

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6976774号
(P6976774)

(45) 発行日 令和3年12月8日(2021.12.8)

(24) 登録日 令和3年11月12日(2021.11.12)

(51) Int.Cl.

F 1

G03G 15/00 (2006.01)

G03G 15/00

5 5 1

G03G 21/18 (2006.01)

G03G 21/18

1 O 3

C08F 20/18 (2006.01)

C08F 20/18

請求項の数 12 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2017-164459 (P2017-164459)
 (22) 出願日 平成29年8月29日 (2017.8.29)
 (65) 公開番号 特開2018-55090 (P2018-55090A)
 (43) 公開日 平成30年4月5日 (2018.4.5)
 審査請求日 令和2年8月19日 (2020.8.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-188486 (P2016-188486)
 (32) 優先日 平成28年9月27日 (2016.9.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(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
 (74) 代理人 100123788
弁理士 宮崎 昭夫
 (74) 代理人 100127454
弁理士 緒方 雅昭
 (72) 発明者 ▲高▼嶋 健二
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

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画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

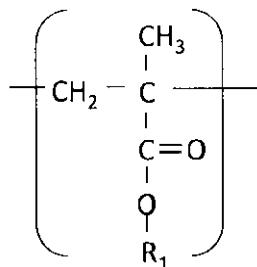
導電性基体と、該導電性基体上に形成された網目状構造体からなる表面層と、を有する電子写真用導電性部材であって、

該網目状構造体は、非導電性纖維からなり、該非導電性纖維は、放射線崩壊型の樹脂からなり、

該放射線崩壊型の樹脂は、下記式(1)で示される構成単位を有するアクリル樹脂であることを特徴とする電子写真用導電性部材：

【化1】

式(1)



10

(式(1)中、R₁は下記式(2)及び(3)で示される基からなる群から選択される少なくとも1つである：

20

式(2)- C (C H₃)₃ ;式(3)- C H (C H₃)₂)。**【請求項2】**

前記樹脂のガラス転移温度が50以上200以下である請求項1に記載の電子写真用導電性部材。

【請求項3】

前記式(1)中、R₁は-C(C H₃)₃である請求項1または2に記載の電子写真用導電性部材。10

【請求項4】

前記電子写真用導電性部材の表面を観察した際に、前記網目状構造体の少なくとも一部が任意の200μm四方の正方形領域内に存在する請求項1~3のいずれか一項に記載の電子写真用導電性部材。

【請求項5】

前記非導電性纖維の平均纖維径が0.2μm以上15μm以下である請求項1~4のいずれか一項に記載の電子写真用導電性部材。

【請求項6】

前記導電性基体が剛体構造体からなる請求項1~5のいずれか一項に記載の電子写真用導電性部材。20

【請求項7】

前記非導電性纖維の体積抵抗率が1×10⁸~cm以上である請求項1~6のいずれか一項に記載の電子写真用導電性部材。

【請求項8】

請求項1~7のいずれか一項に記載の電子写真用導電性部材の製造方法であって、該放射線崩壊型の樹脂を含む表面層用の塗工液を、該導電性基体の表面に向けてエレクトロスピニング法によって噴射し、該網目状構造体を形成する工程を含むことを特徴とする電子写真用導電性部材の製造方法。

【請求項9】

電子写真画像形成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1~7のいずれか一項に記載の電子写真用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】

前記プロセスカートリッジが、更に感光体ドラムを具備し、前記導電性部材が、該感光体ドラムの帯電部材である請求項9に記載のプロセスカートリッジ。

【請求項11】

請求項1~7のいずれか一項に記載の電子写真用導電性部材を具備していることを特徴とする電子写真画像形成装置。

【請求項12】

前記電子写真画像形成装置が、感光体ドラムを更に具備し、前記電子写真用導電性部材が、該感光体ドラムの帯電部材である請求項11に記載の電子写真画像形成装置。40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、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画像形成装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

電子写真方式を採用した画像形成装置である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、転写ローラなどの導電性ローラと

して使用されている。これらの導電性ローラは、使用環境に依存せず適正な電気抵抗値に制御する必要があり、導電層の導電性を調整するために、カーボンブラックに代表される電子導電剤や、四級アンモニウム塩化合物等のイオン導電剤が添加された導電層が設けられている。導電性ローラが帯電ローラである場合、帯電ローラが適正な抵抗領域外となることで帯電ローラから感光体への放電が安定せず、局所的に過剰な放電が発生することで画像不良が発生することがある。かかる課題に対して、特許文献1には、導電性支持層上に微細な非導電性纖維から成る網目状構造体が設けられた導電性部材が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2015-68985号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、電子写真画像形成装置に更なる高速、長寿命化を求める傾向が強まっている。本発明者らの検討によれば、特許文献1に係る導電性部材を帯電ローラとして用いた場合、放電の微細化により異常放電が有効に抑制されること、絶縁且つ大きな表面積量による表面のチャージアップに起因して放電能力が向上することを知見した。

【0005】

しかしながら、前記導電性部材を、例えば、温度30°C、相対湿度80%の如き高温高湿度の環境下で使用した場合、放電能力が徐々に低下する場合があった。また、前記導電性部材を転写ローラとして使用した場合にも、同様に、高温高湿度の環境で長時間の連続使用することで、放電能力が徐々に低下する場合がある。以上のように、帯電ローラ、転写ローラの如き電子写真用の導電性ローラは、高温高湿度の環境下において、高速、長時間連続で使用する場合、放電能力が低下するという点で改善の余地がある。

20

【0006】

本発明は、高温高湿環境下での使用によっても放電能力を安定に維持し得る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画像形成装置の提供に向けたものである。

【課題を解決するための手段】

30

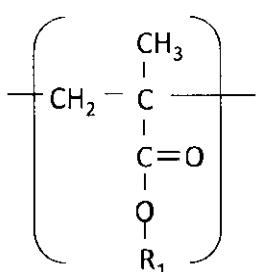
【0007】

本発明の一態様によれば、電子写真用導電性部材は、導電性基体と、該導電性基体上に形成された網目状構造体からなる表面層と、を有する電子写真用導電性部材であって、該網目状構造体は、非導電性纖維からなり、該非導電性纖維は、放射線崩壊型の樹脂からなり、

該放射線崩壊型の樹脂は、下記式(1)で示される構成単位を有するアクリル樹脂であることを特徴とする電子写真用導電性部材を得ることができる：

【化100】

式(1)



40

(式(1)中、R1は下記式(2)及び(3)で示される基からなる群から選択される少なくとも1つである：

式(2)

50

- C (C H₃)₃ ;

式(3)

- C H (C H₃)₂)。

【 0 0 0 8 】

本発明の他の態様によれば、前記網目状構造体からなる表面層をエレクトロスピニング法によって形成する工程を含む電子写真用導電性部材の製造方法が提供される。

【 0 0 0 9 】

本発明の他の態様によれば、電子写真画像形成装置の本体に着脱可能に構成されてなり、前記電子写真用導電性部材を具備しているプロセスカートリッジが提供される。

【 0 0 1 0 】

本発明の更に他の態様によれば、前記電子写真用導電性部材を具備している電子写真画像形成装置が提供される。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の一態様によれば、高温高湿環境下での使用によっても高い放電性能を維持し得る電子写真用の導電性部材を得ることができる。また、本発明の他の態様によれば、高品位な電子写真画像を安定して形成し得るプロセスカートリッジおよび電子写真画像形成装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図1】本発明に係る電子写真用の導電性部材の一例を示す断面図である。

【図2】本発明に係る電子写真用の導電性部材の作製に使用されるエレクトロスピニング装置の一例を示す概略図である。

【図3】本発明に係るプロセスカートリッジの一例を示す断面図である。

【図4】本発明に係る電子写真画像形成装置の一例を示す断面図である。

【図5】非導電性繊維の放射線崩壊性の確認において行われるコロナ放電処理の方法を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

(電子写真用導電性部材)

本発明の一態様に係る電子写真用導電性部材(以下、導電性部材とも示す)は、導電性基体と、該導電性基体上に形成された網目状構造体からなる表面層と、を有する。該網目状構造体は、放射線崩壊型の樹脂を含む非導電性繊維を含む。本発明者等は、該導電性部材が、安定した放電挙動を示し、更に安定した放電状態を長時間維持し、帶電不足による画像不良抑制に効果があることを見出した。この安定放電維持の検証のため、本発明に係る導電性部材で感光体を帶電させ、高温高湿度下で感光体表面の帶電電位を計測した。その結果、異常放電に起因した画像不良の発生を抑えることができ、且つ長時間使用した場合にも電位低下が抑制されることを確認した。

【 0 0 1 4 】

電子写真分野における帶電を目的とした放電においては、帶電部材に対して、数百から数千ボルトの高い電圧が印加される。また、帶電部材と、該帶電部材に接触して配置されている被帶電部材との間に生じる放電のサイズは、大きくてても 1 mm² 程度である。そのため、放電時には、帶電部材の表面には、局所的に極めて大きなエネルギーが加わることになる。従って、特許文献1に記載の導電性部材を帶電部材に用いた場合、該導電性部材の表面を構成している繊維が受ける単位面積あたりのエネルギーは、極めて大きくなる。

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、繊維に大きなエネルギーが加わったときに、該繊維の示す挙動が、繊維を構成する樹脂の放射線に対する性質によって異なることを見出した。すなわち、放射線崩壊型の樹脂を含む非導電性繊維を含む、網目状構造体からなる表面層を設けた導電性部材は、長時間に亘って高電圧が印加された場合でも、繊維の劣化が抑制されていることを

10

20

30

40

50

見出した。なお、本明細書において、「放電劣化」とは、帯電部材の帯電性能が、使用に共なって低下する現象を意味する。また、「放電劣化の抑制」とは、帯電部材の帯電性能が、使用によっても低下しにくく、被帯電部材の帯電量の低下が抑制されることを意味する。

【0016】

感光体の如き被帯電部材の帯電のメカニズムは、以下の通りである。導電性部材に電圧を印加した際、表面より放電が生じ、印加電圧と同符号（マイナスまたはプラス）の電荷は被帯電部材の表面へ電界に従って進む。一方、その逆極性（プラスまたはマイナス）の電荷は表面層へ進む。このとき、表面層は非導電性であるため、電荷を捕捉し、表面層はチャージアップする（本明細書中で、この電荷をチャージアップ電荷と呼ぶ）。このチャージアップ電荷が低下すると、対となる被帯電部材側の電荷量の低下、すなわち帯電量の低下が発生し、放電劣化が生じる。10

【0017】

本発明の一態様に係る導電性部材が放電劣化を抑制する理由は以下のように考えられる。網目状構造体を形成する纖維に放電エネルギーが継続的に印加されると、分子化学構造における高分子骨格中の炭素・水素など一部結合が外れ、ラジカルが生成する。通常、このラジカルとなった部分が空気中に存在する酸素や水と反応することで、化学構造内に酸素を取り込むこととなり、酸化が進む。且つ／または、分子周辺に存在する他のラジカルと新たな結合を形成し、副生成物が生じる。特に、高温高湿条件では該酸化が促進され、該副生成物の発生量が増加する。高温では樹脂分子の運動性が増して周囲分子との反応が進み、高湿では水分子が増加することによる酸化が促進されるためである。酸化の促進や副生成物により、網目状構造体の抵抗値低下が生じる。網目状構造体からなる表面層の非導電性が低下すると、チャージアップ電荷が導電性基体に漏えいし、チャージアップが妨げられるようになり、放電劣化が生じる。20

【0018】

一方、本発明に係る導電性部材における網目状構造体を形成する非導電性纖維は、放射線崩壊型の樹脂を含み、生成されるラジカルが非常に不安定である。このため、ラジカルは高分子の主鎖骨格上を移動し、その際主鎖骨格を切断する分子切断が起きる。この分子切断は骨格末端近傍で起こりやすく、切断が起こることで切断後の主骨格（分子鎖が長い方の骨格）のラジカル反応は終息する。切断後に主骨格から離れた骨格（非常に短くなつた方の骨格）は、更なる反応で分解が進み、ガス化により消失して全体のラジカル反応が終息する。切断後の主骨格は僅かながら分子量が低下するが、それ以外はもとの高分子骨格構造と比較して大きな変化がないため、放電能力は維持される。このようにラジカル発生から反応終息までが即座に起こるために、使用条件に関わらず酸化が進行しにくく、副生成物の発生が抑制される。これにより、網目状構造体からなる表面層の非導電性が低下せず、チャージアップ電荷および被帯電部材への帯電が維持され、放電劣化が抑制される。30

【0019】

以上のことから、本発明に係る導電性部材では、高温高湿環境でも、長時間の放電後において材料の変質が抑制され、放電劣化が抑制されると考えられる。以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下、電子写真用導電性部材を、その代表例である帯電部材によって説明する場合があるが、本発明に係る導電性部材の用途は帯電部材に限定されない。40

【0020】

本発明に係る導電性部材は、導電性基体上に網目状構造体からなる表面層を有する。図1に、本発明に係る導電性部材の一例を示す。本発明に係る導電性部材は、例えば図1(a)に示されるように、導電性基体としての導電性の軸芯体12と、その外周に設けられた網目状構造体からなる表面層11とからなることができる。また、本発明に係る導電性部材は、例えば図1(b)に示されるように、導電性基体として、導電性の軸芯体12とその外周に設けられた導電性樹脂層13を用い、さらにその外周に網目状構造体からなる表面層11を設けた構成であることができる。なお、必要に応じて本発明の一態様効果を50

阻害しない範囲で、導電性樹脂層 13 を複数配置した多層構成であってもよい。

【0021】

本発明に係る導電性部材は、図 1 (a) に示されるように、導電性基体としての導電性の軸芯体 12 と、その外周に設けられた網目状構造体からなる表面層 11 とからなることが好ましい。放電時にエネルギーが印加された際、導電性樹脂層を含まない構成の方が、界面反応による副生成物の発生が抑制できるため、本発明に係る効果をより發揮しやすい。

【0022】

<導電性基体>

導電性基体は、前述したように、導電性の軸芯体からなってもよく、導電性の軸芯体の外周に導電性樹脂層が設けられた構成であってもよい。本発明に係る導電性基体は、形状安定化の観点から剛体構造体からなることが好ましい。

10

【0023】

[導電性の軸芯体]

導電性の軸芯体としては、電子写真用の導電性部材の分野で公知なものから適宜選択して用いることができる。好ましくは、金属製の軸芯体である。例えば炭素鋼合金の表面に 5 μm 程度の厚さのニッケルメッキを施した円柱が挙げられる。放電時のエネルギーが一部熱エネルギーに変換される場合、熱伝導率の高い金属製軸芯体では熱エネルギーを逃がしやすく、導電性部材へのダメージが減少して、耐久性が高くなる。

【0024】

20

[導電性樹脂層]

導電性樹脂層を構成する材料としては、ゴム材料、樹脂材料等を用いることが可能である。ゴム材料としては特に限定されるものではなく、電子写真用の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。ゴム材料としては具体的には以下のものが挙げられる。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。樹脂材料としては、電子写真用の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、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。これらの材料は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

30

【0025】

これらの中でも、導電性樹脂層を構成する材料としてはアクリロニトリル系ゴムが好ましい。該材料がアクリロニトリル系ゴムである場合、放電に際してエネルギーが印加された場合にも、本発明に係る網目状構造体を構成する非導電性纖維との反応性が乏しく、副生成物の発生、それに伴う放電劣化が起こりにくいためである。

【0026】

40

前記導電性樹脂層を形成する材料に対して、電気抵抗値の調整のため、必要に応じて電子導電剤やイオン導電剤を配合することができる。電子導電剤としては、例えば電子導電性を示すカーボンブラック、グラファイト；酸化錫等の酸化物；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等が挙げられる。イオン導電剤としては、例えばイオン導電性を示す第四級アンモニウム塩、スルホン酸塩等のイオン交換性能を有するイオン導電剤が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0027】

また、本発明の一態様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、粗し粒子等を添加することができる。

【0028】

導電性樹脂層の電気抵抗値の目安としては、例えばその体積抵抗率が $1 \times 10^3 \text{ } \cdot \text{c}$

50

m以上 1×10^9 ・cm以下であることができる。なお、本発明に係る網目状構造体からなる表面層は、導電性基体の電気抵抗値が十分に低い場合においても、余剰な放電に起因する画像弊害を抑制できることが確認されている。

【0029】

<網目状構造体からなる表面層>

網目状構造体からなる表面層は、異常放電を抑制し、且つ長時間の使用でも放電安定性を維持する観点から以下の構成を有することができる。

【0030】

[網目状構造体からなる表面層における非導電性纖維の性質]

網目状構造体からなる表面層は、放射線崩壊型の樹脂を含む非導電性纖維を含む。網目状構造体からなる表面層は非導電性纖維からなってもよい。また、非導電性纖維は放射線崩壊型の樹脂からなってもよい。放射線崩壊型の樹脂は、放射線の照射が行われた際に、架橋反応に比べて分子鎖の切断が起こりやすい樹脂である。本発明に係る放射線崩壊型の樹脂を含む非導電性纖維を用いることにより、前述したように放電劣化が抑制される。一方、放射線の照射に対し、分子架橋など新たな結合が形成され、分子構造が大きくなる傾向が強い樹脂として、放射線架橋型の樹脂が挙げられる。放射線架橋型の樹脂は安定ラジカルを生成するため、周囲の酸素、水等と反応する機会が増え、酸化や副生成物の形成が進む。よって、放電中に抵抗値が低下していき、放電劣化が生じる。特に、高温高湿下では、樹脂分子の運動性が増して周囲分子との反応が進みやすい。なお、特許文献1の実施例で纖維として用いられている樹脂材料は、放射線架橋型の樹脂であるため、放電劣化が起こる。

10

20

【0031】

放射線崩壊型の樹脂の例は、例えば、篠原健一ほか著「放射線と高分子」(横書店 , 1968年発行) の第89~91ページに紹介されている。本発明においては、放射線崩壊型の樹脂に該当するか否かは、放射線、またはそれに相当するエネルギーを印加する処理前後での分子量変化を測定することで、判定が可能である。例えば対象樹脂に対してコロナ放電を実施し、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定による分析を行う。GPC測定は、対象樹脂を溶媒に溶解させて溶液にして行う。ここで、溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン (THF) 、トリフロロ酢酸、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) 、ギ酸などの中から、対象樹脂が最も溶解しやすい溶媒を選択することができる。

30

【0032】

判定の第一段階として溶解の確認を行う。コロナ放電で架橋反応が進行し、分子量が非常に大きくなっている場合、どの溶媒を用いても溶解しないため、GPC測定で分子量測定が出来ない。このように、不溶成分が樹脂全量に対して10質量%以上である場合、不溶成分以外でも架橋成分が多く、放射線架橋型の樹脂と判断される。

【0033】

続いて、判定の第二段階として、不溶成分が樹脂全量に対して10質量%未満の場合には、溶液側を用いて溶解している樹脂成分のGPC測定を行う。分子量がコロナ放電処理前の分子量以下となっている場合には、分子骨格の切断が優先して起こっていることを示しており、放射線崩壊型の樹脂と判断される。一方、分子量が増加している場合には、放射線架橋型の樹脂と判断される。

40

【0034】

放射線崩壊型の樹脂のガラス転移温度は、50以上200以下であることが好ましい。該ガラス転移温度は、より好ましくは80以上200以下であり、さらに好ましくは100以上150以下である。該ガラス転移温度が50以上200以下である場合、放電による大きなエネルギーが熱エネルギーとして長時間にわたって印加される場合でも、纖維形状の変化による網目状構造変化が抑制され、放電能力が維持される。この範囲内では、ガラス転移温度が高いほど該構造変化が抑制される。特に、該ガラス転移温度が80以上であることにより、更に高い放電エネルギーが加わった場合、すなわち

50

導電性部材側により高い電圧が加えられた場合でも、纖維形状の変化など網目状構造変化が微小となり、放電能力が維持される。なお、該ガラス転移温度が50未満の場合、室温でも分子運動が活発になり、放電によるエネルギーが加わることで纖維形状が変化して表面積量が小さくなるため、放電劣化が発生する場合がある。一方、該ガラス転移温度が200を上回る場合、室温付近での硬度は増すが、微細纖維のため脆くなり、僅かな応力で網目状構造の破壊をもたらす原因となり、安定的な放電を長時間維持できない場合がある。

【0035】

なお、網目状構造体からなる表面層に含まれる非導電性纖維の樹脂のガラス転移温度は、導電性部材から網目状構造体からなる表面層を、ピンセット等を用いて回収し、例えは、示差走査熱量分析(DSC)により測定可能である。また、導電性部材から網目状構造体からなる表面層を回収し、加熱、又は溶剤を用いて溶融し、シート化した後に、DSC測定を行っても良い。10

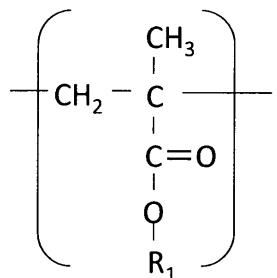
【0036】

前記ガラス転移温度の範囲を有する放射線崩壊型の樹脂としては、下記式(1)で示される構成単位を有するアクリル樹脂が好ましい。

【0037】

【化1】

式(1)



20

【0038】

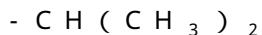
前記式(1)中、R₁は炭素数1～6の炭化水素基を表す。R₁は炭素数2～6の炭化水素基が好ましく、炭素数2～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基がより好ましい。R₁が炭素数2～6の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である場合、環状構造でないため、共鳴等による安定ラジカル形成が防止される。また、炭素が複数となり立体的な障害が増えることでこの部分における放電生成物との反応機会が少なくなり、酸化が抑制される。R₁は下記式(2)から(5)で示される基からなる群から選択される少なくとも1つであることがさらに好ましい。30

【0039】

式(2)

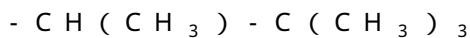


式(3)



40

式(4)



式(5)



【0040】

R₁が前記式(2)から(5)で示される基からなる群から選択される少なくとも1つである場合、R₁上にラジカルとなりやすい2級炭素がなく、立体障害が大きくなることで酸化が抑制される。特に、R₁は-C(CH₃)₃であることが好ましい。R₁が-C(CH₃)₃である場合、3級炭素がなくなり、R₁は4級および1級炭素からなるため、安定ラジカルがより形成されにくくなり、酸化による放電劣化が抑制される。なお、R50

₁ の炭素数が 7 以上である場合、放電時にラジカル化し得る部分が多くなるために、周囲の酸素や水と反応する酸化や副生成物の形成が、進行しやすくなる場合がある。

【0041】

前記式(1)で示される構成単位を有するアクリル樹脂としては、具体的にはポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸イソプロピル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ターシャリーブチル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、および、これらのアクリル樹脂を構成するモノマー単位の 2 種以上の組み合わせからなる共重合体が挙げられる。

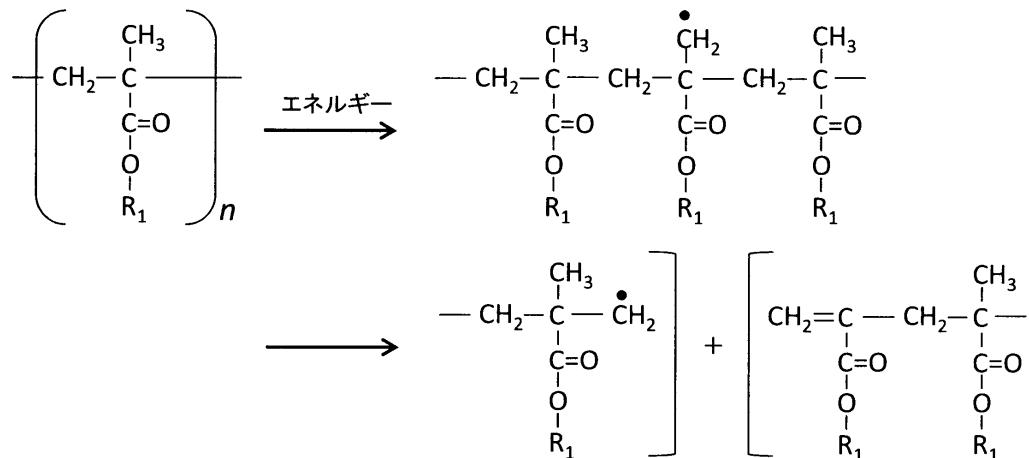
【0042】

前記放射線崩壊型の樹脂として、前記式(1)で示される構成単位を有するアクリル樹脂を用いる場合に考えられる反応機構について、下記式(a)を用いて説明する。下記式(a)中、nは繰り返し数を表し、ドットはラジカルを表す。放電によるエネルギーが加えられると、主鎖となる高分子骨格に結合するメチル基上の水素が離れて、ラジカルが発生する。このラジカル発生は骨格の末端近傍で起こりやすい。発生したラジカルはエステル結合の電子吸引的な作用による影響により、非常に不安定である。このため、次の反応として、ラジカルが他の部分に移動しようとする。その際、エステル結合の影響により、ラジカルは主鎖骨格方向へ動く。メチル基の結合している 4 級炭素と、主鎖骨格方向に隣接する炭素との間の結合が切れ、該隣接する炭素がラジカル化することで、分子切断が起こる。分子切断後は、主骨格と分子鎖が非常に短くなった骨格となり、主骨格側は反応が終息し、短くなった骨格側にラジカルが残る。ラジカルが残った側の骨格では、更なる反応で分解が進み、ガス化によりラジカルが消失して、全体のラジカル反応が終息する。すなわち、不安定なラジカルが発生した場合にも、反応終息が急速に行われるため、周囲の酸素や水と反応する機会がより少なくなり、酸化が抑制されると考えられる。

【0043】

【化2】

式(a)



【0044】

前記放射線崩壊型の樹脂は、融点が 50 以上 350 以下である結晶性の樹脂であることが好ましい。該融点は、好ましくは 100 以上 350 以下であり、より好ましくは 150 以上 350 以下である。結晶性の樹脂であっても非晶部分を含むため、樹脂のガラス転移温度は高いことが好ましい。しかし、樹脂のガラス転移温度が低い場合であっても、結晶性で融点が 50 以上 350 以下である場合、放電により熱エネルギーが加えられても、結晶性部分が形状維持することで、網目状構造変化が抑制され、放電能力が維持される。特に、該融点が 150 以上である場合、非晶部分の影響をほぼ無視できる。なお、前記融点が 350 を上回る場合、室温下で高硬度となる一方で、微細纖維のため脆くなり、僅かな応力で網目状構造の破壊をもたらす原因となり、安定的な放電を長時間維持できない場合がある。

10

20

30

40

50

【0045】

なお、前記融点は、示差走査熱量分析（DSC）や熱重量・示差熱分析（TGA-DTA）で測定できる。また、樹脂が結晶性を有することは、前記融点が明確に観測されるか、または、エックス線回折分析（XRD）で結晶ピークが現れるかによって判断できる。

【0046】

前記結晶性を有する放射線崩壊型の樹脂の中でも、多糖類、多糖類誘導体及びポリアセタールからなる群から選択される少なくとも一種が好ましい。多糖類とは、グリコシド結合によって単糖分子が多数重合した物質である。多糖類誘導体とは、グリコシド結合と単糖分子骨格を有しながら、その他の箇所の一部で官能基の導入や原子の置換が行われた分子構造を有する物質である。多糖類、多糖類誘導体及びポリアセタールは、分子構造における主鎖骨格上で、規則的に炭素、酸素によるC-O-C結合を有し、C-O-Cを介して繰り返し単位が形成されている。このため、ラジカルが発生して反応進行する際に、いずれかのC-O結合が容易に切断されて反応終息に向かうため、反応全体の時間がより短縮されて酸化進行が抑制される。10

【0047】

前記多糖類及び前記多糖類誘導体は、それぞれセルロース、セルロース誘導体であることが好ましい。セルロース、セルロース誘導体は4級炭素上のメチル基を有し、該4級炭素に隣接して3級炭素を有する。このため、放電によりエネルギーが印加されると、メチル基上にラジカルが発生して該3級炭素上に移動する、または直接該3級炭素上にラジカルが発生し、即座にグリコシド結合の分子切断に至る。特に、構成単位がグリコシド結合を介して互い違いに接続しているため、エネルギーがどのように印加されても上述の反応が選択的に進む。よって、反応時間の更なる短縮が起こり、酸化による放電劣化が抑制される。20

【0048】

前記結晶性を有する放射線崩壊型の樹脂の中でも、酢酸セルロースが更に好ましい。ヒドロキシ基の一部または全部がアセチル基になることによって、この部分のラジカル化が起きにくくなり、グリコシド結合の分子切断に至るラジカル移動が迅速になり、酸化による放電劣化が抑制される。

【0049】

前記結晶性を有する放射線崩壊型の樹脂の中でも、ポリアセタールが好ましい。ポリアセタールは、嵩高い官能基を有さず、放電によるエネルギーが分子主鎖骨格に集中するため、分子切断にかかる時間が短縮され、より酸化されにくくなる。30

【0050】

前記網目状構造体は、非導電性纖維に加えてラジカル捕捉剤を含んでも良い。ラジカル捕捉剤が添加されると、放電エネルギーが印加されてラジカルが発生する際、ラジカル反応が早期に終息に向かう。そのため、分子切断の機会が減少し、分子量の低下が抑制される。ラジカル捕捉剤としては、好ましくは、p-ヒドロキノン、3,5-ジブチル-4-ヒドロキシトルエン等の、空気酸化などにより過酸化物が生成されることを防止する効果も有する酸化防止剤である。放射線崩壊型の樹脂に対するラジカル捕捉剤の添加量は、10質量%以下であることが好ましい。該添加量が該範囲内であることにより、ラジカル捕捉剤の、網目状構造体の機械的強度への影響が小さくなり、放電劣化抑制に対してのみ効果をもたらすことができる。40

【0051】

前記放射線崩壊型の樹脂の重量平均分子量（Mw）は、5万以上250万以下であることが好ましく、15万以上250万以下であることがより好ましく、30万以上250万以下であることがさらに好ましい。該重量平均分子量が5万以上250万以下である場合、該樹脂は分子量が高いことによる硬さを有するため、長時間使用した場合にも網目状構造が変化し難くなり、安定的な放電を維持できる。特に、該重量平均分子量が15万以上である場合、他部材と接触しながら長時間使用した場合にも、網目状構造の破壊が抑制される。50

【0052】

なお、前記重量平均分子量は、導電性部材から網目状構造体からなる表面層を、ピンセット等を用いて回収し、例えば、マイクロサンプリング質量分析(μ-MS)、ゲル浸透クロマトグラフィー分析(GPC)により測定可能である。また、導電性部材から網目状構造体からなる表面層を回収し、加熱、又は溶剤を用いて溶融し、シート化した後に前記質量分析を行っても良い。

【0053】

前記網目状構造体は、前記放射線崩壊型の樹脂として、上記高分子量の樹脂に加えて、さらにMwが5万未満の低分子量の樹脂を含んでも良い。上述のように、放電によりエネルギーが印加されると、ラジカル発生箇所は分子骨格の末端近傍となりやすく、分子切断も末端近傍で起こりやすい。添加された低分子量の樹脂は、網目状構造体を主として形成する高分子量の樹脂(母材樹脂)に比べ、分子骨格の末端を多く有する。このため、放電によるエネルギーが加えられると、添加された低分子量の分子骨格上で選択的に分子切断が起こる。よって、網目状構造体を主として形成する樹脂の分子切断が抑制されて分子構造を維持することができ、放電劣化がより抑制される。低分子量の樹脂の重量平均分子量は、前記放電劣化抑制効果が高くなる観点から、1万以下であることが好ましい。また、低分子量の樹脂の繰り返し単位は、母材樹脂の繰り返し単位と同じであることが好ましい。低分子量の樹脂と母材樹脂との相溶性が高まり、網目状構造体内に低分子量の樹脂が均一に分散するためである。低分子量の樹脂の含有量は、母材樹脂に対して10質量%以下であることが好ましい。該含有量が該範囲内であることにより、低分子量の樹脂による、網目状構造体の機械的強度への影響が小さく、放電劣化抑制にのみ効果をもたらす。

10

20

【0054】

非導電性纖維とは、体積抵抗率が $1 \times 10^8 \text{ } \cdot \text{cm}$ 以上である纖維を示す。該体積抵抗率は、好ましくは $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{16} \text{ } \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{16} \text{ } \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{16} \text{ } \cdot \text{cm}$ である。

【0055】

該体積抵抗率が $1 \times 10^8 \text{ } \cdot \text{cm}$ 未満である場合、チャージアップ電荷が導電性基体に漏えいし、チャージアップが妨げられるようになり、放電劣化が生じる。また、纖維内の局所的な放電エネルギー集中が発生する場合があり、熱エネルギーに変換されると纖維が熱破壊されて放電劣化が生じる。一方、該体積抵抗率が 1×10^8 以上である場合、チャージアップ電荷が導電性基体に漏えいせず、放電劣化が抑制される。また、網目状構造体からなる表面層自身が放電の起点となった突発的な異常放電が発生しにくくなり、纖維内の局所的な放電エネルギー集中が起こらないため、放電劣化が抑制される。

30

【0056】

また、該体積抵抗率が $1 \times 10^{16} \text{ } \cdot \text{cm}$ 以下である場合、網目状構造体からなる表面層自身の高抵抗化に起因する放電不良が抑えられる。尚、該体積抵抗率が $1 \times 10^8 \text{ } \cdot \text{cm}$ 以上であれば、本発明に係る非導電性纖維は、放射線崩壊型の樹脂100質量部に対してイオン導電剤を0.1~5質量部含んでもよい。また、該体積抵抗率が $1 \times 10^{11} \text{ } \cdot \text{cm}$ 以上であれば、網目状構造体からなる表面層自身からの突発的な異常放電を十分に抑えることができる。さらに、該体積抵抗率が $1 \times 10^{13} \text{ } \cdot \text{cm}$ 以上であれば、網目状構造体からなる表面層自身からの突発的な異常放電はほとんど確認されない。

40

【0057】

なお、非導電性纖維の体積抵抗率は以下の方法で測定できる。導電性部材から網目状構造体からなる表面層を、ピンセット等を用いて回収し、纖維1本に対して走査型プローブ顕微鏡(SPM)のカンチレバーを接触させ、カンチレバーと導電性基板との間に纖維1本を挟むことで、該体積抵抗率を測定できる。また、導電性部材から網目状構造体からなる表面層を回収し、加熱、又は溶剤を用いて溶融し、シート化した後に体積抵抗率を測定してもよい。

【0058】

導電性部材では、高温高湿度の条件下で長時間の放電処理を行った場合でも、体積抵抗

50

値の低下が抑制される。このため、網目状構造体からなる表面層の帯電能力が維持されるため、放電能力も維持され、放電劣化が抑制される。

【0059】

〔網目状構造体層における非導電性纖維の形態〕

本発明に係る網目状構造体からなる表面層を形成する非導電性纖維は、纖維径に対して100倍以上の長さを有するものであることが好ましい。尚、網目状構造体からなる表面層を光学顕微鏡等で観察することで、纖維径に対して纖維長が100倍以上であるか否かを確認できる。纖維の断面形状は特に限定されず、円形、橢円形、四角形、多角形、半円形等であることができる。また、任意の断面で形状が異なっていてもよい。尚、纖維径とは、纖維の断面が円柱状の場合においては、その断面の円の直径であり、非円柱状の場合においては、纖維断面における重心を通る最長直線の長さである。10

【0060】

前記非導電性纖維の纖維径としては、平均纖維径 d が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該平均纖維径 d が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、纖維を構成する樹脂量に対して表面積が大きく確保されるため、帯電量が多くなり、放電能力が大きくなる。また、表面積が十分に確保されることで、放電エネルギーが熱に変換された場合にも、纖維外への熱拡散が進みやすく、熱の異常蓄積による纖維の変形や構成材料の劣化が抑制される。該平均纖維径 d は $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。該平均纖維径 d が $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、熱の異常蓄積が小さくなる。また、該平均纖維径 d が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、熱の異常蓄積はほぼ無視できるようになる。一方、平均纖維径 d が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることにより、纖維表面部分を構成する高分子の著しい分子量低下が起こった場合にも、纖維中心部を構成する樹脂の分子量が維持されることで、纖維の変形が抑制され、放電劣化が抑制される。平均纖維径 d は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。20

【0061】

なお、平均纖維径 d は、光学顕微鏡、レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡（SEM）測定等による直接観察により確認できる。本発明では、本発明に係る網目状構造体からなる表面層を表面よりSEMで観察し、任意の100本の纖維の纖維径を計測する。任意の100本の纖維の纖維径の平均値が、本発明における平均纖維径 d である。30

【0062】

〔網目状構造体の纖維間距離〕

導電性部材は、該導電性部材の表面を観察した際に、網目状構造体の少なくとも一部が任意の $200\text{ }\mu\text{m}$ 四方の正方形領域内に存在することが好ましい。

【0063】

網目状構造体からなる表面層の纖維間距離が適切である場合、導電性部材に電圧が印加された際の帯電量が増加し、放電能力が確保される。また、網目状構造体からの放電が基本となる上、放電が行われる箇所が分散して小さくなるため、放電が安定する。一方、纖維間距離が大きすぎると、導電性基体からの放電機会が増大し、導電性基体と網目状構造体との界面に過大な放電エネルギーが加わることとなり、密着性が低下する場合がある。この密着性の低下が一か所で起こると、その影響により、更に導電性基体からの放電機会が増大し、多くの箇所で密着性が低下していく。結果的に、網目状構造が変化して表面積低下が起こり、放電劣化が起こる場合がある。したがって、網目状構造体からなる表面層における纖維間距離は $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該纖維間距離が $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるためには、導電性部材の表面を観察した際に、網目状構造体の少なくとも一部が任意の $200\text{ }\mu\text{m}$ 四方の正方形領域内に存在すればよい。具体的には、網目状構造体からなる表面層の表面に対して垂直方向から、光学顕微鏡又はレーザー顕微鏡等を用い、任意の $200\text{ }\mu\text{m}$ 四方（縦 $200\text{ }\mu\text{m}$ 、横 $200\text{ }\mu\text{m}$ ）の正方形領域を100箇所測定し、観察する。100箇所の測定点すべてにおいて、網目状構造体の少なくとも一部が確認できれば前記要件を満たす。なお、観察される像は、網目状構造体からなる表面層の厚み方4050

向の情報をすべて積算した情報になるが、厚み方向の情報を含んだ網目状構造体からなる表面層の表面における纖維間距離が、放電劣化抑制効果に影響するため、該判断方法で問題ないと考えられる。

【0064】

また、導電性部材の表面を観察した際に、網目状構造体の少なくとも一部が任意の $100\text{ }\mu\text{m}$ 四方の正方形領域内に存在することがより好ましい。 $100\text{ }\mu\text{m}$ 四方の正方形領域内に網目状構造体の少なくとも一部が観察されることで、網目状構造体の導電性基体との密着性低下が抑制されるだけでなく、網目状構造を形成する纖維同士の相互補完により網目状構造の変化が抑制され、放電劣化がより抑制される。

【0065】

〔網目状構造体からなる表面層の厚み〕

網目状構造体からなる表面層の厚みについて、網目状構造体からなる表面層の平均層厚 t が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。該平均層厚 t が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の場合、放電により纖維表面を構成する高分子が低分子化した場合にも纖維内部を構成する高分子が分子量を維持できるため、纖維形状が維持される。これにより、網目状構造体が維持され、放電劣化が抑制される。一方、該平均層厚 t が大きい場合、網目状構造体のある一部分が空隙のない膜と同様の作用を示し、その周囲で局所的に大きな放電が起こる場合があり、エネルギーの部分集中が発生して分子量の急激な低下が起こり得る。この導電性部材の絶縁化による放電不良に起因する急激な分子量の低下が、網目状構造の変形、そして放電劣化につながる場合がある。しかし、該平均層厚 t が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、これらの発生を抑制することができる。該平均層厚 t は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。特に、該平均層厚 t が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることにより、空隙の維持効果がより高まり、局所的な分子量の低下が抑制される。

【0066】

なお、網目状構造体からなる表面層の厚みとは、導電性基体の表面に対して垂直方向に測定される網目状構造体からなる表面層の厚みである。該厚みは、他部材と接触、非接触であることに関わらず、部材として使用する際、非導電性纖維が存在している部分の厚みを示す。該厚みは、導電性部材から導電性基体及び網目状構造体からなる表面層を含む切片を切り出し、X線CT測定を行うことで測定することができる。また、平均層厚 t とは、導電性部材の長手方向を5等分し、各分割における任意の5箇所において該厚みを測定した時の、計25箇所の厚みの平均値である。

【0067】

〔網目状構造体からなる表面層の形成方法〕

網目状構造体からなる表面層の形成方法としては、特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。エレクトロスピニング法（電界紡糸法・静電紡糸法）、複合紡糸法、ポリマーブレンド紡糸法、メルトブロー紡糸法、フラッシュ紡糸法等によって、纖維用の原料液体から纖維を生成し、生成された纖維を導電性基体表面に積層していく方法が挙げられる。このようにして生成された纖維はすべて纖維径に対して十分な長さを有する。なお、エレクトロスピニング法とは、シリンジに入った原料液体とコレクター電極間に高電圧を印加することで、シリンジから押出された溶液が電荷を帯びて電界中に飛散して細線化し、纖維となってコレクターに付着する纖維の製造方法である。

【0068】

これらの中でも、網目状構造体からなる表面層の形成方法としてはエレクトロスピニング法が好ましい。すなわち、本発明に係る電子写真用導電性部材の製造方法は、網目状構造体からなる表面層をエレクトロスピニング法によって形成する工程を含むことができる。エレクトロスピニング法による網目状構造体からなる表面層の形成方法の一例を、図2を用いて説明する。図2に示されるように、エレクトロスピニング装置は高圧電源25、原料液体の貯蔵タンク21、紡糸口26を備えており、この装置に取り付けられたコレクター23は、通常地面24にアースされる。原料液体はタンク21から紡糸口26まで一

10

20

30

40

50

定の速度で押し出される。紡糸口 2 6 には 1 ~ 50 kV の電圧が印加されており、電気引力が原料液体の表面張力を超える時、原料液体のジェット 2 2 がコレクター 2 3 に向けて噴射される。原料液体としては、溶媒を含む原料液体、及び、樹脂材料を融点以上に加熱した溶融樹脂等を用いることができる。原料液体が溶媒を含む原料液体である場合は、ジェット 2 2 中の溶媒は徐々に揮発する。この過程で、原料液体内の単位体積当たりの電荷が増加するため、溶液が更に細かく分裂してコレクターに向かうこともある。コレクター 2 3 に到達する際には、ジェットサイズがナノレベルまで減少する。

【 0 0 6 9 】

図 2 に示されるように、導電性基体をコレクター 2 3 とすることにより、導電性基体の外周面に網目状構造体からなる表面層が形成された導電性部材を直接的に作製することが可能である。また、導電性基体がアース接続される場合、表面の局所的な電位ムラが起きにくく、均質な網目状構造体が形成される。このように、導電性基体の表面に直接網目状構造体からなる表面層を形成する方法は、纖維状堆積物を巻きつける方法よりも、形成される網目状構造体に疎密、厚みの偏りが起きにくく、均質となるため好ましい。また、エレクトロスピニング法にて纖維を作製する場合、コレクターに向かう纖維は、電荷を帯びている。そのため、複数の纖維は、互いの電荷による静電力により、角度をなして堆積されていく。このことは、纖維径の維持、空隙の形成に有利であるため好ましい。

【 0 0 7 0 】

なお、エレクトロスピニング法にて用いられる原料液体を調製する方法としては特に限定されず、公知の方法を適宜用いることができる。原料液体に含まれる溶媒の種類や溶液の濃度も特に限定されるものではなく、エレクトロスピニング法に最適な条件であればよい。また、導電性基体の外周面に均一に網目状構造体からなる表面層を形成するために、紡糸口と導電性基体とは任意の方向に相対的に移動させてもよく、また導電性基体を回転させてもよい。その際、紡糸口と紡糸口に対向する導電性基体の表面との相対的な移動速度よりも、纖維形成速度を速く設定することで、纖維の配向性が低下する。これにより、網目状構造体からなる表面層の柔軟性が向上し、温度や湿度により膨張収縮した際にも、高い接着性を示すことが出来る。なお、纖維形成速度とは、単位時間当たりに導電性基体上に形成される纖維長のことを示す。

【 0 0 7 1 】

(プロセスカートリッジ)

本発明の一態様に係るプロセスカートリッジは、電子写真画像形成装置の本体に着脱可能に構成されており、本発明の一態様に係る導電性部材を具備している。該プロセスカートリッジの一例を図 3 に示す。図 3 に示されるプロセスカートリッジは、現像装置と帯電装置を備えている。該現像装置は、現像ローラ 3 3 、トナー 3 9 を収容するトナー容器 3 6 を具備している。また、必要に応じてトナー供給ローラ 3 4 、現像ブレード 3 8 、攪拌羽 3 1 0 を備えていても良い。該帯電装置は、感光体ドラム 3 1 、クリーニングブレード 3 5 及び帯電ローラ 3 2 を具備している。さらに、廃トナー容器 3 7 を備えていても良い。帯電ローラ 3 2 、現像ローラ 3 3 、トナー供給ローラ 3 4 及び現像ブレード 3 8 は、それぞれ電圧が印加されるようになっている。本発明の一態様に係る導電性部材は、帯電ローラ 3 2 、現像ローラ 3 3 、およびトナー供給ローラ 3 4 のいずれにも適用することができる。特に、帯電ローラ 3 2 への用途に適している。

【 0 0 7 2 】

(電子写真画像形成装置)

本発明の一態様に係る電子写真画像形成装置は、本発明の一態様に係る導電性部材を具備した電子写真画像形成装置である。該電子写真画像形成装置の一例を図 4 に示す。図 4 に示される電子写真画像形成装置は、ブラック (BK) 、マゼンダ (M) 、イエロー (Y) 、シアン (C) の各色トナーについて、図 3 に示されるプロセスカートリッジがそれぞれ設けられ、この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。

【 0 0 7 3 】

感光体ドラム 4 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 4 2 へ

10

20

30

40

50

ーラ 4 2 によって一様に帯電され、露光光 4 1 1 により、その表面に静電潜像が形成される。一方トナー容器 4 6 に収納されているトナー 4 9 は、攪拌羽 4 1 0 によりトナー供給ローラ 4 4 へと供給され、現像ローラ 4 3 上に搬送される。そして現像ローラ 4 3 と接触配置されている現像ブレード 4 8 により、現像ローラ 4 3 の表面上にトナー 4 9 が均一にコーティングされると共に、摩擦帯電によりトナー 4 9 へと電荷が与えられる。該静電潜像は、感光体ドラム 4 1 に対して接触配置される現像ローラ 4 3 によって搬送されるトナー 4 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ドラム 4 1 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 4 1 2 によって、テンションローラ 4 1 3 と中間転写ベルト駆動ローラ 4 1 4 によって駆動される中間転写ベルト 4 1 5 に転写される。各色のトナー像が順次重畠されて、中間転写ベルト 4 1 5 上にカラー像が形成される。10

【 0 0 7 4 】

転写材 4 1 9 は、給紙ローラにより装置内に給紙され、中間転写ベルト 4 1 5 と二次転写ローラ 4 1 6 の間に搬送される。二次転写ローラ 4 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 4 1 5 上のカラー像を、転写材 4 1 9 に転写する。カラー像が転写された転写材 4 1 9 は、定着器 4 1 8 により定着処理され、装置外に廃紙されプリント動作が終了する。

【 0 0 7 5 】

一方、転写されずに感光体ドラム 4 1 上に残存したトナーは、感光体ドラム 4 1 の表面からクリーニングブレード 4 5 により掻き取られて、廃トナー収容容器 4 7 に収納され、クリーニングされた感光体ドラム 4 1 は上述した工程を繰り返し行う。また転写されずに中間転写ベルト 4 1 5 上に残存したトナーもクリーニング装置 4 1 7 により掻き取られる。20

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

以下に記載の実施例において、実施例 4 - 7 、 9 - 2 2 、 2 6 、 2 8 - 3 4 は参考例である。

< 実施例 1 >

[1 . 導電性基体の作製]

導電性基体として、以下の導電性の軸芯体（芯金）を作製した。段階的に外径が異なっている全長 2 5 2 m m の快削鋼からなる丸棒を用意した。前記丸棒の両端部 1 1 m m ずつを除く中央 2 3 0 m m の範囲は外径が 8 . 5 m m であり、両端部 1 1 m m の部分は外径が 6 m m であった。本実施例では、前記導電性の軸芯体（芯金）を導電性ローラとした。30

【 0 0 7 7 】

[2 . 網目状構造体からなる表面層用の塗工液の調製]

< 塗工液 1 の調製 >

非導電性繊維用の材料として、ポリメタクリル酸ターシャリーブチル（ P t B M A ）（シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 1 7 0 0 0 0 ）を用意した。 P t B M A を、溶剤である N , N - ジメチルアセトアミド（ D M A C ）（キシダ化学製、特級）に溶解させ、固形分が 2 0 質量 % となるよう調整して、表面層形成用の塗工液 1 を調製した。40

【 0 0 7 8 】

< 塗工液 2 ~ 2 5 の調製 >

非導電性繊維用の材料、溶剤および固形分濃度を下記表 1 - 1 、及び表 1 - 2 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 ~ 2 5 を調製した。

【 0 0 7 9 】

【表1】

表1-1

塗工液 No.	繊維材料	溶剤	固形分濃度 (質量%)	
1	P t B M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 17万)	D M A C	20	10
2		D M A C	35	
3		D M A C	15	
4	P M M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 99.6万)	D M A C	13	
5	P E M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 85万)	D M A C	20	
6	P B M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 33.7万)	D M A C	20	
7	P i B M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 30万)	D M A C	20	
8	P i P M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 10万)	D M A C	20	
9	P (B - i B) M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 35.4万)	D M A C	40	
10	P (B - E) M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 15万)	D M A C	25	
11	P C M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 6.5万)	クロロベンゼン、 D M A Cの質量比 1 : 1 の混合溶媒	30	
12	P I B (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 100万)	クロロベンゼン	2.5	
13	P M S (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 15万)	D M A C	15	

表1-2

塗工液 No.	繊維材料	溶剤	固形分濃度 (質量%)	
14	キトサン (シグマアルドリッヂ製)	H F I P	13	30
15	セルロース (シグマアルドリッヂ製)	H F I P	15	
16	酢酸セルロース (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 5万)	D M A C	25	
17	P O M (旭化成製、商品名：テナック LA543)	H F I P	10	
18	P M M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 2万)	D M A C	50	
19	P M M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 5万)	D M A C	50	
20	P M M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 15万)	D M A C	50	
21	P M M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 35万)	D M A C	20	
22	P M M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 248万)	D M A C	5	
23	P S (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 26万)	D M A C	30	
24	P B e n M A (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 10万)	D M A C	40	
25	ナイロン6 (シグマアルドリッヂ製、重量平均分子量 3.5万)	ギ酸	20	

【0080】

P t B M A : ポリメタクリル酸ターシャリーブチル (R₁ : - C (C H₃)₃) ;P M M A : ポリメタクリル酸メチル (R₁ : - C H₃) ;P E M A : ポリメタクリル酸エチル (R₁ : - C H₂ C H₃)P B M A : ポリメタクリル酸ブチル (R₁ : - C H₂ C H₂ C H₂ C H₃) ;P i B M A : ポリメタクリル酸イソブチル (R₁ : - C H₂ C H (C H₃)₂) ;P i P M A : ポリメタクリル酸イソプロピル (R₁ : - C H (C H₃)₂) ;

P (B - i B) M A : メタクリル酸ブチル - メタクリル酸イソブチル共重合体 ;

P (B - E) M A : メタクリル酸ブチル - メタクリル酸エチル共重合体 ;

P C M A : ポリメタクリル酸シクロヘキシル (R₁ : - C₆H₁₁) ;

P I B : ポリイソブチレン ;

P M S : ポリ メチルスチレン ;

P O M : ポリアセタール ;

P S : ポリスチレン ;

P B e n M A : ポリメタクリル酸ベンジル ;

D M A C : N , N - ジメチルアセトアミド ;

H F I P : 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール。

【 0 0 8 1 】

〔 3 . 導電性部材の製造 〕

10

次にエレクトロスピニング法により前記塗工液 1 を噴射し、得られる微細纖維をコレクターとして取り付けた前記導電性基体である導電性ローラに直接巻きとることで、導電性基体の外周面に網目状構造体からなる表面層を有する導電性部材 1 を作製した。

【 0 0 8 2 】

すなわち、まずエレクトロスピニング装置（メック社製、商品名：N A N O N - 0 1 ）のコレクターとして、導電性ローラを備え付けた。次に、塗工液 1 をタンクに充填した。タンクの先端から導電性ローラまでの距離を 1 7 c m とした。また、温度、相対湿度はそれぞれ 3 3 、 2 0 % とした。そして紡糸口に 2 2 k V の電圧を印加しながら左右に 1 0 m m / s で移動させながら、塗工液 1 を導電性ローラに向けて噴射した。その際、コレクターである導電性ローラは 5 0 r p m で回転させた。塗工液 1 を 2 0 0 秒間噴射することにより、網目状構造体からなる表面層を有する導電性部材 1 を得た。併せて、評価用に同様の導電性部材 1 を複数本作製した。尚、表 5 において、コレクターの回転数 (r p m) を「 E S 回転数 (r p m) 」と表示し、塗工液の噴射時間を「 E S 処理時間 (秒) 」と表示する。以上の条件は表 5 にまとめた。

20

【 0 0 8 3 】

〔 4 . 特性評価 〕

次に、得られた導電性部材を以下の評価試験に供した。評価結果は表 5 にまとめた。

【 0 0 8 4 】

（ 評価 4 - 1 . 非導電性纖維の放射線崩壊性の確認 ）

30

この評価は、本発明に係る表面層を構成する樹脂粒子が、放射線崩壊型の樹脂で形成されているか否かを判定するものである。放射線崩壊型の樹脂であることの確認は、まず、コロナ放電に曝されていない製造直後の電子写真用導電性部材から、表面層を構成している樹脂粒子をサンプリングした。該樹脂粒子を構成する樹脂の分子量を、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (G P C) によって測定した。次いで、所定の方法で、該電子写真用導電性部材について、コロナ放電処理を施した後、該電子写真用導電性部材の表面層を構成する樹脂粒子をサンプリングし、 G P C にて分子量を測定した。そして、コロナ放電の前後における分子量の差異から、樹脂粒子中の樹脂が、放射線崩壊型であるか否かを判定した。以下、詳細に述べる。

【 0 0 8 5 】

まず、製造直後のコロナ放電に一度も曝されていない導電性部材 A 1 の表面層から、 5 m g の試料を採取した。該試料を、トルエン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン (T H F) 、トリフルオロ酢酸、 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール (H F I P) のうち、溶解しやすい溶媒を選択して、濃度が 1 質量 % の試料溶液を調製した。実施例 1 に係る導電性部材 1 の網目状構造体からサンプリングした試料に関しては、溶媒としてトルエンを用いた。

40

【 0 0 8 6 】

調製した試料溶液を用いて以下の条件にて分子量を測定した。温度 4 0 のヒートチャンバー中でカラムを安定させ、この温度におけるカラムに溶離液として、試料の溶解に用いた溶媒を毎分 1 m L の流速で流した。該試料溶液の 1 0 0 μ L をカラムに注入した。試料の分子量は、試料の有する分子量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料（商品名：

50

T S K g e l 標準ポリスチレン「0 0 0 5 2 0 2」～「0 0 0 5 2 1 1」、東ソー社製)により作成された検量線の対数値とリテンションタイムとの関係から算出した。また、G P C 装置には、G P C ゲル浸透クロマトグラフ装置(商品名: H L C - 8 1 2 0、東ソー社製)を用いた。検出器には、示差屈折率検出器(商品名: R I - 8 0 2 0、東ソー社製)を用いた。カラムには、市販のポリスチレンゲルカラム(商品名: T S K - G E L S U P E R H M - M、東ソー社製)を3本組み合わせて用いた。コロナ放電処理前の導電性部材1に係る網目状構造体からサンプリングされた試料のMwは17.0万であった。

【0087】

続いて、導電性部材A1のコロナ放電処理は、コロナ放電表面処理装置(春日電機社製)を用いて行った。実施環境はH/H環境(温度30°、相対湿度80%の環境)であった。
10

【0088】

コロナ放電の詳細な方法を、図5を用いて説明する。導電性部材51の両端部52を支持部53で固定し、アルミニウム製のコロナ電極54の長手方向が、導電性部材51の長手方向と平行になるように、かつコロナ電極54の表面が導電性部材51の表面に向くよう位置調整した。コロナ電極54の表面と導電性部材51の表面との最近接部分の距離は導電性部材1では1mmであった。支持部53を毎分30回転の速度で回転させることで導電性部材51を回転させ、電極側に電源55から8KV印加した状態を2時間継続した。その後、導電性部材51の網目状構造体から5mgの試料をサンプリングし、上記と同じ方法にてG P Cによって重量平均分子量(Mw)を測定した。そして、コロナ放電後に係る導電性部材からサンプリングした試料のMwが、コロナ放電前の導電性部材からサンプリングした試料のMwと同一又は低下していれば放射線崩壊型と判定した。一方、重量平均分子量Mwがコロナ放電前後で上昇している場合には放射線架橋型と判定した。導電性部材1の網目状構造体では、不溶成分の割合は0質量%であった。また、重量平均分子量Mwは16.5万であった。したがって、導電性部材1の網目状構造体を形成する非導電性纖維は放射線崩壊型であった。なお、後述する表5～9において、本評価の結果、放射線崩壊型樹脂と判定された場合は、「Y」、放射線崩壊型樹脂でないと判定された場合は「N」と表記した。
20

【0089】

(評価4-2. 非導電性纖維の纖維径の測定)

網目状構造体からなる表面層を形成する非導電性纖維の纖維径の測定には、走査型電子顕微鏡(SEM)(日立ハイテク社製、商品名:S-4800、2000倍で観察)を用いた。先ず、導電性部材1から網目状構造体からなる表面層を微小量はぎ取り、はぎ取った網目状構造体からなる表面層の表面を白金蒸着した。次に、白金蒸着した網目状構造体からなる表面層をエポキシ樹脂で包埋し、ミクロトームを用いて断面出しを行った後に、SEM観察を行った。SEM観察において、円形状に近い断面形状を有する纖維を100本任意に選択し、それぞれの纖維の直径を計測した。測定した100本の纖維の纖維径の平均値を平均纖維径dとした。
30

【0090】

(評価4-3. 非導電性纖維の体積抵抗率の測定)

網目状構造体からなる表面層を形成する非導電性纖維の体積抵抗率は、走査型プローブ顕微鏡(SPM)(Quesant Instrument Corporation社製、商品名: Q-Scope 250)を用い、コンタクトモードにて測定した。先ず、導電性部材1から網目状構造体からなる表面層をピンセットで回収し、ステンレス鋼製の金属プレート上に設置した。測定環境は温度25°、湿度50%であった。次に、前記ステンレス鋼製のプレートに直接接触している纖維を一本選び、該纖維一本に対して、SPMのカンチレバーを接触させ、カンチレバーに50Vの電圧を印加し、電流値を測定した。該電流値から抵抗値を計算した。次に、前記(4-2)に記載の方法で求めた平均纖維径dとカンチレバーの接触面積から体積値を計算し、抵抗値を体積抵抗率に変換した。以上の測定を任意の5点で行い、その平均値を非導電性纖維の体積抵抗率とした。
40
50

【0091】

(評価4-4. 網目状構造体の纖維間距離)

網目状構造体からなる表面層における纖維間距離は、以下の方法で評価した。レーザー顕微鏡（キーエンス社製、商品名：VX100）を用い、導電性部材1について、網目状構造体からなる表面層の外表面に対して垂直方向から観察を行った。レーザー顕微鏡観察時に、100μm四方又は200μm四方の正方形領域を100箇所任意で選択し、それぞれの正方形領域について、纖維の一部が観察されるか否かの確認を行った。網目状構造体からなる表面層における纖維間距離は、以下の基準で評価した。

ランクA：100μm四方の正方形領域（100箇所）のすべてにおいて纖維の一部が観察される。10

ランクB：200μm四方の正方形領域（100箇所）のすべてにおいて纖維の一部が観察される。

【0092】

(評価4-5. 網目状構造体からなる表面層の平均層厚t)

網目状構造体からなる表面層の平均層厚tは以下の方法で評価した。導電性基体が表面から見えるように、導電性部材1の網目状構造体からなる表面層の一部をミクロトームにより取り除いた。レーザー顕微鏡（キーエンス社製、商品名：VK-X100）に200倍対物レンズを装着して、導電性部材1を観察し、導電性基体表面と網目状構造体からなる表面層表面のそれぞれの焦点位置を得た。この位置の差から網目状構造体からなる表面層の厚みを算出した。導電性部材1の任意の10箇所において前記操作を行い、得られた10箇所の平均値を網目状構造体からなる表面層の平均層厚tとした。20

【0093】

(評価4-6. ガラス転移温度の測定)

網目状構造体からなる表面層を構成する非導電性纖維の樹脂のガラス転移温度は以下の方法で評価した。先ず、導電性部材1の網目状構造体からなる表面層からガラス転移温度を直接評価するためには、必要とする非導電性纖維の本数が多くなるため、簡易評価として、塗工液1を80℃で加熱して溶媒を揮発させることで、3mgのサンプルを得た。前記サンプルについて、示差走査熱量測定装置（ヤマト科学社製、商品名：DSC7020AS）を用いて、示差走査熱量測定を行った。-130℃にて30分間放置した後、10

/分の昇温速度にて250℃まで変化させながら熱エネルギーの出入りを測定した。装置付属の解析ソフトにより、測定データよりガラス転移温度を得た。ここで得られたガラス転移温度の妥当性を調べるため、複数本の導電性部材1から1mgの網目状構造体からなる表面層をはぎ取り、同様の測定を行ったところ、同じガラス転移温度が得られた。このことから、網目状構造体からなる表面層を構成する非導電性纖維の原料である塗工液1の溶媒を揮発させて得られたサンプルについて、示差走査熱量測定することにより得られたガラス転移温度を、導電性部材1における非導電性纖維の樹脂のガラス転移温度とした。後述の実施例についても同様の操作よりガラス転移温度を得た。30

【0094】

(評価4-7. 結晶性樹脂の判定と融点の測定)

網目状構造体からなる表面層を構成する非導電性纖維の結晶性の判定は、熱重量・示差熱（TG-DTA）分析装置（リガク社製、商品名：TG8120）を用いて、融点測定を行うことで行った。すなわち、該測定において融点が得られた樹脂を結晶性樹脂とした。具体的には、導電性部材1から網目状構造体からなる表面層をはぎ取り、アルミニウム製の専用サンプルフォルダに入れて、分析装置に投入した。室温から500℃まで10/分の速度で温度上昇させて、樹脂の質量変化から、融点を確認した。明確な融点が得られないまま分解まで至る場合は、結晶性でないと判定した。なお、この場合、評価結果を示す表5では、融点の値について斜線（/）で示す。40

【0095】

[評価5. 放電劣化の耐久評価]

導電性部材1の帶電能の耐久性を以下の方法で評価した。電子写真画像形成装置として50

、レーザープリンタ(HP社製、商品名:LaserJet Enterprise Color M553dn)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に変更した。

【0096】

まず、上記レーザープリンタ用のプロセスカートリッジから帯電ローラを取り外し、導電性部材1を帯電ローラとして装着した。なお、導電性部材1と感光体ドラムとの対向距離は、最近接部で $100\mu\text{m}$ となるように調整した。また、該プロセスカートリッジには、感光体ドラムの表面電位を測定可能な装置を組み込んだ。該装置は、表面電位計(トレックジャパン社製、商品名:Model 1347)に接続されたプローブ(トレックジャパン社製、商品名:Model 1555P-1)を備え、該プローブの測定部分を感光体ドラムの表面に対して、距離 1.0 mm で対向配置させた。このプロセスカートリッジを、H/H環境(温度30°、相対湿度80%の環境)下に48時間放置した。次いで、このプロセスカートリッジを、前記レーザープリンタに装着した。

【0097】

評価は以下の方法で行った。H/H環境(温度30°、相対湿度80%の環境)下で、外部電源(商品名:Model 1615; トレックジャパン社製)を使用して、導電性部材1の芯金に、 1200 V の直流電圧を印加し、べた白画像を出力した。1日当たり、 200 枚の画像を出し、1枚目の出力開始から 24 時間後に、再び 200 枚の画像を出力した。この操作を5日間行って、合計 10000 枚の画像を出力した。この間、感光体ドラムの表面電位を継続して測定し1枚目の画像出力時の感光体ドラムの表面電位と、 10000 枚目の画像出力時の感光体ドラムの表面電位との差(Vd_{1200})を劣化電位量として求めた。

【0098】

なお、評価結果を示す後述の表9において、1枚目の画像出力時点で、導電性部材からの放電が不十分で、感光体ドラムの表面を帯電させることができない場合には、「NW」(Not Worked)と評価した。

【0099】

印加電圧を 1200 V とした上記評価にて、 Vd_{1200} が 10 V 以下であった場合には、引き続いて、印加電圧を 1500 V とした以外は、上記と同様の評価を実施して、劣化電位量(Vd_{1500})を求めた。なお、評価結果を示す後述の表9において、 Vd_{1500} の測定を実施しなかった比較例については、「-」(ハイフン)で示す。

【0100】

〔評価6.耐久評価における体積抵抗率変化の評価〕

網目状構造体の材料変質を確認するために、前記〔5〕の 1200 V での耐久評価前後の体積抵抗率変化について測定した。 1200 V での耐久評価後、前記〔4-3〕と同様に、温度 25°C 、湿度 50% の環境下で、体積抵抗率を測定した。その結果から、前記〔4-3〕での評価からの低下率をパーセント(%)で算出した。なお、体積抵抗率が2ケタ以上落ちる場合、低下率を99%以上とする。評価結果を示す後述の表9においては、「99-」と表記した。

【0101】

〔評価7.耐久評価における表面積量変化の評価〕

前記〔5〕の 1500 V で耐久評価した導電性部材について、網目状構造体の形状耐久性を以下の方法で確認した。すなわち、 1500 V での耐久評価前後での表面積量の変化を画像解析から行った。なお、前記〔5〕の評価において、 1200 V のみ評価を行い 1500 V の評価を行わない導電性部材については、この評価は実施せず、「-」(ハイフン)で示す。

【0102】

画像解析にはレーザー顕微鏡(キーエンス社製、商品名:VK-X100)を用いた。前記〔5〕の評価前に、導電性部材1の表面について、 50 倍対物レンズを装着した上で、 $280\mu\text{m} \times 210\mu\text{m}$ の領域画像を 100 箇所撮影した。続いて前記〔5〕の評価後

10

20

30

40

50

に、導電性部材 1 の表面を同様に 100箇所撮影した。装置付属の画像解析ソフトにおいて、画像の深さ方向の情報も考慮した表面積を算出し、 $280 \mu\text{m} \times 210 \mu\text{m}$ の面積に対する表面積（表面積／面積）を得た。この値を S/S_0 と呼ぶ。耐久前後で減少した S/S_0 の割合をパーセント（%）で算出した。

【0103】

< 実施例 2 ~ 22 >

網目状構造体からなる表面層の形成において、塗工液及び形成条件を表 5 ~ 7 のように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして導電性部材 2 ~ 22 を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表 5 ~ 7 に示す。

【0104】

10

< 実施例 23 >

導電性基体として、無電解ニッケルメッキ処理が施されていない銅製の丸棒を用いた以外は、実施例 1 と同様にして導電性部材 23 を製造し評価した。評価結果を表 7 に示す。

【0105】

< 実施例 24 >

導電性基体として、無電解ニッケルメッキ処理が施されていないアルミニウム製の丸棒を用いた以外は、実施例 1 と同様にして導電性部材 24 を製造し評価した。評価結果を表 7 に示す。

【0106】

20

< 実施例 25、26 >

表 3 に示される種類と量の各材料を加圧式ニーダーで混合して A 練りゴム組成物を得た。さらに、前記 A 練りゴム組成物 166 質量部と、表 2 に示される種類と量の各材料をオーブンロールにて混合し、B 練りゴム組成物を調製した。

【0107】

【表 2】

	材料	配合量 (質量部)
架橋剤	硫黄	1.2
加硫促進剤	テトラベンジルチラウムジスルフイド (商品名: TBZTD、三新化学工業(株)製)	4.5

30

【0108】

【表 3】

	材料	配合量 (質量部)
原料ゴム	NBR(商品名: Nipol DN219、日本ゼオン(株)製)	100
導電剤	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(株)製)	40
充填剤	炭酸カルシウム(商品名: ナノックス #30、丸尾カルシウム(株)製)	20
加硫促進助剤	酸化亜鉛	5
加工助剤	ステアリン酸	1

【0109】

40

快削鋼の表面に無電解ニッケルメッキ処理を施した全長 252 mm、外径 6 mm の丸棒を用意した。次に前記丸棒の両端部 11 mm ずつを除く 230 mm の範囲に、周間にわたって接着剤を塗布した。該接着剤には、導電性のホットメルトタイプのものを使用した。また、該接着剤の塗布にはロールコーラーを用いた。該接着剤を塗布した丸棒を導電性の軸芯体（芯金）として使用した。該芯金表面に、以下の方法で導電性樹脂層を設けた。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た。該クロスヘッドには内径 12.5 mm のダイスを取付けた。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。この条件下、押出機より前記 B 練りゴム組成物を供給して、クロスヘッド内にて前記導電性の軸芯体の外周面に前記 B 練りゴム組成物の層を形成し、未加硫ゴムローラを得た。次に、170

50

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未研磨導電性ローラを得た。その後、前記層の端部を切除した。最後に、前記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90mmの位置における各直径が8.4mm、中央部直径が8.5mmの導電性ローラを得た。

【0110】

前記導電性ローラを導電性基体として用いて、塗工液及び形成条件を表7のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材25、26を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表7に示す。

【0111】

<実施例27、28>

10

実施例25及び26で用いた芯金上に導電性樹脂層を次のように作製した。表4に記載の材料をオープンロールにて混合して得られた未加硫ゴム組成物を用いて、実施例25及び26と同様の操作で導電性ローラを作製した。

【0112】

【表4】

材料	配合量 (質量部)
エピクロルヒドリーンエチレンオキサイドーアリルグリジルエーテル 3元共重合体(GECO) (商品名:エピクロマーCG-102、大阪ソーダ社製)	100
酸化亜鉛(酸化亜鉛2種、正同化学工業(株)製)	5
炭酸カルシウム(商品名:シルバーW、白石カルシウム(株)製)	35
カーボンブラック(商品名:シーストSO、東海カーボン(株)製)	0.5
ステアリン酸	2
アジピン酸エスチル (商品名:ポリサイザーW305ELS、DIC(株)製)	10
硫黄	0.5
ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド (商品名:ノクセラーTRA、大内新興化学工業(株)製)	2
セチルトリメチルアンモニウムプロミド	2

【0113】

前記導電性ローラを導電性基体として用いて、塗工液及び形成条件を表7のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材27、28を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表7に示す。

30

【0114】

<実施例29～31>

低分子量のポリメタクリル酸ターシャリーブチル(PtBMA)を得るため、以下の操作を行った。ターシャリーブチルアクリレート(tBMA)20g(0.156mol)、2-ブロモプロピオン酸メチル(MBrP)0.087ml(5.2mmol)、ヘキサメチレントリエチレンテトラアミン(HMTETA)0.638ml(2.34mmol)、及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)5.4gを混合した。混合物に対して10分間窒素でバーリングし溶存酸素を除いた。次いで、この溶液に臭化銅(I)0.336g(2.34mmol)を加え、さらに10分間窒素バーリングを行った後、三方コックを閉じ、70℃のオイルバスで重合反応を行った。反応系は緑色均一であり、反応の進行と共に粘度が上昇した。3時間後、フラスコをオイルバスから取り出し、液体窒素で急冷することにより、重合反応を停止した。重合生成物をアセトンで希釈(ポリマー濃度:約20質量%)した後、アルミナカラムを通して触媒残渣を除去し、次いで0℃に冷やしたメタノール/水(1/1,v/v)に再沈殿させて精製した。さらに再沈殿回収物をジエチルエーテルに溶解し、メタノール/水(1/1,v/v)に3回再沈殿を繰り返すことにより、未反応モノマーを除去した。これにより、末端に臭素(Br)を有するマクロイニシエーター(PtBMA-Br)を白色固体として得た。PtBMA-Brの収量は14.7gであり、GPC測定による重量平均分子量(Mw)は0.5万であった。

40

50

。

【0115】

前記白色固体を塗工液1へ、塗工液1中のP t B M Aに対し、P t B M A - B rの含有量がそれぞれ5、10、15質量%となるように添加した。この塗工液を用いて、形成条件を表8のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材29、30、31を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表8に示す。なお、放射線崩壊型の確認などにおける分子量測定(G P C)では、分子量1万以上の成分のみに注目して分析を行った。

【0116】

<実施例32>

10

塗工液4へ、重量平均分子量4000のP M M A(シグマアルドリッヂ製)を、その含有量が樹脂成分(重量平均分子量99.6万のP M M A)に対して5質量%となるように添加した。この塗工液を用いて、形成条件を表8のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材32を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表8に示す。なお、放射線崩壊型の確認などにおける分子量測定(G P C)では、分子量1万以上の成分のみに注目して分析を行った。

【0117】

<実施例33～34>

塗工液1、塗工液17のそれぞれへ、ラジカル捕捉剤であるp-ヒドロキノン(シグマアルドリッヂ製)を、その含有量が樹脂成分に対して5質量%となるように添加した。この塗工液を用いて、形成条件を表8のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材33、34を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表8に示す。

20

【0118】

<比較例1～3>

網目状構造体からなる表面層の形成において、塗工液及び形成条件を表9のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材35～37を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表9に示す。なお、比較例1～3で使用した塗工液に含まれる樹脂成分は放射線架橋型の樹脂であり、本発明の一態様要件を満たさない。比較例1～3ではV_dが非常に大きくなり放電劣化を示した。

【0119】

30

<比較例4>

導電性の軸芯体を市販の金属ワイヤー(直径10μmの銅線、エレクトリゾーラ社製)で被覆することで導電性部材38を製造したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材38を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表9に示す。なお、比較例4における網目状構造体からなる表面層は導電性纖維で構成されており、本発明の要件を満たさない。比較例4では、放電劣化の耐久評価において放電が起きず、感光体ドラムを帯電させることができなかった。

【0120】

<比較例5>

塗工液4の固形分100質量部に対してカーボンブラック(H A F)を15質量部えた塗工液を用い、形成条件を表9のように変更したこと以外は、実施例1と同様にして導電性部材39を複数本ずつ製造し、評価した。評価結果を表9に示す。なお、比較例5における網目状構造体からなる表面層は導電性纖維で構成されており、本発明の要件を満たさない。比較例5では感光体ドラムを帯電させることができなかった。

40

【0121】

【表5】

	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
導電性基体										
芯金	快削鋼	快削鋼								
導電性樹脂層	なし	なし								
網目状構造体からなる表面層										
塗工液	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
ES回転数(rpm)	50	50	50	500	50	50	50	50	50	50
ES処理時間(秒)	200	200	60	200	200	200	200	100	200	10
印加電圧(kV)	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
吐出速度(ml/時間)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加熱処理温度(℃)	120	120	120	120	70	35	70	100	50	70
加熱処理時間(時間)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
重量平均分子量Mw	17万	17万	17万	98万	85万	33万	30万	10万	35万	15万
ガラス転移温度(℃)	107	107	107	110	63	15	55	80	35	52
融点(℃)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
平均繊維径(μm)	0.97	1.45	0.97	0.5	0.8	0.84	1.04	0.87	1.45	0.81
平均層厚(μm)	7	8	1	7	5	3	6	6	10	10
繊維間距離	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
体積抵抗率(Ωcm)	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{14}	1×10^{13}	1×10^{12}	1×10^{13}	1×10^{11}	1×10^8
放射線崩壊性の確認										
重量平均分子量Mw変化	低下	低下								
種別判定	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
放電劣化の耐久評価										
体積抵抗率低下率(%)	0	0	0	5	10	15	4	2	11	8
$\Delta Vd_{1200}(V)$	0	0	0	8	16	24	18	9	20	18
$\Delta Vd_{1500}(V)$	1	1	2	11	24	38	11	9	24	28
表面積量S/S ₀ 変化(%)	2	2	3	2	8	18	9	6	12	9

【0122】

【表6】

	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
導電性基体										
芯金	快削鋼									
導電性樹脂層	なし									
網目状構造体からなる表面層										
塗工液	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
ES回転数(rpm)	50	50	50	50	50	50	50	500	500	500
ES処理時間(秒)	200	2000	300	300	300	400	200	300	300	300
印加電圧(kV)	17	25	22	22	20	25	19	15	16	16
吐出速度(ml/時間)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加熱処理温度(℃)	120	なし	100	180	100	150	180	100	100	120
加熱処理時間(時間)	2	-	2	2	2	2	2	2	2	2
重量平均分子量Mw	6万	100万	15万	11万	20万	5万	60万	2万	5万	15万
ガラス転移温度(℃)	104	-70	165	180	115	160	-50	90	100	100
融点(℃)	/	/	/	200	260	230	170	/	/	/
平均繊維径(μm)	1.45	2.40	1.42	0.3	0.2	0.50	0.34	1.48	1.40	1.40
平均層厚(μm)	20	9	15	12	15	15	5	16	17	19
繊維間距離	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
体積抵抗率(Ωcm)	1×10^{14}	1×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{13}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{15}
放射線崩壊性の確認										
重量平均分子量Mw変化	低下									
種別判定	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
放電劣化の耐久評価										
体積抵抗率低下率(%)	9	25	10	2	5	0	10	5	5	5
$\Delta Vd_{1200}(V)$	15	50	8	3	8	0	17	8	8	8
$\Delta Vd_{1500}(V)$	20	80	20	4	11	1	20	12	11	11
表面積量S/S ₀ 変化(%)	3	25	0	0	2	1	0	3	2	2

【0123】

【表7】

	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
導電性基体								
芯金	快削鋼	快削鋼	銅	アルミ	快削鋼	快削鋼	快削鋼	快削鋼
導電性樹脂層	なし	なし	なし	なし	NBR	NBR	ヒドリン	ヒドリン
網目状構造体からなる表面層								
塗工液	塗工液21	塗工液22	塗工液1	塗工液1	塗工液1	塗工液4	塗工液1	塗工液4
ES回転数(rpm)	500	500	50	50	50	500	50	500
ES処理時間(秒)	300	300	200	200	200	200	200	200
印加電圧(kV)	21	25	22	22	22	22	22	22
吐出速度(ml/時間)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加熱処理温度(℃)	120	140	120	120	120	120	120	120
加熱処理時間(時間)	2	2	2	2	2	2	2	2
重量平均分子量Mw	35万	245万	17万	17万	17万	98万	17万	98万
ガラス転移温度(℃)	110	115	107	107	107	110	107	110
融点(℃)	/	/	/	/	/	/	/	/
平均纖維径(μm)	1.06	0.25	0.98	1.0	1.0	0.52	0.95	0.54
平均層厚(μm)	7	3	8	8	8	7	7	8
纖維間距離	A	A	A	A	A	A	A	A
体積抵抗率(Ωcm)	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{14}	1×10^{15}
放射線崩壊性の確認								
重量平均分子量Mw変化	低下							
種別判定	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
放電劣化の耐久評価								
体積抵抗率低下率(%)	5	5	0	0	0	5	0	5
$\Delta Vd_{1200}(V)$	8	8	0	0	0	8	0	8
$\Delta Vd_{1500}(V)$	11	11	1	1	1	11	1	11
表面積量S/S ₀ 変化(%)	2	2	2	2	2	2	2	2

10

【0124】

【表8】

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34
導電性基体						
芯金	快削鋼	快削鋼	快削鋼	快削鋼	快削鋼	快削鋼
導電性樹脂層	なし	なし	なし	なし	なし	なし
網目状構造体からなる表面層						
塗工液	塗工液1+低分子量PtBMA-Br 5質量%	塗工液1+低分子量PtBMA-Br 10質量%	塗工液1+低分子量PtBMA-Br 15質量%	塗工液4+低分子量PMMA 5質量%	塗工液1+p-ヒドロキノン	塗工液17+p-ヒドロキノン
ES回転数(rpm)	50	50	50	500	50	50
ES処理時間(秒)	200	200	200	200	200	200
印加電圧(kV)	22	22	22	22	22	19
吐出速度(ml/時間)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
加熱処理温度(℃)	120	120	120	120	120	180
加熱処理時間(時間)	2	2	2	2	2	2
重量平均分子量Mw	17万	17万	17万	98万	17万	60万
ガラス転移温度(℃)	107	107	107	110	107	-50
融点(℃)	/	/	/	/	/	170
平均纖維径(μm)	0.97	0.97	0.97	0.52	0.97	0.34
平均層厚(μm)	7	7	7	7	7	5
纖維間距離	A	A	A	A	A	A
体積抵抗率(Ωcm)	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{15}	1×10^{14}	1×10^{14}
放射線崩壊性の確認						
重量平均分子量Mw変化	低下	低下	低下	低下	低下	低下
種別判定	Y	Y	Y	Y	Y	Y
放電劣化の耐久評価						
体積抵抗率低下率(%)	0	0	0	3	0	8
$\Delta Vd_{1200}(V)$	0	0	0	8	0	17
$\Delta Vd_{1500}(V)$	0	0	0	7	0	15
表面積量S/S ₀ 変化(%)	2	2	3	2	2	0

30

40

【0125】

【表 9】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
導電性基体					
芯金	快削鋼	快削鋼	快削鋼	快削鋼	快削鋼
導電性樹脂層	なし	なし	なし	なし	なし
網目状構造体からなる表面層					
塗工液	塗工液23	塗工液24	塗工液25	-	塗工液4+カーボン
ES回転数(rpm)	50	50	50	-	50
ES処理時間(秒)	200	200	200	-	200
印加電圧(kV)	25	22	25	-	22
吐出速度(ml/時間)	0.5	0.5	0.5	-	0.5
加熱処理温度(°C)	130	70	70	-	120
加熱処理時間(時間)	2	2	2	-	2
重量平均分子量Mw	26万	10万	3.5万	-	98万
ガラス転移温度(°C)	100	54	50	-	110
融点(°C)	240	/	225	-	/
平均繊維径(μm)	1.50	0.96	0.80	10.2	0.5
平均層厚(μm)	10	17	-	33	7
繊維間距離	A	A	A	A	A
体積抵抗率(Ωcm)	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{14}	1×10^{-6}	1×10^5
放射線崩壊性の確認					
重量平均分子量Mw変化	上昇	上昇	上昇	-	低下
種別判定	N	N	N	-	Y
放電劣化の耐久評価					
体積抵抗率低下率(%)	99-	99-	99-	0	1
$\Delta Vd_{1200}(V)$	140	110	120	NW	NW
$\Delta Vd_{1500}(V)$	-	-	-	-	-
表面積量S/S ₀ 変化(%)	-	-	-	-	-

【符号の説明】

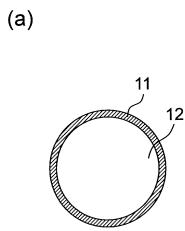
【0126】

- 1 1 網目状構造体からなる表面層
 1 2 導電性の軸芯体(芯金)
 1 3 導電性樹脂層

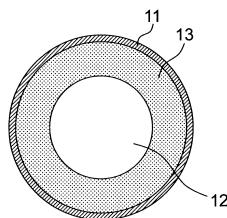
10

20

【図1】

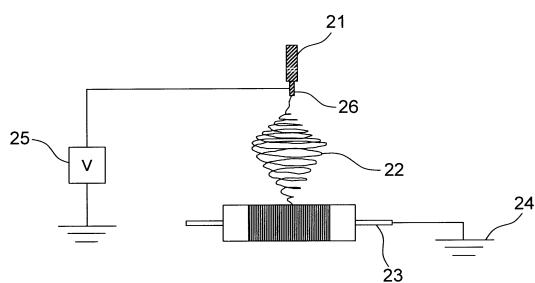


(a)

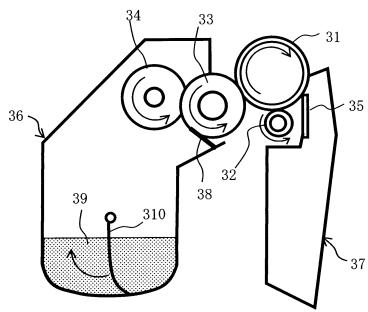


(b)

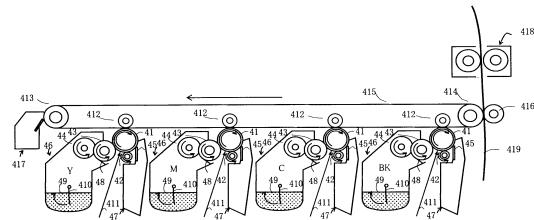
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 倉地 雅大
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 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

審査官 三橋 健二

(56)参考文献 特開2007-163974(JP,A)
特開2011-180448(JP,A)
特開2015-068986(JP,A)
特開2008-242141(JP,A)
特開2018-017943(JP,A)
米国特許出願公開第2006/0183615(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 15 / 00
G 03 G 21 / 18
C 08 F 20 / 18