



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104024954 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 13

(21) 申请号 201280064406. 5

(22) 申请日 2012. 12. 21

(30) 优先权数据

2011-284452 2011. 12. 26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/008201 2012. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/099188 JA 2013. 07. 04

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子 3 丁目 30 番
2 号

(72) 发明人 山内一浩 西冈悟 渡边政浩

菊池裕一 山田聪 村中则文

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51) Int. Cl.

G03G 15/02(2006. 01)

G03G 15/00(2006. 01)

G03G 15/08(2006. 01)

G03G 15/16(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000186129 A, 2000. 07. 04,

CN 1244551 A, 2000. 02. 16,

JP 2007147733 A, 2007. 06. 14,

JP 2009069783 A, 2009. 04. 02,

审查员 赵洪涛

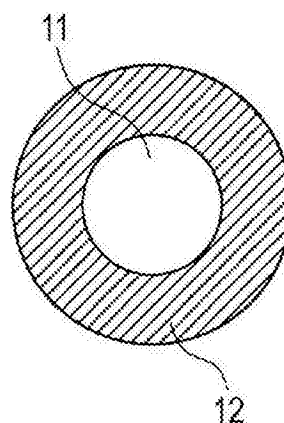
权利要求书3页 说明书32页 附图3页

(54) 发明名称

导电性构件、处理盒和电子照相设备

(57) 摘要

本发明提出在抑制导电性辊在 H/H 环境下过度的低电阻化的同时,降低其在 L/L 环境下的电阻值的问题。一种电子照相用导电性构件,其具有导电性芯轴和设置在芯轴的外周的导电层,电子照相用导电性构件的特征在于,导电层包含其分子内具有氧化烯结构和作为离子交换基团的磺基或季铵基团的粘结剂树脂以及具有与离子交换基团极性相反的极性的离子,导电层在 30℃ 的温度和 80% 的相对湿度的环境下的含水率为 10 质量%以下,并且导电层在 15℃ 的温度和 10% 的相对湿度的环境下通过使用氢核作为测量核的脉冲 NMR 测量求得其自旋 - 自旋弛豫时间为 200 μ sec 以上。



1. 一种电子照相用导电性构件,其包括:导电性芯轴;和设置在所述导电性芯轴外周的导电层,

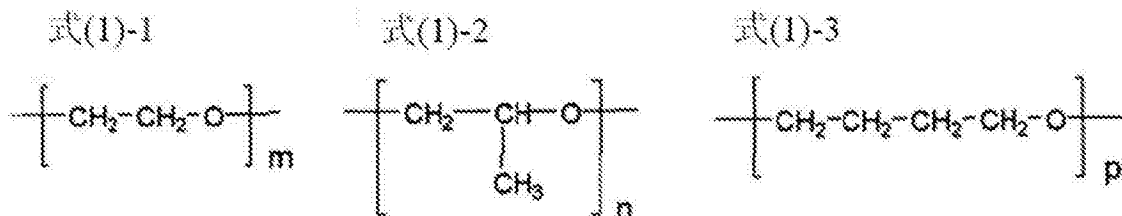
其特征在于,

所述导电层包含分子中具有氧化烯结构和作为离子交换基团的磺基或季铵基团的粘结剂树脂,以及具有与所述离子交换基团的极性相反的极性的离子,

所述导电层在30℃的温度和80%的相对湿度的环境下的含水率为10质量%以下,和

在10%的相对湿度的环境下通过脉冲NMR测量求得的所述导电层的自旋-自旋弛豫时间T2为200μsec以上,其中所述自旋-自旋弛豫时间T2通过以下来测量:切下0.5g在15℃的温度和10%的相对湿度的环境下放置48小时的导电性辊的导电层并且密封在测量池内,其后,使用所述测量池进行测量;对于所述测量,通过脉冲NMR测量在氢核为测量核的情况下由通过使用固体回波法可获得的回波强度求得所述弛豫时间T2的值;所述测量的条件如下:测量频率:20MHz;90°脉冲宽度:2.0μsec;脉冲间隔:12μsec;温度:15℃;和累积数:128。

2. 根据权利要求1所述的导电性构件,其中所述氧化烯结构包括选自由以下化学式(1)-1至以下化学式(1)-3表示的结构组成的组的任意结构:



其中m、n和p各自独立地表示1以上的整数。

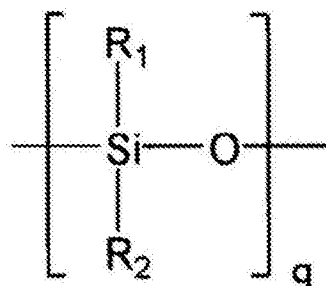
3. 根据权利要求2所述的导电性构件,其中所述粘结剂树脂中的由化学式(1)-1表示的结构的含量为30质量%以下。

4. 根据权利要求1所述的导电性构件,其中所述粘结剂树脂包含硅氧烷结构。

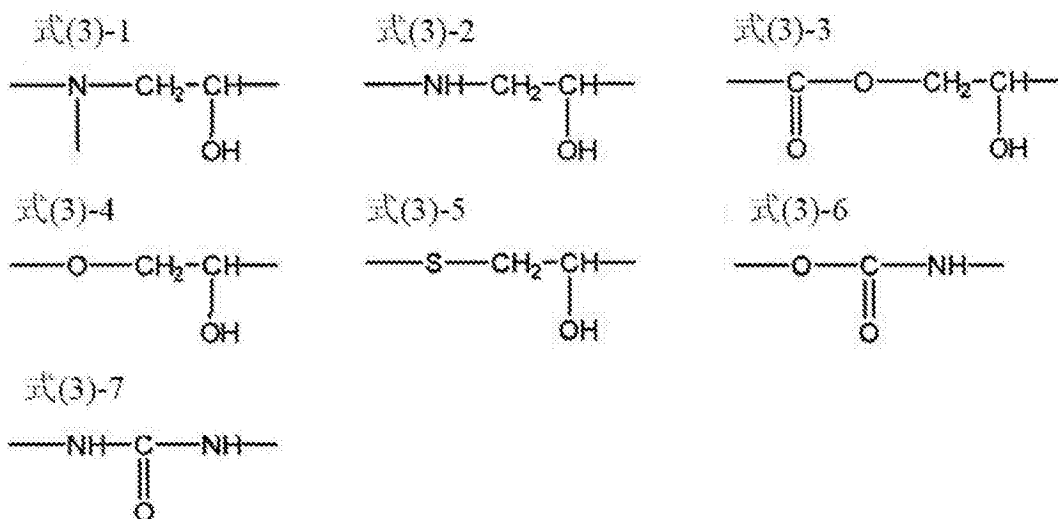
5. 根据权利要求1所述的导电性构件,其中所述粘结剂树脂包括选自由环氧树脂、聚氨酯树脂、脲醛树脂、酰胺树脂和酯树脂组成的组的任意树脂。

6. 根据权利要求2所述的导电性构件,其中所述粘结剂树脂具有通过将选自由化学式(1)-1至化学式(1)-3表示的结构组成的组的任意结构与由以下化学式(2)表示的结构用包含选自由以下化学式(3)-1至以下化学式(3)-7表示的结构组成的组的任意结构的连接基团连接而获得的部分:

式(2)

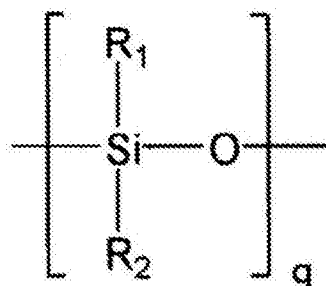


其中R₁和R₂各自独立地表示甲基或未取代的苯基,和q表示1以上的整数,

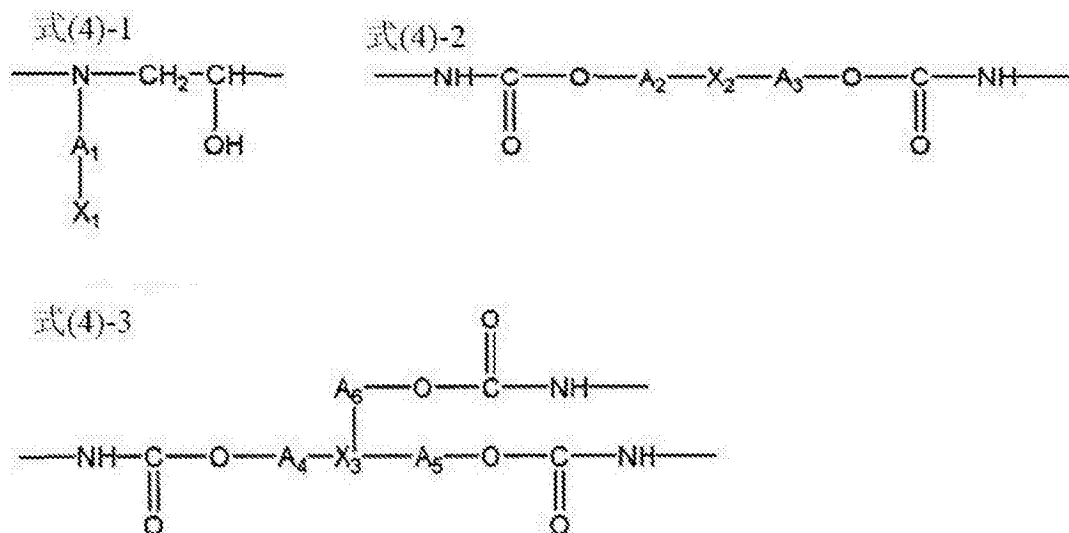


7. 根据权利要求2所述的导电性构件, 其中所述粘结剂树脂具有通过将选自化学式(1)-1至化学式(1)-3表示的结构组成的组的任意结构与由以下化学式(2)表示的结构用包含选自以下化学式(4)-1至以下化学式(4)-3表示的结构组成的组的任意结构的连接基团连接而获得的部分:

式(2)

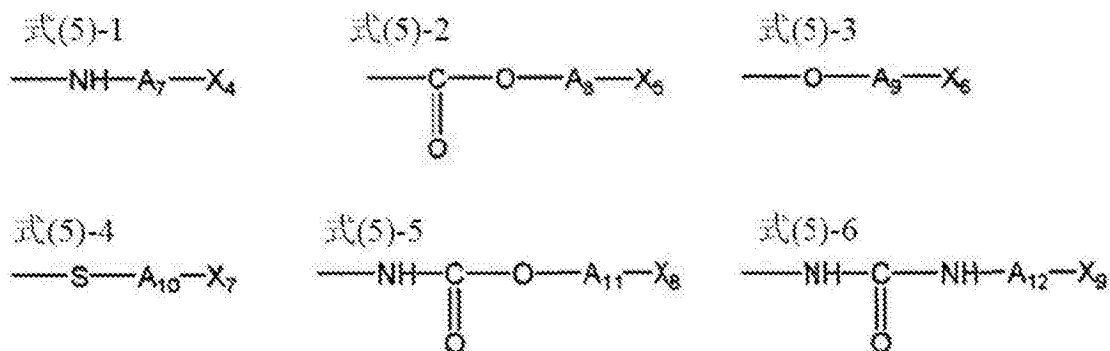


其中R₁和R₂各自独立地表示甲基或未取代的苯基, 和q表示1以上的整数; 和



其中A₁-A₆各自独立地表示有机基团和X₁-X₃各自独立地表示离子交换基团。

8. 根据权利要求1所述的导电性构件, 其中所述粘结剂树脂的分子末端包含选自以下化学式(5)-1至以下化学式(5)-6表示的结构组成的组的至少一种结构:



其中A₇-A₁₂各自独立地表示有机基团和X₄-X₉各自独立地表示离子交换基团。

9. 根据权利要求1所述的导电性构件, 其中所述离子交换基团包括季铵基团, 以及所述具有与所述离子交换基团的极性相反的极性的离子包括磺酰亚胺离子。

10. 一种处理盒, 其特征在于, 其包括根据权利要求1-9任一项所述的导电性构件, 其中所述处理盒可拆卸地安装至电子照相设备的主体。

11. 一种电子照相设备, 其特征在于, 其包括根据权利要求1-9任一项所述的导电性构件。

导电性构件、处理盒和电子照相设备

技术领域

[0001] 本发明涉及导电性构件、处理盒和电子照相设备。

背景技术

[0002] 电子照相图像形成设备中,导电性构件已用于如充电辊、显影辊和转印辊等各领域。所述导电性构件的电阻值优选落在 10^3 – 10^{10} Ω 的范围内。因此,导电性构件包含的导电层的导电性已经用导电剂调整。此处,将导电剂大致分类为由炭黑代表的电子导电剂和如季铵盐化合物等离子导电剂。这些导电剂各自具有优点和缺点。

[0003] 用如炭黑等电子导电剂而导电化的导电层随着使用环境显示小的电阻值变化。另外,电子导电剂几乎不渗出至导电层的表面,因此该电子导电剂污染包含所述导电层的导电性构件抵接的构件例如电子照相感光构件(以下,称为“感光构件”)的表面的可能性小。然而,难以将电子导电剂均匀地分散于粘结剂树脂中,因此导电层中电子导电剂易于聚集。因此,导电层中可能发生电阻值的局部不均匀。

[0004] 另一方面,在已用离子导电剂而导电化的导电层的情况下,与电子导电剂相比,离子导电剂均匀地分散于粘结剂树脂中。因此,导电层中几乎不发生局部电阻不均匀。然而,离子导电剂的离子导电性能在使用环境下易受粘结剂树脂中的水分量的影响。因此,已用离子导电剂而导电化的导电层在低温低湿环境(具有15℃的温度和10%的相对湿度(以下,有时也称为“L/L环境”))下其电阻值上升,并且在高温高湿环境(具有30℃的温度和80%的相对湿度)(以下,有时也称为“H/H环境”))下其电阻值降低。即,导电层涉及其电阻值的环境依赖性大的问题。

[0005] 此外,当将直流电压长时间施加至包含已用离子导电剂而导电化的导电层的导电性构件时,观察到以下倾向。构成离子导电剂的阳离子和阴离子在导电层中极化,导电层中的离子密度降低,并且导电层的电阻值逐渐上升。

[0006] 专利文献1提出,代替使用如碳粉末等导电剂的除电方法,将离子性官能团导入硅酮改性聚氨酯聚合物的分子结构中以赋予聚合物本身除电性。

[0007] 引文列表

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利申请特开2000-186129

[0010] 专利文献2:日本专利申请特开2000-63659

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 在作为导电性构件的实例的、设置为抵接在电子照相设备中的感光鼓上并且使感光鼓充电的充电辊的情况下,当在L/L环境下高电阻化时,可能发生充电不良。另外,在H/H环境下过度低电阻化可能导致针孔泄漏。针孔泄漏为以下现象。当感光鼓的感光层具有缺陷部位时,过大电流从充电辊集中至缺陷部位,因此感光层的缺陷部位的周围发生不能充

电的部分。

[0013] 另外,当将离子导电性充电辊用于作为包括将通过在直流电压(DC电压)上叠加交流电压(AC电压)获得的电压施加至充电辊的系统的AC/DC充电系统时,在高温高湿环境下离子导电性充电辊的低电阻化导致过剩的放电电流量。尽管AC/DC充电系统为几乎不受如环境等外界状况影响的优良的接触充电法,但是施加的电压振荡,因此与DC充电系统相比放电电流的总量增大。结果,与DC充电系统相比感光鼓劣化的速度显著增大,由此缩短感光鼓的寿命。此外,该速度引起作为由如氮氧化物等放电生成物引起的图像不良的图像缺失。因此,需要额外减小AC/DC充电系统的放电电流量。然而,当放电电流量不充分时,可能发生在整个表面上以斑点状发生微小黑点的电子照相图像(以下,有时称为“砂地图像”)。在抑制上述砂地图像的發生的同时,难以解决AC/DC充电系统中的问题。特别是在高温高湿环境下,在一些情况下由于离子导电性充电辊的电阻的降低,导致用于抑制砂地图像所需要的放电电流量变得过大。

[0014] 作为导电性辊的另一实例,在用作使电子照相设备中感光构件上形成的静电潜像作为调色剂图像可视化时的调色剂承载构件的显影辊的情况下,同样,电阻值的高电阻化和过度低电阻化导致问题。

[0015] 当显影辊在L/L环境下的高电阻化时,显影辊上累积的电荷可能变得不太可能放出。结果,可能发生其中在除图像部以外的部分中使调色剂显影的“起雾”图像。另一方面,当显影辊在H/H环境下过度低电阻化时,在充电辊的情况下可能发生针孔泄漏。

[0016] 对于作为导电性辊的另一实例的转印辊同样如此。其电阻偏离适当范围可影响转印图像的质量。

[0017] 如上所述,作为由使用环境导致的电阻值的大变化的结果,包含用离子导电剂而导电化的导电层的导电性构件可导致如上所述的各种问题。

[0018] 鉴于上述,本发明的目的是提供在各种使用环境下显示稳定的电阻值的电子照相用导电性构件。此外,本发明的目的是提供能够长时间稳定地提供高品质电子照相图像的处理盒和电子照相设备。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 根据本发明的一方面,提供一种电子照相用导电性构件,其包括:导电性芯轴和设置在芯轴的外周的导电层,其中导电层包含分子中具有氧化烯结构和作为离子交换基团的磺基或季铵基团的粘结剂树脂以及具有与离子交换基团的极性相反的极性的离子,导电层在30℃的温度和80%的相对湿度的环境下的含水率为10质量%以下,并且在15℃的温度和10%的相对湿度的环境下,用氢核作为测量核通过脉冲NMR测量求得的导电层的自旋-自旋松弛时间T2为200μsec以上。

[0021] 根据本发明的另一方面,提供一种处理盒,其包括上述导电性构件,其中处理盒可拆卸地安装至电子照相设备的主体。根据本发明的进一步方面,提供包括上述导电性构件的电子照相设备。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明,可抑制导电性构件在H/H环境下过度低电阻化,同时,可降低L/L环境下的电阻值。结果,可使电阻值最优化而不依赖使用条件和使用环境,并且可获得其中抑制感光构件的污染的导电性构件。此外,根据本发明,提供能够提供高品质电子照相图像的处理盒和电子照相设备。

理盒和电子照相设备。

附图说明

- [0024] 图1A为示出本发明电子照相用导电性构件的实例的示意性截面图。
[0025] 图1B为示出本发明电子照相用导电性构件的实例的示意性截面图。
[0026] 图1C为示出本发明电子照相用导电性构件的实例的示意性截面图。
[0027] 图2为根据本发明处理盒的说明图。
[0028] 图3为根据本发明电子照相设备的说明图。
[0029] 图4A为用于将直流电压施加至导电性构件并且测量电流的装置的说明图。
[0030] 图4B为用于将直流电压施加至导电性构件并且测量电流的装置的说明图。

具体实施方式

[0031] 本发明的发明人考虑到以下。为了可以使电子照相用导电性构件的电阻值最优化而不依赖使用环境,有必要首先通过降低粘结剂树脂中的水分量来抑制H/H环境下过度的低电阻化,并且降低L/L环境下的电阻值。

[0032] 表示电特性的导电率 σ 可通过以下数学式1来表示。

[0033] [数学式1]

[0034] (数学式1) $\sigma = qn\mu$

[0035] 此处, σ 表示导电率, q 表示载流子的电荷, n 表示载流子密度,和 μ 表示载流子迁移率。离子导电情况下的载流子为通过阴离子和阳离子的离解而离子化的离子导电剂。一般地,离子导电剂由如季铵基团等离子交换基团和与所述基团的极性相反的离子(如氯离子)形成,并且显示由于粘结剂树脂中所述基团和所述离子二者的移动引起的离子导电性。

[0036] 因为粘结剂树脂中的水促进离子导电剂的离子解离,所以所述水使数学式1中的 n 增加。此外,因为粘结剂树脂中具有低粘度的水的存在使离子的移动容易所以该水的存在使 μ 增加。换言之,随着使用环境导电性辊的电阻值大的变化的主要因素可能是粘结剂树脂中水分量的变化。因此,在其中粘结剂树脂易于吸收水的H/H环境下,不可避免其中粘结剂树脂的低电阻化在必要以上的现象。

[0037] 于是,本发明的发明人考虑到不依赖粘结剂树脂中的水分量而降低电阻值,从而降低导电性辊的电阻值的使用环境依赖性。结果,本发明人发现满足以下4个条件的导电层显示稳定的电阻值而不依赖使用环境。

[0038] [条件1]:在30℃的温度和80%的相对湿度的环境下导电层的含水率为10质量%以下。

[0039] [条件2]:在15℃的温度和10%的相对湿度的环境下,用氢核作为测量核通过脉冲NMR测量求得的导电层的自旋-自旋弛驰时间T2为200 μ sec以上。

[0040] [条件3]:用于形成导电层的粘结剂树脂在其分子中具有氧化烯结构。

[0041] [条件4]:有助于离子导电的磺基或季铵基团经由化学键连接至粘结剂树脂。

[0042] 即,通过满足条件1,可降低粘结剂树脂中的水分量从而抑制在H/H环境下电阻值的过度降低。这是不依赖粘结剂树脂中的水分量而降低电阻值的必要条件。

[0043] 为了在满足条件1的同时降低L/L环境下的电阻,条件2是必要的。通过满足条件2,

可提高粘结剂树脂的分子运动性。结果,可实现不依赖粘结剂树脂中的水分量而在L/L环境下的低电阻化。这意味着在L/L环境下数学式1中的 μ 增大。应当注意的是,粘结剂树脂的分子运动性一般可基于用氢核作为测量核通过脉冲NMR测量求得的自旋-自旋弛驰时间T2来评价,并且弛驰时间T2越长意味着分子运动性越高。

[0044] 此外,作为由本发明的发明人的研究结果,发现,为了实现L/L环境下的低电阻化,仅条件2是不充分的,并且除了条件1和2以外还需要满足条件3。氧化烯结构具有以与水相同的方式促进离子解离的效果,因此,即使在粘结剂树脂中的水分量少的条件下,也可在L/L环境下降低电阻。这意味着在L/L环境下数学式1中的n增加。通过满足条件1-3,可抑制在H/H环境下过度的低电阻化,同时,可降低L/L环境下的电阻值。

[0045] 此外,为了将导电性构件的电阻值稳定地控制至期望值,条件4也是必要的。满足条件1-3的粘结剂树脂与离子导电剂的那些相比具有高疏水性和高挠性。因此,在将由阳离子和阴离子形成的一般的离子导电剂添加至粘结剂树脂中的情况下,离子导电剂渗出至根据本发明粘结剂树脂的表面,结果粘结剂树脂变得易于高电阻化。通过经由化学键将有助于离子导电的磺基或季铵基团连接至用于形成导电层的粘结剂树脂,可抑制粘结剂树脂的高电阻化。

[0046] 通过作为电子照相用导电性构件的代表性实例的辊形状的导电性辊、充电辊和显影辊等详细描述本发明。

[0047] 图1A-1C为示出根据本发明导电性构件的形态的各示意图。辊形状的导电性构件,例如如图1A中所示,由导电性芯轴11和设置在导电性芯轴11的外周的弹性层12构成。在这种情况下,弹性层12为根据本发明的导电层并且包含根据本发明的粘结剂树脂。另外,导电性构件可以为如图1B所示在弹性层12的外周上形成表面层13的导电性构件。在这种情况下,弹性层12和表面层13的至少之一为根据本发明的导电层并且包含根据本发明的粘结剂树脂。此外,必要时,可以引入其它导电层,只要不损害本发明的效果即可。此外,导电性构件可以为其中如图1C所示在弹性层12与表面层13之间配置中间层14的3层结构,或者其中配置多个中间层14的多层结构。在这种情况下,以如上所述相同的方式,这些层的至少一层为根据本发明的导电层,并且导电层包含根据本发明的粘结剂树脂。

[0048] <导电性芯轴>

[0049] 适当地选自电子照相用导电性构件领域中已知的那些的芯轴可用作导电性芯轴。上述芯轴为,例如通过用具有约5 μ m的厚度的镍电镀碳钢合金的表面获得的圆柱。

[0050] <导电层>

[0051] 根据本发明的导电层包含其分子中具有氧化烯结构和作为离子交换基团的磺基或季铵基团的粘结剂树脂,以及具有与离子交换基团的极性相反的极性的离子。另外,根据本发明的导电层具有10质量%以下的在30℃的温度和80%的相对湿度的环境下的含水率,并且具有200 μ sec以上的在15℃的温度和10%的相对湿度的环境下用氢核作为测量核通过脉冲NMR测量求得的自旋-自旋弛驰时间T2。

[0052] 以下,描述根据本发明的导电层。

[0053] [离子交换基团]

[0054] 根据本发明的离子交换基团为具有离子解离性的官能团并且经由共价键键合至根据本发明的粘结剂树脂。根据本发明的离子交换基团为具有高离子解离性能的磺基或季

铵基团。

[0055] 共价键合至粘结剂树脂的离子交换基团对于防止离子导电剂渗出并且当直流电流长时间流过时对抑制电阻值的变化是有利的。可以将离子交换基团导入粘结剂树脂的主链并且还可以导入分子末端。

[0056] [具有与离子交换基团的极性相反的极性的离子]

[0057] 根据本发明的导电层包含具有与离子交换基团的极性相反的极性的离子(以下,称为“抗衡离子”)。

[0058] 当离子交换基团为磺基时,抗衡离子的实例包括阳离子如质子,例如锂离子、钠离子和钾离子等碱金属离子,咪唑鎓化合物的离子,吡咯烷鎓化合物的离子和季铵化合物的离子。

[0059] 当离子交换基团为季铵基团时,抗衡离子的实例包括阴离子如例如氟离子、氯离子、溴离子和碘离子等卤素离子,高氯酸根离子,磺酸化合物的离子,磷酸化合物的离子,硼酸化合物的离子和磺酰亚胺离子。

[0060] 这些离子种类中,优选磺酰亚胺离子、咪唑鎓离子或吡咯烷鎓离子作为抗衡离子,因为优选根据本发明的导电层可实现在L/L环境下的低电阻化。特别是,从以下观点,磺酰亚胺离子是合适的。该离子具有高疏水性,因此与一般的具有高亲水性的离子相比容易改进其对根据本发明的粘结剂树脂的亲水性。结果,离子均匀地分散于粘结剂树脂中,因此可额外降低由分散不均匀导致的电阻值的不均匀。

[0061] 磺酰亚胺离子的具体实例包括,但不限于,双(三氟甲烷磺酰基)亚胺离子、双(五氟甲烷磺酰基)亚胺离子、双(九氟丁烷磺酰基)亚胺离子和环-六氟丙烷-1,3-双(磺酰基)亚胺离子。

[0062] 导电层中抗衡离子的存在可通过包括利用离子交换反应的提取实验来验证。在盐酸或氢氧化钠的稀水溶液中搅拌导电层,接着在水溶液中提取导电层的离子。干燥提取后的水溶液,然后回收提取物。其后,提取物用飞行时间质谱仪(TOF-MS)进行质谱分析。由此,可鉴定离子。此外,通过经由提取物的电感耦合等离子体(ICP)发射光谱进行元素分析并且将该结果与质谱分析的结果组合使得根据本发明的离子的鉴别额外容易。

[0063] [粘结剂树脂]

[0064] 根据本发明的粘结剂树脂需要满足全部条件1-4。以下,描述其细节。

[0065] [条件1]

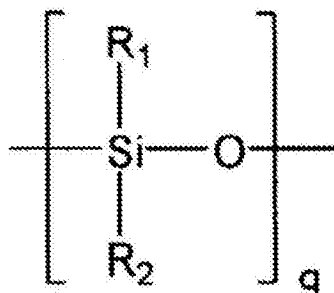
[0066] 通过使粘结剂树脂疏水,降低粘结剂树脂中的水分量以防止在H/H环境下过度的低电阻化。所述粘结剂树脂具有降低粘结剂树脂中的水分量的特征。因此,即使在除粘结剂树脂以外导电层还包含粗糙赋予颗粒、填料、软化剂等的环境下,也需要充分降低导电层的含水率。因此,导电层的在H/H环境下的含水率为10质量%以下是必要的。作为研究的结果,本发明的发明人确认,当导电层的含水率超过10质量%时,导电层的电阻值在H/H环境下变得基本恒定而不依赖含水率。认为其原因如下。在10质量%的含水率的条件下,导电层中离子的大部分已解离,因此,即使在含水率超过10质量%的情况下,导电层中的离子数也几乎不变化。如从上述结果可知,通过将含水率设定为10质量%以下可抑制在H/H环境下电阻值的降低。导电层的在H/H环境下的含水率更优选为6质量%以下,还更优选4质量%以下,还更优选2质量%以下。在H/H环境下的电阻值非常强的依赖导电层的含水率。在满足条件2-4

的同时将含水率设定为6质量%以下的情况下,可将H/H环境下的导电层的体积电阻率控制在 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm} - 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过将导电层的体积电阻率设定在上述范围内,可抑制由泄漏引起的异常放电的发生。在满足条件2-4的同时将含水率设定为4质量%以下的情况下,可将导电层的体积电阻率控制在 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm} - 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过将导电层的体积电阻率设定在上述范围内,可抑制由泄漏引起的异常放电的发生并且可降低在AC/DC充电情况下的过度放电。在将含水率设定在2质量%以下的情况下,可进一步降低在AC/DC充电情况下的过度放电。

[0067] 尽管可通过使用任意的粘结剂树脂形成导电层,只要粘结剂树脂满足上述条件即可,但是通过将硅氧烷结构导入粘结剂树脂中可容易满足条件1。此外,硅氧烷结构具有高分子运动性,因此,还适合作为满足条件2的手段。此外,优选将具有导入其中的硅氧烷结构的导电层用作导电性辊的最外层,因为导电性辊的表面自由能降低,从而降低如调色剂和调色剂的外部添加剂等异物的附着。作为硅氧烷结构,例如,由下式(2)表示的结构是优选的。

式(2)

[0068]



[0069] 式中, R_1 和 R_2 各自独立地表示甲基或未取代的苯基。 q 表示1以上的整数。

[0070] 除了根据本发明的粘结剂树脂以外,可以将粗糙赋予颗粒、填料、软化剂等添加至根据本发明的导电层,只要不损害本发明的效果即可。导电层中粘结剂树脂的含量优选为20质量%以上,更优选40质量%以上。其原因如下。作为由导电层中的粘结剂树脂形成连续相的结果,导电层显示离子电导性并且将粘结剂树脂的含量设定为40质量%以上使得连续相的形成容易。

[0071] 导电层中的含水率可通过以下方法测量。将导电性构件在H/H环境下放置3天以上,并且从导电性构件中切出导电层。从导电性构件中由此切出的试验片在H/H环境下包装并且密封于测量池中。其中密封试验片的测量池可通过使用卡尔·费歇尔水分计测量导电层中的水分量。

[0072] [条件2]

[0073] 将具有高分子运动性的树脂用作粘结剂树脂从而使离子的移动容易,由此实现L/L环境下的低电阻化。然而,当除粘结剂树脂以外导电层还包含软化剂、具有亚微米尺寸以下的填料等时,粘结剂树脂的分子运动性变化,结果L/L环境下的电阻值变化。因此,本发明中,对于导电层有必要将在L/L环境下用氢核作为测量核通过脉冲NMR测量求得的自旋-自旋松弛时间 T_2 设定为200 μsec 以上。

[0074] 作为由本发明的发明人研究的结果,当在满足条件1以及条件3和4的同时,根据本发明的自旋-自旋松弛时间 T_2 小于200 μsec 时,难以将L/L环境下的导电层的体积电阻率设

定为 $5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。认为其原因如下。为了在L/L环境下降低电阻值,也有必要同时满足条件3。然而,当自旋-自旋松弛时间T2小于 $200 \mu\text{sec}$ 时,抑制粘结剂树脂中氧化烯的分子运动性。为了使粘结剂树脂中的氧化烯解离为离子,有利的是使氧化烯与离子之间的距离较小。为了这个目的,认为氧化烯本身的分子运动性高也是重要的。从上述结果,认为可通过将自旋-自旋松弛时间T2设定为 $200 \mu\text{sec}$ 以上来降低L/L环境下的电阻值。

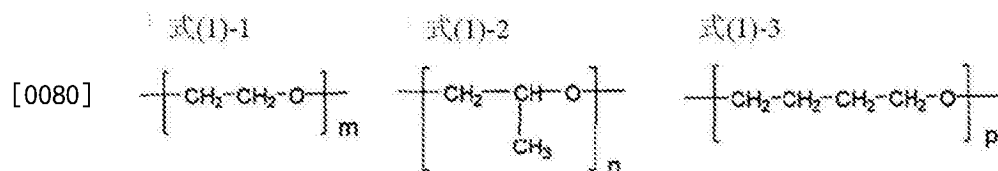
[0075] 导电层的自旋-自旋松弛时间T2在L/L环境下更优选为 $300 \mu\text{sec}$ 以上,还更优选 $500 \mu\text{sec}$ 以上。在L/L环境下电阻值非常强地依赖导电层的挠性。当在满足条件1以及条件3和4的同时,自旋-自旋松弛时间T2为 $300 \mu\text{sec}$ 以上时,可将导电层的体积电阻率控制在 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm} - 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过将导电层的体积电阻率设定在上述范围内,可相对容易地抑制L/L环境下的充电不良而不依赖于辊结构。当在满足条件1以及条件3和4的同时将自旋-自旋松弛时间T2设定为 $500 \mu\text{sec}$ 以上时,可将导电层的体积电阻率控制在 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm} - 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。通过将导电层的体积电阻率设定在上述范围内,即使当电子照相设备的处理速度高时,也可相对容易地抑制L/L环境下的充电不良而不依赖于辊结构。

[0076] 应当注意的是,为了满足上述条件,例如,使用具有低交联密度的粘结剂树脂作为导电层中粘结剂树脂和具有高分子运动性的树脂作为形成粘结剂树脂的单体单元是合适的。具有高分子运动性的单体单元的实例包括硅氧烷结构、氧化烯结构和直链烷基结构。其中,硅氧烷结构是合适的,因为还可同时满足条件1。

[0077] 为了控制粘结剂树脂的交联密度,例如可使用以下方法。通过使用具有2个以上的反应性官能团的化合物和本身可聚合的化合物作为粘结剂树脂的原料,并且选择作为原料的粘结剂树脂的分子量来控制粘结剂树脂的交联密度是合适的。粘结剂树脂的实例包括环氧树脂、聚氨酯树脂、脲醛树脂、酯树脂、酰胺树脂、酰亚胺树脂、酰胺-酰亚胺树脂、酚醛树脂、乙烯基树脂、硅酮树脂和氟树脂。其中,本发明中优选环氧树脂、聚氨酯树脂、脲醛树脂、酰胺树脂或酯树脂,因为作为原料的粘结剂树脂的选择使得可以制造具有相对高的挠性的粘结剂树脂。更优选的是环氧树脂、聚氨酯树脂或脲醛树脂。

[0078] 作为原料的粘结剂树脂的实例包括,但不限于,多缩水甘油基化合物、多胺化合物、多元羧酸化合物、多异氰酸酯化合物、多元醇化合物、酚类化合物和乙烯基化合物。

[0079] 根据本发明的粘结剂树脂在其分子中需要具有氧化烯结构。因此,例如通过将其氧化烯结构为选自由通过化学式(1)-1至(1)-3表示的结构组成的组的任意结构的氧化烯化合物用作作为原料的粘结剂树脂的一种,可满足条件2。



[0081] 式中,m、n和p各自独立地表示1以上的整数。将在各结构的两末端具有缩水甘油基、氨基或羟基等的氧化烯化合物用作原料是合适的。在这种情况下,作为原料的氧化烯结构的分子量的选择是重要的。当表示单元的连接数的m、n或p的值增大时,交联点之间的分子间距离增大,结果,可降低粘结剂树脂的交联密度。另一方面,当m、n或p的值过多增大时,氧化烯结构趋于结晶。特别是在具有由化学式(1)-1表示的结构的化合物的情况下该趋势显著。此外,作为有助于交联反应的反应性官能团数的减少的结果,存在交联反应变得不太

可能发生并且粘结剂树脂制造后未反应的原料可能增加的风险。由于如上所述的原因， m 、 n 或 p 的值优选设定为4-40，更优选6-20。

[0082] 除氧化烯化合物以外的原料树脂还可以相同的方式通过控制单元的连接数来降低粘结剂树脂的交联密度。

[0083] 例如，另外对于具有硅氧烷结构的原料化合物，由化学式(2)表示的结构中的 q 的值优选设定为4-40，更优选6-20。可通过将 q 的值设定为6以上降低粘结剂树脂的交联密度。此外，通过将 q 的值设定为20以下，可减少粘结剂树脂制造后的未反应的原料化合物。

[0084] 应当注意的是，尽管包含氧化烯化合物的多种原料化合物可一起用作粘结剂树脂的原料，但是并不一定需要增加所有原料的单元的连接数，只要自旋-自旋松弛时间 T_2 为200 μsec 以上即可。

[0085] 例如可通过基质辅助的激光解吸/离子化法(MALDI)或表面辅助的激光解吸/离子化法(SALDI)的使用使试样离子化并且通过飞行时间质谱仪(TOF-MS)的使用进行质量分析来估计粘结剂树脂中单元的连接数。

[0086] 可通过以下方法测量导电层的自旋-自旋松弛时间 T_2 。将导电性构件在L/L环境下放置3天以上，并且从导电性构件中切出导电层。将由此切出的试验片在L/L环境下包装并且密封于测量池中。其中已密封试验片的测量池可通过脉冲NMR测量装置的使用测量导电层的自旋-自旋松弛时间 T_2 。应当注意的是，本发明中，通过固体回波法测量在氢核作为测量核的情况下的自旋-自旋松弛时间 T_2 。测量条件如下：测量频率：20MHz，脉冲宽度：2.0 μsec ，脉冲间隔：12 μsec ，和累积数：128。关于通过脉冲NMR测量获得的 T_2 松弛曲线，通过使用高斯函数优化具有最短松弛时间的成分并且通过使用洛伦兹函数通过非线性最小二乘法优化其它成分，并且将各自旋-自旋松弛时间 T_2 的加权平均定义为根据本发明的自旋-自旋松弛时间 T_2 。

[0087] [条件3]

[0088] 重要的是作为降低L/L环境下的电阻值的手段，粘结剂树脂在其分子中具有氧化烯结构。氧化烯结构有助于在L/L环境下的离子解离，因此，可以使在L/L环境下低电阻化。

[0089] 氧化烯的具体实例包括氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯和氧化 α -烯烃。可根据需要使用这些氧化烯的一种或两种以上。

[0090] 从离子解离的观点，特别是当使用氧化烯中的氧化乙烯时，可以使在L/L环境下低电阻化。然而，当氧化乙烯的导入量多时，在H/H环境下粘结剂树脂的含水率上升，因为与任何其它氧化烯相比氧化乙烯具有极高的亲水性。

[0091] 由上述原因，本发明中氧化乙烯的含量优选调整为落在粘结剂树脂的30质量%以下的范围内。设定含量为30质量%以下可抑制由于由在H/H环境下粘结剂树脂的低电阻化导致的泄漏引起的异常放电的发生。氧化乙烯的含量更优选为20质量%以下。作为由本发明的发明人研究的结果，很多树脂中，确认粘结剂树脂中氧化乙烯结构的含量在20质量%与30质量%之间时，在H/H环境下粘结剂树脂的电阻值倾向于大地变化。认为其原因如下：氧化乙烯在粘结剂树脂中形成连续相。从上述结果，优选当粘结剂树脂中氧化乙烯的含量为20质量%以下时，可防止在H/H环境下过度的低电阻化。

[0092] 不像氧化乙烯，当将氧化丙烯或氧化丁烯用作氧化烯时，即使在粘结剂树脂中其含量多的情况下，在H/H环境下粘结剂树脂的含水率也不大大上升。另一方面，将氧化丙烯

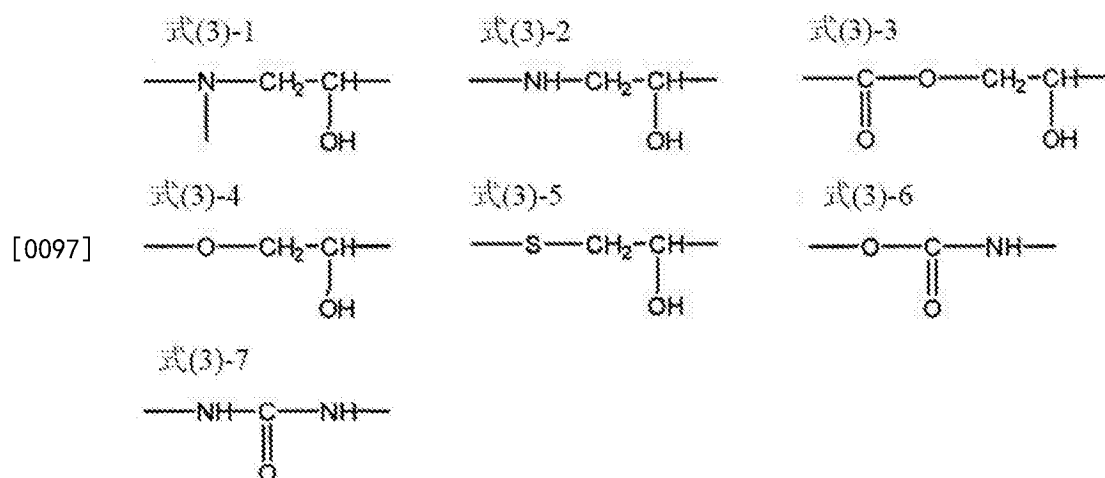
结构或氧化丁烯结构优选用作本发明的氧化烯结构,因为氧化丙烯结构或氧化丁烯结构充分地有助于在L/L环境下的低电阻化。其中,特别是,与氧化丙烯结构相比氧化丁烯结构具有高疏水性并且还有助于粘结剂树脂的软化,因此,从条件1和2的观点,氧化丁烯结构也是合适的。

[0093] 本发明粘结剂树脂中的氧化烯的含量优选为5质量%以上且80质量%以下。更具体地,上述含量优选为10质量%以上且60质量%以下。当含量为10质量%以上时,可以在L/L环境下降低树脂的电阻。当含量为60质量%以下时,可防止在H/H环境下过度的低电阻化。应当注意的是,用于此处的术语“氧化烯的含量”指如氧化丙烯、氧化丁烯、氧化乙烯等所有氧化烯的总量。

[0094] 可如上所述计算粘结剂树脂中氧化烯结构的种类和含量。切出导电层的一部分,用如乙醇等溶剂进行提取操作,将所得提取残渣进行固体 ^{13}C -NMR测量,并且分析峰位置和强度比。此外,通过借助红外光谱(IR)分析鉴定其分子结构并且将该结果与NMR测量的结果组合额外便于氧化烯的定量测定。

[0095] [连接基团]

[0096] 优选粘结剂树脂具有通过将选自由化学式(1)-1至(1)-3表示的结构组成的组的任意结构与由化学式(2)表示的结构用包含选自由化学式(3)-1至(3)-7表示的结构组成的组的任意结构的连接基团连接而获得的部分。由化学式(3)-1至(3)-7表示的环氧键或氨基甲酸酯键具有具有大极性的结构,因此,具有促进离子解离的效果。结果,可进一步降低在L/L环境下的电阻值。此外,优选将氧化烯结构直接连接至由化学式(3)-1至(3)-7表示的结构。在这种情况下,在L/L环境下电阻值的降低效果变得特别大。

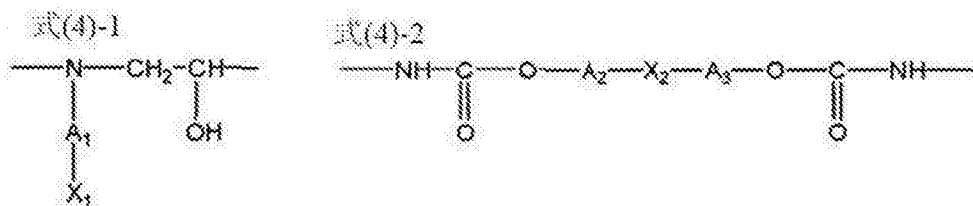


[0098] [条件4]

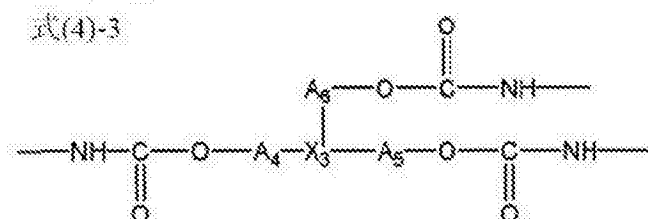
[0099] 有必要使离子交换基团经由化学键连接至粘结剂树脂。连接至粘结剂树脂的离子交换基团对抑制离子导电剂的渗出和抑制当长时间通过直流电流时电阻值的变化是有利的。

[0100] 可以将离子交换基团导入至粘结剂树脂的主链或其分子末端。当将离子交换基团导入至粘结剂树脂的主链时,例如优选离子交换基团经由包括选自由化学式(4)-1至(4)-3表示的结构组成的组的任意结构的连接基团键合至粘结剂树脂。当将离子交换基团导入至分子末端时,例如,优选分子末端包含选自由化学式(5)-1至(5)-6表示的结构组成的组的至少一种结构。当经由任何此类分子结构导入离子交换基团时,离子交换基团周边的极性

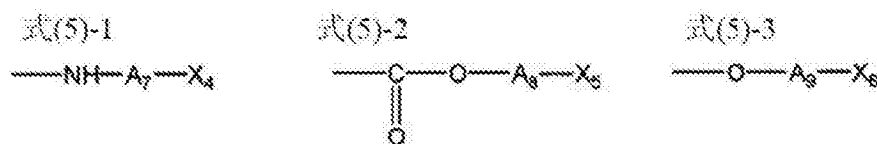
基团促进离子解离,因此,可进一步降低在L/L环境下的电阻值。此外,从在L/L环境下低电阻化的观点,优选将离子交换基团导入至粘结剂树脂的分子末端。认为其原因如下。与在将离子交换基团导入至主链的情况下相比,当将离子交换基团导入至分子末端时,离子交换基团的分子运动性增大。



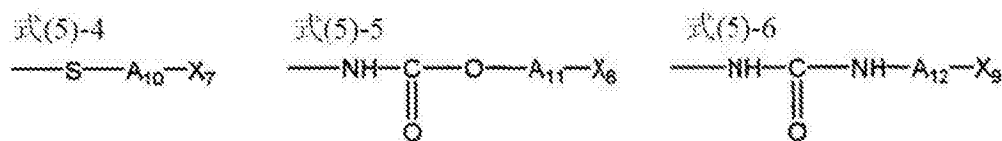
[0101]



[0102] 式中, A₁-A₆各自独立地表示有机基团和X₁-X₃各自独立地表示离子交换基团。



[0103]



[0104] 式中, A₇-A₁₂各自独立地表示有机基团和X₄-X₉各自独立地表示离子交换基团。

[0105] <粘结剂树脂的制造方法>

[0106] 经由共价键键合有离子交换基团的粘结剂树脂可用,例如以下原料(1)和(2)通过以下方法制造。

[0107] (1)作为原料的离子导电剂

[0108] 作为原料的离子导电剂为具有:与作为原料的粘结剂树脂反应的反应性官能团;和为磺基或季铵基团的离子交换基团的离子导电剂。可通过离子交换反应导入期望的离子作为抗衡离子。应当注意的是,反应性官能团的实例包括卤素原子(氟、氯、溴和碘原子),羧基,酸酐等的酸基,羟基,氨基,巯基,烷氧基,乙烯基,缩水甘油基,环氧基,腈基和氨基甲酰基,并且可使用这些中的任意一种,只要其与作为原料的粘结剂树脂反应即可。

[0109] 可通过使用具有期望化学结构的离子的盐与具有反应性官能团的离子导电剂(原料)之间的离子交换反应制造抗衡离子。

[0110] 例如当将双-(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂用作离子的盐并且将缩水甘油基三甲基氯化铵用作具有反应性官能团的离子导电剂时,首先,将它们各自溶解于纯水中。当混合搅拌这两种水溶液时,通过离子交换反应用双(三氟甲烷磺酰基)亚胺离子取代具有高离子交换性的氯离子。在这种情况下,制造的缩水甘油基三甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)亚胺为显示

疏水性的离子液体,因此,可容易除去作为副产物的水溶性的氯化锂。在通过上述方法获得的反应性离子导电剂为亲水性的情况下,可通过使用如氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷或甲基异丁基酮等溶剂容易地除去副产物。由此,可制造作为本发明的原料的离子导电剂。

[0111] (2)作为原料的粘结剂树脂

[0112] 作为原料的粘结剂树脂没有特别地限制,只要其与离子导电剂中包含的反应性官能团反应即可,并且其实例包括,但不限于,如多缩水甘油基化合物、多胺化合物、多元羧酸化合物、多异氰酸酯化合物、多元醇化合物、酚类化合物和乙烯基化合物等具有2个以上的反应性官能团的化合物和本身可聚合的化合物。

[0113] (3)根据本发明的粘结剂树脂的制造

[0114] 可通过使作为原料的离子导电剂和作为原料的粘结剂树脂相互反应制造根据本发明的粘结剂树脂。可适当地设定作为原料的离子导电剂的添加量,并且离子导电剂优选以相对于100质量份作为原料的粘结剂树脂为0.5质量份以上且20质量份以下的比例配混。当配混量为0.5质量份以上时,可容易获得通过导电剂的添加而引起的导电性赋予效果。当配混量为20质量份以下时,可降低电阻值的环境依赖性。

[0115] 应当注意的是,抗衡离子的导入方法不限于通过使用具有离子的离子导电剂制造树脂的方法,例如可采用以下方法。用具有质子或卤素离子的离子导电剂制造粘结剂树脂,然后通过离子交换用根据本发明的离子取代。

[0116] 通过以下方法可确认离子交换基团是否经由共价键键合至粘结剂树脂。切出导电层的一部分,并且通过使用如乙醇等亲水性溶剂进行索格利特提取操作1周。对于提取后的粘结剂树脂可通过进行红外光谱(IR)分析确认离子交换基团的连接的有无。同样,可通过对所得提取物和提取残渣进行固体 ^{13}C -NMR测量和用飞行时间质谱仪(TOF-MS)进行质谱分析测定离子交换基团的种类和离子交换基团的量。

[0117] <任何其它组分>

[0118] 一般用作树脂配合剂的填料、软化剂、加工助剂、增粘剂、抗附着剂、分散剂、发泡剂、粗糙赋予颗粒等可各自添加至根据本发明的导电层中,只要不损害本发明的效果即可。

[0119] [各层的电阻值]

[0120] 作为指导,形成根据本发明的导电性构件的各层的电阻值为 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。特别是,根据本发明的导电层的电阻值优选为 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。

[0121] 当将根据本发明的导电层的电阻值设定为 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上时,可抑制由于泄漏导致的异常放电的发生,只要形成导电性构件的任何其它层的电阻值为 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下即可。当将根据本发明的导电层的电阻值设定为 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下时,可抑制由于不充分的电阻导致的图像损害的发生,只要形成导电性构件的任何其它层的电阻值为 $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下即可。

[0122] [弹性层的材料]

[0123] 当将根据本发明的导电层用作如图1B中所示的表面层13时,用于形成弹性层12的橡胶组分没有特别地限制并且可使用电子照相用导电性构件领域已知的橡胶。其具体实例包括表氯醇均聚物、表氯醇-氧化乙烯共聚物、表氯醇-氧化乙烯-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-丁二烯共聚物的加氢产物、硅橡胶、丙烯酸类橡胶、聚

氨酯橡胶等。

[0124] [表面层的材料]

[0125] 当将根据本发明的导电层用作如图1B中所示的弹性层12,或者用作如图1C中所示的中间层14时,电子照相用导电性构件领域已知的树脂可用于形成表面层13的材料。其具体实例包括丙烯酸类树脂、聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃和硅酮树脂。根据需要,用于形成表面层的材料可包括,炭黑、石墨、如氧化锡等导电性氧化物、如铜或银等金属、通过用氧化物或金属覆盖其表面获得导电性的导电性颗粒或者如季铵盐等具有离子交换性能的离子导电剂。

[0126] <处理盒和电子照相设备>

[0127] 根据本发明的导电性构件可合适地用作,例如抵接在如感光构件等被充电的构件上以使被充电构件充电的充电构件。此外,在包括被充电构件和通过与被充电构件接触以对其施加电压而使被充电构件充电的充电构件,并且可拆卸地安装至图像形成设备的主体的处理盒中,根据本发明导电性构件可合适地用作充电构件。

[0128] 应当注意的是,除如充电辊等充电构件以外,根据本发明的导电性构件还可用作显影构件、转印构件、除电构件或如供纸辊等输送构件。

[0129] 图2为根据本发明电子照相用处理盒的示意性截面图。处理盒由显影设备和充电设备的一种以上而构成。显影设备通过至少将显影辊23和调色剂容器26一体化而获得,并且必要时可包括,调色剂供给辊24、调色剂29、显影刮板28和搅拌叶片210。充电设备通过至少将感光鼓21、清洁刮板25和充电辊22一体化而获得,并且可包括废调色剂容器27。将电压各自施加至充电辊22、显影辊23、调色剂供给辊24和显影刮板28。

[0130] 图3为根据本发明的电子照相设备的示意性结构图。电子照相设备为,例如以下彩色图像形成设备。图2中所示的处理盒设置有例如黑色、品红色、黄色和青色等各颜色的调色剂,并且处理盒可拆卸地安装至设备。

[0131] 感光鼓31沿箭头表示的方向旋转并且通过已从充电偏压电源施加电压的充电辊32均匀充电,并且通过曝光光311在其表面上形成静电潜像。同时,容纳在调色剂容器36中的调色剂39通过搅拌叶片310供给至调色剂供给辊34并且输送至显影辊33。然后,通过与显影辊33接触配置的显影刮板38使显影辊33的表面均匀地涂布有调色剂39,并且通过摩擦带电将电荷赋予至调色剂39。将通过与感光鼓31接触配置的显影辊33输送的调色剂39施加于静电潜像从而使图像显影,其可视化为调色剂图像。

[0132] 将感光鼓上的可视化调色剂图像通过已通过一次转印偏压电源施加电压的一次转印辊312转印至通过张力辊313和中间转印带驱动辊314支承并驱动的中间转印带315。各颜色的调色剂图像顺次叠加从而在中间转印带上形成彩色图像。

[0133] 转印材料319通过供纸辊供给至设备内,然后输送至中间转印带315与二次转印辊316之间的间隙。电压从二次转印偏压电源施加至二次转印辊316,然后辊将中间转印带315上的彩色图像转印至转印材料319。已转印彩色图像的转印材料319通过定影设备318进行定影处理,然后排出至设备的外部。由此,完成打印操作。

[0134] 同时,感光鼓的表面通过清洁刮板35刮去残留在感光鼓上而未转印的调色剂并且收纳在废调色剂-容纳容器37中。已清洁的感光鼓重复进行上述过程。残留在一次转印带上而未转印的调色剂也通过清洁装置317而刮去。

[0135] 实施例

[0136] 以下通过实施例的方式具体地描述本发明。应当注意的是,实施例43涉及具有其中如图1A中所示在芯轴的外周设置本发明的导电层的结构的导电性构件,并且实施例44涉及具有其中如图1C中所示在芯轴的外周依次设置弹性层、中间层(本发明的导电层)和保护层的结构的导电性构件。除实施例43和44以外的实施例和比较例各自涉及其中如图1B中所示在芯轴的外周依次设置弹性层和表面层(本发明的导电层)的导电性构件。

[0137] <制造例1>弹性辊的制作

[0138] 根据以下过程制作弹性辊。

[0139] <1-1.未硫化橡胶组合物的制备>

[0140] 通过用加压式捏合机混合以下表1中示出种类和量的各材料获得“A-捏合橡胶组合物1”。此外,用开炼辊将以下表2中示出种类和量的各材料混合于177质量份A-捏合橡胶组合物中。由此,制备“未硫化橡胶组合物1”。

[0141] [表1]

[0142] 表1

[0143]

	材料	配混量(质量份)
原料橡胶	NBR(商品名: Nipol DN219, 由ZEON CORPORATION制造)	100
导电剂	炭黑 (商品名: TOKABLACK #7360SB, 由TOKAI CARBON CO., LTD.制造)	40
填料	碳酸钙 (商品名: Nanox #30, 由MARUO CALCIUM CO., LTD.制造)	20
硫化促进助剂	氧化锌	5
加工助剂	硬脂酸	1

[0144] [表2]

[0145] 表2

[0146]

	材料	配混量(质量份)
交联剂	硫磺	1.2
硫化促进剂	二硫化四苄基秋兰姆 (商品名: TBZTD, 由SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.制造)	4.5

[0147] <1-2.弹性辊的制作>

[0148] 制备的是通过将易切削钢的表面进行化学镀镍处理获得的具有252mm的总长度和6mm的外径的圆棒。接着,在除了圆棒的两端部11mm的长度之外的230mm范围内的全部外周

涂布粘合剂。将导电性、热熔型粘合剂用作粘合剂。另外,将辊涂机用于涂布。本实施例中,将已涂布粘合剂的圆棒用作导电性芯轴。

[0149] 接着,准备具有导电性芯轴的供给机构和未硫化橡胶辊的排出机构的十字头挤出机。将具有12.5mm的内径的模头安装至十字头,将挤出机和十字头的温度调整至80℃,并且将输送导电性芯轴的速度调整至60mm/sec。在该条件下,从挤出机供给未硫化橡胶组合物,然后在十字头内导电性芯轴的外周用未硫化橡胶组合物覆盖作为弹性层,从而提供“未硫化橡胶辊1”。接着,将未硫化橡胶辊放入170℃的热风硫化炉中并且加热60分钟,从而提供“硫化橡胶辊”。其后,切除并且除去弹性层的端部。最终,弹性层的表面用磨石研磨。由此,获得从中央部朝向两端部的距离各自为90mm的位置处的直径为8.4mm并且在中央部处的直径为8.5mm的“弹性辊1”。

[0150] <制造例2>涂布液的制备

[0151] 包含用于形成根据本发明的导电层的粘结剂树脂的涂布液根据以下过程来制备。应当注意的是,本发明的粘结剂树脂由以下制造:(I)作为原料的具有反应性官能团的离子导电剂;(II)作为离子导电剂的抗衡离子的载流子分子;和(III)作为原料的粘结剂树脂。

[0152] <2-1.作为原料的离子导电剂的制备>

[0153] 将8.56g(56.5mmol)作为具有反应性官能团的离子导电剂(I)的缩水甘油基三甲基氯化铵溶解于50ml纯水中,然后将溶液搅拌1小时。接着,将16.22g(56.5mmol)作为抗衡离子的载流子分子(II)的环六氟丙烷-1,3-双(磺酰基)亚胺锂溶解于50ml纯水中,然后将溶液搅拌1小时。接着,将这两种水溶液混合然后搅拌2小时。混合搅拌后,将混合物静置一晚。结果,混合物分离为两层,即,其中作为上层液的将作为反应副产物的氯化锂溶解于其中的水层和作为下层液的由缩水甘油基三甲基铵双(三氟甲烷磺酰基亚胺)形成的油层。用分液漏斗回收油层,然后通过用纯水重复洗涤油层2次除去油层中少量残留的氯化锂。通过如上所述的方法制作具有作为反应性官能团的缩水甘油基的“离子导电剂A”。

[0154] <2-2.涂布液1的制备>

[0155] 将0.47g离子导电剂、13.68g(21.4mmol)为作为原料的粘结剂树脂(III)的聚丙二醇二缩水甘油醚(质量平均分子量:640)和10.27g(25.6mmol)聚丙二醇双(2-氨基丙基醚)(质量平均分子量:400)溶解于异丙醇(IPA)中,然后将固成分调整至27质量%。如上所述制作“涂布液1”。

[0156] <2-3.涂布液2-45的制备>

[0157] 除了使用以下表4-1至4-9中所示的原料以外,以与涂布液1相同的方式制备涂布液2-45。应当注意的是,表4-1至4-9中,“含有反应性基团的离子导电剂”、“抗衡离子”和“粘结剂树脂”的列中所述的字母分别表示以下表3-1至3-3中所示的材料。

[0158] [表3]

[0159] 表3-1

[0160]

(I)离子导电剂	
A	缩水甘油基三甲基铵
B	牛磺酸
C	胆碱
D	十二烷基三甲基铵

[0161] [表4]

[0162] 表3-2

[0163]

(II)抗衡离子	
A	双(三氟甲烷磺酰基)亚胺
B	氯
C	高氯酸
D	双(全氟丁烷磺酰基)亚胺
E	钠
F	1-甲基-3-丁基咪唑鎓

[0164] [表5]

[0165] 表3-3

[0166]

(III)作为原料的粘结剂树脂			
符号	物质名等	符号	物质名等
A	乙二醇二缩水甘油醚, Mn=174 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)	M	1,12-二氨基十二烷, Mn=200 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)
B	聚乙二醇二缩水甘油醚, Mn=526 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)	N	两末端氨基改性的硅油 (商品名: KF-8010, 由SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.制造)
C	聚乙二醇二缩水甘油醚 (商品名: Denacol EX-841, 由NAGASE CHEMTEX CORPORATION制造)	O	两末端氨基改性的硅油 (商品名: X-22-161A, 由SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.制造)
D	聚丙二醇二缩水甘油醚, Mn=380 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)	P	聚氧丙烯聚甘油醚(商品名: SC-P750, 由SAKAMOTO YAKUHIN KOGYO CO., LTD.制造)
E	聚丙二醇二缩水甘油醚, Mn=640 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)	Q	多硫醇固化剂 (商品名: QE-340M, 由TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD.制造)
F	聚丙二醇二缩水甘油醚 (商品名: Denacol EX-931, 由NAGASE CHEMTEX CORPORATION制造)	R	酸酐系固化剂 (商品名: RIKACID TMEG-500, 由NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.制造)
G	聚丁二醇二缩水甘油醚 (商品名: EPOGOSEY PT, manufactured by YOKKAICHI CHEMICAL COMPANY, LIMITED)	S	异氰酸酯固化剂 (商品名: Millionate MR-200, 由NIPPON POLYURETHANE INDUSTRY CO., LTD.制造)
H	两末端环氧基改性的硅酮 (商品名: KF-105, 由SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.制造)	T	聚乙二醇, Mn=300 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)
I	乙二醇双(氨基乙基)醚, Mn=148 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)	U	聚丁二醇 (商品名: PTG1000SN, 由HODOYA CHEMICAL CO., LTD.制造)
J	聚丙二醇双(2-氨基丙基)醚, Mn=400(由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)	V	两末端硅烷醇改性的硅油 (商品名: X-21-5841, 由SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.制造)
K	丁二醇双(3-氨基丙基)醚, Mn=204 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)	W	苯均四酸二酐, Mn=218 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)
L	己二胺, Mn=116 (由SIGMA-ALDRICH CO. LLC.制造)		

[0167] [表6]

[0168] 表4-1

[0169]

涂布液编号	1	2	3	4	5
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	A	A	A
(II)抗衡离子	A	A	A	A	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	E/J	F/J	G/K	C/F/J	C/F/J
添加量(质量份)	69.1/30.9	76.7/23.3	85.7/14.3	69.7/6.6/23.7	62.4/13.5/24.1
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-2	式(1)-2	式(1)-3	式(1)-1/ 式(1)-2	式(1)-1/ 式(1)-2
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂
键合部的结构	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2
氧化乙烯的含量(质量%)	0	0	0	5	10

[0170] [表7]

[0171] 表4-2

[0172]

涂布液编号	6	7	8	9	10
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	A	A	A
(II)抗衡离子	A	A	A	A	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	C/F/J	C/F/J	C/F/J	C/E/J	H/I
添加量(质量份)	48.7/26.4/24.9	34.6/39.7/25.7	20.6/52.8/26.6	19.2/52.2/28.6	90.0/10.0
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-1/ 式(1)-2	式(1)-1/ 式(1)-2	式(1)-1/ 式(1)-2	式(1)-1/ 式(1)-2	式(1)-1/ 式(2)
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂
键合部的结构	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2
氧化乙烯的含量(质量%)	20	30	40	40	6

[0173] [表8]

[0174] 表4-3

[0175]

涂布液编号	11	12	13	14	15
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	A	A	A
(II)抗衡离子	A	A	A	A	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	F/N	F/O	C/G/N	C/G/N	C/G/N
添加量(质量份)	58.6/41.4	43.2/56.8	51.6/6.5/41.9	44.5/13.2/42.3	30.6/26.2/43.2
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-2/ 式(2)	式(1)-2/ 式(2)	式(1)-1/ 式(1)-3/式(2)	式(1)-1/ 式(1)-3/式(2)	式(1)-1/ 式(1)-3/式(2)
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂
键合部的结构	式(3)-1和 (3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2
氧化乙烯的含量(质量%)	0	0	5	10	20

[0176] [表9]

[0177] 表4-4

[0178]

涂布液编号	16	17	18	19	20
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	A	A	A
(II)抗衡离子	A	A	A	A	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	C/G/N	C/G/N	G/L	G/M	C/G/M
添加量(质量份)	16.5/39.3/44.2	3.2/51.8/45.0	91.3/8.7	85.9/14.1	59.0/26.3/14.7
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-1/式(1)-3/ 式(2)	式(1)-1/式(1)-3/ 式(2)	式(1)-3	式(1)-3	式(1)-1/ 式(1)-3
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂
键合部的结构	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2
氧化乙烯的含量(质量%)	30	40	0	0	20

[0179] [表10]

[0180] 表4-5

[0181]

涂布液编号	21	22	23	24	25
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	A	A	A
(II)抗衡离子	A	A	A	A	B
添加量(质量份)	2	1	4	8	2
(III)粘结剂树脂原料	C/G/M	F/N	F/N	F/N	F/N
添加量(质量份)	45.8/39.2/15.0	58.6/41.4	58.6/41.4	58.6/41.4	58.6/41.4
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-1/ 式(1)-3	式(1)-2/ 式(2)	式(1)-2/ 式(2)	式(1)-2/ 式(2)	式(1)-2/ 式(2)
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂
键合部的结构	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和 (3)-2	式(3)-1和 (3)-2	式(3)-1和 (3)-2
氧化乙烯的含量(质量%)	30	0	0	0	0

[0182] [表11]

[0183] 表4-6

[0184]

涂布液编号	26	27	28	29	30
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	B	B	A
(II)抗衡离子	C	D	E	F	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	F/N	F/N	F/N	F/N	G/P
添加量(质量份)	58.6/41.4	58.6/41.4	58.6/41.4	58.6/41.4	88.0/12.0
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-2/式(2)	式(1)-2/式(2)	式(1)-2/式(2)	式(1)-2/式(2)	式(1)-2/式(1)-3
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂
键合部的结构	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和 (3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-4
氧化乙烯的含量(质量%)	0	0	0	0	0

[0185] [表12]

[0186] 表4-7

[0187]

涂布液编号	31	32	33	34	35
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	C	C	C
(II)抗衡离子	A	A	A	A	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	G/Q	G/R	S/U	S/T/U	S/T/U
添加量(质量份)	77.6/22.3	74.8/25.2	45.5/64.5	45.5/20.0/34.5	45.5/30.0/25.5
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-3	式(1)-3	式(1)-3	式(1)-1/式(1)-3	式(1)-1/式(1)-3
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	聚氨酯树脂	聚氨酯树脂	聚氨酯树脂
键合部的结构	式(3)-5	式(3)-3	式(3)-6	式(3)-6	式(3)-6
氧化乙烯的含量(质量%)	0	0	0	20	30

[0188] [表13]

[0189] 表4-8

[0190]

涂布液编号	36	37	38	39	40
(I)含有反应性基团的离子导电剂	C	C	C	C	C
(II)抗衡离子	A	A	A	A	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	S/T/U	J/N/S	S/T/V	S/T/V	P/U/W
添加量(质量份)	45.5/40.0/14.5	30/24.5/45.5	45.5/20.0/34.5	45.5/30.0/25.5	11.5/61.6/26.9
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-1/ 式(1)-3	式(1)-2/ 式(2)	式(1)-1/ 式(2)	式(1)-1/ 式(2)	式(1)-2/ 式(1)-3
粘结剂树脂的种类	聚氨酯树脂	脲醛树脂	聚氨酯树脂	聚氨酯树脂	酯树脂
键合部的结构	式(3)-6	式(3)-7	式(3)-6	式(3)-6	-
氧化乙烯的含量(质量%)	40	0	20	30	0

[0191] [表14]

[0192] 表4-9

[0193]

涂布液编号	41	42	43	44	45
(I)含有反应性基团的离子导电剂	A	A	A	D	A
(II)抗衡离子	A	A	A	B	A
添加量(质量份)	2	2	2	2	2
(III)粘结剂树脂原料	D/J	C/I	A/B/I	H/J	H/N
添加量(质量份)	57.1/42.9	87.5/12.5	46.3/27.6/26.1	90.0/10.0	61.0/39.0
粘结剂树脂原料的结构	式(1)-2	式(1)-1	式(1)-1	式(1)-2/式(2)	式(2)
粘结剂树脂的种类	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂	环氧树脂
键合部的结构	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2	式(3)-1和(3)-2
氧化乙烯的含量(质量%)	0	75	70	6	0

[0194] <实施例1>

[0195] <1.导电性辊1的制造>

[0196] 制造例1中获得的弹性辊1在其长度方向定义为垂直方向的情况下通过包括将辊浸渍于制造例2中获得的涂布液1中的浸渍法用该涂布液涂布。浸渍时间设定为9秒,起始提起速度设定为20mm/s,最终提起速度设定为2mm/s,并且在起始与最终速度之间速度随时间线性变化。所得涂布物在23℃下风干30分钟。接着,该涂布物用设定为90℃的热风循环干燥机干燥1小时。此外,该涂布物用设定为160℃的热风循环干燥机干燥3小时。由此,在弹性辊1的外周面上形成导电层。结果,制造“导电性辊1”。

[0197] <2.特性评价>

[0198] 然后,将导电性辊1进行以下评价试验。表5-1示出评价结果。

[0199] [评价1:导电层的电阻的测量]

[0200] 导电层的电阻率根据四探针法通过进行交流阻抗测量来计算。在50mV的施加电压下、1Hz-1MHz的测量频率范围内进行测量。作为四探针,使用由Mitsubishi Chemical Corporation制造的MCT-TP06P。将探针间隔设定为4.5mm。在L/L(温度:15℃/相对湿度:10%)环境和H/H(温度:30℃/相对湿度:80%)环境下进行测量。此外,为了确认环境变化的影响,求得在L/L环境下的电阻率R1与在H/H环境下的电阻率R2的比(R1/R2)的对数,并且定义为环境变化位数。应当注意的是,将导电性辊在各环境下放置48小时以上。

[0201] 当根据本发明的导电层为导电性辊的最表面层时(在本实施例和后述实施例2-43、45和46以及比较例1-5的情况下),使四探针以平行于芯棒的方式按压辊表面以测量电阻率。应当注意的是,测量电阻率5次并且表示为5次测量值的平均值。另一方面,当根据本发明的导电层为中间层时(在后述实施例44的情况下),通过使用剃刀除去最表面层以露出中间层,其后,以与上述相同的方式使四探针按压辊表面以测量电阻率。

[0202] [评价2:渗出试验]

[0203] 接着,通过使用图4A和4B中所示的电流测量仪进行渗出试验。图4A和4B中,具有24mm的直径的感光鼓代替圆柱状金属42。通过分解电子照相激光打印机(商品名:Laser jet CP4525dn,由Hewlett-Packard Company制造)用处理盒获得感光鼓。然后,在40℃的温度/95%的相对湿度的环境下,在芯轴11的两端沿垂直方向施加载荷(一侧:500gf)下使导电性辊与感光鼓抵接,并且将导电性辊放置2周而不旋转。其后,用光学显微镜(倍率:10)观察感光鼓的表面。观察从导电性辊渗出的物质的附着的有无和感光鼓的表面的裂纹的有无,并且基于以下标准进行评价。

[0204] A:在感光鼓抵接部的表面没有观察到任何渗出物的附着。

[0205] B:在感光鼓抵接部的表面的一部分观察到轻微的渗出物的附着。

[0206] C:在感光鼓抵接部的整个表面观察到轻微的渗出物的附着。

[0207] D:在感光鼓抵接部的表面观察到渗出物和裂纹。

[0208] [评价3:导电层的含水率的评价]

[0209] 对于测量导电层的含水率,使用由KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO.,LTD.制造的卡尔·费歇尔水分计(商品名:MKC-510N)。切下0.1g在H/H环境下放置48小时的导电性辊的导电层并且密封在测量池内,其后,测量含水率。

[0210] [评价4:导电层的松弛时间T2的评价]

[0211] 对于测量导电层的自旋-自旋松弛时间T2,使用由JEOL Ltd.制造的脉冲NMR装置(商品名:MU25A)。切下0.5g在L/L环境下放置48小时的导电性辊的导电层并且密封在测量池内,其后,测量松弛时间T2。对于测量,通过脉冲NMR测量在氢核为测量核的情况下从通过使用固体回波法获得的回波强度求得松弛时间T2的值。测量条件如下:测量频率:20MHz;90°脉冲宽度:2.0μsec;脉冲间隔:12μsec;温度:15℃;和累积数:128。

[0212] <3.图像评价>

[0213] 然后,将导电性辊进行以下评价试验。表5-1示出评价结果。

[0214] [评价5:针孔泄漏试验]

[0215] 为了确认导电性辊在H/H环境下的过度低电阻化的抑制效果,将导电性辊作为充电辊安装至电子照相设备内,并且进行以下图像评价。首先,将导电性辊在H/H环境下放置72小时以上。接着,准备通过改造电子照相激光打印机(商品名:Laser jet CP4525dn,由Hewlett-Packard Company制造)使得以50张/分钟的高速度输出A4尺寸纸而获得的改造机作为电子照相设备。在这种情况下,将输出记录介质的速度设定为300mm/sec并且将图像分辨率设定为1,200dpi。接着,从电子照相设备的处理盒中取出感光鼓,然后仅将感光鼓表面的电荷输送层沿垂直于表面的方向穿孔为具有0.3mm直径的针孔。

[0216] 将导电性辊(充电辊)和具有针孔的感光鼓安装至电子照相设备的处理盒。此外,准备外部电源(商品名:Trek 615-3,由Trek制造),然后通过将-1,500V的直流电压施加至充电辊进行图像评价。图像评价全部在H/H环境下进行,并且通过输出5张半色调图像(沿与感光构件的旋转方向垂直的方向画各自具有1点的宽度、2点的间隔的横线的图像)而进行。此时,将从感光鼓上针孔的位置沿与图像输出方向平行的线的图像浓度显著不同于该线周围的情况判断为发生所谓针孔泄漏的图像不良的情况。所得图像通过以下标准来评价。

[0217] A:在5张图像中均未观察到针孔泄漏。

[0218] B:在5张图像中均观察到1-3个针孔泄漏。

[0219] C:与感光鼓的周期同步在5张图像中均发生针孔泄漏。

[0220] [评价6:横条纹状图像缺陷的评价]

[0221] 进行以下评价以确认当导电性辊长时间使用时电阻值的劣化的抑制效果和和L/L环境下电阻值的降低效果。

[0222] (1)直流电流的通电

[0223] 通过使用图4A和4B中所示的夹具,将载荷(一侧:500gf)施加至导电性辊40的导电性支承体11的两端的每一端,从而使导电性辊40与具有24mm直径的圆柱状金属42抵接并且使直流电流流过。图4A中,附图标记43a和43b各自表示固定至载重(deadweight)的轴承,并且圆柱状金属42位于导电性辊40的垂直下方使得与导电性辊40平行的位置。将导电性辊40在L/L环境下放置48小时。然后,在L/L环境下通过驱动装置(未示出)使圆柱状金属42以与使用状态的感光鼓相同的旋转速度(30rpm)旋转的同时,如图4B中所示使导电性辊40按压圆柱状金属42。然后,通过电源44流过200 μ A的直流电流30分钟。然后,流过直流电流后的导电性辊根据以下项目(2)进行图像评价试验。

[0224] (2)图像评价试验

[0225] 制备将电子照相激光打印机(商品名:Laserjet CP4525dn,由Hewlett-Packard Company制造)改造为以50张/分钟的高速度输出A4-尺寸纸作为电子照相设备。此时,将输出记录介质的速度设定为300mm/sec并且将图像分辨率设定为1,200dpi。将项目(1)中流过直流电流后的导电性辊作为充电辊安装至电子照相设备用处理盒。将处理盒安装至电子照相设备,并且形成半色调图像作为电子照相图像。半色调图像是指其中沿与感光鼓的旋转方向垂直的方向画各自具有具有1点的宽度、2点的间隔的横线的图像。形成电子照相图像并且在L/L环境下评价。目视观察由此获得的电子照相图像并且基于以下标准评价。

[0226] A:未观察到横条纹。

[0227] B:在电子照相图像的一部分观察到轻微的横条纹状白线。

[0228] C:在电子照相图像的整个表面观察到轻微的横条纹状白线。

[0229] D:在电子照相图像的整个表面观察到明显的横条纹状白线。

[0230] [评价7:图像缺陷的消失需要的放电电流量的测量]

[0231] 为了确认通过导电性辊的在H/H环境下过度低电阻化的抑制降低放电电流量的效果,将导电性辊作为充电辊安装至电子照相设备,并且进行以下图像试验。

[0232] 准备基于AC/DC充电系统的电子照相激光打印机(商品名:Laserjet4515n,由Hewlett-Packard Company制造)作为电子照相设备。应当注意的是,激光打印机输出记录介质的速度为370mm/sec并且其图像分辨率为1,200dpi。另外,用比保持构件长3.5mm的改造保持构件代替电子照相设备的处理盒中的充电辊-保持构件,使得可安装具有8.5mm外径的导电性辊。

[0233] 放电电流量的测量中,改造激光打印机,测量从感光鼓流向地面的接地电流,并且由接地电流计算放电电流量。上述方法如下所述。首先,阻断从感光鼓至激光打印机主体的导通,用导线串联连接感光鼓和激光打印机外部的金属薄膜电阻器(1k Ω),并且金属薄膜电阻器与激光打印机的地面连接。然后,DC电压和AC电压在重叠的同时施加至充电辊,并且将能够用数字万用表(商品名:FLUKE 87V,由FLUKE制造)测量的金属薄膜电阻器两端的电压波形的真实有效值定义为接地电流量。

[0234] 当接地电流量相对于AC电压(V_{pp})作图时,在低 V_{pp} 下AC电流流过作为充电辊与感光鼓之间的接触部的辊隙部,因此,接地电流量线性增大。当 V_{pp} 增大并且通过AC电压组分导致放电时,以放电电流与其叠加的状态测量接地电流。因此,接地电流的图从低 V_{pp} 区域的直线图随放电电流的量增大。即,可通过从接地电流的图减去通过将低 V_{pp} 区域的图的图表朝向高 V_{pp} 延长获得的直线,将放电电流量相对于 V_{pp} 作图。

[0235] 首先,将导电性辊在H/H环境下放置48小时以上。导电性辊作为充电辊安装至电子照相设备用处理盒。然后,将处理盒安装至电子照相设备,然后形成电子照相图像。

[0236] 首先,通过在H/H环境下将-600V的DC电压和900V $_{pp}$ 的AC电压(具有2,931Hz的频率)施加至充电辊来输出电子照相图像。目视观察电子照相图像,并且确认斑点状黑点的发生。然后,当形成斑点状黑点时,AC施加电压增加了10V以形成电子照相图像,并且观察斑点状黑点是否形成于由此获得的图像中。然后,重复以下操作:AC施加电压以10V的增量上升以形成电子照相图像,直到获得其中不形成斑点状黑点的电子照相图像;并且观察获得的图像的斑点状黑点的发生。然后,将当获得其中未观察到斑点状黑点的发生的电子照相图像时施加的AC电压定义为图像缺陷消失电压。另外,将在施加图像缺陷消失电压的条件下从接地电流计算出的放电电流量定义为图像缺陷消失放电电流量。应当注意的是,随着图像缺陷消失放电电流量越小,感光鼓的表面损害越小,结果可延长感光鼓的寿命。

[0237] <实施例2-40>

[0238] 除了使用通过与实施例1相同的方法制造的弹性辊1并且将涂布液1变更为表5-1至5-8中所示的各涂布液以外,以与实施例1相同的方式制造并评价导电性辊2-40。表5-1至5-8示出评价结果。具有相同的弹性层的形成条件的各实施例的弹性层的电阻值的变动为由生产批号的改变引起的变动。

[0239] [表15]

[0240] 表5-1

[0241]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液1	涂布液2	涂布液3	涂布液4	涂布液5
表面层膜厚度(μm)	10	12	11	10	10
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	2.11E+05	3.15E+05	9.91E+04	1.50E+05	1.11E+05
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	2.33E+05	3.31E+05	9.93E+04	1.67E+05	1.21E+05
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	4.05E+07	1.87E+07	1.16E+07	1.20E+07	7.11E+06
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.21E+06	9.32E+05	7.30E+05	6.42E+05	4.88E+05
环境变动位数(表面层)	1.52	1.30	1.20	1.27	1.16
含水率(质量%)	2.45	2.33	2.11	3.71	4.56
松弛时间T2(μsec)	212	368	463	568	646
渗出评价	A	A	A	A	A
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A
横条纹评价	C	B	A	A	A
放电电流量(μA)	35	41	44	49	55

[0242] [表16]

[0243] 表5-2

[0244]

	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液6	涂布液7	涂布液8	涂布液9	涂布液10
表面层膜厚度(μm)	12	13	11	10	14
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	3.13E+05	2.87E+05	2.08E+05	4.51E+05	5.10E+05
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	3.37E+05	2.91E+05	2.14E+05	4.60E+05	5.19E+05
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	5.53E+06	4.80E+06	4.41E+06	8.33E+06	4.69E+07
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	4.05E+05	2.00E+05	1.33E+05	1.21E+05	3.26E+06
环境变动位数(表面层)	1.14	1.38	1.52	1.84	1.16
含水率(质量%)	5.26	7.73	9.89	9.97	1.47
松弛时间T2(μsec)	703	919	1,052	225	238
渗出评价	A	B	B	B	A
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A
横条纹评价	A	A	A	A	C
放电电流量(μA)	58	62	63	65	32

[0245] [表17]

[0246] 表5-3

[0247]

	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液11	涂布液12	涂布液13	涂布液14	涂布液15
表面层膜厚度(μm)	27	15	14	16	14
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	3.11E+05	2.86E+05	1.08E+05	2.55E+05	3.91E+05
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	3.33E+05	2.97E+05	1.16E+05	2.68E+05	4.01E+05
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	2.33E+07	1.01E+07	8.37E+06	7.65E+06	5.13E+06
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	2.10E+06	1.10E+06	6.99E+05	5.17E+05	4.23E+05
环境变动位数(表面层)	1.05	0.96	1.08	1.17	1.08
含水率(wt%)	0.94	0.76	1.37	2.55	3.81
松弛时间T2(μsec)	493	781	959	1,117	1,294
渗出评价	A	A	A	A	A
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A
横条纹评价	A	A	A	A	A
放电电流量(μA)	30	35	37	46	55

[0248] [表18]

[0249] 表5-4

[0250]

	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液16	涂布液17	涂布液18	涂布液19	涂布液20
表面层膜厚度(μm)	15	16	7	5	6
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	1.74E+05	1.56E+05	8.11E+04	7.13E+04	9.97E+04
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.84E+05	1.68E+05	8.32E+04	7.31E+04	1.08E+05
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	3.06E+06	2.53E+06	5.76E+07	4.76E+07	9.24E+06
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	8.20E+04	6.11E+04	2.50E+06	1.87E+06	2.33E+05
环境变动位数(表面层)	1.57	1.62	1.36	1.41	1.60
含水率(wt%)	5.77	7.64	1.83	1.69	4.92
松弛时间T2(μsec)	1,451	1,531	208	319	697
渗出评价	B	B	A	A	A
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A
横条纹评价	A	A	C	C	A
放电电流量(μA)	70	72	46	39	69

[0251] [表19]

[0252] 表5-5

[0253]

	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液21	涂布液22	涂布液23	涂布液24	涂布液25
表面层膜厚度(μm)	6	13	16	15	15
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	1.31E+05	2.11E+05	1.64E+05	3.09E+05	2.61E+05
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.46E+05	2.25E+05	1.77E+05	3.20E+05	2.81E+05
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	8.26E+06	1.74E+07	6.05E+06	3.96E+06	1.51E+07
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.47E+05	2.21E+06	5.97E+05	2.43E+05	1.05E+06
环境变动位数(表面层)	1.75	0.90	1.01	1.21	1.16
含水率(质量%)	6.38	0.51	0.53	0.57	0.88
松弛时间T2(μsec)	891	807	757	721	806
渗出评价	B	A	A	B	B
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A
横条纹评价	A	B	A	A	B
放电电流量(μA)	77	32	43	57	36

[0254] [表20]

[0255] 表5-6

[0256]

	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液26	涂布液27	涂布液28	涂布液29	涂布液30
表面层膜厚度(μm)	16	15	14	13	63
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	1.40E+05	9.19E+04	1.66E+04	7.09E+04	6.19E+04
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.61E+05	9.99E+04	1.81E+04	7.33E+04	6.31E+04
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	1.41E+07	1.51E+07	1.87E+07	1.08E+07	6.16E+06
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.33E+06	2.01E+06	8.54E+05	9.11E+05	9.33E+04
环境变动位数(表面层)	1.03	0.88	1.34	1.07	1.82
含水率(质量%)	0.76	0.46	1.15	1.09	4.81
松弛时间T2(μsec)	771	755	851	769	451
渗出评价	A	A	B	A	B
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A
横条纹评价	A	A	B	A	B
放电电流量(μA)	35	33	39	36	73

[0257] [表21]

[0258] 表5-7

[0259]

	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例35
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液31	涂布液32	涂布液33	涂布液34	涂布液35
表面层膜厚度(μm)	51	73	30	36	31
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	3.13E+05	9.91E+03	1.55E+04	3.34E+04	9.54E+03
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	3.25E+05	1.11E+04	1.71E+04	3.55E+04	1.03E+04
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	7.91E+06	1.01E+07	3.03E+07	2.39E+07	1.71E+07
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	7.20E+04	8.10E+04	3.03E+07	9.31E+05	4.71E+05
环境变动位数(表面层)	2.04	2.10	0.00	1.41	1.56
含水率(质量%)	5.21	4.94	1.13	4.06	7.57
松弛时间T2(μsec)	467	315	305	451	498
渗出评价	B	B	A	A	B
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A
横条纹评价	B	A	C	B	B
放电电流量(μA)	69	81	32	49	53

[0260] [表22]

[0261] 表5-8

[0262]

	实施例36	实施例37	实施例38	实施例39	实施例40
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液36	涂布液37	涂布液38	涂布液39	涂布液40
表面层膜厚度(μm)	29	41	43	35	4
特性评价					
弹性层电阻(Ω·cm)L/L	1.17E+04	4.61E+05	1.30E+05	6.33E+04	9.10E+03
弹性层电阻(Ω·cm)H/H	1.31E+04	4.84E+05	1.44E+05	6.71E+04	9.20E+03
表面层电阻(Ω·cm)L/L	1.13E+07	2.11E+07	8.67E+06	7.91E+06	3.91E+07
表面层电阻(Ω·cm)H/H	2.36E+05	2.33E+06	7.77E+05	3.37E+05	7.19E+05
环境变动位数(表面层)	1.68	0.96	1.05	1.37	1.74
含水率(质量%)	9.55	0.79	3.51	7.23	5.71
松弛时间T2(μsec)	710	416	631	899	280
渗出评价	B	A	A	B	B
图像评价					
针孔泄漏评价	A	A	A	A	B
横条纹评价	B	B	A	A	C
放电电流量(μA)	60	29	43	50	66

[0263] <实施例41和42>

[0264] 除了使用由通过用开炼辊混合以下表6中示出的材料获得的未硫化橡胶组合物制造的弹性辊并且使用表8中示出的各涂布液代替涂布液1以外,以与实施例1相同的方式制造并评价导电性辊41或42。表8示出评价结果。

[0265] [表23]

[0266] 表6

[0267]

材料	配混量(质量份)
表氯醇-氧化乙烯-烯丙基缩水甘油醚三聚物(GECO)(商品名: EPICHLOMER CG-102, 由DAISO CO., LTD.制造)	100
氧化锌(氧化锌II型, 由SEIDO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.制造)	5
碳酸钙(SILVER W, 由SHIRAISHI CALCIUM KAISHA, LTD.制造)	35
炭黑(SEAST SO, 由TOKAI CARBON CO., LTD.制造)	0.5
硬脂酸	2
己二酸酯(POLYCIZER W305ELS, 由DIC CORPORATION制造)	10
硫磺	0.5
四硫化双五亚甲基秋兰姆(NOCCELER TRA, 由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.制造)	2
十六烷基三甲基溴化铵	2

[0268] <实施例43>

[0269] 本实施例涉及具有其中如图1A中所示在芯轴的外周上设置本发明的导电层的结

构的导电性构件。

[0270] 将与涂布液12相同的材料(不含有IPA稀释液)用作“导电层用树脂”。具有6mm的外径 Φ 和258mm的长度的不锈钢棒的芯棒(导电性芯轴)配置于模具内,并且将树脂注入形成于模具内的模腔中。接着,将模具在90℃下加热1小时并且进一步在160℃下加热1小时。然后,将模具冷却至室温后使树脂从模具脱模,并且将具有1.25mm的厚度的弹性层设置在芯棒的外周面。以与实施例1相同的方式评价由此获得的导电性辊43。表8示出评价结果。

[0271] <实施例44>

[0272] 本实施例涉及具有其中如图1C中所示在芯轴的外周上依次设置弹性层、中间层(本发明导电层)和保护层的结构的导电性构件。在以与实施例11相同的方式制作的“导电性辊11”上通过以下方法设置保护层。

[0273] 将甲基异丁基酮添加至己内酯改性的丙烯酸类多元醇溶液中,然后将固成分调整至10质量%。通过将15质量份炭黑(HAF)、35质量份针状金红石型氧化钛细颗粒、0.1质量份改性的二甲基硅油和80.14质量份以7:3包含丁酮肟封端的六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的混合物倒入100质量份固成分的丙烯酸类多元醇溶液中来制备混合溶液。此时,添加封端HDI和封端IPDI的混合物使得比例“NCO/OH”为1.0。

[0274] 然后,将210g混合溶液和200g作为介质的各自具有0.8mm的平均粒径的玻璃珠混合于450-mL玻璃瓶中,然后用油漆搅拌器分散机分散24小时。分散后,将5.44质量份(相对于100质量份丙烯酸类多元醇相当于20质量份的量)作为树脂颗粒的交联型丙烯酸类颗粒(商品名:MR50G,由Soken Chemical&Engineering Co.,Ltd.制造)添加至所得物中,接着另外分散30分钟。由此,获得形成保护层用涂料。

[0275] 导电性辊11的外周用涂料以与实施例1相同的方式进行1次浸渍涂布。所得涂布产物在室温下风干30分钟以上。然后,所得物用设定为90℃的热风循环干燥机干燥1小时。此外,所得物用设定为160℃的热风循环干燥机干燥1小时。由此,在导电性辊的外周面上形成保护层。以与实施例1相同的方式评价由此获得的导电性辊44。表8示出评价结果。

[0276] <实施例45>

[0277] 通过混合以下表7中所述的材料制备未硫化橡胶组合物。将具有6mm的外径 Φ 和258mm的长度的不锈钢棒的芯棒(导电性芯轴)设置在模具内,并且将未硫化橡胶组合物注入形成于模具内的模腔中。

[0278] [表24]

[0279] 表7

[0280]

材料	配混量(质量份)
液态硅橡胶 (商品名: SE6724A/B, 由Dow Corning Toray Co., Ltd.制造)	100
炭黑 (商品名: Toka black #7360SB, 由TOKAI CARBON CO., LTD.制造)	28
二氧化硅粉末	0.2
铂催化剂	0.1

[0281] 然后,将模具在120℃下加热8分钟,并且将模具冷却至室温后使所得物从模具脱模。其后,将所得物在200℃下加热60分钟以硫化并固化,由此在芯棒的外周面上设置具有3.0mm的厚度的弹性层。然后,通过使用表4-3中示出的涂布液11以与实施例1相同的方式在弹性层的外周面上形成表面层,从而获得导电性辊45。将导电性辊45进行以下图像形成试验。表8示出评价结果。

[0282] [评价8:起雾评价]

[0283] 导电性辊45作为显影辊安装至彩色激光打印机(商品名:Color LaserJet CP2025dn,由Hewlett-Packard Japan,Ltd.制造)的盒上。将按照在盒上的品红色调色剂用作调色剂而不处理。将已安装至显影辊的盒在L/L环境下放置24小时。其后,将盒安装至已在与盒相同的环境下放置的彩色激光打印机。在该环境下输出6,000张各自具有1%的打印率的图像,然后在1张光泽纸上输出实心白色图像。将在16点(通过将光泽纸沿其纵向均等分割为4部分并且沿其横向均等分割为4部分获得的16个正方形的各中心点)处测量的输出的实心白色图像的反射浓度的平均值定义为 $D_s(\%)$,将输出实心白色图像前在16个点处测量的光泽纸的反射浓度的平均值定义为 $D_r(\%)$,并且将 D_s-D_r 定义为“起雾量”。应当注意的是,用反射浓度计(商品名:White Photometer TC-6DS/A,由Tokyo Denshoku CO.,LTD.制造)测量反射浓度。如下所述评价起雾。

[0284] A:起雾量小于0.5%。

[0285] B:起雾量为0.5%以上且小于2%。

[0286] C:起雾量为2%以上且小于5%。

[0287] D:起雾量为5%以上。

[0288] <实施例46>

[0289] 将以与实施例45相同的方式制作的导电性辊46作为一次转印辊安装至电子照相激光打印机(商品名:HP Color Laserjet Enterprise CP4525dn,由Hewlett-Packard Company制造),并且输出图像。将转印辊安装其中的电子照相激光打印机在L/L环境下放置48小时,然后在该环境下输出6,000张各自具有1%打印率的图像。其后,输出半色调图像(其中沿与感光构件的旋转方向垂直的方向画各自具有1点的宽度、2点的间隔的横线的图像)。结果,获得令人满意的图像而没有任何问题。

[0290] [表25]

[0291] 表8

[0292]

	实施例41	实施例42	实施例43	实施例44	实施例45	实施例46
弹性层	醇	醇	-	NBR	硅	硅
表面层涂布液编号	涂布液11	涂布液15	涂布液11	涂布液11/保护层	涂布液11	涂布液11
表面层膜厚度(μm)	11	12	1,260	14	89	64
特性评价						
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	2.90E+07	2.90E+07	-	2.97E+05	7.31E+06	7.50E+06
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	7.92E+05	7.92E+05	-	3.03E+05	7.55E+06	7.71E+06
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	1.01E+07	7.65E+06	1.01E+07	1.01E+07	1.01E+07	1.01E+07
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.10E+06	5.17E+05	1.10E+06	1.10E+06	1.10E+06	1.10E+06
环境变动位数(表面层)	0.96	1.17	0.96	0.96	0.96	0.96
含水率(质量%)	0.51	2.55	0.57	0.51	0.76	0.76
松弛时间T2(μsec)	781	1,117	781	781	781	781
渗出评价	B	B	A	A	A	A
图像评价						
针孔泄漏评价	A	A	A	A	A	-
横条纹评价	B	A	B	A	-	-
放电电流(μA)	15	31	12	39	-	-
起雾评价(显影辊)	-	-	-	-	A	-

[0293] <比较例>

[0294] (比较例1)

[0295] 除了使用涂布液41作为涂布液以外,以与实施例1相同的方式制造并评价导电性辊。应当注意的是,导电层的T2松弛时间不满足本发明的要求。表9示出评价结果。

[0296] (比较例2)

[0297] 除了使用涂布液42作为涂布液以外,以与实施例1相同的方式制造并评价导电性辊。应当注意的是,导电层的含水率不满足本发明的要求。表9示出评价结果。

[0298] (比较例3)

[0299] 除了使用涂布液43作为涂布液以外,以与实施例1相同的方式制造并评价导电性辊。应当注意的是,导电层的T2松弛时间和含水率不满足本发明的要求。表9示出评价结果。

[0300] (比较例4)

[0301] 除了使用涂布液44作为涂布液以外,以与实施例1相同的方式制造并评价导电性辊。应当注意的是,涂布液44的离子导电剂不具有反应性官能团,因此,不固定至粘结剂树脂并且不满足本发明的要求。表9示出评价结果。

[0302] (比较例5)

[0303] 除了使用涂布液45作为涂布液以外,以与实施例1相同的方式制造并评价导电性辊。应当注意的是,涂布液45的粘结剂树脂不具有氧化烯结构,因此,不满足本发明的要求。表9示出评价结果。

[0304] [表26]

[0305] 表9

[0306]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
弹性层	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面层涂布液编号	涂布液41	涂布液42	涂布液43	涂布液44	涂布液45
表面层膜厚度(μm)	12	4	13	16	25
特性评价					
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	5.15E+05	7.31E+03	4.69E+05	2.33E+04	3.11E+05
弹性层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	5.46E+05	7.53E+03	4.74E+05	2.52E+04	3.23E+05
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)L/L	7.69E+08	3.57E+06	5.61E+07	3.31E+07	2.21E+10
表面层电阻($\Omega\cdot\text{cm}$)H/H	1.65E+06	2.16E+04	3.69E+04	4.66E+06	1.03E+10
环境变动位数(表面层)	2.67	2.22	3.18	0.85	0.33
含水率(质量%)	6.57	12.1	13.6	1.01	0.11
松弛时间T2(μsec)	24.9	1,891	187	773	1,035
渗出评价	A	C	C	D	A
图像评价					
针孔泄漏评价	A	C	A	A	A
横条纹评价	D	A	D	D	D
放电电流量(μA)	39	110	105	45	-

[0307] 本申请要求2011年12月26日提交的日本专利申请2011-284452的权益,通过参考将其整体并入本文中。

[0308] 附图标记说明

[0309] 11 芯轴

[0310] 12 弹性层

[0311] 13 表面层

[0312] 14 中间层

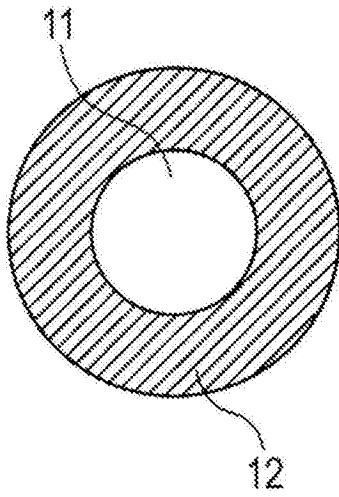


图1A

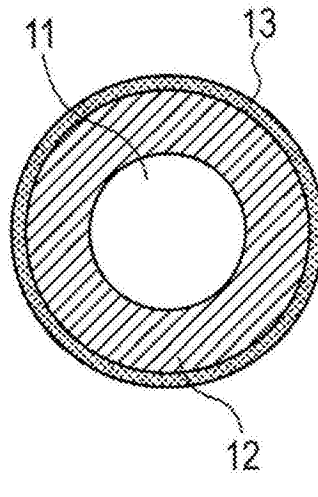


图1B

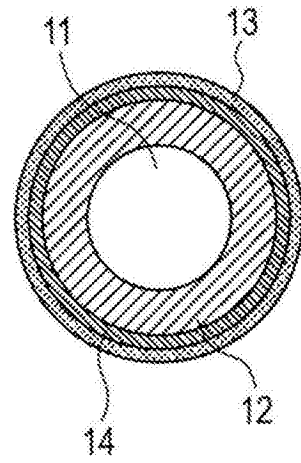


图1C

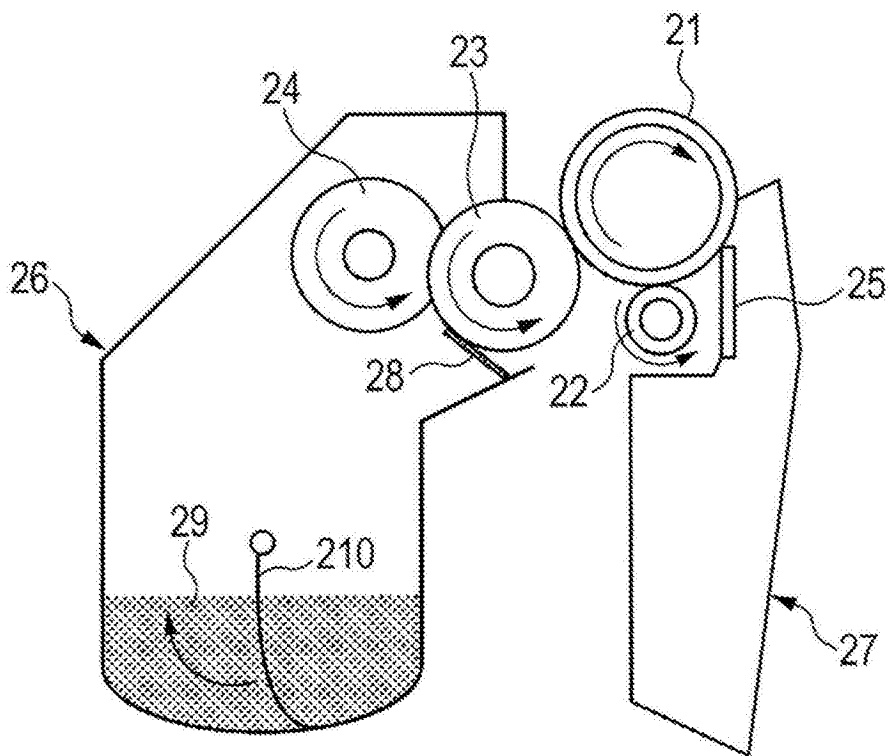


图2

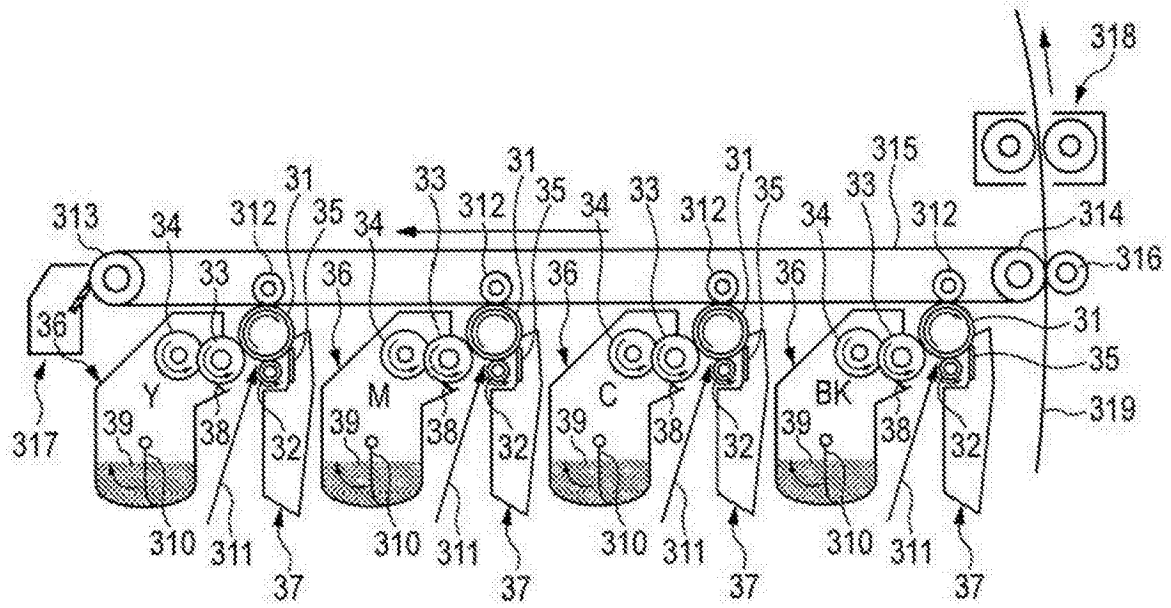


图3

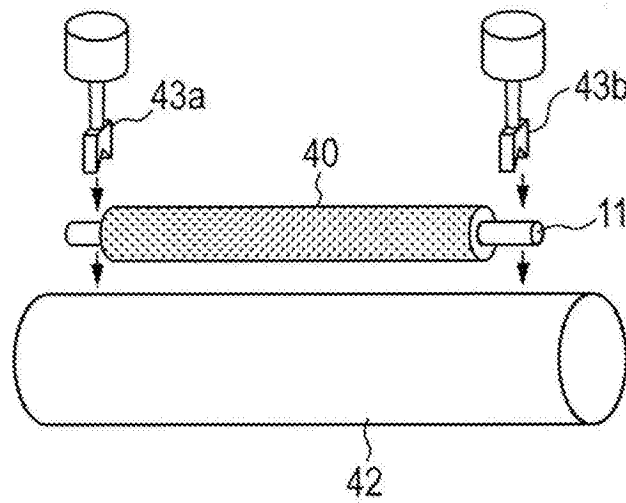


图4A

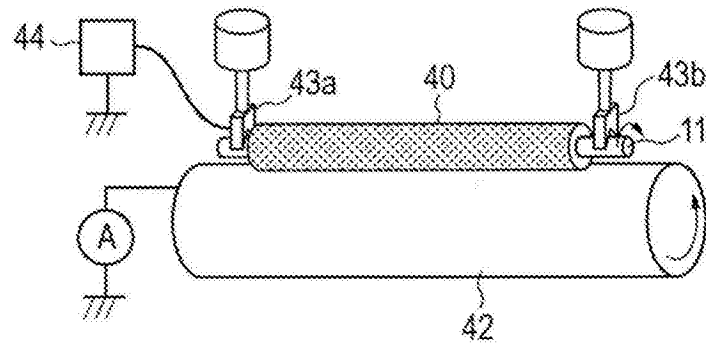


图4B