

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08J 7/00, 7/12, G03G 15/20	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/21714 (43) 国際公開日 1994年9月29日 (29.09.94)																
<table border="0"><tr><td data-bbox="140 454 794 510">(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日</td><td data-bbox="794 454 1465 510">PCT/JP94/00461 1994年3月22日 (22. 03. 94)</td></tr><tr><td data-bbox="140 544 794 600">(30) 優先権データ 特願平5/66777</td><td data-bbox="794 544 1465 600">1993年3月25日 (25. 03. 93) JP</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="140 633 1465 745">(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="140 757 1465 790">(72) 発明者; および</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="140 790 1465 936">(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山名雅之 (YAMANA, Masayuki) [JP/JP] 磯貝智弘 (ISOGAI, Tomohiro) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="140 936 1465 1059">(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="140 1081 1465 1171">(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, NL).</td></tr><tr><td colspan="2" data-bbox="140 1205 1465 1227">添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP94/00461 1994年3月22日 (22. 03. 94)	(30) 優先権データ 特願平5/66777	1993年3月25日 (25. 03. 93) JP	(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)		(72) 発明者; および		(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山名雅之 (YAMANA, Masayuki) [JP/JP] 磯貝智弘 (ISOGAI, Tomohiro) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)		(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, NL).		添付公開書類 国際調査報告書	
(21) 国際出願番号 (22) 国際出願日	PCT/JP94/00461 1994年3月22日 (22. 03. 94)																	
(30) 優先権データ 特願平5/66777	1993年3月25日 (25. 03. 93) JP																	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP)																		
(72) 発明者; および																		
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 山名雅之 (YAMANA, Masayuki) [JP/JP] 磯貝智弘 (ISOGAI, Tomohiro) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)																		
(74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)																		
(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, NL).																		
添付公開書類 国際調査報告書																		
(54) Title : FLUORORESIN MOLDING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 フッ素樹脂成形体およびその製法 (57) Abstract A fluoro-resin molding which is made from a fluoro-resin composition comprising 0.1 to 30 % by weight of a carbonaceous material and is fluorinated on the surface. The molding is produced by molding a fluoro-resin composition comprising 0.1 to 30 % by weight of a carbonaceous material and fluorinating the surface of the molding with a reactive gas comprising a fluorine compound. The objective molding has antistatic performance and nontackiness.																		

(57) 要約

炭素材料を0.1～30重量％含有するフッ素樹脂組成物よりなる成形体の表面がフッ素化されてなるフッ素樹脂成形体。このフッ素樹脂成形体は、炭素材料を0.1～30重量％含有するフッ素樹脂組成物の成形体をえたのち、その表面をフッ素原子を含む化合物よりなる反応ガスでフッ素化処理することによりえられる。このフッ素樹脂成形体は帯電防止能と非粘着性を有する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナ・ファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー		

(1)

明 細 書

フッ素樹脂成形体およびその製法技術分野

本発明は帯電防止能および非粘着性に優れたフッ素樹脂成形体およびその製法に関する。

本発明はまた、金属ローラの外表面にフッ素樹脂組成物のシートまたはフィルムを形成させてなるトナーオフセット防止性能の高い電子写真装置用定着ローラおよびその製法に関する。

10

背景技術

テトラフルオロエチレンの単独重合体およびその共重合体などのフッ素樹脂は、他の樹脂類と比較して非常に低い表面エネルギーを有するため、卓越した撥水、撥油性、非粘着性、離型性などの表面物性を有する。そのうえ、化学的に安定であるため耐薬品性、耐食性、耐熱性などの多くの優れた性質を有することが知られており、広範な用途展開がなされている。

ところが、これらフッ素樹脂は電氣的絶縁体であるため帯電しやすいという問題点を有している。

たとえば、コンピュータ機器や各種OA機器類においてはIC、LSIなどの電子部品や磁気記録装置は静電気やそれにとまなう火花を嫌うため、これらの周辺機器や事務機器に使用する部品（たとえば各種ローラの軸受部分、搬送装置など）は十分な帯電防止能が要求される。

また、半導体製造プロセスで使用する薬液だめ、治

(2)

具などにおいては十分な帯電防止能がないと静電気にもなう素子の破壊をひきおこすだけでなく、クリーンな環境を維持することの妨げとなる。

さらに、電子写真装置の熱ローラ定着装置における定
5 着ローラの表面のオフセット防止層としてもフッ素樹脂
フィルムが使用されている。このばあい、フッ素樹脂の
みでは加熱により溶融したトナーに対する非粘着性、離
型性（以下ホットオフセット防止効果）は充分であるが、
定着ローラと紙葉との摩擦により、フッ素樹脂からなる
10 オフセット防止層が徐々に帯電し、その結果、定着前の
トナーが静電氣的に吸着または反発するために複写画像
ににじみ、ぬけなどが生じ、静電オフセットとよばれる
現象が問題となる。

さらに、省エネルギー、立上げ時間の短縮の立場から
15 できるだけ低温で定着を行なう要望がある。このため、
熱伝導性の優れた定着ローラが求められている。したが
って、オフセット防止層はできる限り薄くしかも耐摩耗
性が上記の諸性質にあわせて要求される。

前記のような問題点を解決するため、フッ素樹脂に種
20 々の導電性フィラーを配合した組成物が提案されている。

たとえば、特公平3-38302号公報においては導電性カー
ボンプラックを導電性フィラーとして添加したフッ素
樹脂組成物が開示されている。フッ素樹脂に導電性カー
ボンプラックを添加すると、その組成物は導電性を有す
25 るようになり、優れた帯電防止能を達成することができ
る。しかしながら、導電性カーボンプラックはフッ素樹
脂よりも大きな表面エネルギーを有するため、フッ素樹
脂よりも撥水・撥油性、非粘着性、離型性などの性質に

(3)

において劣っている。したがってフッ素樹脂と導電性カーボンブラックの組成物は、フッ素樹脂単体のばあいよりも撥水・撥油性、非粘着性、離型性などの性質が劣るとい
5 いう問題点が発生し、限定された用途にのみ使用されているのが実情である。

同様に定着ローラのオフセット防止層としても種々の導電性フィラーを添加する試みがなされている。

たとえば、特公昭58-23626号公報においてはカーボンブラックなどを含んだ樹脂層をオフセット防止層として
10 使用することを提案している。しかしながらカーボンブラックを多量に添加するほど組成物の体積固有抵抗を下げることができ、静電オフセット防止効果は向上するが、反対にホットオフセット防止効果が低くなってゆく。このジレンマのために定着ローラの表面にシリコンオイル
15 などを塗布する湿式法にたよらざるをえないのが現状である。

また、特公平2-59468号公報はフッ素樹脂に導電性フィラーとして炭素繊維を添加すると同時にホットオフセット防止効果を補うためにフッ化カーボンを添加すること
20 とを提案している。このばあい、ホットオフセットと静電オフセットの両オフセットを防止しうるが2成分のフィラーを含むオフセット防止層を均一に形成させることが困難である。オフセット防止層の表面が不均一になると長期にわたってオフセット防止効果を維持することは
25 できない。

以上のように、帯電防止能と非粘着性の両方を同時に満足し、かつ均一な表面をもったフッ素樹脂成形体はえられ難いのが実情である。

(4)

本発明は、こうした問題点に鑑みなされたものであり、適度な導電性をもち、かつ、充分低い表面エネルギーをもつことにより優れた帯電防止能と非粘着性をあわせもつフッ素樹脂成形体を提供することを目的とする。

- 5 本発明はまた、帯電防止能と非粘着性をあわせもつフッ素樹脂成形体の新規な製法を提供することを目的とする。

- 10 本発明は、さらに、オフセット防止能力が高い電子写真装置用定着ローラおよびその製法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、炭素材料を0.1～30重量％含有するフッ素樹脂組成物よりなる成形体の表面がフッ素化されてなるフッ素樹脂成形体に関する。

15 発明を実施するための最良の形態

- 本発明においてフッ素樹脂はマトリックスとして用いられる。このフッ素樹脂としては、具体的には、たとえばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンおよびこれと共重合可能な少なくとも1種の他のエチレン性不飽和単量体（たとえば、エチレン、プロピレン
20 レンなどのオレフィン類、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライド、クロロトリフルオロエチレン、ビニルフルオライドなどのハロゲン化オレフィン類、パーフルオロアルキルビニルエーテル類など）との共重合体、
25 ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライドなどがあげられる。このなかで、特に好ましい

(5)

フッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロメチルビニルエーテルおよびパーフルオロプロピルビニルエーテルの少なくとも1種（通常テトラフルオロエチレンに対し40モル%以下含まれる）との共重合体などがあげられる。また、前記フッ素樹脂を単独で使用することも可能であるが2種以上を混合して使用することも可能である。このうち、特に好ましい混合体はポリテトラフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体との混合体などをあげることができる。

本発明において炭素材料は導電性フィラーとして添加される。この炭素材料としては、たとえば、カーボンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維、球状ガラス状カーボン、メソカーボンマイクロビーズなどをあげることができる。これらは必要に応じて1000～3000℃で熱処理したものも使用できる。このうち特に好ましい炭素材料は導電性カーボンブラックとして分類されるカーボンブラックである。たとえばライオンアクゾ社製のケッチェンブラック E C（商品名）、ケッチェンブラック E C - 600 J D（商品名）、キャブラック社製のバルカン X C - 72（商品名）、ブラックパールズ2000（商品名）、旭カーボン社製の H S - 500（商品名）、電気化学工業社製のデンカブラック（商品名）などをあげることができる。

炭素材料のフッ素樹脂への添加量は0.1～30重量%が適当で、0.1重量%未満のばあいには、十分な導電性を付与することができず、30重量%を超えると耐摩耗性が劣化したり、機械的強度が低下するため好ましくない。

(6)

本発明において、フッ素樹脂成形体は、炭素材料を
0.1 ~ 30重量%含有するフッ素樹脂組成物の成形体をえ
たのち、その表面をフッ素原子を含む化合物よりなる反
応ガスでフッ素化処理することにより製造される。成形
5 体は、棒状、ブロック状、板状、容器状、円筒状、シー
ト状、フィルム状などのものとして成形される。

フッ素樹脂と炭素材料を混合し所望の形状の成形体を
うる方法は特に限定されず、材料により適切な任意の方
法を用いることができる。

10 たたとえば、容器状や円筒状の成形体をうる方法として
はフッ素樹脂と炭素材料を粉体のまま攪拌・混合したの
ち、この混合粉体をプレス成形し熱処理する方法、同様
に混合粉体を溶融させ射出成形する方法などがあげられ
る。また、シートやフィルムをうる方法としてはフッ素
15 樹脂と炭素材料を、界面活性剤などを適宜配合した水溶
液中に分散せしめ、このものを適当な基材上に湿式塗布
したのち、乾燥、熱処理する方法、フッ素樹脂と炭素材
料の微粒子複合材料を形成し、粉体塗装を行ない、熱処
理して成膜する方法などをあげることができる。なお、
20 いずれの成形方法のばあいでも、成形後必要に応じて洗
浄、研磨などの工程を追加することができる。

本発明におけるフッ素原子を含む化合物よりなる反応
ガスによるフッ素化処理に使用するフッ素原子を含む化
合物よりなる反応ガス（以下、フッ素を含む反応ガスと
25 いう）はたとえばフッ素ガス、三フッ化チッ素ガス、三
フッ化塩素ガス、四フッ化イオウガスが使用でき、必要
に応じてチッ素ガスなどの不活性ガスで希釈することが
できる。また、これらのガスを混合して使用することも

(7)

でき、必要に応じて酸素ガス、水蒸気、フッ化水素ガスを添加することも可能である。

フッ素化処理の温度は使用する反応ガス、フッ素樹脂の種類、炭素材料の種類、成形体あるいはフィルムの形状、厚さ、組成にも依存するが50～350℃、特に100～250℃の範囲が適当である。また、処理時間は1分～5時間、特に30分～2時間が適当である。50℃以下のばあいはフッ素を含む反応ガスによるフッ素化処理によるC-F結合生成反応が実質的に進行せず有効な処理が実施不可能である。350℃以上ではフッ素樹脂が変形したり熱分解をおこすため、またフッ素化が過剰になったり、成形体の抵抗が大きくなる傾向があるので不都合である。

フッ素化処理の程度は表面フッ素化度により判断する。本発明において表面フッ素化度は、つぎのようにして測定してえられた値で定義されるものとする。

X線光電子分光装置（（株）島津製作所製：ESCA-750）を用いてフッ素樹脂成形体のF_{1s}スペクトル（880～700 eV）とC_{1s}スペクトル（280～300 eV）を測定する。各スペクトルに対応するチャートの面積の比によってフッ素樹脂成形体の表面のフッ素原子数と炭素原子数との比F/Cを求める。この値が表面フッ素化度である。表面フッ素化度の値は使用するフッ素樹脂の種類にもよるが1.0～3.0、特に2.0～3.0ぐらいが適当である。

本発明のフッ素樹脂成形体は表面がフッ素化処理されているので、表面潤滑性に富み耐摩耗性が優れている。

また、本発明で前記のごときフッ素を含む反応ガスによるフッ素化処理に先立ち、成形体の少なくとも表面を

(8)

予備酸化処理することができる。

本発明における予備酸化は、気相酸化法、液相酸化法、電解酸化法のいずれを用いてもよい。

5 気相酸化法のばあいには、たとえば、酸素ガス、オゾン、チッ素酸化物、水蒸気などのガスを、好ましくは100～350℃の範囲の限度で成形体またはフィルムの表面に接触させることによって行なうことができる。ガスの種類、濃度、フッ素樹脂の種類、炭素材料の種類、成形体あるいはフィルムの形状、厚さ、組成などにもよるが反応温度は100～350℃の範囲が適当である。100℃未満のば
10 あいには十分な予備酸化の効果が得られず、350℃を超えるとフッ素樹脂が変形したり熱分解をおこすため不都合である。

液相酸化法のばあいには、たとえば硝酸、過マンガン酸塩／硫酸、クロム酸塩、次亜塩素酸塩などの薬液に成形
15 体またはフィルムを浸透することにより行なうことができる。

前記液相酸化法において、たとえば濃硝酸を用いるばあい、0.5～6時間煮沸することにより実施可能である。

20 電解酸化法のばあいには、たとえば1規定の硫酸水溶液に処理を行なう成形体あるいはフィルムを陽極とし、1～50ボルトの直流電圧を印加することによって実施できる。

前記のうち、気相酸化法はのちに行なうフッ素化処理
25 と同一反応器内で実施可能で工程が簡単となるうえ、効果が顕著であるため特に好ましい。

前記のフッ素化処理の条件を最適化することによりフッ素樹脂と炭素材料の成形体の表層のみがフッ素化され、

(9)

内部はフッ素化されない状態のままとどめることができる。

フッ素化された表層部分においては、炭素材料はその表面がフッ化カーボンに変化するため極めて優れた低表面エネルギー性を発現する。そのため、撥水・撥油性、離型性、非粘着性はフッ素樹脂のみのばあいよりもかえって向上する。また、潤滑性、耐摩耗性が向上する。また、一般にフッ素樹脂は重合の際に使用する開始剤、連鎖移動剤に依存した末端基構造を有していることが知られている。たとえば $-COOH$ 末端基や $-CONH_2$ 末端基などの末端基を有することが多いが、これらは極性基であり、フッ素樹脂の表面エネルギーを大きくする原因となっている。

特開平 3-25008 号公報ではフッ素ガスによる処理によりこれらの極性末端基を $-CF_3$ 基に変えうることを開示している。

本発明においてはフッ素化によって表層部のみがこれらの極性末端基が $-CF_3$ 末端基に変化するため、前記フッ化カーボンの生成とあわせて相乗効果により表面エネルギーが低下し、卓越した撥水・撥油性、離型性、非粘着性をもつ成形体をうることができる。

一方、フッ素化処理によって導電性の炭素材料が絶縁性のフッ化カーボンに変化するため、成形体の導電性が低下することが懸念される。しかしながら、フッ素化処理は成形体の極く表面のみにとどまるため、全体としての体積固有抵抗の上昇は極くわずかにとどまる。このため、導電性と非粘着性の両方を満足しうる成形体えられる。

また、フッ素化処理に先立つ酸化処理を行なうと、より温和な条件でフッ素化を行なうことができ、また、つぎのフッ素化が均一に行なわれるようになり、成形体の変形や表面が粗となることを防止することができる。

- 5 この効果については詳細は不明であるが、つぎのような理由によるものと推定される。すなわち、炭素材料を酸化することによって生成する酸化黒鉛はもとの炭素材料よりも低い温度でフッ素化され、フッ化黒鉛（フッ化カーボン）を生じるといわれている（たとえば、第15回
10 フッ素化学討論会講演要旨集、p 16～17）。したがって、本発明においても酸化処理により炭素材料の表面あるいは全体が酸化黒鉛類似の構造をとることになり、より温和な条件でフッ素化されうる。

- あるいは、フッ素電解において炭素電極表面がフッ化
15 カーボン被膜によって被覆されることによって生じる現象である陽極効果は、無水の状態では極めておこりにくい
が微量の水分が存在すると容易に発生することが知られている（たとえば ジャーナル オブ フルオライン
ケミストリー 57巻、83～91頁（1992））。このことは
20 微量の水分あるいはそれが電解酸化されて生じた原子状の酸素のいずれかがフッ化カーボン被膜の生成を助長することを示しているものと考えられる。したがって本発明のフッ素化処理においても、水蒸気処理などの酸化処理をフッ素化処理に先立って実施することによってフッ
25 化カーボンの生成が促進されるものと考えられる。

フッ素樹脂においても、フッ素化処理を行なう前に水蒸気処理などの酸化処理を行なうことにより、より容易に極性末端基を $-CF_3$ 末端基に変えることができる。

(11)

すなわち、前述のようにフッ素樹脂のポリマー末端は種々の構造をとることが知られているが、 $-COF$ 末端をとるばあいがある。 $-COF$ 末端は単にフッ素ガスによってフッ素化処理を行なうことによって $-CF_3$ 末端に変えることは難しく、より激しい反応条件のもとで長時間処理を行なう必要がある。ところが $-COF$ 末端は水蒸気による処理で容易に $-COOH$ 末端に変化させることができる。 $-COOH$ 末端はフッ素ガスによる処理で容易に $-CF_3$ 末端に変化させることができる。

10 このように、フッ素樹脂の末端フッ素化においても酸化処理が有効になるものと考えられる。

以上のように、フッ素化処理に先立って水蒸気あるいは適当な酸化剤による酸化処理を行なうことにより、より温和な条件で有効なフッ素化処理を実施できる。これは、フッ素樹脂と炭素材料の両方の改質に関与し、相互効果により導電性および非粘着性などに優れたフッ素樹脂成形体をうるうえで効果的である。

本発明のフッ素樹脂成形体は、電子写真装置用定着ローラ、同じく転写ローラ、給紙ローラ、搬送ローラなどのローラ類、また、それらの軸受部分などに使用される。また、半導体製造プロセスにおいて使用される薬液だめ、バット、ICなどの電子部品またはウェハーの運搬、保管用ケースのほか、発熱体、電磁波遮蔽材料のような種々の用途に適用することができる。

25 たとえば、金属製ローラの外面に前記フッ素樹脂フィルムを形成させると極めて優れたオフセット防止効果をもつ電子写真装置用定着ローラとなる。

すなわち、本発明は、炭素材料を0.1～30重量%含有

(12)

するフッ素樹脂組成物よりなる成形体の表面がフッ素化されたシートまたはフィルムが金属製ローラの外表面に設けられてなる電子写真装置用定着ローラに関する。

本発明の定着ローラにおける金属製ローラの材質は熱伝導性に優れ、軽量かつ寸法安定性に富むものであればよいが、たとえばアルミニウム材、ステンレス材をあげることができる。

本発明の定着ローラにおけるフッ素樹脂は前述と同様であるが、特にテトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体あるいはポリテトラフルオロエチレンとテトラフルオロエチレンおよびパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体との混合物が適当である。

本発明の定着ローラにおけるオフセット防止層の形成方法は炭素材料を含むフッ素樹脂層をオフセット防止層として使用する従来公知の方法が使用可能であるが、このうち、フッ素樹脂と炭素材料の混合ディスパージョンを金属製ローラの表面に塗布し、乾燥後焼成する方法が容易であるので適当である。成膜後、研磨することによって表面粗度を上げることが可能である。

本発明の定着ローラは、オフセット防止層を成膜後、前述の方法にてフッ素化処理が行なわれることを特徴とする。フッ素化処理に先立ち、前述のごとく水蒸気処理あるいは酸化処理を行なうことによりさらに優れたオフセット防止能力が発揮される。

つぎに本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

(13)

ピッチ系炭素繊維（呉羽化学製 M-107 T、繊維長：700 μ m、アスペクト比：39）20重量部とテトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）粉末（ダイキン工業製、ネオフロン PFA、AP 210）80重量部とをヘンシェルミキサーで均一に混合したのち、異方向二軸押出機を用いて350～370℃で熔融混練して成形用ペレットをえた。

えられたペレットを射出成形機（シリンダー温度：350～380℃、金型温度：180℃）に供給し、円板状（直径12cm、厚さ0.5cm）の試験片を射出成形した。

えられた試験片をモネル製反応器（内容積1.5リットル）内に封入し、真空ポンプによって1Pa以下に排気した。反応器を200℃まで加熱してから高純度チッ素ガスを1リットル／分で1時間流通させ試験片を十分に乾燥させたのち、20%チッ素希釈フッ素ガスを200℃において1リットル／分で2時間流通させてフッ素化処理を行なった。フッ素化処理終了後、ただちに高純度チッ素ガスを1リットル／分で流通させながら室温まで冷却し試験片を取り出した。

えられた試験片は、水に対する接触角と体積固有抵抗（株式会社アドバンテスト製 R8340A デジタル超高抵抗計と同 R12702A レジスティビティ・チャンバを使用）を測定した。えられた結果を表1に示す。

実施例 2

実施例1と同様にしてピッチ系炭素繊維をフィラーとして含有するPFA樹脂を円板状に成形した試験片を製作した。

この試験片をモネル製反応器（内容積1.5リットル）

(14)

内に封入し高純度チッ素ガスを1リットル／分で流通させながら200℃に昇温した。

つぎに、反応器を200℃に保ったまま30℃における飽和水蒸気を含んだチッ素ガスを1リットル／分にて反応器に流通させて予備酸化した。

しかるのち、20%チッ素希釈フッ素ガスを200℃において1リットル／分で1時間流通させてフッ素化処理を行なった。フッ素化処理終了後、ただちに高純度チッ素ガスを1リットル／分で流通させながら室温まで冷却し試験片を取り出した。

えられた試験片は実施例1のばあいと同様に評価し、その結果を表1にあわせて示す。

比較例 1

実施例1において作製したピッチ系炭素繊維をフィラーとして含有するPFA樹脂試験片をフッ素化処理などの後処理を行なうことなく水に対する接触角と体積固有抵抗を実施例1のばあいと同様にして評価した。その結果を表1にあわせて示す。

比較例 2

実施例1においてピッチ系炭素繊維20重量部のかわりにピッチ系炭素繊維15重量部とフッ化カーボン（ダイキン工業（株）製、CFG L）5重量部を使用しフッ素化処理を実施しない以外は全く同様にして試験片を作製・評価した。その結果を表1にあわせて示す。

25

〔以下余白〕

(15)

表 1

	水に対する接触角 (°)	体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
実施例 1	136	4×10^9
" 2	141	5×10^8
比較例 1	123	2×10^7
" 2	125	3×10^9

実施例 3

P F A 樹脂液（ダイキン工業製 ポリフロンディスパー
ジョン A D - 1 C R）の固形分に対して 20 重量％に相
5 当する導電性カーボン（ライオレアクゾ社製 ケッチェ
ンブラック E C）を添加し、超音波ホモジナイザーにて
十分に混合、分散した。

アルミニウム製ローラ（外径 50 m m、内径 44 m m、長
さ 350 m m）の外表面をサンドブラスト処理により粗面化
10 し、この上に前記混合分散液をエアスプレーにより均一
に塗布した。このものを、380 °C の熱風循環式恒温炉の
中で 1 時間熱処理した。

つぎに、前記アルミニウム製ローラをモネル製反応器
（内容積 10 リットル）の中に封入し高純度チッ素ガスを
15 5 リットル／分で 1 時間流通させたのち、反応器を 200
°C まで加熱した。温度平衡に達してから 20％チッ素希釈
フッ素ガスを 200 °C において 2 リットル／分にて 2 時間
流通させてフッ素化処理を行なった。フッ素化処理終了
後、ただちに高純度チッ素ガスを 5 リットル／分で流通
20 させながら室温まで冷却し、アルミニウム製ローラをと
り出した。

このローラを電子複写機の定着部にセットし、非オフ

(16)

セット域性能、通紙帯電性能、および耐摩耗性能を評価した。

非オフセット域性能の評価は定着ローラの加熱温度を10℃毎に変化させ、実際にA4サイズの紙葉を4枚通紙し、文字のぬけ、にじみなどが発生するかどうか目視により評価し、全くオフセットが発生しなかった温度域で表示した。

通紙帯電性能は、前記通紙試験の際に定着ローラの表面電位を振動容量型表面電位計（トレック・ジャパン（株）製、340 HV）により測定することによって評価した。

耐摩耗性能は、A4サイズ紙5万枚の通紙試験後の摩耗量（厚さ減少量： μm ）を測定することにより評価した。

15 実施例 4

実施例3と同様に、導電性カーボンを含有するPFAフィルムにより被覆されたアルミニウム製ローラを作製した。

このローラをモネル製反応器（内容積10リットル）内に封入し、高純度チッ素ガスを5リットル／分で流通させながら200℃に昇温した。つぎに反応器を200℃に保ったまま30℃における飽和水蒸気を含有したチッ素ガスを2リットル／分で反応器内を流通させて予備酸化した。

しかるのち、20%チッ素希釈フッ素ガスを200℃において1リットル／分で1時間流通させてフッ素化処理を行なった。フッ素化処理終了後、ただちに高純度チッ素ガスを2リットル／分で流通させながら室温まで冷却したローラを取り出した。

(17)

えられたローラは実施例 3 のばあいと同様に評価した。
その結果を表 2 にあわせて示す。

比較例 3

実施例 3 において作製した導電性カーボンを含有する
5 P F A フィルムにより被覆されたアルミニウム製ローラ
をフッ素化処理などの後処理を行なうことなく実施例 3
と同様の評価に供した。その結果を表 2 にあわせて示し
た。導電性カーボンを含有するため帯電電位は最も小さ
10 きくなっているためホットオフセットが発生しやすく、
非オフセット域が狭くなっている。

比較例 4

実施例 3 において導電性カーボンのかわりにピッチ系
炭素繊維（実施例 1 で使用したものと同じもの）とフッ
15 化カーボン（比較例 3 で使用したものと同じもの）を
P F A 樹脂液の固形分に対してそれぞれ 15 重量％、5 重
量％添加し、フッ素化処理を行なわないこと以外は全く
同様にしてローラを作製し評価した。えられた結果を表
2 にあわせて示す。

20

表 2

	非オフセット域	帯電電位	摩耗量
実施例 3	150～230℃	0 ～ -130V	1～2 μm
“ 4	150～240℃	0 ～ -50V	1～2 μm
比較例 3	160～210℃	0 ～ -50V	12 μm
“ 4	150～200℃	0 ～ -50V	2～3 μm

本発明のフッ素樹脂成形体は、その表面エネルギーが

(18)

非常に低くかつ導電性をもつため帯電防止能、離型性、非粘着性に優れている。

本発明の製法は、あらかじめ所望の形状に成形後気相法による処理を行なうため、形状による制約が少なく広い範囲に応用可能である。

本発明の定着ローラはホットオフセットと静電オフセットが非常に起こりにくく、フッ化カーボンが混入された組成物を成形するという工程を経ないのでオフセット防止層を薄く均一にすることができ、コールドオフセットも起こりにくい。しかも表面の潤滑性に富むため耐摩耗性に富み、長寿命である。

産業上の利用可能性

本発明のフッ素樹脂成形体は、電子写真装置用定着ローラ、同じく転写ローラ、給紙ローラ、搬送ローラなどのローラ類、また、それらの軸受部分などに使用される。また、半導体製造プロセスにおいて使用される薬液だめ、バット、ICなどの電子部品またはウェハーの運搬、保管用ケースのほか、発熱体、電磁波遮蔽材料のような種々の用途に適用することができる。

請求の範囲

1. 炭素材料を0.1～30重量％含有するフッ素樹脂組成物よりなる成形体の表面がフッ素化されてなるフッ素樹脂成形体。
- 5 2. フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと、これと共重合可能な少なくとも1種の他のエチレン性不飽和化合物単量体との共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、およびポリビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第1項記載のフッ素樹脂成形体。
- 10 3. 棒状、ブロック状、板状、容器状、円筒状、シート状、またはフィルム状である請求の範囲第1項または第2項記載のフッ素樹脂成形体。
- 15 4. 炭素材料を0.1～30重量％含有するフッ素樹脂組成物の成形体をえたのち、その表面をフッ素原子を含む化合物よりなる反応ガスでフッ素処理することを含んでなるフッ素樹脂成形体の製法。
- 20 5. フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンと、これと共重合可能な少なくとも1種の他のエチレン性不飽和化合物単量体との共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、およびポリビニリデンフルオライドよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第4項記載のフッ素樹脂成形体の製法。
- 25 6. 成形体が、棒状、ブロック状、板状、容器状、円筒状、シート状、またはフィルム状である請求の範囲第

- 4 項または第 5 項記載のフッ素樹脂成形体の製法。
7. フッ素化処理が、成形体の表面を予備酸化したのち、
フッ素原子を含む化合物よりなる反応ガスを成形体に
接触させることを含んでなる請求の範囲第 4 項、第 5
5 項または第 6 項記載のフッ素樹脂成形体の製法。
8. 金属製ローラの外表面に請求の範囲第 3 項記載のシ
ート状またはフィルム状フッ素樹脂成形体が設けられ
てなる電子写真装置用定着ローラ。
9. 金属製ローラの外表面に、炭素材料を 0.1 ~ 30 重量
10 % 含有するフッ素樹脂組成物をシート状またはフィル
ム状に成形し、その表面をフッ素原子を含む化合物よ
りなる反応ガスでフッ素化処理することを含んでなる
電子写真装置用定着ローラの製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C08J7/00, C08J7/12, G03G15/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C08J7/00, C08J7/12, C08L27/12, G03G15/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 64-17080 (Ricoh Co., Ltd.), January 20, 1989 (20. 01. 89), Claim, line 10, left column, page 1 to line 8, upper part, left column, page 2, line 14, upper part, left column to table of lower part, right column, page 3, (Family: none)	1-3, 8
A	JP, A, 62-283373 (Minolta Camera Co., Ltd.), December 9, 1987 (09. 12. 87), Claim, line 16, upper part, right column to line 10, lower part, right column, page 2, line 7, upper part, left column to 5th line from the bottom, lower part, left column, page 3 & US, A, 4,819,020	1-3, 8
A	JP, A, 4-258640 (Osaka Gas Co., Ltd.), September 14, 1992 (14. 09. 92), Claim, lines 8 to 27, column 2, line 49, column 2 to line 5, column 3, lines 21 to 30, column 3, (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 3, 1994 (03. 06. 94)

Date of mailing of the international search report

June 28, 1994 (28. 06. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08J7/00, C08J7/12, G03G15/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C08J7/00, C08J7/12, C08L27/12, G03G15/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 64-17080 (株式会社 リコー), 20. 1月. 1989 (20. 01. 89), クレーム, 第1頁 左欄第10行-第2頁上段左欄第8行, 第3頁上段左欄 第14行-同頁下段右欄の表 (ファミリーなし)	1-3, 8
A	JP, A, 62-283373 (ミノルタカメラ株式会社), 9. 12月. 1987 (09. 12. 87), クレーム, 第2頁 上段右欄第16行-同頁下段右欄第10行, 第3頁上段左欄 第7行-同頁下段左欄下から第5行&US, A, 4,819,020	1-3, 8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 94

国際調査報告の発送日

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井 出 隆 一

4 F 7 3 1 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 4-258640 (大阪瓦斯株式会社), 14. 9月. 1992 (14. 09. 92), クレーム, 第2欄 第8-27行, 第2欄第49行-第3欄第5行, 第3欄 第21-30行 (ファミリーなし)	1-9