度標準偏差の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視できる程度であるため、本発明においては、算出時間の短絡化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこの様な算出法を用いている。

30

【0095】

本発明における円形度は、粒子の凹凸の度合いを示す指標であり、粒子が完全な球形の場合に1.000を示し、表面形状が複雑になる程、円形度は小さな値となる。

【0096】

具体的な測定方法としては、容器中に予め不純固形物等を除去したイオン交換水10mlを用意し、その中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を加えた後、更に測定試料を0.02g加え、均一に分散させる。分散させる手段としては、超音波分散機「UH-50型」(エスエムテ社製)に振動子としてφ5mmのチタン合金チップを装着したものをを用い、5分間分散処理を用い、測定用の分散液とする。その際、該分散液の温度が40℃以上とならない様に適宜冷却する。

40

【0097】

樹脂粒子の形状測定には、前記フロー式粒子像測定装置を用い、測定時の樹脂粒子濃度が3000～1万個/μlとなる様に該分散液濃度を再調整し樹脂粒子を1000個以上計測する。

【0098】

樹脂粒子の平均粒径は、100μm以下であることが好ましく、より好ましくは0.5～50μmであり、更に好ましくは1～25μmである。また、質量平均粒径の3倍以上の粒径を有す樹脂粒子が実質的に皆無であることが好ましい。粒径が大き過ぎると帯電コーラ表面が粗れ過ぎて帯電が不均一になってしまうという弊害がある。また、小さ過ぎる

50

と樹脂粒子を添加して低プロセススピードの領域での帯電を安定化させる効果が現れないので好ましくない。

【 0 0 9 9 】

以下に、本発明における樹脂粒子の粒径測定の実例を示す。

【 0 1 0 0 】

電解質溶液 1 0 0 ~ 1 5 0 m l に界面活性剤（アルキルベンゼンスルホン酸塩）を 0 . 1 ~ 5 m l 添加し、これに測定試料を 2 ~ 2 0 m g 添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で 1 ~ 3 分間分散処理して、コールターカウンターマルチサイザーにより 1 7 μ m 又は 1 0 0 μ m 等の適宜樹脂粒子サイズに合わせたアパチャーを用いて体積を基準として 0 . 3 ~ 4 0 μ m の粒度分布等を測定するものとする。この条件で測定した個数平均粒径、質量平均粒径をコンピュータ処理により求め、体積基準の粒度分布より重量平均粒径の 3 倍径累積分布以上の累積割合を計算し、3 倍径累積分布以上の累積値を求める。

10

【 0 1 0 1 】

樹脂粒子の添加量は塗工後の表層中の質量割合として、1 ~ 8 0 質量% が好ましい。少な過ぎると樹脂粒子を添加して帯電が安定する効果が得られないし、多過ぎると表層塗料の粘度の制御が難しくなり、均一に塗工することが難しくなるので、好ましくない。

【 0 1 0 2 】

・導電性支持体

図 1 に於ける導電性支持体 1 は、例えば炭素鋼合金表面に 5 μ m の厚さのニッケルメッキを施した円柱である。導電性支持体を構成する材料として他にも、例えば鉄、アルミニウム、チタン、銅及びニッケル等の金属やこれらの金属を含むステンレス、ジュラルミン、真鍮及び青銅等の合金、更にカーボンブラックや炭素繊維をプラスチックで固めた複合材料等の、剛直で導電性を示す公知の材料を使用することもできる。また、形状としては円柱形状の他に、中心部分を空洞とした円筒形状とすることもできる。

20

【 0 1 0 3 】

・導電性弾性体基層

導電性弾性体基層 2 は、上記導電性支持体 1 の外周を被覆するように形成される。導電性弾性体基層 2 は導電性弾性体からなっている。導電性弾性体は、導電剤と高分子弾性体とを混合して成形される。導電剤は少なくともイオン導電剤が含有されている。高分子弾性体としては特にエピクロルヒドリンゴムが好適に用いられる。エピクロルヒドリンゴムは、ゴム自体に若干の導電性があり、導電剤の添加量が少なくても良好な導電性を発揮することができ、また、環境や位置による電気抵抗のバラツキも小さくすることができるので、高分子弾性体として好適に用いられる。

30

【 0 1 0 4 】

エピクロルヒドリンゴムは、エピクロルヒドリンを中心とする環状のエーテルの開環重合体であり、ゴムを構成する主な単量体には、エピクロルヒドリン、エチレンオキシド及びアクリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

重合体であるエピクロルヒドリンゴムとしては、エピクロルヒドリン単独重合体、エピクロルヒドリン - エチレンオキシド共重合体、エピクロルヒドリン - アリルグリシジルエーテル共重合体及びエピクロルヒドリン - エチレンオキシド - アリルグリシジルエーテル三元共重合体等が挙げられる。この中でも安定した中抵抗領域の導電性を示すことから、エピクロルヒドリン - エチレンオキシド - アリルグリシジルエーテル三元共重合体が特に好適に用いられる。エピクロルヒドリン - エチレンオキシド - アリルグリシジルエーテル三元共重合体は、重合度や組成比を任意に調整することで導電性や加工性を制御できる。

40

【 0 1 0 6 】

高分子弾性体はエピクロルヒドリンゴムを主成分とするが、必要に応じてその他の一般的なゴムを含有されてもよい。

【 0 1 0 7 】

50

その他の一般的なゴムとしては、例えばEPM（エチレン・プロピレンゴム）、EPDM（エチレン・プロピレンゴム）、ノルボネンゴム、NBR（ニトリルゴム）、クロロプレンゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、ウレタンゴム、SBS（スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロックコポリマー）、SEBS（スチレン・エチレンブチレン・スチレン・ブロックコポリマー）等のスチレン系ブロックコポリマー及びシリコンゴム等が挙げられる。

【0108】

上記の一般的なゴムを含有する場合、その含有量は、高分子弾性体全量に対し1～50質量%であるのが好ましい。

10

【0109】

導電剤としては、導電性弾性体基層の電気抵抗率のムラを小さくするという目的により、イオン導電剤を含有することが必要である。イオン導電剤が高分子弾性体の中に均一に分散し、導電性弾性体の電子抵抗率を均一化することにより、帯電ローラを直流電圧のみの電圧印加で使用したときでも均一な帯電を得ることができる。

【0110】

イオン導電剤としては、例えば、 LiClO_4 や NaClO_4 等の過塩素酸塩、4級アンモニウム塩等が挙げられ、これらを単独又は2種類以上組み合わせて用いることができる。イオン導電剤の中でも、環境変化に対して抵抗が安定なことから特に過塩素酸4級アンモニウム塩が好適に用いられる。

20

【0111】

イオン導電剤に加えて、導電性弾性体の電気抵抗にムラを生じさせない範囲で、電子導電性の導電剤を添加することができる。電子導電性の導電剤は、電子導電性の導電剤の担う導電性が、イオン導電剤の担う導電性よりも小さい範囲で使用することができる。すなわち、電子導電性の導電剤は、高分子弾性体にイオン導電剤のみを添加した場合の体積抵抗率に対して、電子導電性の導電剤を加えて添加した場合の体積抵抗率が1/2以上であるような配合割合で使用することができる。電子導電性の導電剤としては、例えば、アルミニウム、パラジウム、鉄、銅、銀等の金属系の粉体や繊維、カーボンブラック、金属粉や酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、硫化銅、硫化亜鉛等の金属化合物粉、又は適当な粒子の表面を酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化モリブデン、

30

【0112】

本発明において、これらの導電剤の配合量は導電性弾性体の体積抵抗率が、低温低湿環境（L/L：15 / 10%RH）、常温常湿環境（N/N：23 / 55%RH）、高温高湿環境（H/H：30 / 80%RH）で、中抵抗領域（体積抵抗率が $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ）になるような量が好ましい。

【0113】

導電性弾性体の体積抵抗は、厚さ1mmのシートに成型した後、両面に金属を蒸着して電極とガード電極とを作製し、微小電流計（ADVANTEST R8340A ULTRA HIGH RESISTANCE METER（株）アドバンテスト社製）を用いて200Vの電圧を印加して30秒後の電流を測定し、膜厚と電極面積とから計算して求める。

40

【0114】

導電性弾性体の体積抵抗率がこれよりも小さいと、像担持体である感光体にピンホールがあった場合に大電流がピンホールに一気に集中してしまい、穴をより大きくしてしまったり、穴以外の場所に電流が流れなくなってしまう高精密なハーフトーン画像上に黒い帯となって帯電電位が不足した部分が現れてしまったりといった不具合が発生する恐れがある。逆

50

に体積抵抗率が大き過ぎると、導電性弾性層中で印加電圧が降下してしまい、必要な放電電流が得られずに感光体を所望する電位に均一に帯電させることができなくなることがある。

【 0 1 1 5 】

この他にも導電性弾性体には必要に応じて、可塑剤、充填剤、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、スコーチ防止剤、分散剤及び離型剤等の配合剤を加えることも好ましい。

【 0 1 1 6 】

導電性弾性体の成形方法としては、上記の導電性弾性体の原料を混合して、例えば、押し出し成形や射出成形、圧縮成形等の公知の方法が挙げられる。また、導電性弾性体基層は、導電性支持体の上に直接導電性弾性体を成形して作製してもよいし、チューブ形状に成形した導電性弾性体を導電性支持体に被覆させてもよい。なお、導電性弾性体基層の作製後に表面を研磨して形状を整えてもよい。

10

【 0 1 1 7 】

導電性弾性体基層の形状は、出来上がった帯電ローラと感光体との当接ニップ幅がローラの長手方向の分布でできるだけ均一になるよう、導電性弾性体基層ローラの中央部の直径が端部の直径よりも大きいクラウン形状となっていることが好ましい。また、出来上がったローラの当接ニップ幅が均一となるために、導電性弾性体基層ローラの振れが小さい方が好ましい。

【 0 1 1 8 】

振れの測定値は、図 2 のように、導電性基体を回転軸として導電性弾性体基層ローラを回転させ、回転軸と垂直に非接触レーザー測長器（本発明においては、（株）キーエンス製 LS - 5 0 0 0 ）で測定した導電性弾性体基層の半径の最大値と最小値の差を値として求める。導電性弾性体基層の軸方向に 1 c m ピッチで前記半径の最大値と最小値の差を求め、その値の中で最大の値を導電性弾性体基層ローラの振れの値とする。

20

【 0 1 1 9 】

また、ローラの直径とは、同様に導電性基体を回転軸として導電性弾性体基層ローラを回転させ、回転軸と垂直に非接触レーザー測長器で測定した導電性弾性体基層の直径の最大値と最小値の平均とする。

【 0 1 2 0 】

導電性弾性体基層ローラの軸方向中央部の直径と、弾性体の両端部から 1 0 m m 中央側の部分の直径の値 2 つの平均との差を、クラウン量の値として求める。

30

【 0 1 2 1 】

導電性弾性体基層ローラの振れの好ましい値は、ローラ中央部の直径の 0 . 7 % 以下、より好ましくは 0 . 5 % 以下である。本発明のローラの直径は 9 m m 程度が好ましいので、振れの値は具体的には 6 3 μ m 以下が好ましく、より好ましくは 4 5 μ m 以下である。

【 0 1 2 2 】

クラウン量の値は出来上がったローラのニップ幅が均一になるように決めるが、好ましくはローラ直径の 0 . 1 ~ 5 . 0 % 、具体的には 1 2 μ m ~ 6 0 0 μ m が好ましい。

【 0 1 2 3 】

導電性弾性体のアスカーク硬度は、8 5 ° 以下が好ましく、より好ましくは 8 0 ° 以下である。アスカーク硬度が 8 5 ° を超えると、帯電部材と感光体との間のニップ幅が小さくなり、帯電部材と感光体との間の当接力が狭い面積に集中し、当接圧力が大きくなる。これによって帯電が安定しなくなったり、あるいは感光体や帯電部材の表面に現像剤その他が付着し易くなったりする等の弊害が顕著になる。

40

【 0 1 2 4 】

なお、「アスカーク硬度」とは、日本ゴム協会標準規格 S R I S 0 1 0 1 に準拠したアスカーク型スプリング式ゴム硬度計（高分子計器株式会社製）を用いて測定した帯電部材の硬度であり、常温常湿（2 3 / 5 5 % R H ）の環境中に 1 2 時間以上放置した帯電部材に対して該硬度計を 1 0 N の力で当接させてから 3 0 秒後に測定した値とする。

【 0 1 2 5 】

50

アスカーC硬度を小さくするため、導電性弾性体に可塑剤を配合する。配合量は、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上である。可塑剤としては、例えばセバシン酸とプロピレングリコールの共重合体のような、エステル系の高分子可塑剤を用いることができる。このようなエステル系の可塑剤はエピクロルヒドリンゴムとの極性が近く、比較的大量に配合することが可能であり、基層の硬度を小さく制御できるメリットがある。高分子可塑剤の分子量は、好ましくは2000以上、より好ましくは4000以上である。分子量が2000より小さいと可塑剤がローラの表面に染み出してきて感光体を汚染する可能性がある。

【0126】

導電性弾性体基層は、必要に応じて導電性支持体と接着剤を介して接着される。この場合、接着剤は導電性であることが好ましい。導電性とするため、接着剤には公知の導電剤を有することができる。

【0127】

接着剤のバインダーとしては、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等の樹脂が挙げられ、ウレタン系、アクリル系、ポリエステル系、ポリエーテル系及びエポキシ系等の公知の接着剤を用いることができる。

【0128】

導電剤としては、例えば、 LiClO_4 や NaClO_4 等の過塩素酸塩、4級アンモニウム塩等のイオン導電剤、アルミニウム、パラジウム、鉄、銅、銀等の金属系の粉体や繊維、カーボンブラック、金属粉や酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等の金属酸化物、硫化銅、硫化亜鉛等の金属化合物粉、又は適当な粒子の表面を酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化モリブデン、亜鉛、アルミニウム、金、銀、銅、クロム、コバルト、鉄、鉛、白金、ロジウムを電解処理、スプレー塗工、混合振とうにより付着させた粉体、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、PAN（ポリアクリロニトリル）系カーボン、ピッチ系カーボン等のカーボン粉がある。これらを単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0129】

・表面層

導電性弾性体基層が完成した後に、それを被覆し、帯電ローラの最外表面を構成する表面層3を設ける。

【0130】

表層の成形方法としては、上記(i)～(iv)の、表層を構成する材料を、サンドミル、ペイントシェーカ、ダイノミル及びパールミル等のビーズを利用した従来公知の分散装置を用いて公知の方法により分散させ、得られた表層形成用の樹脂塗料を、浸漬塗工により、帯電部材の表面、本発明においては導電性弾性体基層の上に塗工する。

【0131】

表層の膜厚は、好ましくは5～100 μm 、より好ましくは10～50 μm である。表層の膜厚が100 μm よりも大きいと、帯電の均一性が損なわれ、画像上ローラの軸方向に細かい白スジが発生するので好ましくない。膜厚は、ローラ断面を鋭利な刃物で切り出して、光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察することで測定できる。

【0132】

本発明においては、顕微鏡で2000倍の断面写真を撮り、一画面中でランダムに5箇所の膜厚を測定し、長さを平均して1箇所の膜厚を算出する。この測定を同じローラの軸方向3点×周方向2点の計6点について行ってから平均し、全体の平均膜厚とした。

【0133】

表層膜厚を調整するために表層塗料の樹脂の固形分と塗工引き上げ速度を制御する。表層塗料中の樹脂の固形分を大きくすると表層の膜厚が大きくなり、固形分を小さくすると膜厚も小さくなる。本発明の表層塗料においては、揮発する溶媒に対する樹脂の固形分を10～40％に調整する。また、塗工引き上げ速度を大きくすると膜厚が大きくなり、速度を小さくすると膜厚も小さくなるので、本発明においては塗工引き上げ速度を20～5

10

20

30

40

50

0 0 0 mm / m i n . に調整する。

【 0 1 3 4 】

本発明の帯電部材の表面粗さとしては、好ましくは J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 による十点平均粗さ R z で 0 . 5 μ m 以上 4 0 μ m 以下、R a で 0 . 1 μ m 以上 5 μ m 以下、より好ましくは十点平均粗さ R z で 1 μ m 以上 3 0 μ m 以下、R a で 0 . 4 μ m 以上 3 μ m 以下である。帯電部材の表面粗さを上記の範囲内とした場合、帯電ムラとして出力画像に表れ難くなり、樹脂粒子を添加して遅いプロセススピードでの帯電の安定化と帯電ムラの抑制との双方を高いレベルで満足させることができる。

【 0 1 3 5 】

平均粗さ (R a 、 R z) の測定方法としては、J I S B 0 6 0 1 の表面粗さに基づき、小坂研究所製サーフコーダー S E 3 4 0 0 にて、軸方向 3 点 × 周方向 2 点の計 6 点について各々測定し、その平均値をとる。本発明においては、接触針は先端半径 2 μ m のダイヤモンドとし、測定スピード 0 . 5 mm / s 、カットオフ λ c 0 . 8 mm 、基準長さ 0 . 8 mm 、評価長さ 8 . 0 mm とした。

【 0 1 3 6 】

上記範囲の表面粗さを有する帯電部材とするため、基層の表面粗さ、表層の膜厚、樹脂粒子の平均粒径と添加量を調整する。基層の十点平均粗さは R z で 2 0 μ m 以下、より好ましくは 1 5 μ m 以下とする。

【 0 1 3 7 】

また、本発明の帯電部材は、図 6 (a) 、 (b) に示した様に、画像形成装置に用いた場合の使用状態と同様の応力で、感光体と同じ曲率の円相形円柱形金属 3 2 に当接させて、使用状態と同様の回転速度で円柱形金属を回転させながら (本発明では支持体 1 の両端にそれぞれ 5 N の力を加えて、直径 3 0 mm の金属円柱に当接させ、該金属円柱の周速 4 5 mm / s で回転させた) 直流電圧 - 2 5 0 V を印加したときの帯電部材の電気抵抗が、3 0 / 8 0 % R H の高温高湿の環境中では $1 \times 10^6 \Omega$ 以上であり、1 5 / 1 0 % の低温低湿の環境中では $1 \times 10^8 \Omega$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、3 0 / 8 0 % R H の高温高湿の環境中では $2 \times 10^6 \Omega$ 以上であり、1 5 / 1 0 % の低温低湿環境中では $6 \times 10^7 \Omega$ 以下であることが好ましい。

【 0 1 3 8 】

低温低湿の環境中の抵抗値を上記の範囲とすることにより、帯電ムラによるハーフトーン画像上の細かい横白スジが殆ど発生しない。また、高温高湿環境中の抵抗を上記の範囲とすることで、感光体にピンホールがあったとしても印加電流がリークせず、ハーフトーン画像上に帯電の濃度ムラが現れることがない。

【 0 1 3 9 】

電気抵抗を上記範囲とするには、帯電部材の導電性弾性体基層の体積抵抗率を $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ に、また表層の体積抵抗率が $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ でかつ表層の膜厚が 1 0 ~ 5 0 μ m になるように調整すればよい。

【 0 1 4 0 】

< 2 > 画像形成装置

図 3 は、本発明に係る帯電部材の一つの実施の形態である帯電ローラ 6 を用いた画像形成装置の概略断面図である。像担持体である感光体ドラム 5 は矢印の方向に回転しながら、帯電ローラ 6 によって一次帯電され、次に露光手段により露光 1 1 が照射され静電潜像が形成される。現像手段である現像ローラ 4 上の薄層になったトナーは、トナー帯電ローラ 2 9 で帯電され、次いで感光体ドラム 5 の表面と接触することによって、静電潜像が現像され、可視化したトナー像が形成される。

【 0 1 4 1 】

現像されたトナー像は、転写部材である転写ローラ 8 と感光体ドラム 5 の間の現像部において、感光体ドラム 5 から被転写部材である印刷メディア 7 に転写され、その後定着部 9 で熱と圧力により定着され、永久画像となる。帯電前露光装置 1 1 によって感光体ドラムに残った潜像に露光し、感光体ドラムの電位がアース電位に戻る。転写されなかった転

10

20

30

40

50

写残トナーは、クリーニングブレード１０で回収される。

【０１４２】

現像ローラ４、トナー帯電ローラ２９、帯電ローラ６、転写ローラ８のそれぞれには画像形成装置の電源１８、１９、２０及び２２から、それぞれ電圧が印加されている。

【０１４３】

ここで、本発明の帯電部材である帯電ローラ６には、電源２０から直流電圧が印加される。印加電圧に直流電圧を用いることで、電源のコストを低く抑えることができるという利点がある。また、交流電圧を印加したときに発生する帯電音が発生しないという利点がある。

【０１４４】

印加する直流電圧の絶対値は、空気の放電開始電圧と被帯電体表面（感光体表面）の一次帯電電位との和とすることが好ましい。通常空気の放電開始電圧は６００～７００Ｖ程度、感光体表面の一次帯電電位は３００～８００Ｖ程度なので、具体的な一次帯電電圧としては９００～１５００Ｖとすることが好ましい。

【０１４５】

また、フルカラー画像形成装置とする場合は、図４の様に感光体ドラム５ａ～ｄ、像ローラ、転写ローラ８ａ～ｄ、帯電ローラ６ａ～ｄ、トナー帯電ローラ２９ａ～ｄ、弾性規制ブレード３０ａ～ｄ、露光１１ａ～ｄ、トナー容器３１ａ～ｄ等をそれぞれ４色分用意して、直列に配置することもできる。

【０１４６】

< ３ > 帯電方法

本発明は、帯電部材に直流電圧を印加することにより、被帯電体を帯電させる帯電方法を提供する。

【０１４７】

< ４ > プロセスカートリッジ

本発明に係るプロセスカートリッジは、図５に示したように、像担持体である感光体５と、前記像担持体上に形成された静電潜像にトナーを転移させて可視化しトナー像を形成させる現像ローラ４を含む現像手段と、前記被転写部材にトナー像が転写された後に前記像担持体上に残留したトナーを除去するクリーニングブレード１０を含むクリーニング手段と、から選ばれる１つ又は２つ以上が、本発明に係る帯電部材６と一体に筐体に支持され、画像形成装置の本体に対して着脱自在に構成されている。

【０１４８】

電子写真プロセスカートリッジが使用される前には、トナーシール２７で現像ローラ４とトナーの接触を避けておくことが好ましい。

【実施例】

【０１４９】

以下に本発明を実施例をもって説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。

【０１５０】

（実施例１）

< 帯電ローラの作製 >

（１）導電性弾性体基層の調製

エピクロルヒドリンゴム（商品名：エピクロマーＣＧ１０２、ダイソー（株）製）１０質量部、充填剤としての炭酸カルシウム３０質量部、滑剤としてのステアリン酸亜鉛１質量部、研磨性改善のための補強材としての着色グレードカーボン（商品名：シーストＳＯ、東海カーボン製）４質量部、酸化亜鉛５質量部、可塑剤として、セバシン酸とプロピレングリコールの共重合体（分子量８０００）を５質量部、下記式の過塩素酸４級アンモニウム塩２質量部、老化防止剤としての２－メルカプトベンズイミダゾール１質量部をオープンロールで２０分間混練し、更に、加硫促進剤としてのＤＭ（２－ベンゾチアゾリルジサルファイド）１質量部、加硫促進剤としてのＴＳ（テトラメチルチウラムモノサルフ

10

20

30

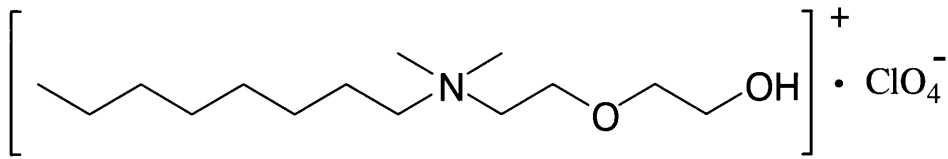
40

50

アイド) 0.5 質量部、加硫剤としての硫黄 1.2 質量部を加えて更に 15 分間オープンロールで混練した。

【0151】

【化11】



10

【0152】

これをゴム押し出し機を使用して、外径 13 mm、内径 5.5 mm の円筒形に押し出し、250 mm の長さに裁断し、加硫缶中を使用して、160 の水蒸気中で 40 分間一次加硫し、導電性弾性体基層ゴム一次加硫チューブを得た。

【0153】

次に、直径 6 mm、長さ 256 mm の円柱形の導電性支持体（鋼製、表面はニッケルメッキ）の円柱面の軸方向中央部 231 mm に金属とゴムとの熱硬化性接着剤（商品名：メタロック U-20）を塗布し、80 で 30 分間乾燥した後、120 で 1 時間乾燥した。この導電性支持体を、前記導電性弾性体基層ゴム一次加硫チューブに挿入し、その後、電気オープン中で 160 で 2 時間、二次加硫と接着剤の硬化を行い、未研磨層を得た。

20

【0154】

この未研磨層のゴム部分の両端部を突切り、ゴム部分の長さを 231 mm とした後、ゴム部分を回転砥石で研磨し、端部直径 8.40 mm、中央部直径 8.50 mm のクラウン形状で表面の十点平均粗さ R_z 6 μm 、振れ 25 μm の導電性弾性体基層を有する帯電ローラを得た。

【0155】

導電性弾性体基層を有する帯電ローラを N/N（常温常湿：23 / 55 % RH）環境に 24 時間以上放置した後、導電性弾性体基層を有する帯電ローラの抵抗を測定したところ、 $3.0 \times 10^5 \Omega$ であった。また、ゴム部分のアスカー C 硬度は 74 ° であった。

【0156】

30

（2）表層塗液の調製

導電性酸化スズ粉体（商品名：SN-100P、石原産業（株）製）50 質量部に、イソブチルシランの 1 % イソプロピルアルコール溶液を 500 質量部と平均粒径 0.8 mm のガラスビーズ 300 質量部を加え、ペイントシェーカで 70 時間分散後、分散液を 500 メッシュの網で濾過し、次にこの溶液をナウターミキサーで攪拌しながら 100 の湯浴で暖めてアルコールを飛ばして乾燥させ、表面にシランカップリング剤を付与し表面処理導電性酸化スズ粉体を得た。

【0157】

絶縁性のルチル型酸化チタン微粒子（1 次粒子径 0.02 μm ）100 質量部に対し、湿式法により 10 質量部のイソブチルシランで表面処理した。この本発明における第 1 の粒子に相当する表面処理酸化チタンを、酸化チタン A と称す。

40

【0158】

酸化チタン A の母体質量 100 質量部に相当する量を、25 の動粘度 100 mm^2/s のジメチルシリコンオイル 10 質量部にて表面処理した。この本発明における第 2 の粒子に相当する表面処理酸化チタンを、酸化チタン B と称する。

【0159】

ラクトン変性アクリルポリオール（商品名：ブラクセル DC2016、ダイセル化学工業（株）製）288 質量部を、972 質量部の MIBK（メチルイソブチルケトン）に溶解し、固形分 14 質量 % の溶液とした。このアクリルポリオール溶液 200 質量部に対して前記表面処理導電性酸化スズ粉体を 48 質量部、酸化チタン A を 6.5 質量部、酸化チ

50

タンＢを０．３質量部、シリコンオイル（商品名：ＳＨ－２８ＰＡ、東レ・ダウコーニングシリコン（株）製）を０．０４質量部、平均粒径５μｍの架橋ポリメチルメタクリレート（商品名：ＭＢＸ－５、積水化成品工業（株）製）１７質量部を配合した。

【０１６０】

上記配合液３０リットルを、直径３０ｃｍのステンレス円筒容器に入れ、攪拌羽を３００ｒｐｍで回して３０分間攪拌した。この分散液３０リットルを、０．８ｍｍのガラスビーズを８０％充填した内容量２リットルの横型ビーズミルに循環させて分散した。４ｍｍ／ｓの周速度、２リットル／分の循環量、ミルの外壁の温度２２℃で回転させながら、２０時間分散した。この分散液３７０質量部に対してイソホロンジイソシアネートのプロックタイプのイソシアヌレート型３量体（商品名：ベスタナートＢ１３７０、デグサ・ヒュルズ製）を２０．２質量部とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート型３量体（商品名：デュラネートＴＰＡ－Ｂ８０Ｅ、旭化成工業製）を１２．９質量部の割合で混合し、ボールミルで１時間攪拌し、最後に２００メッシュの網で溶液を濾過して表層塗料を得た。塗料の粘度は２３℃の環境下で７．８ｍＰａ・ｓであった。

10

【０１６１】

この塗液を浸漬塗工用の塗工槽に入れ、１２時間ゆっくり循環して液が安定したところで前記基層に塗工した。前記表層塗料を浸漬塗工により３００ｍｍ／ｍｉｎ．の速度で前記導電性弾性体基層の表面に塗工した。１５分間風乾した後、引き続きローラの塗工時の軸方向を反転し塗工する。反転して１回目の塗工と同様に塗工した。もう一度３０分間風乾した後、８０℃のオーブンで３０分間乾燥し、次に１６０℃のオーブンで６０分間乾燥した。

20

【０１６２】

得られた帯電ローラには、ローラの全画像領域に亘り均一な膜厚１８μｍの表層が形成された。こうして完成したローラを実施例１の帯電ローラとした。

【０１６３】

< 帯電ローラの評価 >

・塗工性評価

実施例１の帯電ローラを１００本連続で塗工し、塗工の仕上がりを見た。１００本ともにムラ無く良好な表面の仕上がりであった。

【０１６４】

・画像評価

本試験で使用した電子写真式レーザプリンタはＡ４縦出力用のマシンで、記録メディアの出力スピードは、１００ｍｍ／ｓｅｃと３０ｍｍ／ｓｅｃの２種類、画像の解像度は６００ｄｐｉである。

30

【０１６５】

感光体はアルミニウムシリンダーに膜厚１６μｍのＯＰＣ層をコートした反転現像方式の感光ドラムであり、最外層は変性ポリアリレート樹脂をバインダー樹脂とする電荷輸送層である。

【０１６６】

トナーは、ワックスを中心に荷電制御剤と色素等を含むスチレンとブチルアクリレートのランダムコポリマーを重合させ、更に表面にポリエステル薄層を重合させシリカ微粒子等を外添した、ガラス転移温度６３℃、質量平均粒径６．５μｍの重合トナーである。

40

【０１６７】

一次帯電は、直流電圧－１１５０Ｖを帯電ローラに印加した。感光体の表面電位は－６５０Ｖであった。これに、最大濃度のべた画像を出力するような強度でレーザーを照射したときの感光体表面電位は－１５０Ｖであった。

【０１６８】

次いで本実施例に係る帯電ローラを画像形成装置に組み込み、新品の感光体と当接させてから２分間以内に、常温常湿環境（２３℃／５５％ＲＨ）の環境中で、初期の画像を出力した。ハーフトーン画像（感光体表面電位が－４００Ｖになるように出力を絞ったレー

50

ザー光を照射したときの画像)を初期画像として出力したところ、均一で良好な画像が得られた。

【0169】

同様に、本実施例に係る帯電ローラを画像形成装置に組み込み、新品の感光体と当接させてから30分間後に、常温常湿環境(23 / 55%RH)の環境中で、ハーフトーン画像を30分当接後画像として出力し、当接に起因する画像上の横スジの発生有無を調べた。やはり均一で良好な画像が得られた。当接部がスジとして画像にあらわれることは全く無かった。更に、上記30分間後に画像出力を行った画像形成装置で、本実施例の帯電ローラを組み込んだまま、常温常湿環境(23 / 55%RH)の環境中で、連続して幅2ドット、間隔98ドットの横線を繰り返し描画し、50枚の画像を出力した。そして、再びハーフトーン画像を50枚画像出力後画像として出力したところ、やはり均一で良好な画像が得られた。以上の結果を下記表2にまとめる

(実施例2~4)

第1の粒子と第2の粒子との配合量を下記表1に示した様に変えた以外は、実施例1と同様にして実施例2~4の帯電ローラを得た。塗工性に関しては、全ての処方についてそれぞれ100本づつ塗工したが、全てムラ無く良好な表面の仕上がりであった。初期画像は全て良好であった。第2の粒子の配合量を増やすと、30分間当接後の画像にわずかな当接跡が観察されたが、実用上は気が付かないレベルの画像であった。50枚出力後の画像も、当接跡のスジが全く発生せず、良好な画像であった。

【0170】

(実施例5)

第1の粒子の配合量を2部に減らした以外は、実施例1と同様にして実施例5の帯電ローラを得た。塗工性に関しては、100本塗工したが、全てムラ無く良好な表面の仕上がりであった。

【0171】

帯電電位のムラにより、初期画像に、かすかにモヤが見られたが、実用上は気が付かないレベルの画像であった。30分間当接後の画像には、当接跡は全く見られなかった。50枚出力後の画像も、当接跡のスジが全く発生せず、良好な画像であった。

【0172】

(実施例6)

第2の粒子の配合量を0.1部に減らした以外は、実施例1と同様にして実施例6の帯電ローラを得た。塗工性に関しては、100本塗工したが、全てムラ無く良好な表面の仕上がりであった。

【0173】

初期画像は良好であった。30分間当接後の画像にも、当接跡は全く見られなかった。50枚出力後の画像も、当接跡のスジが全く発生せず、良好な画像であった。

【0174】

(実施例7)

第1の粒子の配合量を1部に減らした以外は、実施例1と同様にして実施例7の帯電ローラを得た。塗工性に関しては、100本塗工したが、全てムラ無く良好な表面の仕上がりであった。

【0175】

帯電電位のムラにより、初期、画像上にモヤが見られたが、実用上は容認できるレベルの画像であった。30分間当接後の画像には、当接跡は全く見られなかった。50枚出力後の画像も、当接跡のスジが全く発生せず、良好な画像であった。

【0176】

(実施例8)

第2の粒子の配合量を0.05部に減らした以外は、実施例1と同様にして実施例8の帯電ローラを得た。塗工性に関しては、100本塗工した中で、5本にかすかな塗工ムラが目視で確認されたが、実用上は全く問題ないレベルであった。その他のローラは全てム

ラ無く良好な表面の仕上がりであった。

【0177】

画像評価には、塗工でかすかなムラの見られたローラを使用した。帯電電位のムラにより、初期、かすかに画像上にモヤが見られたが、実用上は気が付かないレベルの画像であった。30分間当接後の画像にも、当接跡は全く見られなかった。50枚出力後の画像も、当接跡のスジが全く発生せず、良好な画像であった。

【0178】

(実施例9)

第2の粒子の表面処理オイルを、アミノシリコンオイルに変えた以外は、実施例1と同様にして実施例9の帯電ローラを得た。塗工性に関しては、100本塗工したが、全てムラ無く良好な表面の仕上がりであった。初期画像、30分間当接後画像、50枚出力後の画像、のいずれにおいても良好な画像を出力した。

【0179】

(実施例10)

第1と第2の両方の微粒子の表面処理カップリング剤を、トリフロロプロピルシランに変えた以外は、実施例1と同様にして実施例10の帯電ローラを得た。塗工性は100本全て問題なかった。初期画像、30分間当接後画像、50枚出力後の画像、のいずれにおいても良好な画像を出力した。

【0180】

(実施例11)

第1の粒子の表面処理カップリング剤を、トリフロロプロピルシランに変えた以外は、実施例1と同様にして実施例11の帯電ローラを得た。塗工性は100本全て問題なかった。

【0181】

帯電電位のムラにより、初期、かすかに画像上にモヤが見られたが、実用上は気が付かないレベルの画像であった。30分間当接後の画像には、当接跡は全く見られなかった。50枚出力後の画像も、当接跡のスジが全く発生せず、良好な画像であった。

【0182】

(実施例12)

第2の粒子の表面処理オイルの動粘度を、 $20\text{ m}\cdot\text{s}$ に変えた以外は、実施例1と同様にして実施例12の帯電ローラを得た。塗工性は100本全て問題なかった。初期画像、30分間当接後画像、50枚出力後の画像、のいずれにおいても良好な画像を出力した。

【0183】

(実施例13)

第1の粒子と第2の粒子の母体酸化チタンの平均粒径を $0.1\text{ }\mu\text{m}$ に変えた以外は、実施例1と同様にして実施例13の帯電ローラを得た。塗工性は100本全て問題なかった。初期画像、30分間当接後画像、50枚出力後の画像、のいずれにおいても良好な画像を出力した。

【0184】

(実施例14)

第1の粒子と第2の粒子の母体酸化チタンのカップリング剤処理量を20部に変えた以外は、実施例1と同様にして実施例14の帯電ローラを得た。塗工性は100本全て問題なかった。初期画像、30分間当接後画像、50枚出力後の画像、のいずれにおいても良好な画像を出力した。

【0185】

(実施例15)

第1の粒子と第2の粒子の母体酸化チタンのカップリング剤処理量を5部に変えた以外は、実施例1と同様にして実施例15の帯電ローラを得た。塗工性は100本全て問題なかった。帯電電位のムラにより、初期、かすかに画像上にモヤが見られたが、実用上は気が付かないレベルの画像であった。30分間当接後の画像には、当接跡は全く見られな

10

20

30

40

50

った。50枚出力後の画像も、当接跡のスジが全く発生せず、良好な画像であった。

【0186】

(実施例16)

第1の粒子と第2の母体酸化チタンを、平均粒径がほぼ同じシリカに変えた以外は、実施例1と同様にして実施例16の帯電ローラを得た。塗工性は100本全て問題なかった。初期画像、30分間当接後画像、50枚出力後の画像、のいずれにおいても良好な画像を出力した。

【0187】

(比較例1)

表層塗料として、第2の粒子を配合せず、第1の粒子のみを、実施例1の第1の粒子と第2の粒子とを合わせた量配合した以外は、実施例1と同様にして表層塗料を調製し、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。その結果、100本塗工したなかで、15本には塗液がはじいて基層が剥き出しの部分があった。その他のローラのうち32本は見た目は良好な塗工の仕上がりであったが、残りの53本にははっきりと塗工ムラが見られた。

10

【0188】

(比較例2)

比較例1の表層塗料に対して、シリコンオイルを0.03部添加した。シリコンオイルは、実施例1の第2の粒子を表面処理したシリコンオイルであり、比較例2のローラに配合する量は、実施例1のローラの表層中に配合されている量と同じになるようにした。その結果、塗工性は100本全て問題なかった。

20

【0189】

初期画像は、ムラもスジも全く無く、良好であった。しかし、30分間当接後の画像を見ると、横スジの発生が認められた。引き続いて50枚耐久後の画像を出力すると、当接に起因するスジは消えて、良好な画像を示した。

【0190】

(比較例3)

第1の粒子の母体は実施例1と同様であるが、第2の粒子の母体のみをシリカに変えて、比較例3の帯電ローラを得た。

【0191】

100本塗工したなかで、6本には塗液がはじいて基層が剥き出しの部分があった。その他のローラのうち24本は見た目は良好な塗工の仕上がりであったが、残りの70本にははっきりと塗工ムラが見られた。

30

【0192】

(比較例4)

表層塗料として、第1の粒子を配合せず、第2の粒子のみを、実施例1の第1の粒子と第2の粒子とを合わせた量配合した以外は、実施例1と同様にして表層塗料を調製し、実施例1と同様にして帯電ローラを作製した。その結果、塗工性は100本全て問題なかった。

【0193】

初期画像は、ムラもスジも全く無く、良好であった。しかし、30分間当接後の画像を見ると、横スジの発生が認められた。引き続いて50枚耐久後の画像を出力すると、当接に起因するスジは消えて、良好な画像を示した。

40

【0194】

以上の実施例と比較例の配合と、画像出力の結果を表1と表2にまとめて記す。

【0195】

【表 1】

	第 1 の粒子				第 2 の粒子			
	材質	粒径 (μm)	表面処理		材質	粒径 (μm)	表面処理	
			処理剤	処理量(対母体 100 質量部)			処理剤	処理量(対母体 100 質量部)
実施例 1	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 2	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	ジメチルシリコーンオイル(粘度 100m $\cdot$ s)	10 質量部
実施例 3	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 4	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 5	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	ジメチルシリコーンオイル(粘度 100m $\cdot$ s)	10 質量部
実施例 6	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 7	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 8	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 9	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 10	酸化チタン	0.02	トリフロロプロピルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	トリフロロプロピルシラン	10 質量部
実施例 11	酸化チタン	0.02	トリフロロプロピルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 12	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 13	酸化チタン	0.10	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.10	イソブチルシラン	10 質量部
実施例 14	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	20 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	20 質量部
実施例 15	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	5 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	5 質量部
実施例 16	シリカ	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	シリカ	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
比較例 1	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	—	—	—	—
比較例 2	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	粒子無し オイルのみ	—	イソブチルシラン	10 質量部のみ
比較例 3	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部
比較例 4	—	—	—	—	酸化チタン	0.02	イソブチルシラン	10 質量部

【 0 1 9 6 】

【表 2】

表 2

	初期画像	30 分間停止後 当接スジ画像	50 枚画像出力後の 当接スジ画像	塗工性
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	◎	◎	◎	◎
実施例 11	○	◎	◎	◎
実施例 12	◎	◎	◎	◎
実施例 13	◎	◎	◎	◎
実施例 14	◎	◎	◎	◎
実施例 15	○	◎	◎	◎
実施例 16	◎	◎	◎	◎
比較例 1	×	◎	◎	×
比較例 2	◎	×	◎	◎
比較例 3	×	◎	◎	×
比較例 4	◎	×	◎	◎

< 初期画像 >

：非常に良好で全くムラの無い画像

○：わずかにムラが見られるが、実用上は気が付かないレベルの画像

：ムラが見られるが、実用上は容認できる程度の画像

×：ムラが激しい画像

< 30 分間停止後当接スジ画像 >

：全くスジが発生しない画像

○：わずかにスジが見られるが、実用上は気が付かないレベルの画像

×：スジが激しい画像

< 50 枚画像出力後の当接スジ画像 >

：全くスジが発生しない画像

×：スジが激しい画像

< 塗工性 >

：100 本塗工して全て全く問題が無い。

○：100 本塗工して、実用上問題ないレベルの塗工ムラが数本にある。

×：100 本塗工した中に、塗工液をはじいて、基層が剥き出しになった部分が出来たローラがある。

【図面の簡単な説明】

【0197】

【図 1】(a) 本発明に係る帯電ローラの導電性支持体に直交する方向の断面図であり、

(b) 本発明に係る帯電ローラの導電性支持体に沿う方向の断面図である。

【図 2】(a) 帯電ローラを構成する導電性弾性体基層ローラの振れの測定装置の概略斜視図であり、(b) (a) の概略断面図である。

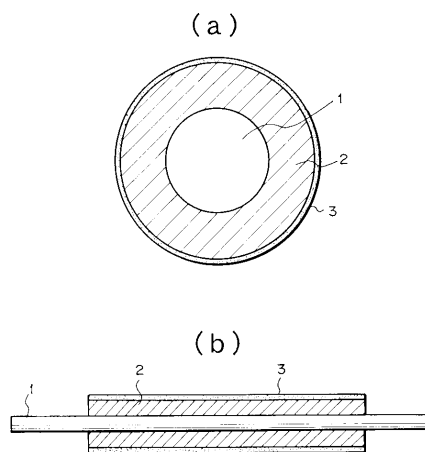
【図 3】本発明に係る画像形成装置の一態様の概略断面図である。

【図 4】本発明に係る画像形成装置の他の態様の概略断面図である。

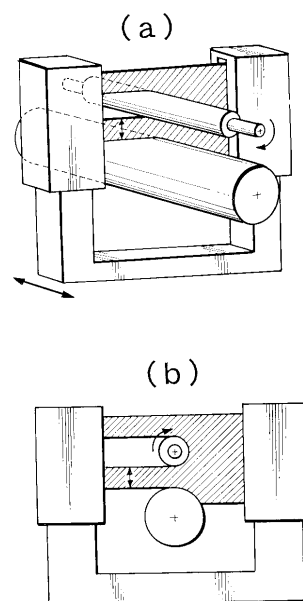
【図 5】本発明に係るプロセスカートリッジの概略断面図である。

【図 6】本発明に係る帯電部材の表面粗さの測定方法の概略説明図である。

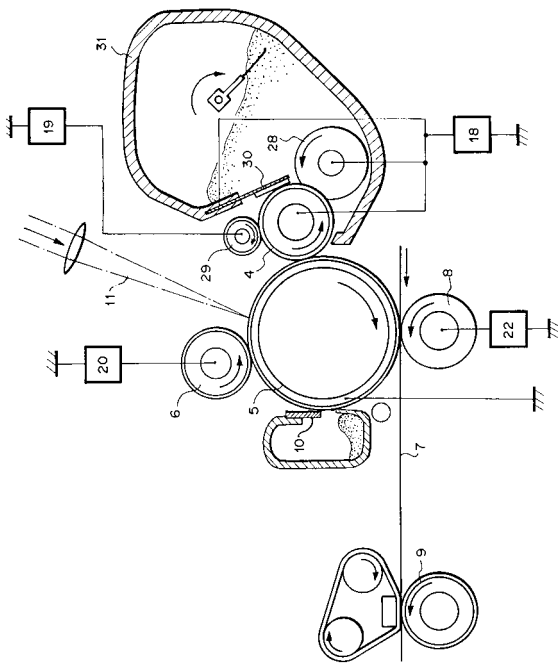
【図 1】



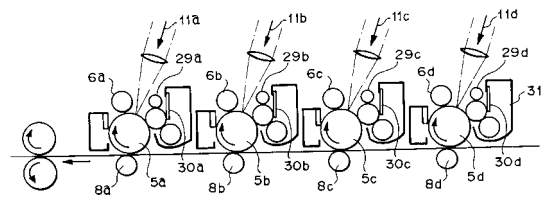
【図 2】



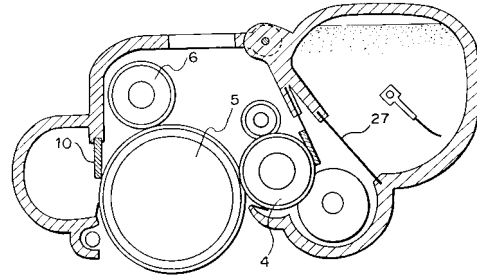
【図 3】



【図 4】

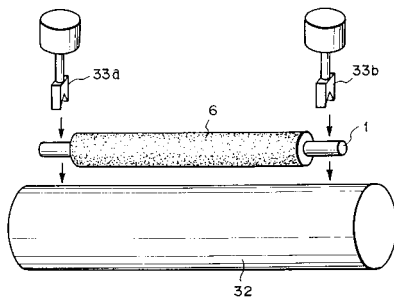


【図 5】

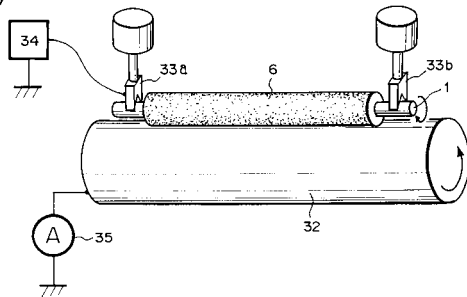


【図 6】

(a)



(b)



フロントページの続き

- (72)発明者 井上 宏
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 谷口 智士
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 黒田 紀明
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 古川 匠
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 大高 利博
茨城県つくば市荃崎1888-2 キヤノン化成株式会社内

審査官 山本 一

- (56)参考文献 特開2003-316110(JP,A)
特開平06-051554(JP,A)
特開平03-059567(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 15/02
G03G 15/00