

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-114392

(P2015-114392A)

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 3 G 15/08 (2006.01)	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D 2 H 0 7 7
F 1 6 C 13/00 (2006.01)	F 1 6 C 13/00	B 3 J 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-254503 (P2013-254503)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成25年12月9日 (2013. 12. 9)		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	100120259
			弁理士 桂田 健志
		(72) 発明者	佐藤 秀紀
			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	石田 和稔
			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
		Fターム(参考)	2H077 AD06 EA14 FA12 FA16
			3J103 AA02 AA13 AA23 AA51 BA41
			EA02 EA13 FA13 FA18 GA02
			GA57 GA58 GA66 GA74 HA02
			HA12 HA41 HA60

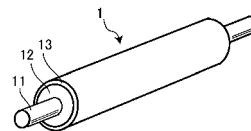
(54) 【発明の名称】 現像ローラ、現像ローラの製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 現像剤に対する帯電付与性と、現像剤付着等を抑制する性能（耐フィルミング性）を高次元で合わせ持つ現像ローラを提供する。

【解決手段】 軸芯体と最表面に表面層を有するローラであって、該表面層がアクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を有する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

軸芯体と表面層とを有する現像ローラであって、

該表面層は、アクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を有することを特徴とする現像ローラ。

【請求項 2】

前記シリカ粒子の平均粒子径が 100 nm 以下である請求項 1 に記載の現像ローラ。

【請求項 3】

前記表面層がカーボンブラックを含有し、

該カーボンブラックの C T A B 吸着比表面積が $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $220 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である請求項 1 または 2 に記載の現像ローラ。 10

【請求項 4】

軸芯体と表面層とを有する現像ローラの製造方法であって、

シリカ粒子のコアと、アクリル樹脂を含むシェルとを有するコア - シェル構造を有する粒子を水性媒体に分散させてなる水性分散体の被膜を乾燥せしめて該表面層を形成する工程を有することを特徴する現像ローラの製造方法。

【請求項 5】

前記コア - シェル構造を有する粒子が、ノニオン界面活性剤を介して、シリカ粒子表面にアクリル樹脂が結合している請求項 4 に記載の現像ローラの製造方法。

【請求項 6】

電子写真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 ~ 3 のいずれか一項に記載の現像ローラを有することを特徴とするプロセスカートリッジ。 20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の現像ローラを有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は現像ローラ、現像ローラの製造方法、プロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。 30

【背景技術】**【0002】**

電子写真方式の画像形成装置（以下、「電子写真装置」とも称する）に用いられる現像ローラは、潜像担持体と所定の接触幅をもって圧接または近接され、塗布ブレードによって形成されたトナーの薄層を担持する。よって、現像ローラは、柔軟で変形し易く、かつ耐セット性に優れると共に、現像剤に対する帯電付与性、及び現像剤付着等を抑制することが求められている。これらの要求に対して、従来から、現像ローラには、軸芯体の外周に、導電性を付与したゴム材料で形成された弾性体層、さらにその外周に樹脂材料で形成された層を設けたものが使用されている。 40

【0003】

特許文献 1 では、導電性ローラの塗膜層（表面層）に耐摩耗性に優れたアクリレート用いて、表面層の摩耗を抑制した導電性ローラが提案されている。また、特許文献 2 では、導電性ローラの表層にウレタン樹脂に半導電性粒子を添加した構成で、粒子にシリコン成分やフッ素成分を含有させることで、トナー付着を抑制した導電性ローラが提案されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2009 - 145798 号公報

【特許文献2】特開2009-116009号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

現像剤に対する帯電付与性と、現像剤付着等を抑制する性能（耐フィルミング性）を高次元で合わせ持つ現像ローラが求められている。ローラの最表面に、帯電付与性に優れたアクリル材料からなる表面層を用いた導電性ローラの構成がある。しかしながら、アクリル樹脂の表面層を持つ現像ローラは、耐摩耗性に優れる一方、表面層が硬く、表面層の表面に現像剤や現像剤成分が付着し易い。

【0006】

一方、ローラの最表面に、柔軟性に優れたウレタン樹脂を用いた現像ローラがあるが、必ずしも十分な帯電付与性が得られない。

ウレタン樹脂に帯電付与性を持つ粒子を添加した層を持つ構成があるが、ローラ表面が削れて粒子が露出し、現像剤が付着し易い。

粒子が露出した際の現像剤の付着を防ぐため、粒子にシリコン成分やフッ素成分を含有させた導電性ロールが知られているが、シリコン成分やフッ素成分を含有させたことで、十分な帯電付与性が得られ難い。

本発明の目的は、現像剤に対する帯電付与性と、現像剤付着等を抑制する性能（耐フィルミング性）を高次元で合わせ持つ現像ローラを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、軸芯体と表面層とを有する現像ローラであって、該表面層がアクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を含有することを特徴とする現像ローラが提供される。

また本発明によれば、軸芯体と表面層とを有する現像ローラの製造方法であって、シリカ粒子のコアと、アクリル樹脂を含むシェルとを有するコア-シェル構造を有する粒子を水性媒体に分散させてなる水性分散体の被膜を乾燥せしめて該表面層を形成する工程を有する現像ローラの製造方法が提供される。

【0008】

また本発明によれば、電子写真装置の本体に着脱可能に構成されいるプロセスカートリッジであって、上記の現像ローラを有するプロセスカートリッジが提供される。

さらに本発明によれば、上記の現像ローラを有することを特徴とする電子写真装置が提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明の現像ローラは、現像剤に対する帯電付与性と、現像剤付着等を抑制する性能（耐フィルミング性）を高次元で合わせ持つ。本発明の電子写真装置は、高品質な画像を継続して出力することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の現像ローラの一例の斜視図である。

【図2】本発明の現像ローラの一例の軸芯体に直交する面での断面図である。

【図3】本発明の現像装置を用いた電子写真装置の一例の模式図である。

【図4】本発明のプロセスカートリッジの一例の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明をより詳細に説明する。

本発明の現像ローラは、軸芯体と、表面層とを有している。本発明の現像ローラの実施形態の一例を図1に示す。

図1は、本発明の現像ローラの一例の全体構成を模式的に示す図である。現像ローラ 1

10

20

30

40

50

は、中心に軸芯体 1 1 と、該軸芯体の外周面に順次、弾性体層 1 2 及び表面層 1 3 を有している。

図 2 は、現像ローラ 1 を軸芯体 1 1 の中心線を含む断面図を模式的に示す図である。本発明の現像ローラは、表面層 1 3 がアクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を含有している。

【 0 0 1 2 】

以下、弾性体層及び表面層を軸芯体上にこの順に積層した 2 層構造の現像ローラについて説明するが、本発明の現像ローラは、軸芯体外周上の層構成が、1 層構成、及び 3 層上の多層構成を有するものであってもよい。例えば、軸芯体の外周面に表面層のみを有している構成、弾性体層と表面層の間に別の層（中間層）を設けた構成、弾性体層が複数の層である構成が挙げられる。構成によっては、本発明の効果に加えて、異なる性能を付加した現像ローラとすることが可能である。

【 0 0 1 3 】

< 軸芯体 >

軸芯体 1 1 は、現像ローラの支持部材であると共に、同時に電極として機能するものである。

【 0 0 1 4 】

< 弾性体層 >

現像ローラを二層以上の構成とし、本発明の表面層 1 3 とは別に弾性体層 1 2 を設けてもよい。弾性体層 1 2 を設ける場合、弾性体層は、柔軟性を有するものであり、原料ゴム、加硫剤及びその他の添加剤等からなる原料混合物を成型体として形成したものを用いることができる。

【 0 0 1 5 】

弾性体層に使用出来るゴム材料としては以下のものが挙げられる。アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、エチレン - プロピレン - ジエン共重合ゴム（EPDM）、クロロプレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムの水素化物、多硫化ゴム、天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム。

これらのゴムは、単独であるいは 2 種類以上を混合して用いてもよい。ブレンドする際、特に制限はないが、ブレンド時の相溶性、及び相容性を考慮する必要はある。一般に用いられるゴムの混合方法により、十分な相容性が得られることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

また、これらのゴム材料に種々の添加剤などを必要に応じて配合して弾性体層を形成することができる。添加剤としては、現像ローラの用途に合わせて、弾性体層自体に要求される機能に必要な成分として、導電剤及び非導電性充填剤を、主成分のゴム材料に適宜配合しても良い。また、弾性体層自体をゴム成型体とする際に利用される成分として、架橋剤（加硫剤）、加硫促進剤又は加硫促進助剤を、主成分のゴム原料に適宜配合しても良い。

【 0 0 1 7 】

導電剤としては、炭素系導電剤、導電性金属の粉体、導電性合金の粉体、導電性ウイスキーが挙げられる。

炭素系導電剤として、次のものが挙げられる。カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ。

導電性金属の粉体として、次のものが挙げられる。アルミニウムの粉体、銅の粉体、錫の粉体、ステンレス鋼の粉体。

導電性ウイスキーとして、次のものが挙げられる。カーボンウイスキー、黒鉛ウイスキー、炭化チタンウイスキー、導電性チタン酸カリウムウイスキー、導電性チタン酸バリウムウイスキー、導電性酸化チタンウイスキー、導電性酸化亜鉛ウイスキー。

これらの中でも、カーボンブラックは、比較的容易に入手可能で、また、主成分のゴム材料の種類によらず良好な導電性が得られるため、好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

カーボンブラックは市販品、市販品を処理したもの、あるいは新規に製造されたもののいずれであってもよい。カーボンブラックとして、オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラック、チャンネルタイプのカーボンブラックが挙げられる。これらのカーボンブラックに対し酸化処理を施したものも使用できる。

カーボンブラックの添加量としては、弾性体層を形成するゴム原料 1 0 0 質量部に対して、通常 1 0 質量部以上、8 0 質量部以下である。カーボンブラックの種類にもよるが、1 0 質量部以上で、十分かつ安定した導電性を付与し易く、8 0 質量部以下で、所望とするゴム弾性が得られ易い。

その他、弾性体層に導電性を付与する手段として、導電性高分子化合物を使用すること
10

【 0 0 1 9 】

非導電性充填剤としては、次のものが挙げられる。珪藻土、石英粉末、乾式シリカ、湿式シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミノケイ酸、炭酸カルシウム。

架橋剤としては、次のものが挙げられる。ジ - t - ブチルパーオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジクミルパーオキシド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、p - クロロベンゾイルパーオキシド。

【 0 0 2 0 】

弾性体層を形成するゴム組成物は、通常の場合、一般のゴムを加硫するときと同様に、未架橋の配合ゴムを一度調製し、次いでこの配合ゴムを意図する形状に成形したのち、架橋 (加硫) を行うことにより製造される。
20

加硫剤としては、有機過酸化物、硫黄、硫黄化合物、含硫黄有機加硫剤又はトリアジン系化合物が用いられるが、特に硫黄又は硫黄化合物が好ましい。

【 0 0 2 1 】

硫黄系加硫剤 (硫黄、硫黄化合物) としては、次のものが挙げられる。粉末硫黄、硫黄華、高分散性硫黄、不溶性硫黄、沈降硫黄、表面処理硫黄、コロイド硫黄、塩化硫黄、一塩化硫黄、二塩化硫黄。

含硫黄有機加硫剤としては、次のものが挙げられる。モルホリンジスルフィド、アルキルフェノールジスルフィド類、チウラムジスルフィド、N , N ' - ジチオ - ビス (ヘキサヒドロ - 2 H - アゼピノン - 2) 、2 - (4 ' - モルホリノジチオ) ベンゾチアゾール。
30
以上の加硫剤は、1 種使用するかあるいは2 種以上を併用することができる。

【 0 0 2 2 】

これらの加硫剤の配合量は、ゴム原料 1 0 0 質量部に対し、通常、0 . 1 質量部以上 1 5 質量部以下、好ましくは 0 . 5 質量部以上 1 0 質量部以下である。

加硫剤として、硫黄系加硫剤を使用する場合には、有機系加硫促進剤を併用することができる。このような加硫促進剤としては、次のものが挙げられる。アルデヒドアンモニア類、アルデヒドアミン類、グアニジン塩類、イミダゾリン類、チアゾール類、スルフェンアミド類、チオ尿素類、ジチオカルバミン酸塩類、チウラム類、ザンテート類。加硫促進剤は、1 種で使用するか、あるいは2 種以上を併用することができる。加硫促進剤の配合量は、ゴム原料 1 0 0 質量部に対し、通常、0 . 1 質量部以上 2 0 質量部以下、好ましくは 0 . 2 質量部以上 1 0 質量部以下である。
40

また、上記加硫剤および有機系加硫促進剤に加え、必要に応じて、無機系加硫促進助剤を添加することもできる。

【 0 0 2 3 】

ゴム組成物には、さらに以下のものを配合できる。紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、液状ゴム、官能基含有オリゴマー、着色剤、耐油性向上剤、発泡剤、スコッチ防止剤、粘着付与剤、脱水剤、活性剤、ワックス、カップリング剤、素練り促進剤、抗菌剤、発泡助剤、又は加工助剤。

なお、現像ローラを潜像担持体に当接して使用する場合、当接する際に均一なニップ幅を確保するために、弾性体層の厚さは、0 . 5 mm 以上が好ましく、1 . 0 mm 以上とす
50

ることがより好ましい。現像ローラの外径精度を損なわない限り、弾性体層の厚さに特に制限はないものの、弾性体層の厚さは、好ましくは6.0mm以下、より好ましくは5.0mm以下とするのがよい。

【0024】

弾性体層の硬度(Asker-C)は、通常、40°以上80°以下が好ましい。現像ローラの硬度は、表面層の厚みや材質にもよるが、弾性体層の硬度(Asker-C)が、40°以上では、適当なゴム弾性が得られ易く、一方、80°以下では、適切なニップ幅を得られ易い。弾性体層を形成するゴム成型体の硬度(Asker-C)は、45°以上70°以下の範囲に選択することがより好ましい。

【0025】

<表面層>

本発明の現像ローラは、表面層13を有している。例えば、弾性体層12の外側に、表面層13が積層されている。表面層13は、アクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を含有する組成物で形成されている。

ナノコンポジット構造とは、一般的には、ある素材をナノオーダー(1~100nm次元)で粒子化したものを、別の素材に練り込み、分散させた「複合材料」を指す。ナノコンポジット構造を形成することで、引張強さ、弾性率、熱変形温度などの物性変化がみられる。

【0026】

本発明に用いる「アクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造」とは、ナノオーダーのシリカ粒子が、アクリル樹脂中に分散している構造である。この構造を取ることにより、従来のアクリル樹脂をベースとした層に比べて、柔軟な表面層とすることが出来る。

アクリル樹脂は、透明性の高い非晶質の合成樹脂であるが、相対的に高硬度で、衝撃性に弱い性質を併せ持つ。アクリル樹脂の硬度は、その化学構造自体に依るところが大きく、現像ローラの表面層として用いた場合、高硬度のため弊害を起こし易い。

【0027】

本発明においては、アクリル樹脂に、シリカ粒子を分散させたナノコンポジット構造を取ることにより、樹脂の硬度を低下させることが出来る。この現象は、以下の如く推察している。

第一の理由は、アクリル樹脂中にシリカ粒子が分散されることにより、アクリル樹脂のみが存在する部分のサイズが小さくなり、アクリル樹脂の化学構造に由来する本来の性質の発現が変化、もしくは抑制されているものと考えられる。アクリル樹脂は非晶質であり、結晶のような長距離秩序はないが、短距離秩序はある。その短距離秩序の部分により、高い硬度を示すと考えられるが、ナノコンポジット構造をとる場合、その短距離秩序の形成を乱す、もしくは抑制する。

この短距離秩序は、微晶質、潜晶質と呼ばれるような構造に近いもので、光学的には結晶構造が見られないが、X線回折や、結晶融解熱では弱い結晶性を示すものと考えられる。この弱い結晶性を小さくすることにより、表面層としての硬度を低減させることが出来る。

【0028】

第二の理由は、シリカ粒子に凝集塊がなく、良好な分散状態にあると考えられる。分散されたシリカ粒子は、ナノオーダーで分散しているため、表面層の硬度を必要以上に高くすることがない。シリカ粒子添加による硬度変化が小さいことにより、表面層中に部分的に高硬度となる部分(例えば、シリカの比率が高い部分)も少なくなる。

よって、アクリル樹脂が本来持つ、帯電付与性はそのままに、相対的に柔軟な表面層により現像剤付着等を抑制する性能(耐フィルミング性)を併せ持つことが出来る。

【0029】

さらには、ナノコンポジット構造としてシリカ粒子が良好に分散しているため、現像ローラとして経時で使用した時に、シリカ粒子の表面への露出による現像剤付着が起こり難

10

20

30

40

50

い。この現象は、以下の如く推察している。

シリカ粒子が最小単位で分散している場合、シリカ粒子同士の凝集がないために、凝集破壊によるシリカ表面の露出自体が起こらない。また、仮にシリカ粒子が露出した場合でも、その露出面の大きさがナノオーダーであるため、現像剤付着は成長し難い。

よって、本発明の表面層を現像ローラに用いた場合、アクリル樹脂ベースであっても表面層が低硬度で、かつ、シリカ粒子表面への現像剤付着が起こり難いため、現像剤付着を抑制する性能（耐フィルミング性）を高次元で達成する。

【0030】

本発明に用いるアクリル樹脂とは、（メタ）アクリル系単量体を重合したものである。これらの単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

（メタ）アクリル系単量体としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、シクロアルキル（メタ）アクリレート、アラルキル（メタ）アクリレート、多環式（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類、アルコキシ基又はフェノキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類、エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類、ハロゲン含有（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、アルキルアミノアルキル（メタ）アクリレートが挙げられ、具体的には、それぞれ以下のものが挙げられる。

【0031】

（メタ）アクリル酸アルキルエステル類としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-又は*i*-プロピル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-ニトロプロピル（メタ）アクリレート、*n*-、*i*-、*s*-又は*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-又は*t*-ペンチル（メタ）アクリレート、3-ペンチル（メタ）アクリレート、2,2-ジメチルブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、4-メチル-2-プロピルペンチル（メタ）アクリレート、*n*-オクタデシル（メタ）アクリレート。

【0032】

シクロアルキル（メタ）アクリレートとしては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート。

アラルキル（メタ）アクリレートとしては、ベンジル（メタ）アクリレート。

多環式（メタ）アクリレートとしては、2-イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ノルボルニルメチル（メタ）アクリレート、5-ノルボルネン-2-イル-メチル（メタ）アクリレート、3-メチル-2-ノルボルニルメチル（メタ）アクリレート。

【0033】

ヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメチル-ブチル（メタ）アクリレート。

アルコキシ基又はフェノキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類としては、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-メトキシメトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート。

【0034】

エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル類としては、グリシジル（メタ）アクリレート。

ハロゲン含有（メタ）アクリル酸エステル類としては、2,2,2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレート。

【0035】

10

20

30

40

50

(メタ)アクリルアミド類としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-i-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド。

アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート。

【0036】

(メタ)アクリル系単量体と、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量体とを併用してもよく、以下のものが挙げられる。

4,4'-イソプロピリデンジフェニレンジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキシレンジメチレン(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラメチレンジ(メタ)アクリレート、ジイソプロピリデングリコールジ(メタ)アクリレート、エチリデンジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、1,6-ジ(メタ)アクリルアミドヘキサン、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N,N-(1,2-ジヒドロキシ)エチレンビス(メタ)アクリルアミド、2,2-ジメチル-1,3-トリメチレンジ(メタ)アクリレート、フェニルエチレンジ(メタ)アクリレート、2,2,2-トリクロロエチリデンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、1,3,5-トリ(メタ)アクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(メタ)アクリルアミド酢酸、エチリジントリ(メタ)メタクリレート、プロピリジントリ(メタ)アクリレート。

【0037】

また、(メタ)アクリル系単量体とは別に、他のビニル単量体を併用してもよく、以下のものが挙げられる。

シアン化ビニル類、ビニルエステル類、芳香族ビニル化合物、カルボキシル基含有単量体又はその塩、スルホン酸基含有単量体又はその塩、不飽和多価カルボン酸誘導体、N-ビニル多価カルボン酸イミド、ジエン類、複素環式ビニル単量体、N-ビニルアミド類、ハロゲン含有ビニル単量体、ビニルアルキルエーテル類、オレフィン類。

【0038】

また、架橋系を構成するため、ヒドロキシル基、カルボキシル基や酸無水物基、グリシジル基などの反応性基を有するビニル単量体を用いてもよい。

これらの中でも、主成分として用いる(メタ)アクリル系単量体としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートを好適に用いることが出来る。

【0039】

本発明に用いるシリカ粒子は、アクリル樹脂のマトリクス中にナノコンボジット構造を取ることが出来れば、特に種類に制限はなく、粉碎シリカ、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、焼成シリカ、熔融シリカを用いることが出来る。

シリカ粒子の平均粒子径は、5nm以上100nm以下であることが好ましい。5nm以上であれば分散させることが可能である。平均粒子径が100nm以下の場合、表面層の硬度がシリカ粒子添加により高くなる影響を小さく出来る。より好ましくは、10nm以上50nm以下である。平均粒子径が10nm以上であれば、市販品を手に入れ易い。

【0040】

一方、平均粒子径が100nm以下の場合、表面層の硬度がシリカ粒子添加により高くなる影響がより小さくなり、50nm以下の場合、表面層の硬度がシリカ粒子添加により

10

20

30

40

50

高くなる影響がほとんど見られない。

シリカ粒子の平均粒子径は、粒度分布測定装置 B I - D C P (商品名、BROOKHAVGN INSTRUMENTS CORPORATION社製) を用いて、分布曲線における最多頻度値でのストークス相当径を用いた。

【 0 0 4 1 】

シリカ粒子の含有量は、該表面層に対して 2 0 質量 % 以上であることが好ましい。2 0 質量 % 以上である場合、シリカ粒子がきちんと分散されていれば、アクリル樹脂のみが存在する部分のサイズが小さく、表面層としての硬度を低減させることが出来る。より好ましくは、3 0 質量 % 以上であり、さらに好ましくは 5 0 質量 % 以上である。シリカ粒子の含有量が多いほど、前述のアクリル樹脂のみが存在する部分のサイズを安定して小さくすることが出来る。

10

つまり、シリカ粒子がきちんと分散されている場合には、前述のようにアクリル樹脂の短距離秩序を抑制することで、アクリル樹脂部分の硬度が低減され、さらには表面層としての硬度を低減させることが出来る。

【 0 0 4 2 】

一方、シリカ粒子の含有量の上限としては、実質的には 7 0 質量 % 以下となる。ナノコンポジット構造を形成する方法にもよるが、シリカ粒子が 7 0 質量 % を超える場合、シリカ粒子の安定した分散状態が得られ難いか、アクリル樹脂の被膜性が不安定となることがある。

また、シリカ粒子は、コロイド状であってもよい。コロイド状とは、1 n m から 1 μ m サイズの固体、液体または気体が固体、液体または気体の連続相に分散した状態である。具体的には、シリカ微粒子が、水性媒体または有機溶媒中にコロイド状に分散されたものが挙げられる。

20

【 0 0 4 3 】

ナノコンポジット構造を形成する方法の一例として、シリカ粒子をコアとし、(メタ) アクリル系単量体をシェルとするコア - シェル構造を有する粒子が水性媒体、または有機溶媒中に分散した分散体を用いて、表面層を形成する方法がある。この方法を用いる際には、シリカ粒子として、コロイド状のもの、すなわちコロイダルシリカを好適に使用することが出来る。

【 0 0 4 4 】

コロイダルシリカはゾル - ゲル法で調製して使用することもでき、市販品を利用することもできる。コロイダルシリカをゾル - ゲル法で調製する場合には、公知の手法を用いることが出来る。

30

また、平均粒子径が大きい乾式シリカ粒子を、平均粒子径が 1 0 0 n m 未満になるまで粉碎したシリカ分散液を用いることも出来る。

【 0 0 4 5 】

コロイダルシリカの市販品としては、以下のものが挙げられる。スノーテックス - X L、スノーテックス - Y L、スノーテックス - Z L、スノーテックス 2 0、スノーテックス 3 0、スノーテックス 4 0、スノーテックス 5 0、スノーテックス C、スノーテックス O、メタノールシリカゾル、I P A - S T、I P A - S T - U P、I P A - S T - Z L、E G - S T、M E K - S T、M I B K - S T、X B A - S T、P M A - S T、P G M - S T (いずれも商品名、日産化学工業株式会社製)。アデライト A T - 4 0、アデライト A T - 5 0 (いずれも商品名、株式会社アデカ製)。これらの中でも、スノーテックス 4 0、スノーテックス 5 0、アデライト A T - 4 0、アデライト A T - 5 0 (いずれも商品名) を好ましく利用出来る。

40

【 0 0 4 6 】

表面層 1 3 はアクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を含有する組成物で形成されていればよく、その構成成分であるアクリル樹脂を単独で用いても、他の樹脂とブレンドしてもよい。ここで、主成分とは、樹脂材料 1 0 0 質量 % に対して 5 0 質量 % を超える成分であることを意味する。本発明の利点を十分に得る

50

には、樹脂材料 100 質量 % 中に、アクリル樹脂が 80 質量 % 以上含有されているものが好ましい。

ブレンドする樹脂としては、ブレンド時の相溶性などを考慮し、本発明の効果を損わない範囲で、適宜選択すればよい。ブレンドする樹脂は、必要に応じて 2 種以上用いてもよい。

【0047】

表面層 13 には必要に応じて、導電剤を添加することが出来る。添加する導電剤としては、イオン導電機構によるイオン導電性導電剤、電子導電機構による電子導電性導電剤があり、どちらか一方でも、また併用することでもよい。

イオン導電性導電剤としては、以下のものが挙げられる。LiCF₃SO₃、NaClO₄、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、NaSCN、KSCN、NaCl 等の周期律表第 1 族金属の塩；NH₄Cl、NH₄SO₄、NH₄NO₃ 等のアンモニウム塩；Ca(ClO₄)₂、Ba(ClO₄)₂ 等の周期律表第 2 族金属の塩；これらの塩と 1, 4 - ブタンジオール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等の多価アルコールやそれらの誘導体との錯体；これらの塩とエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のモノオールとの錯体；第四級アンモニウム塩等の陽イオン性界面活性剤；脂肪族スルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩等の陰イオン性界面活性剤；ベタイン等の両性界面活性剤。これらイオン導電性物質は、粉末状又は繊維状で、単独又は 2 種類以上を混合して使用することができる。

【0048】

また、電子導電性導電剤としては、以下のものが挙げられる。アルミニウム、パラジウム、鉄、銅、銀の金属系粉体や金属繊維；カーボンブラック；金属酸化物や金属化合物の粉；樹脂粒子や無機粒子の表面を導電化処理したもの；カーボンナノチューブ、カーボン繊維末等のカーボン系導電剤。

これらの内、カーボンブラックは、比較的容易に入手でき、また、主成分のアクリル樹脂の種類によらず、良好な帯電性が得られるため、好適である。

【0049】

表面層を導電化する手段としてカーボンブラックを用いる場合、CTAB 吸着比表面積が 60 m²/g 以上 220 m²/g 以下であるカーボンブラックが好ましい。

カーボンブラックの CTAB 吸着比表面積は、CTAB（臭化 n - ヘキサデシルトリメチルアンモニウム）を吸着させたときの比表面積 (m²/g) を示しており、カーボンブラックの微細孔を含まない外部表面積を判断する指標の 1 つである。

CTAB 吸着比表面積は、JIS K 6217 - 3 (2001 年)「ゴム用カーボンブラック—基本特性—第 3 部：比表面積の求め方—CTAB 吸着法」の規定に従って測定したものである。

【0050】

アクリル樹脂とカーボンブラックとの相互作用や吸着状態は、カーボンブラック表面の細孔による影響は少なく、CTAB 吸着比表面積との相関が強い。よって、本発明においては、一般的な窒素吸着比表面積ではなく、CTAB 吸着比表面積によりカーボンブラックの特性を規定することにより、よりよい効果を発現する。

CTAB 吸着比表面積が 60 m²/g 以上では、カーボンブラックとアクリル樹脂との接触面積が確保され、カーボンブラックによる十分な適度な補強が行われ、アクリル表面層の、耐摩耗性を同等以上に維持出来る。一方、220 m²/g 以下では、カーボンブラックのアクリル樹脂への分散性があり加工性が良好であると共に、カーボンブラックによる補強が高くなり過ぎず、表面層の硬度を所望の低硬度にし易い。

【0051】

表面層からカーボンブラック成分を取り出し単離する方法としては、一般的に知られている方法を用いればよい。一例を挙げると、現像ローラから表面層 13 を切り出した表面

10

20

30

40

50

層片をロータリーキルン中で窒素気流下に一定時間にわたり高温加熱してゴム成分を分解し、その残渣よりカーボンブラック成分を回収する。

温度と時間は、表面層に含まれる樹脂の種類や量に応じで選択すればよく、樹脂は、炭化水素及び／又はオイルに分解される。回収された残渣には、カーボンブラック成分の他に、シリカ、石英、タルクなどの無機成分末が含まれることがあるが、これらは比重の違いから容易に分離することができる。

【0052】

本発明で用いるカーボンブラックは、市販品であっても、市販品を処理したものであっても、あるいは新規に製造されたものであってもよく、特に制限されない。オイルファーネスブラック、ガスファーネスブラックやチャンネルタイプのカーボンブラック、これらのカーボンブラックに対し酸化処理を施したものなどを用いることができる。

前記カーボンブラックの添加量としては、通常、表面層に対して、2質量%以上20質量%以下とすることが好ましい。2質量%以上とすると、表面層全体に対して良好な分散状態を得ることが容易となり、20質量%以下とすると硬度が高くなりすぎてしまうことがない。この範囲において、カーボンブラックの種類、及び表面層中のシリカ粒子の含有量に応じて、添加量を調整することで、導電性を安定して得ることができる。

【0053】

また、前述のコロイダルシリカの分散体を使用する場合には、市販のカーボンブラックの分散体を用いることも出来る。カーボンブラックの分散体の市販品としては、以下のものが挙げられる。ライオンペーストW-311N、ライオンペーストW-376R（いずれも商品名、ライオン株式会社製）。これらは、カーボンECP-600JD（商品名、ライオン株式会社製）が分散された水性分散体である。

【0054】

表面層13には、樹脂成分、シリカ粒子、導電剤の他に、種々の添加剤を必要に応じ配合して表面層を形成することができる。添加剤は、一般に用いられているものが使用可能である。例えば、次のものが挙げられる。非導電性充填剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、液状ゴム、官能基含有オリゴマー、着色剤、耐油性向上剤、粘着付与剤、脱水剤、活性剤、ワックス、カップリング剤、抗菌剤、加工助剤。

【0055】

表面層13は、示差走査熱量計による熱分析で100～300の範囲内に該表面層中の樹脂成分の質量に対して10J/g以上の結晶融解熱(ΔH)を有するピークが検知されないことが好ましい。

10J/g以上の結晶融解熱(ΔH)を有するピークが検知されないことは、アクリル樹脂を含む成分の短距離秩序に由来する弱い結晶性が、表面層の状態において小さく、表面層の硬度を適切に制御出来ることを示している。前記ピークが検知されない場合、ナノコンポジット構造をとることによる本発明の効果が安定して得られる。

なお、結晶融解熱(ΔH)自体がないことが好ましいが、測定上10J/g未満の結晶融解熱(ΔH)を有するピークが検知されても、表面層全体に対する影響は小さく、本発明の効果を阻害するものではない。

【0056】

表面層13の厚みは、現像ローラの層構成に合わせて適宜選択されるが、0.010mm以上であれば、安定した層を形成することが出来る。

表面層13を、弾性体層12の外周に形成する場合には、表面層の厚みが1.0mm以下では、弾性体層が低硬度の時、その特性を活かした現像ローラとすることが可能であり、必要な形状(寸法精度)を得ることが可能である。さらには、表面層の厚みは、0.020mm以上0.60mm以下であることが、より好ましい。

【0057】

一方、表面層13を軸芯体11の外周に形成する構成の現像ローラで、かつ現像ローラを潜像担持体に当接して使用する場合、当接する際に均一なニップ幅を確保することが好ましい。このために、表面層の厚さは、0.5mm以上が好ましく、1.0mm以上とす

10

20

30

40

50

ることがより好ましい。現像ローラの外径精度を損なわない限り、表面層の厚さに特に制限はないものの、表面層の厚さは、好ましくは6.0mm以下、より好ましくは5.0mm以下とするのがよい。

なお、表面層の厚さは、現像ローラより切り出したサンプルの断面を光学顕微鏡で観察することにより測定することが出来る。

【0058】

軸芯体の外周に、弾性体層、表面層を形成する手段としては、公知の手段が用いられる。軸芯体の外周面に弾性体層を、塗布、一体成形、あるいは予め円筒状に成形され、適当な形状に裁断された弾性体層のゴム組成物に軸芯体を挿入し、接着する方法が用いられる。軸芯体と弾性体層との間には、必要に応じて接着剤層を設けてもよい。

10

軸芯体の外周面に弾性体層が形成されたものに対し、さらに表面層を形成する手段としては、表面層の原料を液状または溶液状として、弾性体層の外周面に塗布し、その後、層を形成する方法を利用することができる。この表面層の原料は、エアスプレー、ロールコート、カーテンコート、ディッピングの如き塗布方法により、原料を所望の厚さで、弾性体層の外周面に均一に塗布する。その後、表面層を膜体とするため、必要に応じ、加熱処理を行なう場合がある。

【0059】

本発明の表面層13は、アクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を含有する組成物で形成されていることを特徴とする。

任意のナノコンポジット構造を安定して形成するには、ナノオーダーのシリカ粒子を十分に分散させることが必要であり、単純に従来の手法を用いただけでは難しい。例えば、アクリル樹脂にシリカ粒子を添加して、せん断応力をかけて分散させる場合、シリカ粒子の凝集体を極めて少量にするには、分散に時間をかけたり、高価な装置を必要としたりする上、十分な分散が必ずしも得られない。

20

一方、シリカ粒子に対して作用する分散剤を添加することも知られているが、現像ローラ表面層に用いた場合、その分散剤が使用時の弊害を起こすことがある。

【0060】

<ナノコンポジット構造形成手法>

アクリル樹脂のマトリクス中にシリカ粒子が分散してなるナノコンポジット構造を形成する一つの好適な手段として、以下の手法が挙げられる。

30

すなわち、本発明の現像ローラの製造方法としては、シリカ粒子のコアと、アクリル樹脂を含むシェルとを有する粒子を水性媒体に分散させてなる水性分散体の被膜を乾燥せしめて該表面層を形成する工程を有することが好ましい。

さらには、前記粒子が、ノニオン界面活性剤を介して、シリカ粒子表面にアクリル樹脂が結合していることがより好ましい。

【0061】

直接又はノニオン界面活性剤を介して、シリカ粒子表面にアクリル重合体が結合して、該シリカ粒子をコアとし、該アクリル重合体をシェルとするコア-シェル構造を有する粒子が水性媒体に分散している水性分散体を用いて、表面層を形成する。

尚、説明上判り易くするため、シリカ粒子をコアとし、アクリル重合体をシェルとするコア-シェル構造を有する粒子を、コア-シェル複合粒子と称する場合がある。

40

【0062】

上記のコア-シェル複合粒子の水分散体を用いた場合、シリカ粒子とアクリル樹脂の比率の制御、及びシリカ粒子の分散状態を、広範囲で、かつ安定して制御することが可能となる。特に、コア-シェル複合粒子のアクリル重合体のシェルの厚みにより、表面層中でのシリカ粒子間の距離を制御することも可能である。

【0063】

以下に、上記手法をより詳細に説明する。

シリカ粒子は、前述のコロイダルシリカが好適に使用できる。シリカ粒子は、表面処理されていてよい。

50

コア・シェル複合粒子において、シリカ粒子表面には、直接又はノニオン界面活性剤を介してアクリル系重合体（アクリル樹脂）が結合している。シリカ粒子は、通常、水性媒体中で負に帯電して分散安定化されている。よって、曇点未満の温度でノニオン界面活性剤とシリカ粒子分散液とを混合した後、曇点以上の温度にすることにより、ノニオン界面活性剤をシリカ粒子表面に吸着させて、（メタ）アクリル系単量体の重合の場を提供する。なお、シリカ粒子表面は、通常、親水性であるが、ノニオン界面活性剤の吸着により、粒子表面を疎水化できる。

【 0 0 6 4 】

なお、ノニオン界面活性剤の曇点とは、ノニオン界面活性剤の存在下、シリカ粒子が水性媒体中に分散した系において、昇温過程で前記分散系に白濁が生じる温度を意味する。曇点は、ノニオン界面活性剤の濃度、電解質の影響などを受けることから各反応条件において測定できる。ノニオン界面活性剤の曇点は、例えば、0～80、好ましくは10～70、さらに好ましくは20～60程度である。

10

【 0 0 6 5 】

ノニオン界面活性剤（分散剤又は分散安定剤）としては、例えば、蛋白質（ゼラチン、コロイド状アルブミン、カゼイン、レシチンなど）、糖誘導体（寒天、デンプン誘導体等）、セルロース誘導体（ヒドロキシメチルセルロースなど）、多価アルコールのエステル類[エチレングリコールモノ脂肪酸エステル（例えば、オレイン酸のモノグリコールエステル、ステアリン酸のモノグリコールエステルなど）、ポリエチレングリコールモノ脂肪酸エステル、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル、グリセリンモノ脂肪酸エステル（例えば、ステアリン酸モノグリセリドなど）、グリセリンジ脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル（商品名スパン）など]、合成親水性高分子、例えば、ポリビニルアルコール、末端鎖アルキル基変性ポリビニルアルコール、ビニル重合体〔（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する単量体を構成要素として含む単独又は共重合体〕、ポリオキシアルキレン（ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン）又はその誘導体[ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、前記脂肪酸エステルのアルキレンオキサイド付加体（例えば、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（商品名トウィーン）など）]などが挙げられる。

20

30

【 0 0 6 6 】

分散剤としては、アンカー基と分散安定化基とが分離した、グラフトポリマー、ブロックポリマーやマクロマーを用いてもよい。これらのノニオン界面活性剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

不飽和結合（例えば、ビニル、イソプロペニル、（メタ）アクリロイルなど）を有するノニオン界面活性剤を用いると、シリカ粒子表面に吸着したノニオン界面活性剤とビニル単量体とを重合できる。

【 0 0 6 7 】

好ましいノニオン性界面活性剤には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンショ糖C12-20脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンC12-20脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンブロック共重合体、アリル基などのエチレン性不飽和基（重合性不飽和合）を少なくとも1つ有するポリオキシエチレンC6-20アルキルフェニルエーテルが挙げられる。

40

これらの構造を持つ市販品として、以下に挙げるものが使用出来る。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

表 1

商品名		
エマルゲン 108	花王株式会社製	ポリオキシエチレンラウリルエーテル
エマルゲン 409P	花王株式会社製	ポリオキシエチレンステアリルエーテル
エマルゲン 909	花王株式会社製	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
プルロニック L-61	アデカ株式会社製	ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体
NE-10	アデカ株式会社製	1-アリルオキシメチル-2-ノニルフェニルオキシエタノールエチレンオキサイド付加体

10

【0069】

また、ノニオン界面活性剤の親水性・親油性バランス（HLB）は、広い範囲で選択でき、例えば、1～30、好ましくは3～25、さらに好ましくは5～20程度である。

ノニオン性界面活性剤の使用量は、固形分換算で、後述のビニル重合体100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～15重量部、さらに好ましくは1～10重量部程度である。

20

【0070】

重合してアクリル樹脂となる成分としては、前述の（メタ）アクリル系単量体が好適に使用できる。

前記分散系において、（メタ）アクリル系単量体が重合する過程で、ノニオン界面活性剤がシリカ粒子表面に吸着していることが好ましい。従って、（メタ）アクリル系単量体の重合温度は、ノニオン界面活性剤の曇点を超える温度であることが好ましく、例えば、20～110、好ましくは30～100、さらに好ましくは60～100、特に70～90程度である。

【0071】

なお、前記（メタ）アクリル系単量体は、塗膜層（表面層）に要求される特性（成膜性、ガラス転移温度など）に応じて選択でき、通常、ガラス転移温度-30～80、好ましくは-20～50、特に0～50程度の（メタ）アクリル系重合体を形成する。また、架橋系を構成するため、ヒドロキシル基、カルボキシル基や酸無水物基、グリシジル基などの反応性基を有するビニル単量体を用いてもよい。

30

【0072】

（メタ）アクリル系重合体（すなわち、アクリル樹脂）とシリカ機粒子との割合は、表面層として必要な性能の範囲で、成膜性などに応じて選択できる。

このような成分で構成されたコア-シェル複合粒子の平均粒子径は、シリカ粒子の大きさによって変動するが、10nm以上500nm以下であることが好ましい。コア-シェル複合粒子の粒子径が上記範囲であれば、コア-シェル複合粒子の分散安定性が高い。

40

【0073】

前記各成分の割合は、例えば、アクリル樹脂100質量部に対し、ノニオン界面活性剤0.1～20質量部、シリカ粒子3～500質量部の範囲から選択できる。

水性分散体において、粒子のすべてが前記コア-シェル複合粒子である必要はなく、コア-シェル複合粒子と、アクリル樹脂粒子（コアのシリカ粒子を内包しない）との混合物であってもよい。

【0074】

なお、上記の手法により表面層を形成した場合、現像ローラとして経時で使用した時の現像剤付着を抑制する性能（耐フィルミング性）が、より優れたものとなり易い。

経時の使用時において、シリカ粒子表面とアクリル樹脂が結合しているため、シリカ粒

50

子の表面露出がし難い。このシリカ粒子表面とアクリル樹脂の結合は、ノニオン界面活性剤の有無によらず、十分な結合力を付与させることが出来る。

【0075】

また、表面層自体に削れが発生する際も、その表面層形成の履歴により、コア・シェル複合粒子同士の界面に相当する部分が断裂し易く、現像ローラ表面は、常に離形性のよいアクリル樹脂となるため、現像剤付着を抑制する性能に優れた状態が維持できる。

また、コア・シェル複合粒子同士の界面の接着程度を制御することにより、徐々に表面層の削れが進む場合、現像剤付着によるフィルミングが成長する前に、フィルミング物と共に最表面の表面層が削れる現象が起こる。結果として、新しいアクリル樹脂の表面となるため、フィルミングの成長を抑制出来る。

10

【0076】

前記の如く、シリカ粒子をコアとし、アクリル重合体をシェルとするコア・シェル構造を有する粒子が水性媒体に分散している水性分散体を用いて表面層を形成した現像ローラの製造方法により、本発明の効果を持つ現像ローラが得られる。

【0077】

なお、上記で説明した弾性体層と表面層を設けた構成は一例である。弾性体層と表面層の間に中間層を設ける場合には、接着性向上、導電性の調整、硬度の調整等の目的に応じて中間層の材料等を選択すればよい。例えば、弾性体層と表面層の両層に対し接着性を付与したい場合には、中間層として、構成に応じた接着剤を使用するか、弾性体層および表面層に用いることが出来るゴムや樹脂をベースに組成物を適宜選択すればよい。

20

なお、上記で説明した中間層を設けた構成は一例であり、中間層を設けない場合において弾性体層と表面層の間の接着性は良好である。

【0078】

以上説明したように、本発明の現像ローラは、現像剤に対する帯電付与性と、現像剤付着等を抑制する性能（耐フィルミング性）を高次元で合わせ持つ。この利点から、電子写真装置における現像ローラとして用いた場合には、耐フィルミング性に優れ、高品質な画像を継続して出力することが出来る。

【0079】

次に、本発明に係る電子写真装置を説明する。

< 電子写真装置 >

30

本発明の電子写真装置は、電子写真方式により静電潜像が形成される潜像担持体、該潜像担持体を帯電するための帯電装置、該潜像担持体の帯電領域に静電潜像を形成するための静電潜像形成装置を有している。さらに、前記静電潜像形成装置により形成された静電潜像にトナーを付着させてトナー像を形成するための現像装置及びトナー像を転写紙に転写するための転写装置を有している。そして、本発明の電子写真装置には、上記本発明の現像ローラが用いられている。

【0080】

図3は、本発明の電子写真装置の一例となる概略構成を示す図である。図3は、イエロー、シアン、マゼンタ及びブラックの各色の電子写真装置を備えたタンデム型のカラー電子写真装置の一例である。なお、各色の電子写真装置は色ごとの差異はあるものの基本構成は同じであるので、以下では一つの電子写真装置について説明する。

40

【0081】

図3に示した電子写真装置は、電子写真方式により静電潜像が形成される潜像担持体21と、該静電潜像形成に必要な帯電量を該潜像担持体に帯電するための帯電部材26とを備えている。そして、該潜像担持体の帯電領域に静電潜像を形成するための静電潜像形成装置（不図示）、該静電潜像にトナーを付着させてトナー像を形成するための現像装置2を備えている。さらに、該潜像担持体上に形成されたトナー像を転写紙に転写するための転写装置としての転写ローラ31を有している。そして、現像装置2は、本発明の現像ローラ1を備えている。

【0082】

50

図 3 に示した電子写真装置においては、潜像担持体 2 1 が矢印方向に回転し、潜像担持体 2 1 は帯電部材 2 6 によって一様に帯電され、露光手段であるレーザー光 2 5 により、潜像担持体 2 1 の表面に静電潜像が形成される。レーザー光 2 5 により形成された静電潜像は、潜像担持体 2 1 に対して接触配置される現像装置 2 によってトナーが付与されることにより現像され、トナー像が形成される。現像は、露光部にトナー像を形成する反転現像により行なわれる。

【 0 0 8 3 】

潜像担持体 2 1 上のトナー像は、転写部材である転写ローラ 3 1 によって記録媒体である転写紙 3 6 に転写される。トナー像を転写された転写紙 3 6 は、定着装置 2 9 により定着処理され、装置外に排出され、プリント動作が終了する。なお、転写紙 3 6 は、給紙ローラ 3 7 により送られ、吸着ローラ 3 8 (バイアス電源 3 2 より印加されている) により転写搬送ベルト 3 4 に吸着され、転写搬送ベルト 3 4 の移動により各カラートナー像の転写位置でトナー像が転写積層される。

10

【 0 0 8 4 】

また、搬送転写ベルト 3 4 は、駆動ローラ 3 0、テンションローラ 3 3 及び従動ローラ 3 5 に掛けまわされおり、駆動ローラ 3 0 の回転により移動する。なお、従動ローラ 3 5 は吸着ローラ 3 8 に対して対ローラとなっている。さらに、フルカラーのトナー像を担持した転写紙 3 6 は、駆動ローラ 3 0 の近傍で剥離部材により転写搬送ベルト 3 4 から剥離され、定着装置 2 9 へ送られる。なお、本装置では潜像担持体 2 1 と転写ローラ 3 1 の間に転写搬送ベルト 3 4 が挟持されている。

20

【 0 0 8 5 】

一方、転写されずに潜像担持体 2 1 上に残存した転写残トナーは、潜像担持体 2 1 をクリーニングするためのクリーニング部材であるクリーニングブレード 2 8 により掻き取られ廃トナー容器 2 7 に収納される。クリーニングされた潜像担持体 (感光体ドラム) 2 1 は上述の作業を繰り返し行うために供される。

現像装置 2 は、静電潜像を担持する潜像担持体 2 1 と対向した状態でトナーを担持する現像ローラ 1 と、現像ローラ 1 に担持されたトナーを摩擦帯電しながら該トナーの層厚を規制する規制ブレード 2 4 とを備えている。現像装置 2 においては、現像ローラ 1 が潜像担持体 2 1 にトナー 2 3 を付与することにより静電潜像を現像してトナー像を形成する。

30

【 0 0 8 6 】

図 3 に示された現像装置 2 は、一成分トナーとして非磁性のトナー 2 3 を収容した現像容器と、該現像容器内の長手方向に延在する開口部に位置するトナー担持体としての現像ローラ 1 (本発明の現像ローラ) を備えている。また、規制ブレード (塗布ブレード) 2 4 は、長手方向に延在する開口部の上縁に沿って配置されている。

【 0 0 8 7 】

プロセスカートリッジの実施形態の一例の説明図を図 4 に示す。図 4 に示したプロセスカートリッジは、非磁性のトナー 2 3 を収容した現像容器と、トナー担持体としての現像ローラ 1 と、規制ブレード 2 4 とを備えている。プロセスカートリッジは、上記部材が一体的に保持されてなるものであり、電子写真装置の本体に着脱可能に設けられる。なお、画像形成時には、現像ローラ 1 は潜像担持体 2 1 と接触幅をもって接触している。

40

【 0 0 8 8 】

現像装置 2 においては、トナー塗布部材 (R S ローラ) 2 2 が、現像容器内で、トナーの層厚を規制する部材である規制ブレード 2 4 の現像ローラ 1 の表面との接触部に対し現像ローラ 1 の回転方向上流側に接触され、かつ、回転可能に支持されている。トナー塗布部材 2 2 の構造としては、発泡骨格状スポンジ構造や軸芯体上にレーヨン、ポリアミドの如き繊維を植毛したファブラシ構造のものが、現像ローラ 1 へのトナー 2 3 の供給及び未現像トナーの剥ぎ取りの点から好ましい。

具体的には、軸芯体上にポリウレタンフォームを設けた直径 1 6 m m の弾性ローラをトナー塗布部材 2 2 として用いることができる。このトナー塗布部材 2 2 の現像ローラ 1 に対する接触幅としては、1 m m 以上 8 m m 以下が好ましく、また、現像ローラ 1 に対して

50

その接触部において相対速度をもたせることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

プロセスカートリッジは、潜像担持体としての潜像担持体 2 1 と、潜像担持体 2 1 の表面を一様に帯電する帯電装置としての帯電部材 2 6、クリーニング部材、転写ローラ 3 1 のうちの少なくとも一つを有しているものであってもよい。

図 3 に示すカラー電子写真装置では転写ベルト 3 4 が存在するために転写ローラ 3 1 を組み込んだプロセスカートリッジとすることはできないが、モノカラー電子写真装置では潜像担持体 2 1 等と一体としたプロセスカートリッジとすることが可能である。

【 実施例 】

【 0 0 9 0 】

以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

実施例、比較例に用いたシリカ、及び分布曲線における最多頻度値でのストークス相当径を $D_{st} (nm)$ 、その形態、コロイド状シリカの場合はその質量 % を、表 2 に示す。

【 0 0 9 1 】

【 表 2 】

表 2

商品名		粒子径 $D_{st}(nm)$	形態	水溶液中の シリカ成分質量比 (wt%)
スノーテックスXS	日産化学工業社製	5.2	コロイド水溶液	20
スノーテックスS	日産化学工業社製	9.4	コロイド水溶液	30
スノーテックス40	日産化学工業社製	14	コロイド水溶液	40
スノーテックス50	日産化学工業社製	23	コロイド水溶液	48
スノーテックス20L	日産化学工業社製	43	コロイド水溶液	20
スノーテックスXL	日産化学工業社製	47	コロイド水溶液	40
スノーテックスZL	日産化学工業社製	82	コロイド水溶液	40
アデライトAT-40	アデカ社製	13	コロイド水溶液	40
MP-2040	日産化学工業社製	194	コロイド水溶液	40
MP-4540M	日産化学工業社製	436	コロイド水溶液	40
AEROSIL 300	日本アエロジル社製	14	粉体	-

実施例、比較例に用いたカーボンブラック、及び C T A B 吸着比表面積を、表 3 に示す。

【 0 0 9 2 】

【表 3】

表 3

商品名		CTAB吸着比表面積 (m ² /g)	形態
トーカブラック #5500	東海カーボン社製	144	粉状
トーカブラック #4500	東海カーボン社製	56	粉状
トーカブラック #7360SB	東海カーボン社製	72	粒状
トーカブラック #8300F	東海カーボン社製	175	粉状
Monarch 1300	Cabot社製	270	粉状
ケッチエンブラック ECP600	ケッチエンブラック・ インターナショナル社製	216	粉状
Printex 60	Degussa社製	107	粉状
ライオンペースト 311N	ライオン社製	213	水性分散体
MA100	三菱化学社製	116	粉状

10

【 0 0 9 3 】

その他の実施例、比較例に用いた材料は表 4 の通りである。

20

【 0 0 9 4 】

【表 4】

表 4

製品名	商品名	
エピクロロヒドリンゴム	エピクロマーDG	ダイソー株式会社製
NBR	JSR N236H	JSR株式会社製
EPDM	エスブレン201	住友化学株式会社製
メタクリル酸メチル	—	クラレ株式会社製、 成分99.8%以上
アクリル酸n-ブチル	—	昭和化学株式会社製、 成分98.0%以上
アクリル酸2-エチルヘキシル	—	昭和化学株式会社製、 成分99.0%以上
スチレン	—	昭和化学株式会社製、 成分99.0%以上
ポリオール	ニッポラン5033	日本ポリウレタン工業株式会 社製
イソシアネート	コロネートL	日本ポリウレタン工業株式会 社製
炭酸カルシウム	ナノックス#30	丸尾カルシウム株式会社製
酸化亜鉛	亜鉛華2種	堺化学工業株式会社製
ステアリン酸亜鉛	ジンクステアレート	日本油脂株式会社製
分散性硫黄	Sulfax 200S	鶴見化学工業株式会社製、 純度99.5%
ジ-2-ベンゾチアゾリルジスル フィド	ノクセラーDM	大内新興化学工業株式会社製
ジペンタメチレンチウラムテトラ スルフィド	ノクセラーTRA	大内新興化学工業株式会社製
テトラメチルチウラムモノスルフィ ド	ノクセラーTS	大内新興化学工業株式会社製
テトラベンジルチウラムジスルフィ ド	ノクセラーTBzTD	大内新興化学工業株式会社製
2-(4'-モルホリノジチオ) ベンゾチアゾール	ノクセラーMDB	大内新興化学工業株式会社製
2-メルカプトベンゾチアゾール	ノクセラーM	大内新興化学工業株式会社製
テトラエチルチウラムジスルフィ ド	ノクセラーTET	大内新興化学工業株式会社製
プライマー	メタロック N-33	株式会社東洋化学研究所製

10

20

30

【0095】

[実施例1] 現像ローラ1

40

1. 軸芯体の作製

軸芯体としてニッケル鍍金を施したSUS製の直径6mmの芯金の外周面に、さらにプライマー：「メタロックN-33」（商品名）を塗布し、温度150 で10分間焼き付けしたものを準備した。

【0096】

2. 弾性体層用混合物の調製

表5の5成分を、温度50 に調節した密閉型ミキサーにて15分間混練して、原料混合物を調製した。

【0097】

【表 5】

表 5

	商品名	
エピクロロヒドリンゴム	エピクロマー D G	1 0 0 質量部
カーボンブラック	シースト 3	1 5 質量部
炭酸カルシウム	ナノックス # 3 0	4 0 質量部
酸化亜鉛	亜鉛華 2 種	5 質量部
ステアリン酸亜鉛	ジンクステアレート	1 質量部

【 0 0 9 8 】

10

この原料混合物に対して、エピクロロヒドリンゴム（E C O）1 0 0 質量部を基準として、表 6 の 3 成分を添加し、温度 2 0 に冷却した二本ロール機にて 1 0 分間混練して、第二層用混合物を得た。

【 0 0 9 9 】

【表 6】

表 6

	商品名	
分散性硫黄	S u l f a x 2 0 0 S	1 . 0 質量部
ジー 2 -ベンゾチアゾリルジスルフィド	ノクセラー DM	1 . 0 質量部
テトラベンジルチウラムジスルフィド	ノクセラー T B z T D	2 . 0 質量部

20

【 0 1 0 0 】

3 . 弾性ローラの作製

軸芯体の表面に、押出し機により、内側に弾性体層用混合物を円筒状で厚さ 3 . 5 m m となるように押出して、外径 1 3 . 0 m m のローラ形状のサンプルを得た。これを温度 1 5 0 で 4 0 分間加硫した後、研削盤にて砥石研磨を行い、弾性体層が 2 . 9 7 m m で、外径が直径 1 1 . 9 4 m m の弾性ローラを作製した。

【 0 1 0 1 】

4 . 表面層用混合物 1 の調製

30

室温 2 3 ± 2 にて、行った。

2 L のガラス製 4 つ口フラスコに、

・蒸留水 2 0 0 g と

・コロイダルシリカ：スノーテックス X S（商品名、日産化学工業株式会社製）

1 0 0 0 g

を入れ、滴下ロート、還流冷却管、及び温度計を装着し、攪拌装置上にセットし、窒素気流下にて攪拌させ、目視にて均一な状態とした。

【 0 1 0 2 】

攪拌したまま、滴下ロートにて、

・ノニオン界面活性剤：N E - 1 0（旭電化工業株式会社製）5 . 0 g

40

を添加した。

その後、

・硫酸（2 規定）

を添加し、p H 8 ~ 8 . 5 に調整し、その後、液温を 7 0 に昇温させた。

【 0 1 0 3 】

続いて、

・過硫酸アンモニウム 1 . 0 g

を添加した。

続いて、アクリル系単量体として、

・メタクリル酸メチル（M M A）6 0 g と

50

・アクリル酸 n - ブチル (n - B A) 1 4 0 g

の混合物 (均一に攪拌したもの) を用意し、

この混合物 1 0 g を、1 5 分間かけて滴下し、その後 6 0 分間放置した。

【 0 1 0 4 】

続いて、

・ノニオン界面活性剤：エマルゲン 8 4 0 S (商品名、花王株式会社製) 3 . 0 g

を加え、液温 7 0 で、残りの混合物 1 9 0 g を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後、1 時間攪拌を続けた。

この後、液温 3 0 以下まで自然冷却し、シリカをコアとし、界面活性剤が介在して、アクリル系単量体をシェルとするコア - シェル複合粒子の分散した表面層用水性分散体を得た。

10

【 0 1 0 5 】

この水性分散体を 2 L のガラス瓶に移し替え、

・カーボンブラック：トーカブラック # 5 5 0 0 4 0 g

を添加し、メディアとしてガラスビーズ (平均粒径 0 . 8 m m) を 4 0 0 g を混合し、ペイントシェーカー分散機を用いて 1 2 時間分散して、ガラスビーズを取り除くことで、表面層用混合物 1 を得た。

【 0 1 0 6 】

5 . 現像ローラ 1 の作製

この塗料溶液 (表面層用混合物 1) 中に、上記弾性ローラ 1 を浸漬してコーティングした後、引上げて乾燥させ、6 0 にて 3 0 分間加熱処理することで、厚さ約 3 0 μ m の表面層を弾性体層の外周に設けた現像ローラ 1 を作製した。

20

なお、表面層のシリカ粒子の分散状態を透過型電子顕微鏡 (T E M) 日立 H - 8 0 0 で観察したところ、平均粒子径 5 . 2 n m の粒子が個々に存在していることが確認され、良好な状態であった。

【 0 1 0 7 】

[実施例 2] 現像ローラ 2

アクリル系単量体を下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 2 を作製した。

アクリル系単量体：

30

・メタクリル酸メチル 6 0 g

・アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 4 0 g

【 0 1 0 8 】

[実施例 3] 現像ローラ 3

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 3 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス S (商品名) 6 6 7 g

[実施例 4] 現像ローラ 4

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 4 を作製した。

40

・コロイダルシリカ：スノーテックス 4 0 (商品名) 5 0 0 g

【 0 1 0 9 】

[実施例 5] 現像ローラ 5

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 5 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス 5 0 (商品名) 2 5 0 g

[実施例 6] 現像ローラ 6

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 6 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス 5 0 (商品名) 4 1 7 g

50

【 0 1 1 0 】

[実施例 7] 現像ローラ 7

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 7 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス 5 0 (商品名) 5 8 3 g

[実施例 8] 現像ローラ 8

アクリル系単量体を下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 8 を作製した。

アクリル系単量体：

・メタクリル酸メチル 6 0 g

・アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 4 0 g

【 0 1 1 1 】

[実施例 9] 現像ローラ 9

アクリル系単量体を下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 9 を作製した。

アクリル系単量体：

・メタクリル酸メチル 6 0 g

・アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 0 0 g

・スチレン 4 0 g

【 0 1 1 2 】

[実施例 1 0] 現像ローラ 1 0

アクリル系単量体を下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 1 0 を作製した。

アクリル系単量体：

・アクリル酸 n - ブチル (n - B A) 1 0 0 g

・アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 0 0 g

【 0 1 1 3 】

[実施例 1 1] 現像ローラ 1 1

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 1 1 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス 2 0 L (商品名) 1 0 0 0 g

[実施例 1 2] 現像ローラ 1 2

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 1 2 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス X L (商品名) 5 0 0 g

【 0 1 1 4 】

[実施例 1 3] 現像ローラ 1 3

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 1 3 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス Z L (商品名) 5 0 0 g

[実施例 1 4] 現像ローラ 1 4

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 8 と同様にして、現像ローラ 1 4 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス Z L (商品名) 5 0 0 g

【 0 1 1 5 】

[実施例 1 5] 現像ローラ 1 5

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 9 と同様にして、現像ローラ 1 5 を作製した。

・コロイダルシリカ：スノーテックス Z L (商品名) 5 0 0 g

[実施例 1 6] 現像ローラ 1 6

10

20

30

40

50

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 1 6 を作製した。

・コロイダルシリカ：アデライト A T - 4 0 (商品名) 5 0 0 g

【 0 1 1 6 】

[実施例 1 7] 現像ローラ 1 7

弾性体層用混合物の調製を下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 1 7 を作製した。

2 . 弾性体層用混合物の調製

表 7 の 6 成分を、温度 5 0 に調節した密閉型ミキサーにて 1 0 分間混練して、原料混合物を調製した。

【 0 1 1 7 】

【 表 7 】

表 7

	商品名	
NBR	J S R N 2 3 6 H	1 0 0 質量部
軟化剤	ポリサイザー W - 1 6 0 0	3 0 質量部
カーボンブラック	トーカブラック # 7 3 6 0 S B	5 5 質量部
炭酸カルシウム	ナノックス # 3 0	3 0 質量部
酸化亜鉛	亜鉛華 2 種	5 質量部
ステアリン酸亜鉛	ジンクステアレート	2 質量部

10

20

【 0 1 1 8 】

この原料混合物に対して、N B R 1 0 0 質量部基準で、表 8 の 4 成分を添加し、温度 2 0 に冷却した二本ロール機にて 8 分間混練して、弾性体層用混合物を得た。

【 0 1 1 9 】

【 表 8 】

表 8

	商品名	
分散性硫黄	S u l f a x 2 0 0 S	1 . 2 質量部
ジー 2 - ベンゾチアゾリルジスルフィド	ノクセラー D M	1 質量部
ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド	ノクセラー T R A	1 質量部
テトラメチルチウラムモノスルフィド	ノクセラー T S	0 . 5 質量部

30

【 0 1 2 0 】

[実施例 1 8] 現像ローラ 1 8

アクリル系単量体、コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 7 と同様にして、現像ローラ 1 8 を作製した。

アクリル系単量体：

・メタクリル酸メチル 6 0 g

・アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 0 0 g

・スチレン 4 0 g

コロイダルシリカ：

・スノーテックス X L (商品名) 5 0 0 g

【 0 1 2 1 】

[実施例 1 9] 現像ローラ 1 9

弾性体層用混合物の調製を下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 1 9 を作製した。

2 . 弾性体層用混合物の調製

表 9 の 6 成分を、温度 5 0 に調節した密閉型ミキサーにて 1 0 分間混練して、原料混

40

50

合物を調製した。

【 0 1 2 2 】

【 表 9 】

表 9

	商品名	
EPDM	エスプレン 201	100 質量部
軟化剤	ダイアナプロセスオイル PW380 出光興産(株)製	30 質量部
カーボンブラック	トーカブラック #7360SB	60 質量部
炭酸カルシウム	ナノックス #30	60 質量部
酸化亜鉛	亜鉛華 2 種	5 質量部
ステアリン酸亜鉛	ジンクステアレート	1 質量部

10

【 0 1 2 3 】

この原料混合物に対して、EPDM 100 質量部基準で、表 10 の 5 成分を添加し、温度 20 に冷却した二本ロール機にて 10 分間混練して、第一層用混合物を得た。

【 0 1 2 4 】

【 表 10 】

表 10

	商品名	
分散性硫黄	S u l f a x 200 S	1.6 質量部
2- (4'-モルホリノジチオ) ベンゾチアゾール	ノクセラー MDB	0.8 質量部
2-メルカプトベンゾチアゾール	ノクセラー M	0.6 質量部
ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド	ノクセラー TRA	0.5 質量部
テトラエチルチウラムジスルフィド	ノクセラー TET	1.0 質量部

20

【 0 1 2 5 】

[実施例 20] 現像ローラ 20

アクリル系単量体、コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 19 と同様にして、現像ローラ 20 を作製した。

30

【 0 1 2 6 】

アクリル系単量体：

- ・メタクリル酸メチル 60 g
- ・アクリル酸 2-エチルヘキシル 140 g

コロイダルシリカ：

- ・スノーテックス S (商品名) 667 g

【 0 1 2 7 】

[実施例 21] 現像ローラ 21

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 21 を作製した。

40

- ・コロイダルシリカ：MP-2040 (商品名) 500 g

【 0 1 2 8 】

[実施例 22] 現像ローラ 22

コロイダルシリカを下記とした以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 22 を作製した。

- ・コロイダルシリカ：MP-4540M (商品名) 500 g

[実施例 23] 現像ローラ 23

表面層用混合物に用いたカーボンブラックを下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 23 を作製した。

- ・カーボンブラック：トーカブラック #4500 (商品名) 50 g

50

【 0 1 2 9 】

[実施例 2 4] 現像ローラ 2 4

表面層用混合物に用いたカーボンブラックを下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 2 4 を作製した。

・カーボンブラック：トーカブラック # 7 3 6 0 S B (商品名) 8 0 g

[実施例 2 5] 現像ローラ 2 5

表面層用混合物に用いたカーボンブラックを下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 2 5 を作製した。

・カーボンブラック：トーカブラック # 8 3 0 0 F (商品名) 3 5 g

【 0 1 3 0 】

[実施例 2 6] 現像ローラ 2 6

表面層用混合物に用いたカーボンブラックを下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 2 6 を作製した。

・カーボンブラック：MONARCH 1 3 0 0 (商品名) 3 0 g

[実施例 2 7] 現像ローラ 2 7

表面層用混合物に用いたカーボンブラックを下記とした以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 2 7 を作製した。

・カーボンブラック：ケッチェンブラック E C P 6 0 0 (商品名) 2 0 g

【 0 1 3 1 】

[実施例 2 8] 現像ローラ 2 8

表面層用混合物に用いたカーボンブラックを下記とした以外は、実施例 8 と同様にして、現像ローラ 2 8 を作製した。

・カーボンブラック：トーカブラック # 7 3 6 0 S B (商品名) 8 0 g

[実施例 2 9] 現像ローラ 2 9

表面層用混合物に用いたカーボンブラックを下記とした以外は、実施例 8 と同様にして、現像ローラ 2 9 を作製した。

・カーボンブラック：Printex 6 0 (商品名) 6 5 g

【 0 1 3 2 】

[実施例 3 0] 現像ローラ 3 0

表面層用混合物に用いたコロイダルシリカ、カーボンブラックを下記とした以外は、実施例 9 と同様にして、現像ローラ 3 0 を作製した。

・コロイダルシリカ：アデライト A T - 4 0 (商品名) 5 0 0 g

・カーボンブラック：Printex 6 0 (商品名) 6 5 g

【 0 1 3 3 】

[実施例 3 1] 現像ローラ 3 1

表面層用混合物に用いたカーボンブラックに代えて、下記カーボンブラック分散ペーストを用いた以外は、実施例 6 と同様にして、現像ローラ 3 1 を作製した。

・ライオンペースト 3 1 1 N (商品名) 1 2 0 g

[実施例 3 2] 現像ローラ 3 2

表面層用混合物に用いたカーボンブラックに代えて、下記カーボンブラック分散ペーストを用いた以外は、実施例 1 5 と同様にして、現像ローラ 3 2 を作製した。

・ライオンペースト 3 1 1 N (商品名) 1 2 0 g

【 0 1 3 4 】

[比較例 1] 現像ローラ 3 3

弾性ローラは、実施例 1 と同じものを用意した。

1 . 表面層用混合物 2 の調製

表 1 1 の 3 成分を、メチルエチルケトンを主とする溶剤を用いて、十分に攪拌して、均一な固形分 1 8 % の有機溶剤混合溶液 (表面層用混合物 2) を調製した。

【 0 1 3 5 】

10

20

30

40

【表 1 1】

表 1 1

	商品名		
ポリオール	ニッポラン 5033	固形分	100質量部
イソシアネート	コロネート L	固形分	10質量部
カーボンブラック	MA100	—	22質量部

【0136】

2. 現像ローラの作製

表面層用混合物 2 の溶液中に、上記弾性ローラを浸漬し、引上げてコーティングした後、乾燥させ、温度 145 にて 1 時間加熱処理することで、厚さ約 30 μm の表面層を弾性体層の外周に設けた現像ローラ 33 を作製した。

【0137】

〔比較例 2〕現像ローラ 34

表面層用混合物 1 に下記を追加した以外は、比較例 1 と同様にして、現像ローラ 34 を作製した。

・シリカ：「AEROSIL 300」 80 質量部。

【0138】

〔比較例 3〕現像ローラ 35

弾性ローラは、実施例 1 と同じものを用意した。

2. 表面層用混合物 3 の調製

表 12 の 4 成分を、メチルエチルケトンを主とする溶剤を用いて、十分に攪拌して、均一な固形分 25 % の有機溶剤混合溶液（表面層用混合物 3）を調製した。

【0139】

【表 1 2】

表 1 2

	商品名	
アクリルポリオール	DC2016	100質量部
ウレタン変性ポリメリックMDI	コロネート 2520	105質量部
シリカ	AEROSIL 300	80質量部
カーボンブラック	MA100	20質量部

【0140】

3. 現像ローラの作製

表面層用混合物 3 の溶液中に、上記弾性ローラを浸漬し、引上げてコーティングした後、乾燥させ、温度 140 にて 4 時間加熱処理することで、厚さ約 20 μm の表面層を弾性体層の外周に設けた現像ローラ 35 を作製した。

【0141】

〔比較例 4〕現像ローラ 36

実施例 1 の表面層用混合物 1 においてコロイダルシリカをコアに使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、現像ローラ 36 を作製した。

〔比較例 5〕現像ローラ 37

実施例 2 の表面層用混合物 1 においてコロイダルシリカをコアに使用しなかった以外は、実施例 2 と同様にして、現像ローラ 37 を作製した。

【0142】

< 評価方法 >

次に、現像ローラの特性値の測定方法、評価方法について説明する。

電子写真装置として、カラーレーザービームプリンター「HP Color Laser

10

20

30

40

50

r Jet CP3525dn」(商品名、日本ヒューレット・パカード株式会社製)を用意した。このカラーレーザービームプリンターは、シアン、マゼンタ、イエロー及びブラックのカラーカートリッジを備え、各カートリッジに対し、画像書き込み手段(レーザービーム)が設けられ、転写ベルトを備えたタンデム型である。尚、標準の画像作成能力はA4サイズで30枚/分である。

【0143】

上記カラーカートリッジは、潜像担持体、帯電ローラ、現像ローラ、トナー供給ローラ規制ブレードが設けられ(一成分接触現像方式対応)、現像ローラは潜像担持体に当接して配置されている。さらに、前記カラーカートリッジには、潜像担持体に当接して、クリーニングブレードが設けられている。上記カラーレーザービームプリンターは、帯電ローラによる帯電前に潜像担持体上に残る帯電を除去するための前露光手段を備えている。

10

【0144】

シアンカラーカートリッジの現像ローラとして、前記の現像ローラ1~50をそれぞれ組み込んだ。また、マゼンタ、イエローおよびブラックの各カラーカートリッジは、トナーを抜き取り、さらにトナー残量検知機構を無効として、それぞれのステーションに配置した。

上記各カラーカートリッジをカラーレーザービームプリンターに装着し、温度 10 ± 2 、相対湿度 $50\% \pm 5\%$ の環境下で、画像領域全体が一様であるベタ画像を、11枚め、2001枚め、4001枚め、6001枚めに各1枚、印刷した。また、全面ハーフトーン画像を12枚め、2002枚めに各1枚を印刷した。転写材としては、A4サイズの普通紙「セレクトペーパー SC-250 A4」(商品名、キヤノン株式会社製)を用いた。

20

【0145】

[初期における濃度均一性の評価]

11枚目、12枚目に出力したベタ画像、全面ハーフトーン画像に関し、その画像の濃度均一性に着目して、表13の基準で評価した。

【0146】

【表13】

表13

A	濃淡ムラが、ベタ画像、ハーフトーン画像共に確認されない。
B	濃淡ムラが、ベタ画像で確認されるが、ハーフトーン画像では確認されない。
C	濃淡ムラが、ベタ画像、ハーフトーン画像共に確認される。

30

【0147】

[経時における濃度均一性の評価]

2001枚め、2002枚めに出力したベタ画像、全面ハーフトーン画像に関し、その画像の濃度均一性に着目して、表14の基準で評価した。

【0148】

【表14】

表14

A	濃淡ムラが、ベタ画像、ハーフトーン画像共に確認されない。
B	濃淡ムラが、ベタ画像で確認されるが、ハーフトーン画像では確認されない。
C	濃淡ムラが、ベタ画像、ハーフトーン画像共に確認される。

40

【0149】

[耐フィルミング性の評価]

2001枚め、4001枚め、6001枚めに出力したベタ画像に関し、画像印字方向と同じ方向にスジ状の濃淡ムラを縦スジ(フィルミング発生時の問題画像)とし、その有

50

無を目視により観察し、表 15 の基準で評価した。

【 0 1 5 0 】

【 表 1 5 】

表 1 5

A	縦スジが確認されない。
B	縦スジが確認され、その発生箇所が5箇所以内。
C	縦スジが確認され、その発生箇所が6箇所以上。

【 0 1 5 1 】

10

現像ローラ 1 ～ 3 7 について、上記評価の結果を、表 1 6 に示す。

【 0 1 5 2 】

【表 16】
表 16

		濃度均一性		耐フィルミング性		
		初期	経時	2001枚め	4001枚め	6001枚め
実施例1	現像ローラ1	A	B	A	A	A
実施例2	現像ローラ2	A	B	A	A	A
実施例3	現像ローラ3	A	B	A	A	A
実施例4	現像ローラ4	A	A	A	A	A
実施例5	現像ローラ5	A	A	A	A	B
実施例6	現像ローラ6	A	A	A	A	A
実施例7	現像ローラ7	A	B	A	A	A
実施例8	現像ローラ8	A	A	A	A	A
実施例9	現像ローラ9	A	A	A	A	A
実施例10	現像ローラ10	A	A	A	A	A
実施例11	現像ローラ11	A	A	A	A	A
実施例12	現像ローラ12	A	A	A	A	A
実施例13	現像ローラ13	A	A	A	A	B
実施例14	現像ローラ14	A	A	A	A	B
実施例15	現像ローラ15	A	A	A	A	B
実施例16	現像ローラ16	A	A	A	A	A
実施例17	現像ローラ17	A	A	A	A	A
実施例18	現像ローラ18	A	A	A	A	A
実施例19	現像ローラ19	A	A	A	A	A
実施例20	現像ローラ20	A	B	A	A	A
実施例21	現像ローラ21	A	B	A	B	B
実施例22	現像ローラ22	A	B	A	B	B
実施例23	現像ローラ23	A	A	A	B	B
実施例24	現像ローラ24	A	A	A	A	B
実施例25	現像ローラ25	A	A	A	A	A
実施例26	現像ローラ26	A	A	A	B	B
実施例27	現像ローラ27	A	A	A	A	A
実施例28	現像ローラ28	A	A	A	A	B
実施例29	現像ローラ29	A	A	A	A	A
実施例30	現像ローラ30	A	A	A	A	A
実施例31	現像ローラ31	A	A	A	A	A
実施例32	現像ローラ32	A	A	A	A	B
比較例1	現像ローラ33	A	A	B	B	C
比較例2	現像ローラ34	A	B	B	C	C
比較例3	現像ローラ35	A	A	C	C	C
比較例4	現像ローラ36	B	C	B	C	C
比較例5	現像ローラ37	B	C	B	C	C

【0153】

実施例1～32は、いずれも、濃度均一性は、初期Aランク、経時でBランク以内、耐フィルミング性は、2001枚めではAランク、4001枚め、6001枚め共にBランク以内となった。すなわち、現像剤に対する帯電付与性と、現像剤付着等を抑制する性能（耐フィルミング性）を高次元で合わせ持つ現像ローラであった。その中でも、実施例4、6、8～12、16～19、25、27、29～31は、評価項目が全てAランクとな

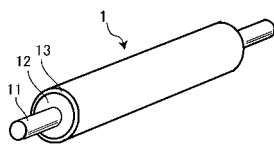
り、極めて良好な結果であった。

【符号の説明】

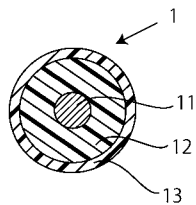
【 0 1 5 4 】

- 1 現像ローラ
- 1 1 軸芯体
- 1 2 弾性体層
- 1 3 表面層

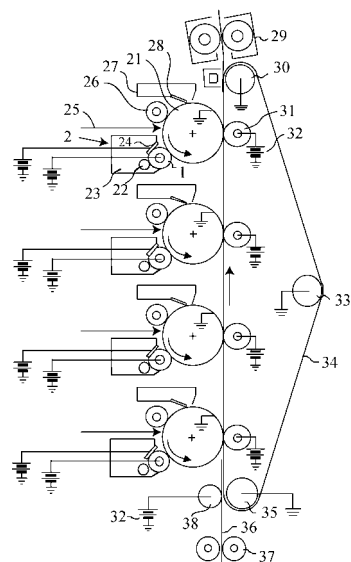
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

