[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 97195272.8

[51] Int. Cl.
C08K 3/16 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01)
C09D 121/00 (2006.01)
G03G 15/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1264904C

[51] Int. Cl. (续)
C09C 1/48 (2006.01)

[22] 申请日 1997.4.30 [21] 申请号 97195272.8

[30] 优先权

[32] 1996. 6. 5 [33] JP [31] 142961/96

[86] 国际申请 PCT/JP1997/001510 1997.4.30

[87] 国际公布 WO1997/046612 日 1997.12.11

[85] 进入国家阶段日期 1998.12.4

[71] 专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 山口史彦 矶贝智弘 细见朋浩 丸山茂

审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陇永良

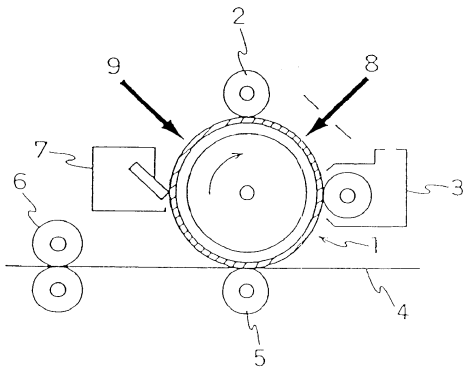
权利要求书 1 页 说明书 28 页 附图 2 页

[54] 发明名称

氟化碳组合物、涂料、成像构件、复合材料及其制法

[57] 摘要

本发明提供了具有半导电性、无粘附性、高介电性的，带电和转印效率高、用纸的输送性和分离性优良、不卡纸的，可稳定得到良好图像的电子照相方式复印装置、传真和打印机用成像构件，其所用的涂料和该涂料所用的氟化碳组合物，以及氟化碳微粒复合材料和该复合材料的制备方法。从树脂和橡胶中至少选出一种和氟化碳制成的氟化碳组合物，它具有半导电性和无粘附性，而且在 25℃、1kHz 下，相对介电常数为 10 以上。



1. 一种氟化碳组合物，是由从树脂和橡胶中选出的至少一种和氟化碳制成的，其特征在于具有半导电性和无粘附性，而且在25°C、1kHz下，相对介电常数为10以上，并且氟化碳/树脂或橡胶的组成重量比为1/99~90/10，其中的氟化碳是将碳黑在200~600°C下进行氟化得到的、是完全氟化的氟化碳和氟原子对碳原子的摩尔比F/C为0.1以下的微氟化的氟化碳的2种氟化碳的混合物，所述树脂是氟树脂、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚缩醛、硅树脂或酚树脂，所述橡胶是氟橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶或乙烯-丙烯-二烯的三元共聚物。

2. 根据权利要求1记载的氟化碳组合物，其中的树脂为氟树脂、橡胶为氟橡胶。

3. 根据权利要求1或2记载的氟化碳组合物，其中对水的接触角为90度以上。

4. 根据权利要求1或2记载的氟化碳组合物和液态载体制成的涂料。

5. 在导电性支撑体上设置了涂刷有权利要求4记载的涂料所得的表层的电子照相方式的复印装置用成像构件。

6. 在导电性支撑体上设置了涂刷有权利要求4记载的涂料所得的表层的电子照相方式的传真用成像构件。

7. 在导电性支撑体上设置了涂刷有权利要求4记载的涂料所得的表层的电子照相方式的打印机用成像构件。

氟化碳组合物、涂料、成像构件、复合材料及其制法

技术范围

本发明涉及氟化碳组合物、含有它的涂料以及具有涂刷该涂料所得表层的成像构件。此外，本发明还涉及氟化碳微粒复合材料和该复合材料的制法。

背景技术

以前，氟树脂和氟橡胶与普通树脂和普通橡胶相比，在耐热性、耐油性、耐溶剂性、耐药品性等方面有更优越的性能，在要求这些性能的领域，它们作为工业材料有很广泛的应用。活用这些优越的性能，根据用途，更进一步要求半导电性、无粘附性和高介电性三方面的性能。

例如，用于电子照相方式的复印装置、传真和打印机用的成像构件时，作为静电构件、转印构件、输送构件等，要求使用在半导电性、不粘附性和高介电性等方面良好平衡的材料。

也就是说，为了高效地进行静电发生、转印，并准确地输送所用纸张，就要求有较高的介电性。此外，为了迅速消除感应的电荷、防止因发生分层放电所致的成像紊乱，就要求具有半导电性。更进一步，为了防止上述各构件的调色剂（ toner ）和纸粉引起的污染，就要求不降低氟树脂和氟橡胶本来具有的优秀的无粘附性。目前迫切要求有全部满足此三方面性能的上述各构件。

为了到此目的，例如在特开平 7 － 295391 号公报中，为提供使所用纸的输送性、分离性良好，能够得到稳定良好成像的转印带（ belt ），记载了以中等电阻的橡胶材料作为内层、电介质层作为中间层、分散有碳的电阻层作为表层的三层结构的转印带（ belt ）。此外，在为全色（フルカラー）复印机时，必需将在电子照相感光体表明上形成的调色剂图像在复印材料上进行三色或四色的多重转印，随着转印次数增多，要进行改变转

印条件的步进（ステップアップ），逐次升高施加的电压。为此，作为转印构件要想能在低电压下保持较多的电荷，就要求有较大的介电常数。在特开平 7 - 281535 号公报中，为提供对湿度和温度变化引起的体积电阻率变化小、介电常数高的介电体，记载了用偏氟乙烯类树脂和甲基丙烯酸甲酯类树脂的组合物制得的转印材料承载体用介电体。此外，在特开平 7 - 110582 号公报中，作为如电子照相的转印板、打印机的纸吸附板等的静电吸附、脱离用板，为了改善静电吸附、脱离的性能和撕裂强度，记载了将偏氟乙烯类树脂和钛酸钡粉末熔融挤压而得到的未拉伸薄膜介电体的静电吸附、解吸用板。

但是，这些公报中记载的任一种构件都有不能满足上述三方面性能的问题。

更进一步，在特开平 7 - 149448 号公报中，记载了在导电性支撑体设定用含氟原子对碳原子摩尔比 F/C 为大于 0.5 小于 1 的氟化碳的组合物所制的电阻层的导电性和无粘附性滚筒（辊），这样可得到适度的导电性和无粘附性，但是介电性则有待进一步改善。此外，在该公报所记载的方法中，得到仅在微粒的表面氟化或者直到微粒的内部均一氟化的中度氟化度的氟化碳，却存在无论如何控制反应条件也难于稳定地得到高氟化氟化碳和微氟化氟化碳的混合物等问题。

此外，以前为了赋予树脂组合物和橡胶组合物上述的半导电性，使用例如碳黑、碳纤维、金属粉末、离子性表面活性剂等导电性附加剂。此外，为了赋予上述的无粘附性，使用例如氟油、四氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物等的氟树脂、硅油等无粘附性附加剂。此外，为了赋予上述的高介电性，使用例如锆酸钛酸镧酸铅、锆酸钛酸铅、钛酸钡等高介电性附加剂。

但是，在要求同时具有上述三方面性能时，只是将上述三种附加剂简单地配合不能满足所要求的性能，因为上述导电性附加剂和高介电性附加剂是表面能很高的物质，即便使用上述无粘附性附加剂也不能避免无粘附性的降低，例如作为上述的树脂和橡胶使用氟树脂和氟橡胶时，有不能得到不降低原有无粘附性的组合物的问题。

本发明的目的在于提供具有半导电性和无粘附性且具有高介电性、因

而静电发生效率和转印效率高的、用纸的输送性和分离性优良的、无卡纸能稳定得到良好图像的电子照相方式的复印装置，传真和打印机用的成像构件，它们所用的涂料和该涂料所用的氟化碳组合物及氟化碳微粒复合材料和该复合材料的制备方法。

发明的公开

本发明涉及氟化碳组合物，是由选自树脂和橡胶中的至少一种和氟化碳组成的，其特征在于具有半导电性和无粘附性，而且在 25 ℃、 1kHz 下，相对介电常数为 10 以上。

此外，本发明还涉及上述氟化碳组合物和液状载体组成的涂料。

更进一步，本发明还涉及在导电性支撑体上具有涂刷上述涂料所得表层而得的电子照相方式复印装置、传真和打印机用成像构件。

还有，本发明涉及氟化碳微粒复合材料，粒子表面覆盖 F/C 为 1 以上的完全氟化的氟化碳微粒、粒子内部是 F/C 为 0.1 以下的氟化碳微粒的单体或其聚集体。

此外在本发明中，制备上述复合材料时，优选将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和 F/C 为 0.1 以下的氟化碳微粒简单地混合。

此外在本发明中，制造上述复合材料时，优选在水、有机溶剂、橡胶或熔融树脂中将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和 F/C 为 0.1 以下的氟化碳微粒混合。

更进一步，本发明还涉及粒子表面覆盖 F/C 为 1 以上的完全氟化的氟化碳微粒、粒子内部是粒径至少为该完全氟化的氟化碳微粒 5 倍的导电性微粒单体或其聚集体的氟化碳微粒复合材料。

此外在本发明中，制造上述复合材料时，优选将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和粒径至少为该完全氟化氟化碳微粒 5 倍的导电性微粒简单地混合。

此外在本发明中，制造上述复合材料时，优选在水、有机溶剂、橡胶或熔融树脂中将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和粒径至少为该完全氟化氟化碳微粒 5 倍的导电性微粒混合。

附图的简要说明

图 1 为使用本发明所得的半导电性滚筒（辊）作为带电滚筒（辊）的电子照相方式复印装置的说明图.

图 2 为表示本发明所得半导电性滚筒（辊）分层结构的概略断面图.

实施发明的最佳方式

本发明的最大特征在于使用完全氟化的氟化碳和氟原子对碳原子的摩尔比（下面简单称之为“ F/C ”）小于 0.1 的微氟化碳两种物质的氟化碳混合物。这样，具有涂刷含有上述组合物的涂料所得表层的电子照相方式复印装置、传真和打印机用成像构件（下面称为“成像构件”或“构件”）就具有优良的半导电性和无粘附性，特别还具有优良的高介电性。

上述的高介电性是指在 25 ℃、 1kHz 下比介电常数为 10 以上，根据用途、膜厚、电阻值等的不同优选 10 ~ 10000，更优选 20 ~ 2000 . 比介电常数如果不到 10 则在将上述组合物应用于上述构件，如带电构件、转印构件时，带电或转印的效率低，难于得到鲜明的图像，此外，也需要更高电压的电压设备。特别在为全色机的时候，为了进行高效的多重转印，就要求有更高的相对介电常数。此外，为了在用纸的输送中高效地进行静电吸附、解吸，也要求高介电常数，相对介电常数不足 10 的时候，不能确实地吸附用纸，成为卡纸的原因。还有，对于介电常数的上限来说，如果静电容量高于所需的以上太多、时间常数太大，则充电和放电所需的电流将变得太大、而且充电和放电的时间变得太长，所以按上述所示的设定。

上述所说的半导电性，对于上述构件来说，例如可以是使静电发生和放电高效地进行的适度的导电性，与上述时间常数保持均衡、因用途、膜厚、介电常数的不同而不同，具体地说可以在 10^4 ~ 10^{12} Ω cm 的范围内自由设定，而且电阻值的平面内波动为 1 位数以内，优选 0.5 位数以内。

上述所说的无粘附性，对于上述构件来说，例如就是应不容易被调色剂和纸粉等所污染，此外在难于积蓄这些物质方面应没有粘附性，更进一

步应能够容易地用通常的清洁装置进行清洁，它是不给带电、转印等功能带来妨碍的性能。具体地说，关于其表面状态，作为至少的一个条件就是对水的接触角在90度以上，更优选100度以上。

还有，通常情况下为了防止这样的污染等，装备了各种的清洁机构，但在使用前述导电性附加剂和高介电性附加剂的时候，由于显著降低无粘附性，使清洁机制的负担增大，妨碍了印字装置的小型化，更使上述构件的寿命显著缩短。

接下来就能够应用使得以上三方面性能得到良好平衡的氟化碳进行说明。

上述氟化碳是基本上以例如聚（单氟化碳）为主要成分的物质，优选将平均粒径1μm以下、优选0.1μm以下的碳材料用氟气进行氟化所得的物质。以平均粒径超过1μm的碳材料，例如石油焦、石墨粉末、碳纤维等作为原料所得的氟化碳用作附加剂使树脂或橡胶产生半导电性和无粘附性时，其用量必需很多，所得的组合物会有表面粗糙度上升、机械强度恶化、电阻率不均匀等不良倾向。

适于作为氟化碳的碳材料的物质是具有上述平均粒径的碳黑。作为碳黑，例如可以使用橡胶用炉黑（例如旭カ－ボン公司制造的旭# 55等）、颜料用槽法碳黑（例如コロンビアカ－ボン公司制造的莱卞(レ－ベン)7000）、热解碳黑（コロンビアカ－ボン公司制造的塞巴卡波(セバカボ)MT－C1）等市售品。

在碳黑中特别优选一般称之为导电性碳黑的物质。导电性碳黑是按以下因素定义的物质：平均粒径小（平均粒径0.1μm以下）、表面积大（N_2表面积50m^2/g以上）、结构发达（吸油量100cc/g以上）、杂质少（不足0.1％的灰分）、石墨化程度高。用较少配比量的导电性碳黑就可赋予材料导电性，因此它被广泛使用。作为具体例子，例如有ケッチェン碳黑（ブラック）EC、ケッチェン碳黑（ブラック）EC－600JD（以上为ケッチェンブラック国际公司制造）、ブラックパ－ルズ2000、ブラックパ－ルズ3700、バルカンXC－72（以上为キャブラック公司制造）、デンカブラック、HS－100（电气化学工业公司制造）、コンダクテックス

950（コロンビアカ－ボン公司制造）、＃3030B（三菱化学公司制造）等市售品。

得到可以用于本发明的2种氟化碳混合物的方法例如有

（1）1次反应操作的方法、

（2）按不同反应操作分别得到2种氟化碳后将两者混合的方法、

（3）将上述（1）的方法中所得的混合物分成2种氟化碳后再进行混合的方法等。但从反应控制的容易程度、操作的容易程度等方面考虑，优选（2）的方法。

上述（1）~（3）方法中的氟化例如根据将上述碳材料在200~600℃范围的反应温度下、更优选300~500℃范围的温度下使氟气和碳黑接触的方法进行。上述反应温度如果不足200℃，则产生氟化反应的进行变慢，难于得到具有共价键性C－F键的氟化碳，在得到具有离子键性或半离子性C－F键的分层化合物时反应就结束了，氟化度难于提高，热稳定性不够，不能发挥氟化碳特有的无粘附性、润滑性等特性的问题。反之，上述反应温度如果超过600℃，则容易产生热分解反应，优先生成气态的氟化碳化合物，反应的控制变得困难，所得氟化碳的收率降低。此外，还需充分注意因偶尔的急剧热分解反应所致的爆炸。

上述（2）的方法，可以按上述（1）的方法，例如首先使氟气供给量和反应时间充分，制得完全氟化的氟化碳。然后按同样方法减少氟气供给量，或缩短反应时间，制得轻微氟化的氟化碳，最后将它和前面完全氟化的氟化碳混合。

上述（3）的方法为如下所示的方法。按上述（1）的方法，例如控制反应条件，得到一定程度氟化的氟化碳。此时用药匙取出反应容器内上部呈白色部分的反应产物，得到完全氟化的氟化碳。此外，在反应容器下部得到轻微氟化的氟化碳。此外，还可将全部反应生成物分散于适当的溶剂后，利用密度差进行离心分离得到各种氟化度的氟化碳。然后可以将这样所得的2种氟化碳适量混合。

在上述（1）~（3）的任一种方法中，反应所用的氟气可以用氮、氦、氩、四氟化碳等惰性气体稀释，也可含有氟化氢。此外，反应可以在

常压下进行，但在减压下或加压下进行也都可以。

在上述方法中，其它如反应时间、氟气流量等可以根据原料的碳材料和氟的反应性及所希望的 F/C（从后述的氟含量算出）进行适当的调整。此外，作为反应容器，可以使用用镍或蒙乃尔合金制造的箱式反应容器，优选以碳粉末层静置、在粉末层上方流通适当稀释氟气的形式的反应容器，也可使用流动床型、振动式等粉体层移动的反应容器。

根据如此方法所得的完全氟化的氟化碳，完全氟化时，重量不再增加，上述 F/C 为 1.0 以上，呈白色。

此外，对于微氟化的氟化碳，上述 F/C 为 0.1 以下，呈黑色，根据反应条件因伴随着反应热所致的温度上升，生成物的一部分含有高氟化度的部分，例如可以以用匙舀出的方法除去这部分。

作为上述 2 种氟化碳混合物的组成，完全氟化的氟化碳和微氟化的氟化碳的重量比为 1/99 ~ 99/1，优选 10/90 ~ 99/1。

上述微氟化的氟化碳，因最轻微地氟化，与原料碳黑相比粒子间相互作用较弱，即使只有微氟化的氟化碳，其分散性也很好，改善涂料的粘度上升和表面精加工性，是和单纯的碳黑完全不同的物质。

将完全氟化的氟化碳和微氟化的氟化碳混合后产生了二者单独应用时所不能得到的高介电常数、半导电性、无粘附性。这可能是作为一种微粒复合材料所达到的机能。还有，在本说明书中，将此混合物全部的平均氟化度作为氟化碳的氟化度表示。

此外，在本发明中，氟化碳的含氟量按以下方法测定。将氟化碳和助燃剂 Na_2O_2 及聚乙烯薄膜一起包在滤纸中，在充满氧气的密闭烧瓶中燃烧，所生成的氟化氢用氟化物离子计（奥里昂(オリオン)公司制造：离子分析仪 901），按常法测定。从此值算出含氟量。基于所得的含氟量算出 F/C。

作为可以用于本发明的树脂或橡胶，例如有热塑性树脂、热固性树脂或橡胶等。

如果使用热塑性树脂，因为一旦得到成形体后可以加热使之产生塑性变形，有利于于作为富有加工性的材料使用。具体的说例如有氟树脂、聚

酰胺、聚酰胺酰亚胺或聚缩醛等，但从优良的耐热性、化学稳定性、无粘附性及历时不起变化等方面考虑，优选氟树脂。

作为氟树脂，例如有聚四氟乙烯、四氟乙烯和至少一种能与其共聚的其它乙烯性不饱和单体（例如乙烯、丙烯等链烯烃类，六氟丙烯、偏氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯等卤代链烯烃类，全氟烷基乙烯基醚类等）的共聚物、聚氯三氟乙烯、聚偏氟乙烯等。特别优选的氟树脂为聚四氟乙烯、四氟乙烯和六氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟乙烯乙基醚及全氟丙基乙烯基醚中的至少一种（通常含有相应于四氟乙烯为 40 %摩尔比以下）的共聚物等。用氟树脂时，与通用树脂相比，能得到具有优良耐热性、无粘附性、疏水疏油性、润滑性、耐药品性的组合物。

作为聚酰胺，可以使用作为尼龙树脂市售的各种材料。例如有尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 46 等。此外，其中也可含有主链中引入芳香族成分的芳酰胺。作为芳酰胺，例如有聚（对亚苯基对酞酰胺）等。这些可起到不但相对便宜，而且耐热性优良、力学强度强、润滑性优良的效果。

作为聚酰胺酰亚胺，例如有偏苯三酸酐和芳香族二胺反应所得的 Torlon （三菱化学公司制造）等，可以起到具有特别高力学强度和耐热性的效果。

使用热固性树脂时，因固化后具有三维结构，可以赋予耐热性、耐风化性、耐药品性等性质，主要有利于作为涂料组合物使用。具体地说例如有硅树脂、酚树脂等。

作为硅树脂，例如有有机硅氧烷水解所得具有三维网格结构的聚合物，一般称之为硅树脂。作为市售品，例如有 SR2400（东丽·ダウコーニング·シリコーン公司制造）等。此外，也可以用一般称之为硅变性树脂的其它有机树脂及其共聚物。有关共聚有机树脂的种类，例如有硅醇酸树脂、硅聚酯树脂、硅环氧树脂等。作为市售品，例如有 SR2100 、SR2108 、 SR2115（全部为东丽·ダウコーニング·シリコーン公司制造）等，能起到比较便宜地低温固化的效果。

使用橡胶时，因橡胶具有弹性，能够赋予其在较小应力下变形且复原

的性质，有利于作为密封材料、粘合剂、滚筒（辊）的材料使用。具体地说有硅橡胶或氟橡胶、苯乙烯－丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶、丁腈橡胶、氯丁二烯橡胶或 EPDM 等通用橡胶，但从优良的耐热性、化学稳定性、无粘附性和历时不起变化等方面考虑，优选氟橡胶。

作为硅橡胶，例如有作为密封剂用、包膜剂用、模用等市售的各种材料。

一般来说，硅橡胶根据其形态、固化机制等的不同分为各种级别，但大致上可分为ミラブル型硅橡胶和液状硅橡胶。ミラブル型硅橡胶在使用时添加了硫化剂，属于加热固化型的橡胶，可以和一般的有机橡胶一样进行成形加工。其用途是作为电子计算器的按键的材料，到作为电子照相方式的复印装置用的滚筒（辊）的材料使用。液状硅橡胶呈低粘度的液状，不需特别的固化装置，在室温或加热下就可固化成为橡胶状的物质，具有优良的操作性特征。液状硅橡胶有单元型和二元型，根据固化类型可分为缩合型和加成型。作为其用途是作为粘合剂、密封剂、包膜剂、浇注封闭剂等广泛使用。

ミラブル型硅橡胶和液状硅橡胶都具有优良的耐热性、耐寒性、广泛温度范围下的良好压缩复原性、耐药品性、耐油性、耐风化性，显示出优良的电学特性。

氟橡胶为高度氟化的弹性状的共聚物，作为特别优选的氟橡胶，例如有通常 40 ~ 85 % 摩尔比的偏氟乙烯和至少一种能与其共聚的其它含有氟的乙烯性不饱和单体形成的弹性状共聚物。此外，作为氟橡胶，聚合物体链上含有碘的氟橡胶例如有以在多聚体链末端结合 0.001 ~ 10 % 重量、优选 0.01 ~ 5 % 重量碘的、和上述同 % 摩尔比的偏氟乙烯和至少一种能与其共聚的其它含有氟的乙烯性不饱和单体形成的弹性状共聚物为主要成分的氟橡胶（参照特开昭 52 － 40543 号公报）。其中作为和偏氟乙烯共聚形成弹性状共聚物的其它含氟的乙烯性不饱和单体，例如有以六氟丙烯、五氟丙烯、三氟乙烯、三氟氯乙烯、四氟乙烯、氟乙烯、全氟（甲基乙烯基醚）、全氟（乙基乙烯基醚）、全氟（丙基乙烯基醚）等为代表的物质。特别希望得到的氟橡胶为偏氟乙烯/六氟丙烯二元弹性状共聚物和

偏氟乙烯/四氟乙烯/六氟丙烯三元弹性状共聚物。使用氟橡胶时可起到优良耐热性、耐药品性等的效果。

使用上述通用橡胶时，在耐热性、耐药品性等方面比氟橡胶差，但容易得到柔软的物质，而且较便宜。

还有，在本发明中，将上述氟树脂和氟橡胶并用可以起到具有适当柔软性、而且有优良的无粘附性效果。

在本发明中，上述 2 种氟化碳的混合物与树脂和/或橡胶的配比为 1/99 ~ 90/10（重量比，以下相同），优选 5/95 ~ 50/50，特别优选 10/90 ~ 30/70．氟化碳如果变少则不能充分得到添加氟化碳的效果，如果太多则有拉伸强度等的机械强度降低的倾向。

在本发明的氟化碳组合物中，可以根据需要混合通常使用的添加剂。作为这样的添加剂，例如有硫化剂、硫化促进剂、硫化辅助剂、无机充填剂、脱模剂等。这些物质的配比量相对于 100 重量份的树脂和/或橡胶为 20 重量份，优选 15 重量份以下。此外，为了增加耐磨性，可以配比至 20 重量份的聚四氟乙烯低分子量物。

本发明的氟化碳组合物例如可以按以下方法等的通常方法进行混合、调制。

（1）使用树脂的情况

将树脂和 2 种氟化碳的混合物，根据需要与各种添加物一起用 V 型共混器、转鼓（tumbler）、亨舍尔（Henschel）混合机等混合机进行混合后，进一步用双螺杆挤出机等熔融混合装置进行混合，得到氟化碳组合物。

（2）使用橡胶的情况

往固体状的硫化用橡胶加入 2 种氟化碳混合物，根据需要也加入各种添加物，用班伯里混炼机或橡胶搅拌器等进行混合，作成均一的氟化碳组合物。此外，作为这些添加剂的其它混合方法，例如有用通常的开式搅拌器和捏合机先混合橡胶，接着混合其它配比成分的方法。

本发明的氟化碳组合物可以用于涂料．更进一步，上述涂料特别适合用于例如下述的电子照相方式复印装置用的半导电性辊的电阻层。

此外，使用氟橡胶作为橡胶时，能够提供半导电性的、无粘附性的、高介电性的氟化碳组合物。下面说明这种情况的实施方案。

2种氟化碳的混合物按通常氟橡胶硫化用组合物的混合操作，例如用班伯里混炼机或橡胶搅拌器等，与氟橡胶硫化用组合物均匀地混合。此外，作为这些混合物其它的混合方法，也可采用用通常的开式辊（roll）和捏合机先混合橡胶，接着混合其它配比成分的方法。

象这样均一混合的含有氟橡胶的氟化碳组合物可以以分散至溶解于适当水或有机溶剂的形式作为液态的组合物使用。

可以将此液状组合物在纸、纤维布、薄膜、薄板、板、导管（pipe）、容器等其它成形物（作为材料可使用合成树脂，橡胶(包括氟橡胶)、金属、陶瓷等）上浸渍或涂刷，按硫化粘接的方法用于本发明的目的。

作为有机溶剂，可以单独或以2种以上的混合物使用甲基乙基酮、丙酮、环己酮、醋酸戊酯、二口恶烷、四氢呋喃等。

象这样使用了氟橡胶的本发明氟化碳组合物，氟橡胶可以按已知的硫化方法在通常条件下硫化，以不损害橡胶的诸性质为目的得到半导电性的、无粘附性的、高介电性的硫化橡胶。

此外，对于本发明的氟化碳组合物，其体积电阻率的面内波动优选在10^4 ~ 10^{12} Ω cm的范围内为1位数以内。如果偏离此范围，则即使在高介电常数下也不能得到鲜明的图像。也就是说，不足10^4 Ω cm时，在上述构件表面产生的电荷直接散逸而不能进行有效的带静电和转印，产生增加电源装置负担的结果。超过10^{12} Ω cm时，在该构件表面上产生的电荷不必要地残留，产生因剥离放电所致的图像紊乱。

还有，因使用机种和部位、或给纸速度的不同，合适的介电常数和体积电阻率的值也不同。此外，因所设定的介电常数值不同，合适的体积电阻率值也不同。

更进一步，本发明还涉及含有上述氟化碳组合物和液态载体的涂料。

液态载体是为了适于喷涂涂漆、刷涂涂漆、浸渍涂漆等各种涂漆作业而混合的物质。作为具体例子，例如有丙酮、甲基乙基酮、环己酮等低级酮类，乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等低级酯类，四氢呋喃、1，4－

二口恶烷等环醚类，水，水和甲醇、乙醇、异丙醇等醇类及乙二醇等二醇类、甲基溶纤素等水溶性有机液体的混合物等，也可使用这些的2种以上物质。从涂装操作性、保存稳定性、地球环境保护等方面考虑，特别优选以水为主要成分的液体载体。

本发明涂料中的上述氟化碳组合物的浓度可根据涂装操作性、成膜性等的不同而适当地选定，但通常为10～70％重量，优选30～60％重量。

更进一步，通常可根据用途往各种涂料中加入添加剂。作为此添加剂，例如有颜料、密合性促进剂（有机树脂粉末等）、润滑性附加剂（氟油等）、耐磨性促进剂（无机陶瓷粉末等）、增粘剂、造膜剂、表面活性剂等。配比量可根据涂料的用途、涂漆方法等适当地选定，但需注意不损害为本发明目的的半导电性、无粘附性和高介电性。

接着，就本发明涂料的一个例子，对上述氟化碳组合物成分中使用了氟橡胶时的氟橡胶涂料进行说明。

所用的液态载体从上述的低级酮类、低级酯类、环醚等有机溶剂，水，及水和水溶性有机液体的混合物中选取，作为水溶性有机液体例如有醇类。在这些液态载体中，从不影响涂漆作业性等方面考虑，最优选水和以水为主要成分的物质。

作为氟橡胶涂料中所含的其它物质的无机纤维状物质是为了提高氟橡胶涂膜的压缩复原性而使用的，作为代表性的物质例如有玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维、钛酸钾纤维等。此无机纤维状物质的平均长度至少为1μm，优选1～100μm。

氟橡胶涂料中所希望添加的胺化合物主要是完成作为氟橡胶硫化剂的功能，此外它也是与上述偶合剂一起改善机械性质的物质。作为其代表性的化合物，例如有乙胺、丙胺、丁胺、苄胺、烯丙胺、正戊胺、乙醇胺等单胺类，乙二胺、三甲撑二胺、四甲撑二胺、六甲撑二胺、3，9－双（3－氨基丙基）－2，4，8，10－四羟螺［5，5］十一烷等二胺类，二乙撑三胺、三乙撑四胺、四乙撑五胺、五乙撑六胺等多胺类，特别优选具有2个以上末端氨基的胺化合物。

在调制氟橡胶涂料时，通常往氟橡胶、氟树脂和液态载体的混合物中

加入导电性物质和颜料、制酸剂、填充剂（根据需要也可进一步用表面活性剂）等，所得分散液中加入偶合剂和需要的胺化合物（根据需要也可加入上述颜料、制酸剂、填充剂等添加剂），按通常方法充分混合，作成均匀的氟橡胶涂料。

氟橡胶和氟树脂的比例以重量比计为 95/5 ~ 35/65，氟树脂比例小于上述下限时，作为目的的无粘附性和润滑性的改善不充分，反之，高于上述上限时，不能得到目的厚度的涂膜，涂膜上容易产生裂纹和小孔。

上述 2 种氟化碳混合物的添加量因涂料用途、导电性物质种类的不同而变化，但以防止带静电为目的时按使氟橡胶涂膜的固有体积电阻率为 10^8 Ω cm 以下地添加，此外作为面状发热体使用时，按使氟橡胶涂膜的固有体积电阻率为 10^2 Ω cm 以下地添加。

偶合剂的添加量通常相应于氟橡胶 100 重量份为 1 ~ 50 重量份，优选 1 ~ 20 重量份。添加所需胺化合物时，偶合剂和胺化合物的总量按上述的值配比。此时，偶合剂和胺化合物的比例从 1/99 ~ 99/1 的范围选取。

作为上述制酸剂，如氟橡胶硫化时通常所用的物质一样地使用，例如可以用二价金属氧化物或氢氧化物的 1 种或 2 种或以上。具体地说，例如有镁、钙、锌、铅等的氧化物或氢氧化物。此外作为上述填充剂，可以用二氧化硅、陶土、硅藻土、滑石、碳等。

氟橡胶涂料可以按涂料通常的涂刷方法（刷涂、浸渍、喷涂等）在基体材料上涂刷或浸渍，在室温 ~ 400 ℃，优选 100 ~ 400 ℃的温度条件下固化适当的时间，从而得到目的的氟橡胶漆膜。

氟橡胶涂料的膜厚优选 5 μ m 以上。其膜厚如果薄于 5 μ m 则基体材料表面产生起伏，有产生某部分不被覆盖的危险。如上述所得的氟橡胶涂膜在具有氟橡胶本来性能例如耐热性、耐风化性、耐磨耗性、耐油性、耐溶剂性和耐药品性等的同时，也具有半导电性、无粘附性和高介电性，它与基体材料的粘合性及自身的机械性质优良，更赋予其表面润滑性。

偶合剂是作用于有机材料和无机材料的界面，以化学键或物理结合的方式在两种材料间形成牢固的交联桥的化合物。它通常为硅、钛、锆、铪、钍、锡、铝或镁的化合物，是具有能和有机材料与无机材料结合的基

团的化合物。在这些偶合剂中，优选的为硅烷偶合剂和元素周期表第 IV 族过渡元素（例如钛或锆）的原酸酯及其衍生物，特别最优选氨基硅烷化合物。

作为硅烷偶合剂，例如有通式：

$R^1 \cdot Si \cdot R^2_{3-a} \cdot R^3_a$

所示的硅烷化合物（式中 R^1 表示具有从氯原子、氨基、氨基烷基、脲基、环氧丙氧基、环氧环己基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基和乙烯基中选出至少一种的官能性原子或基团的碳数 1 ~ 10 的烷基、或乙烯基，R^2 和 R^3 分别表示从氯原子、羟基、碳数 1 ~ 10 的烷氧基、碳数 2 ~ 15 的烷氧基取代烷氧基、碳数 2 ~ 4 的羟基烷基氧基和碳数 2 ~ 15 的酰氧基中选出的原子或基团，a 表示 0、1 或 2）。

R^1 为具有官能性取代基的烷基，作为其合适的例子，例如有 β - 氨基乙基、γ - 氨基丙基、N -（β - 氨基乙基）- γ - 氨基丙基、γ - 脲基丙基、γ - 环氧丙氧基丙基、β -（3，4 - 环氧环己基）乙基、γ - 丙烯酰氧基丙基、γ - 甲基丙烯酰氧基丙基、γ - 巯基丙基、β - 氯乙基、γ - 氯丙基、γ - 乙烯基丙基等。此外，R^1 也可以为乙烯基。

作为适于应用上述硅烷化合物的具体例子，例如有 γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷、N - β - 氨基乙基 - γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷、γ - 脲基丙基三乙氧基硅烷、γ - 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、β -（3，4 - 环氧环己基）乙基三甲基硅烷、γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ - 巯基丙基三甲氧基硅烷、γ - 氯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三（β - 甲氧基乙氧基）硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、N -（三甲氧基甲硅烷基丙基）乙二胺、N - β - 氨基乙基 - γ - 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、β - 氨基乙基 - β - 氨基乙基 - γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷等。在这些硅烷偶合剂中，氨基硅烷化合物，例如 γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷、N - β - 氨基乙基 - γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷、N -（三甲氧基甲硅烷基丙基）乙二胺、N - β - 氨基乙基 - γ - 氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ - 脲基丙基三乙氧基硅烷、β - 氨基乙基 - β - 氨基乙基 - γ - 氨基丙基三甲氧基硅烷等化合物在

完成作为氟橡胶硫化剂的功能的同时也大大改善与基体材料的粘接性，更可对于液态载体安全地使用，因而特别优选。

作为钛、锆、铪和钍的化合物，例如有通式：

$T(OR)_4$

（式中 T 表示钛、锆、铪或钍，R 表示烷基、环烷基或芳香基）所示的原酸酯及其与 1 种以上至少具有 1 个官能团的化合物反应生成的衍生物。作为上述至少具有 1 个官能团的化合物，可以使用甘油、乙二醇、1，3－丁二醇、2，3－丁二醇、己二醇、辛二醇等多元醇，水杨醛、葡萄糖（グリコース）等羟基醛，双丙酮醇、果糖等羟基酮，乙醇酸、乳酸、二羟基马来酸、柠檬酸等羟基羧酸，二乙酰基丙酮等二酮，乙酰乙酸等酮酸，乙酰乙酸乙酯等酮酸酯，三乙醇胺、二乙醇胺等羟基胺，儿茶酚、1，2，3－苯三酚等羟基酚化合物等。

T 为钛时的具体化合物例如有钛酸四烷基酯（例如钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯）、钛酸四乙二醇、钛酸三乙醇胺、乙酰乙酸钛酯、异丙基三辛酰钛酯、异丙基三甲基丙酰基钛酯、异丙基三丙酰基钛酯、异丙基三（丁基、甲基焦磷酸）钛酯、四异丙基二（月桂基磷酸）钛酯、二甲基丙烯基羟基乙酸钛酯、二丙烯基羟基乙酸钛、二（磷酸二辛酯）乙撑钛酯等。

作为锆化合物，可以使用和上述钛化合物一样的化合物。作为具体例子，例如有四乙基锆酯和四丁基锆酯等四烷基锆酯、正丙基锆酯、异丙基锆酯、正丁基锆酯、异丁基锆酯、乙酰乙酸锆酯等。

作为铪和钍的化合物，可以使用和钛及锆一样的化合物。

作为锡化合物，可以使用有机或无机化合物，例如 $SnCl_4$ 等。作为铝化合物，例如有异丙基铝、单仲丁氧基铝异丙、仲丁基铝、乙酰乙酸乙酯铝二异丙和三（乙酰乙酸乙酯铝）等。

作为镁化合物，例如有甲基镁和乙基镁等烷基镁。

上述氟橡胶涂料所具有的半导电性具有可通过选择配比的 2 种氟化碳混合物的种类、氟含量、配比量等能够容易地控制所希望得到的电阻率的特征。

此外，此氟橡胶涂料因作为涂料的分散性好、涂料粘度上升小，而具有容易涂刷、其结果是容易得到性能均匀的涂膜的特征。

上面所述是关于氟橡胶涂料，本发明的涂料在使用氟橡胶以外的树脂或橡胶时，可以同样地调制。

下面只是就特征性的事项对各种树脂和橡胶进行说明，其它技术方面的事项和条件在本质上和氟橡胶涂料是相同的，本领域技术人员可以进行自知的设计变更。

作为本发明涂料的其它例子，上述氟化碳组合物的成分中使用氟树脂的情况在下面进行说明。

作为氟树脂，例如有聚四氟乙烯，四氟乙烯和至少一种能与其共聚的其它乙烯性不饱和单体（例如乙烯、丙烯等链烯烃类，六氟丙烯、偏氟乙烯、氯三氟乙烯、氟乙烯等卤代链烯烃类，全氟烷基乙烯基醚类等）的共聚物，聚氯三氟乙烯，聚偏氟乙烯等。特别优选的氟树脂为聚四氟乙烯及四氟乙烯和六氟丙烯、全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚及全氟丙基乙烯基醚中的至少一种（通常含量相应于四氟乙烯为 40 % 摩尔比以下）的共聚物等。

液态载体是为了适于喷涂涂漆、刷涂涂漆、浸渍涂漆等各种涂漆作业而配比的物质。作为其具体例子，例如有丙酮、甲基乙基酮、环己酮等低级酮，乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯等低级酯，四氢呋喃、1，4－二口恶烷等环醚，水，水和甲醇、乙醇、异丙醇等醇类、乙二醇等二醇类、甲基溶纤素等水溶性有机液体的混合物等，也可使用这些的 2 种以上物质。从涂装操作性、保存稳定性、地球环境保护等方面考虑，特别优选以水为主要成分的液体载体。

其它还可根据需要加入表面活性剂、颜料、填充材料、各种涂料添加剂等。

更进一步，通常可根据用途往各种涂料中加入添加剂。作为此添加剂，例如有颜料、密合性促进剂（有机树脂粉末等）、润滑性附加剂（氟油等）、耐磨性促进剂（无机陶瓷粉末等）、增粘剂、造膜剂、表面活性剂等。配比量可根据涂料的用途、涂漆方法等适当地选定，但需注意不损

害为本发明目的的半导电性、无粘附性和高介电性。

上述2种氟化碳混合物的添加量因涂料用途、氟化碳种类和氟化度的不同而变化，用于固定辊等的防带电目的时，按使固有体积电阻率为10^8 Ω cm以下的量进行添加。

作为本发明的涂料，上述氟化碳组合物的成分中使用聚酰胺时，可以和上述氟树脂一样地调制涂料。此外，上述2种氟化碳混合物和聚酰胺微粒可以先按干式法复合化，作成微粒复合材料后以适当方法分散于液态载体中。此时所用的聚酰胺微粒例如有如SP－500（东丽公司制造）的珍珠状微粒。复合化的方法例如有ハイブリダイザ－（奈良机械制作所制造）、机械磨（メカノミル）（冈田精工公司制造）等。此方法的特征在于，因为先作成微粒复合材料，混合在微观上均一、涂料达到良好的分散状态，容易得到均一的漆膜。

作为本发明的涂料，上述氟化碳组合物的成分中使用了硅树脂或硅橡胶时，液态载体主要使用甲苯等有机溶剂或低沸点硅油。往市售的固化用组合物（例如SR－2400、东丽·ダウコ－ニング··国际公司制造）中一起加入催化剂（例如辛酸锌）、各种添加剂和上述氟化碳组合物，用三轴搅拌器充分分散，加入甲苯等溶剂，根据涂漆方法调节粘度，制成涂料。涂漆后，在规定温度（例如235℃、1小时）下固化。

关于通用橡胶，和上述氟橡胶及硅橡胶一样，可以根据各种橡胶的性质进行配比。

更进一步，本发明为在导电性支撑体上具有涂布上述涂料所得的表层的电子照相方式的复印装置、传真和打印机用成像构件。

作为上述电子照相方式的复印装置用成像构件，例如有带电辊、转印辊、固定辊、阻力辊、显像辊、进纸辊、导电带(belt)、电介质带、转印带、感光带、固定带、调色剂输送带、送纸带、进纸带、转印带、纸吸附带、板状构件、带电磁性刷、带电纤维刷、带电构件用磁性粒子等。

作为上述电子照相方式的传真用成像构件，例如有带电辊、转印辊、固定辊、阻力辊、显像辊、进纸辊、导电带、电介质带、转印带、感光带、固定带、调色剂输送带、送纸带、进纸带、转印带、纸吸附带、板状构件、

带电磁性刷、带电纤维刷、带电构件用磁性粒子等。

作为上述电子照相方式的打印机用成像构件，例如有带电辊、转印辊、固定辊、阻力辊、显像辊、进纸辊、导电带、电介质带、转印带、感光带、固定带、调色剂输送带、送纸带、进纸带、转印带、纸吸附带、板状构件、带电磁性刷、带电纤维刷、带电构件用磁性粒子等。

作为使用接触静电方式的电子照相方式复印装置的一例，例如有如特开平 4 - 311972 号公报所记载的结构。此结构例如为图 1 所示的构成，感光体鼓 1 为通常的有机感光体构成，也可以是硒、CdS、非晶态硅等。对于上述感光体鼓 1，设置了与其连接的带电辊 2，以此带电辊 2 为中心，在顺时针方向设置了显像器 3、转印辊 5 和调色剂清扫器 7。更进一步，在转印辊 5 和调色剂清扫器 7 之间与感光体鼓 1 相邻地装备了用于固定从转印辊 5 送出的复印纸 4 的固定辊。

下面就关于使用半导电性辊的电子照相法的成像过程进行简单的说明。

在顺箭头方向旋转的感光体鼓 1（例如线速度为 60mm/秒）的外周面，由具有弹性的半导电性辊制成的带电辊 2 在发生弹性变形的同时顺着感光体鼓 1 旋转。由于与此带电辊 2 接触，感光体鼓 1 的外表面就带上静电。象这样带静电的感光体鼓 1 的表面就由曝光装置部分 8 形成对原稿的静电潜像，此潜像由显像器 3 使影像可见化。接着，通过转印辊 5 介导，在复印纸 4 上附加与在感光体鼓上形成的调色剂粒子的可见影像相反的电荷，从而将调色剂粒子的可见影像转印到复印纸 4 上。在复印纸 4 上静电吸附着的调色剂粒子的可见影像被加热了的固定辊 6 熔融固定在复印纸 4 上，得到固定像。

还有，在这种情况下，在上述感光体鼓 1 的表面由转印辊 5 使之吸附的调色剂的 85 ~ 95 % 被转印，转印后所残留的调色剂被调色剂清扫器 7 几乎完全除去，更进一步由消除器（eraser）9 使之受到全面光照射，进行初始化，准备下一次的带静电。

象这样，在电子照相复印装置等中使用了带电辊、显像辊、转印辊、固定辊等很多的半导电性辊。这种半导电性辊，如图 2 所示的，由金属性

轴芯 10 及其外周包绕的导电性弹性体层 11 形成，沿此导电性弹性体层 11 的外周，是电阻层 12 。

上述辊是先在导电性支撑体上形成导电性弹性体层，此弹性体层用的材料没有特别的限定，可以使用由向硅橡胶、乙烯丙烯橡胶、环氧氯丙烷橡胶、丁腈橡胶、聚氨酯橡胶等合成橡胶中混入导电性粉末和导电性纤维（碳黑、金属粉末、碳纤维等）等所得组合物制成的、固有体积电阻率为 $10^5\ \Omega$ cm 以下、优选 $10^3\ \Omega$ cm 以下的、而且橡胶硬度（ JIS A ）为 20 ~ 50 度、优选 25 ~ 40 度范围的物质．还有，混入导电性粉末的时候，为调节电阻和橡胶硬度，不优选使用增塑剂和表面活性剂．也就是说，这些药品经时会渗出，成为感光体等表面的污染和辊表面调色剂生膜的发生原因．

上述导电性支撑体的材料没有特别限定，可以使用铝或以铝为主要成分的合金，或不锈钢．

接着，下面就上述辊的制造方法进行具体的说明。（ i ）首先，作为导电性弹性体层，例如往在热硫化型硅橡胶中分散有碳黑的橡胶组合物中加入过氧化物类硫化剂，用双轴搅拌器充分混炼，得到均匀组成的碳黑分散橡胶化合物。（ ii ）在金属制轴芯的外周卷上此橡胶化合物，先进行加热（例如 170 ℃），在插入辊成形用金属模，施加规定的压力（例如 $120kg/cm^2$ ），进行第一次硫化（例如 10 分钟时间）。（ iii ）接着解除金属模的压力，取出辊后，进行第二次硫化（例如 200 ℃， 4 小时）.（ iv ）在这之后磨削辊的表面，在得到必需外尺寸的同时是表面粗糙程度在 10 μ m （ Rz ）以下。（ v ）接下来，作为电阻层用材料， 以气动喷漆的方法（或浸渍方法）将导电性无粘附性组合物在（ iv ）中所得的导电性弹性体层的外周进行涂刷（涂层厚 30 ~ 200 μ m ），然后在规定定条件（例如 300 ℃， 20 分钟）下进行烧结。作为烧结的条件，为使导电性弹性体层的热劣化降低到最低限度，期望适当地使用红外线发射炉等。

上述辊作成本发明的、例如电子照相方式的复印装置用半导电性辊时，作为上述（ v ）的电阻层用材料，可以用上述含有氟化碳组合物的涂料，而且作为该组合物中的树脂或橡胶，采用称之为氟树脂或氟橡胶的氟

聚合物，可得到对调色剂的无粘附性和耐热性、耐久性等，而且从半导电性、特别是高介电性等方面优良考虑更为优选。

此外，往上述氟类多聚体中添加分散上述 2 中氟化碳的混合物形成电阻层时，能够利用该氟化碳来控制导电性；此外，增加分散性能使击穿不容易发生，也消除了对调色剂的无粘附性的劣化。更令人惊奇的是，耐磨性也比单独使用氟聚合物时增强了，能够充分发挥作为半导电性辊的特性。

更进一步，在氟聚合物之外，使用聚酰胺、聚酰胺酰亚胺等热塑性树脂，硅树脂等热固性树脂，硅橡胶和通用橡胶等时，上述氟化碳的无粘附性和润滑性增加，作为半导电性辊的电阻层很有用。但是，这些树脂在耐热性、化学、电学特性的稳定性等方面劣于氟类多聚体，所以使用这些树脂制造的半导电性辊仔细考虑使用条件和使用部位。

此外，本发明还涉及粒子表面覆盖 F/C 为 1 以上的完全氟化的氟化碳微粒、粒子内部是 F/C 为 0.1 以下的氟化碳微粒的单体或其聚集体的氟化碳微粒复合材料。

此外在本发明中，制造上述复合材料时，优选将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和 F/C 为 0.1 以下的氟化碳微粒简单地混合。

此外在本发明中，制造上述复合材料时，优选在水、有机溶剂、橡胶或熔融树脂中将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和 F/C 为 0.1 以下的氟化碳微粒混合。

更进一步，本发明还涉及粒子表面覆盖 F/C 为 1 以上的完全氟化的氟化碳微粒、粒子内部是粒径至少为该完全氟化的氟化碳微粒 5 倍的导电性微粒单体或其聚集体的氟化碳微粒复合材料。

此外在本发明中，制造上述复合材料时，优选将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和粒径至少为该完全氟化氟化碳微粒 5 倍的导电性微粒简单地混合。

此外在本发明中，制造上述复合材料时，优选在水、有机溶剂、橡胶或熔融树脂中将 F/C 为 1 以上的完全氟化氟化碳微粒和粒径至少为该完全氟化氟化碳微粒 5 倍的导电性微粒混合。

作为本方面的氟化碳组合物，例如优选如下述的物质。

（A）从树脂和橡胶集合中选出至少一种

（B）氟化碳

此组合物的半导电性、无粘附性和相对介电常数在25℃、1kHz下为10以上，很有利。

更优选的、

（A1）氟树脂和/或氟橡胶

（B1）完全氟化的氟化碳和F/C为0.1以下的氟化碳的混合物

此组合物在耐热性、化学稳定性、无粘附性、半导电性、高介电性等方面很优秀。

接着就实施例对本发明进行更具体的说明，但本发明并不仅限于此。

实施例1～8（漆膜的介电特性）

在蒙乃尔合金制造的箱式反应容器中均匀地铺满100g ケッチェン碳黑（ブラック）EC（ケッチェン碳黑国际公司制造），一边通入氮气一边加热到400℃，按氟气200ml/分和氮气1800ml/分的速度通入气流反应1小时，反应后将反应容器内的气体置换成氮气，一边通入氮气一边冷却到室温，得到反应物。此物质是F/C为0.08的微氟化氟化碳。

此外，在除反应时间为23小时外其它和上述一样的条件下得到F/C = 1.15的完全氟化氟化碳。

将上述完全氟化的氟化碳和微氟化的氟化碳按计算量混合，在塑料（ポリ）袋内充分振荡（タンブリング），得到混合后平均F/C = 0.5的氟化碳。（实施例1～4）此外，改变混合比，得到F/C = 0.1（实施例5）、F/C = 0.3（实施例6）、F/C = 0.7（实施例7）、F/C = 0.9（实施例8）的氟化碳。

接着，将30g氟橡胶（ダイエルG－501NK、大金工业（株）公司制造）的生橡胶、上述F/C = 0.5的氟化碳1.8g（相当于生橡胶的6％）（实施例1及5～8）、3.6g（相当于生橡胶的12％）（实施例2）、5.4g（相应于生橡胶的18％）（实施例3）、7.2g（相当于生橡胶的24％）（实施例4）、1.5g作为制酸剂的水化碳酸氢氧化镁铝（DHT·4A、

协和化学工业公司制造）混合，加入乙酸丁酯至300g，用磁性球磨机（φ150）粉碎48小时，得到涂料。

将此涂料用涂布器在氧化铝板上进行涂漆，在65℃下用30～40分钟干燥后，在200℃下烧结30分钟，得到实施例1～4的涂膜。就此涂膜对下面各项目进行测定。

（导电性的测定方法）

测定仪器: R8340A（阿托邦泰斯特(アドバンテスト)公司制造）、196 System DMM（ケスレ－公司制造）

电极: R12702A（阿托邦泰斯特公司制造）

电极压力: 3～4Kgf

所施加电压: 10V

充电时间: 1分钟

测定按JISK6911方法进行。

（介电常数的测定方法）

测定仪器: HP4194A、HP4274A（日本惠普公司制造）

电极: HP16451B（日本惠普公司制造）

电极尺寸: φ 5mm（电极B）

频率: 1kHz

测定按JISC2317方法进行。

结果如表1～3所示。

表 1

		氧化碳混合物的添加量	膜厚（μm）	静电容量			介电损失			相对介电常数		
				1kHz	1MHz	10MHz	1kHz	1MHz	10MHz	1kHz	1MHz	10MHz
实施例	1	6％	15	29	21.76	19.7	0.04	0.114	0.11	2.5	1.87	1.7
	2	12％	18	63.36	29.8	21.5	0.212	0.185	0.18	6.56	3.08	2.23
	3	18％	18	2160	756.98	300	20	0.375	0.375	223.7	78.39	31.07
	4	24％	24	12000	1799	530	13	0.791	1.6	1657	248.4	54.89

表 2

		实施例			
		1	2	3	4
氟化碳混合物的 F/C		0.5	0.5	0.5	0.5
氟化碳混合物的添加量		6 %	12 %	18 %	24 %
体积电阻率（Ω · cm）	2 V	3.3×10^8	5.4×10^6	4.4×10^6	3.5×10^6
相对介电常数	1kHz	2.5	6.6	224	1657
介电损失	1kHz	0.04	0.212	20	13
接触角（度）	水	99.2	106.1	110.5	116.7
	十六碳烷	49.7	47.6	48.5	50.2
摩擦系数（钢球 φ 3mm、1kg 负荷、0.2cm/秒）		0.20	0.29	0.27	0.29
涂料粘度（mPa · s）	12rpm	160	207	630	977
（B 型粘度计读度 No.2）	60rpm	133	156	313	427

表 3

		实施例				
		5	6	1	7	8
氟化碳混合物的 F/C		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
氟化碳的混合比 1)		5 : 95	39 : 61	62 : 38	78 : 22	89 : 11
氟化碳混合物的添加量		6 %	6 %	6 %	6 %	6 %
体积电阻率（Ω · cm）	2 V	5.3×10^{6}	4.0×10^{7}	3.3×10^{8}	3.2×10^{13}	5.9×10^{14}
相对介电常数	1kHz	29.4	17.6	2.5	2.2	2.4
介电损失	1kHz	5.8	3.3	0.04	0.12	0.01
接触角（度）	水	108.2	100.7	99.2	96.8	97.2
	十六碳烷	50.0	49.2	49.7	47.5	51.1
摩擦系数（钢球 φ 3mm、1kg 负荷、0.2cm/秒）		0.31	0.29	0.20	0.21	0.21
涂料粘度（mPa · s）（B 型粘度计旋度 No.1）	6rpm	675	316	160	128	122
	12rpm	480	255	151	130	122

1)完全氟化氟化碳(F/C=1.15)与微氟化氟化碳(F/C=0.08)的混合比例

实施例 9 ~ 11（薄板的介电特性）

按以下的配比、混炼条件和交联条件，得到厚度 1mm 的薄板。

（配比）

ダイエル G - 501NK（大金工业公司制造）	100 份
キョーワマグ MA - 30（协和化学工业公司制造的氧化镁）	15 份
交联剂 V - 3（大金工业公司）	3 份
氟化碳（ F/C = 0.3 ）	6 份

（实施例 9）、 10 份（实施例 10）、 15 份（实施例 11）

还有，所用氟化碳按实施例 1 ~ 8 相同方法调制。

（混合条件）双轴转子，转子间隔 0.5mm，混炼 30 分钟

（交联条件）第 1 次硫化 在 35kg/cm^2 下 170 ℃ × 20 分钟

第 2 次硫化 在热风循环式电炉内 200 ℃ × 24 小时

对此薄板进行和实施例 1 一样的各项目测定。

结果如表 4 所示。

表 4

		氟化碳混合物的添加量	膜厚（mm）	静电容量			介电损失			相对介电常数		
				1kHz	1MHz	10MHz	1kHz	1MHz	10MHz	1kHz	1MHz	10MHz
实施例	9	6%	1.15	2.98	1.59	0.962	0.041	0.26	0.33	19.72	10.52	6.365
	10	10%	1.25	5.64	2.56	1.6	0.091	0.294	0.299	40.56	18.41	11.51
	11	15%	1.35	215.96	12.59	–	0.453	–	–	1677	97.79	–

从表 1 ~ 4 的结果可以看出，通过调节氟化碳的氟化度和添加量，能够得到所希望的半导电性和高介电性。此外，在任何一种情况下多明显具有很高的无粘附性。

工业实用性

设定了涂刷含本发明氟化碳组合物的涂料所得表层的上述成像构件具有半导电性、无粘附性，特别具有高介电性，即在 25 ℃、 1kHz 下相对介电常数为 10 以上，其带静电效率和转印效率高、用纸的输送性和分离性优良、不卡纸，能稳定地得到良好的图像。

图 1

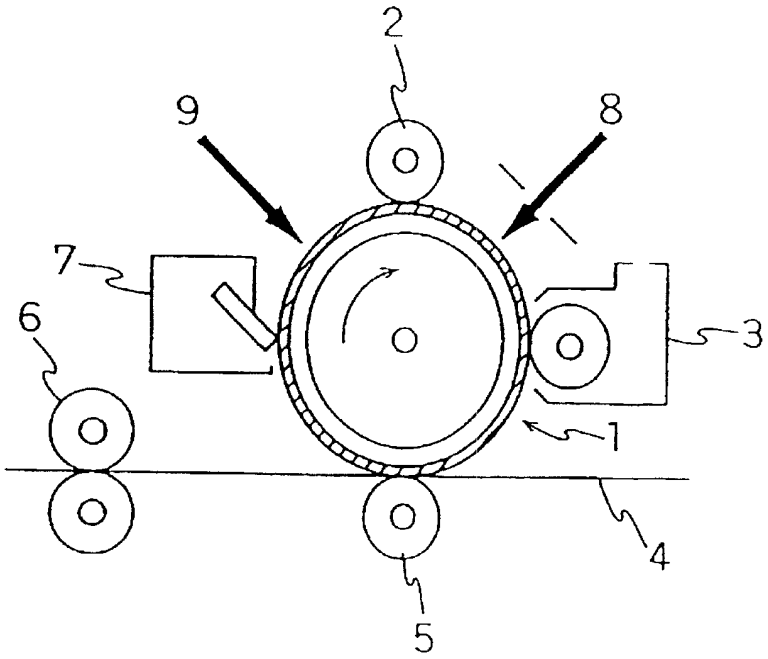


图 2

