

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3988204号
(P3988204)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月27日(2007.7.27)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 55/00	(2006.01)	CO8L 55/00
CO8F 220/18	(2006.01)	CO8F 220/18
CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06
CO8K 3/24	(2006.01)	CO8K 3/24
CO8L 33/04	(2006.01)	CO8L 33/04

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-122136	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成9年5月13日(1997.5.13)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開平10-310677		東京都中央区築地五丁目6番10号
(43) 公開日	平成10年11月24日(1998.11.24)	(74) 代理人	100078754
審査請求日	平成16年4月20日(2004.4.20)		弁理士 大井 正彦
		(72) 発明者	山崎 隆生
			東京都中央区築地2丁目11番24号 日
			本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	森川 明彦
			東京都中央区築地2丁目11番24号 日
			本合成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	安田 健二
			東京都中央区築地2丁目11番24号 日
			本合成ゴム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリルゴム組成物および架橋ゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

〔A〕(1) アクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体60～98.9重量%と、(2) 1分子中に1個のアクリロイル基を有するポリシロキサンおよび1分子中に1個のメタクリロイル基を有するポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体1.0～30重量%と、(3) エポキシ基を有する不飽和単量体、1分子中に2個以上の不飽和二重結合を有する不飽和単量体およびハロゲン原子を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも1種の架橋用不飽和単量体0.1～10重量%と、(4) これらと共重合可能な不飽和単量体0～20重量%と

からなる単量体混合物を共重合して得られるアクリルゴム、

〔B〕イオン伝導型導電性付与物質、並びに、

〔C〕架橋剤

を含有してなり、

〔A〕アクリルゴム100重量部に対する〔B〕イオン伝導型導電性付与物質の割合が0.1～40重量部であり、〔A〕アクリルゴム100重量部に対する〔C〕架橋剤の割合が0.2～10重量部であることを特徴とするアクリルゴム組成物。

【請求項2】

〔B〕イオン伝導型導電性付与物質が、周期律表第1族金属塩、周期律表第2族金属塩、これらの金属塩の錯体、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性

剤および非イオン性界面活性剤から選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 に記載のアクリルゴム組成物。

【請求項 3】

【B】イオン伝導型導電性付与物質と共に、電子伝導型導電性付与物質が含有されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のアクリルゴム組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかに記載のアクリルゴム組成物から得られることを特徴とする架橋ゴム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性を有するアクリルゴム組成物に関し、更に詳しくは、電子写真方式を利用したプリンター、複写機等の帯電ロール、現像ロール、転写ロールを構成する材料として好適なアクリルゴム組成物および架橋ゴムに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子写真方式を利用したプリンター、複写機等においては、帯電ロール、現像ロールまたは転写ロールとして、導電性を有する弾性ゴムロールが広く用いられている。かかる弾性ゴムロールにおいては、感光体との安定した接触面積が確保されることが必要であり、そのため、弾性ゴムロールを構成するゴム材料としては、硬度が低く、圧縮永久歪が低いものが要求されており、また、半導電領域の導電性が安定して得られるもの、特に導電性が環境条件の変化により大きく変化しないものが要求されている。

20

【0003】

硬度の低いゴム弾性体としては、EPDM等のゴム材料を発泡させて得られる発泡ゴム弾性体（特開平 4 - 160397 号公報参照）、多量の伸展油、可塑剤等を配合したゴム組成物よりなるものなどが知られている。

然るに、発泡ゴム弾性体は、圧縮永久歪が大きい、という問題がある。また、多量の伸展油、可塑剤等を配合したゴム組成物よりなるゴム弾性体においては、当該伸展油、可塑剤がブリードアウトしやすいため、これを弾性ゴムロールとして使用すると、感光体が汚染される、という問題がある。このようなゴム組成物により弾性ゴムロールを製造する場合には、ロール表面の粘着性が高くなるため、その表面をフッ素樹脂、ウレタン樹脂、ナイロン樹脂等により被覆することが必要となり、その結果、製造コストが増大する、という問題がある。

30

【0004】

一方、ゴム材料に導電性を付与する手段としては、従来、ゴム材料に、導電性カーボンブラック、グラファイト、金属粉等の導電性フィラーを添加する手段が知られている。然るに、このような手段によって例えば $10^6 \sim 10^9$ ($\cdot \text{cm}$) の半導電領域の半導電領域の導電性を付与する場合には、ゴム材料中における導電フィラーの含有量や分散状態の僅かな差によって、その抵抗値が急激に変化するため、製品間において、再現性が高く、安定した導電性が得られない、という問題がある。

40

【0005】

また、ゴム材料に導電性を付与する他の手段としては、ゴム材料中にイオン伝導型導電性付与物質を添加する手段が提案されている（特開昭 63 - 189876 号公報、特開平 2 - 198470 号公報参照）。このような手段においては、ゴム材料中におけるイオン伝導型導電性付与物質の含有量や分散状態の僅かな差によって、抵抗値が急激に変化することは少ないため、製品間において比較的再現性の高い導電性が得られるが、環境（温度および湿度）の変化によって、導電性が大きく変化する、という問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、硬度が低

50

く、圧縮永久歪が小さく、しかも、環境条件によらず、半導電領域の導電性が安定して得られ、優れた非粘着性を有する架橋ゴムを得ることのできるアクリルゴム組成物および架橋ゴムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明のアクリルゴム組成物は、[A](1)アクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体60～98.9重量%と、(2)1分子中に1個のアクリロイル基を有するポリシロキサンおよび1分子中に1個のメタクリロイル基を有するポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体1.0～30重量%と、(3)エポキシ基を有する不飽和単量体、1分子中に2個以上の不飽和二重結合を有する不飽和単量体およびハロゲン原子を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも1種の架橋用不飽和単量体0.1～10重量%と、(4)これらと共重合可能な不飽和単量体0～20重量%とからなる単量体混合物を共重合して得られるアクリルゴム、

[B]イオン伝導型導電性付与物質、並びに、

[C]架橋剤

を含有してなり、

[A]アクリルゴム100重量部に対する[B]イオン伝導型導電性付与物質の割合が0.1～40重量部であり、[A]アクリルゴム100重量部に対する[C]架橋剤の割合が0.2～10重量部であることを特徴とする。

本発明の架橋ゴムは、上記のアクリルゴム組成物から得られることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のアクリルゴム組成物について詳細に説明する。

本発明のアクリルゴム組成物は、特定の単量体混合物を共重合して得られるアクリルゴムと、イオン伝導型導電性付与物質と、架橋剤とを含有してなるものである。

【0009】

本発明に用いられるアクリルゴムは、(1)アクリル酸アルキルエステルおよびアクリル酸アルコキシアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体(以下、「単量体(A1)」ともいう。)と、(2)1分子中に1個のアクリロイル基を有するポリシロキサンおよび1分子中に1個のメタクリロイル基を有するポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体(以下、「単量体(A2)」ともいう。)と、(3)エポキシ基を有する不飽和単量体(以下、「エポキシ基含有不飽和単量体」ともいう。)、1分子中に2個以上の不飽和二重結合を有する不飽和単量体およびハロゲン原子を有する不飽和単量体(以下、「ハロゲン原子含有不飽和単量体」ともいう。)から選ばれる少なくとも1種の架橋用不飽和単量体(以下、「単量体(A3)」ともいう。)とからなる単量体混合物を共重合して得られるアクリルゴム(以下、「特定アクリルゴム」ともいう。)である。

【0010】

特定アクリルゴムを得るための単量体(A1)のうち、アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどが挙げられる。これらの中では、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレートが好ましい。これらのアクリル酸アルキルエステルは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0011】

特定アクリルゴムを得るための単量体(A1)のうち、アクリル酸アルコキシアルキルエステルの具体例としては、メトキシメチルアクリレート、エトキシメチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエ

10

20

30

40

50

チルアクリエート、3-メトキシプロピルアクリレートなどが挙げられる。これらの中では、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートが好ましい。これらのアクリル酸アルコキシアルキルエステルは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0012】

単量体(A1)の使用割合は、60～98.9重量%とされ、好ましくは70～88.9重量%である。この割合が60重量%未満である場合には、得られるアクリルゴムは硬度が過大なものとなるため、好適な弾性を有するアクリルゴム組成物が得られない。一方、この割合が98.9重量%を超える場合には、得られる架橋ゴムに、安定した導電性を付与することができず、また、当該架橋ゴムは、非粘着性が不十分なものとなる。

10

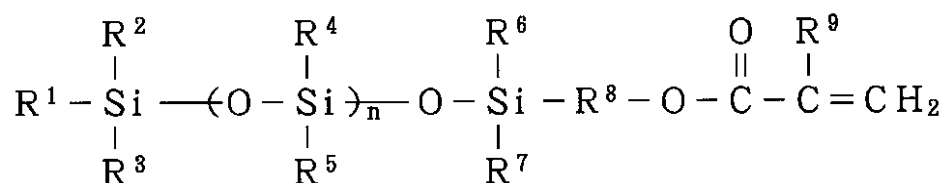
【0013】

特定アクリルゴムを得るための単量体(A2)としては、下記式(1)で表されるアクリロイル基含有ポリシロキサンを用いることが好ましい。

【0014】

【化1】

式(1)



20

【0015】

〔式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ はアルキル基またはアリール基を示し、 R^8 は炭素数が3～10のアルキレン基を示し、 R^9 は水素原子またはメチル基を示す。 n は10～200の整数である。〕

【0016】

このような単量体(A2)の具体例としては、メタクリル酸プロピルポリジメチルシロキサン、アクリル酸プロピルポリジメチルシロキサン、メタクリル酸ブチルポリジメチルシロキサン、アクリル酸ブチルポリジメチルシロキサン、メタクリル酸プロピルポリメチルフェニルシロキサン、アクリル酸プロピルポリメチルフェニルシロキサンなどが挙げられる。これらの中では、メタクリル酸プロピルポリジメチルシロキサン、メタクリル酸プロピルポリメチルフェニルシロキサンが好ましい。これらの化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

30

また、単量体(A2)としては、市販のものを用いることもでき、例えばチッソ(株)製のサイラプレーンFM-0711、FM-0721、FM-0725などが挙げられる。

【0017】

単量体(A2)の使用割合は、1～30重量%とされ、好ましくは5～25重量%である。この割合が1重量%未満である場合には、得られる架橋ゴムは非粘着性が不十分なものとなり、一方、この割合が30重量%を超える場合には、得られる架橋ゴムは引張り強度が低いものとなる。

40

【0018】

特定アクリルゴムを得るための単量体(A3)は、当該特定アクリルゴムに架橋点(エポキシ基、不飽和二重結合またはハロゲン原子)を導入するための架橋用不飽和単量体である。

【0019】

特定アクリルゴムを得るための単量体(A3)のうち、エポキシ基含有不飽和単量体の具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらの中では、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルが好ましい。これらのエポキシ基含有不飽和単量体は、単独でまたは2種以

50

上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 0 】

特定アクリルゴムを得るための単量体 (A 3) のうち、1 分子中に 2 個以上の不飽和二重結合を有する不飽和単量体の具体例としては、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、1 , 1 - ジメチルプロペニルメタクリレート、1 , 1 - ジメチルプロペニルアクリレート、3 , 3 - ジメチルブテニルメタクリレート、3 , 3 - ジメチルブテニルアクリレート、イタコン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、ビニル 1 , 1 - ジメチルプロペニルエーテル、ビニル 3 , 3 - ジメチルブテニルエーテル、1 - アクリロイルオキシ - 1 - フェニルエテンなどが挙げられる。これらの中では、ビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレートが好ましい。これらの不飽和単量体は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 2 1 】

特定アクリルゴムを得るための単量体 (A 3) のうち、ハロゲン原子含有不飽和単量体の具体例としては、2 - クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル、クロロメチルスチレンなどが挙げられる。これらの中では、クロロ酢酸ビニル、クロロメチルスチレンが好ましい。これらのハロゲン原子含有不飽和単量体は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

【 0 0 2 2 】

単量体 (A 3) の使用割合は、0 . 1 ~ 1 0 重量%とされ、好ましくは、0 . 2 ~ 8 重量%である。この割合が 0 . 1 重量%未満である場合には、得られる架橋ゴムは引張り強度が低いものとなり、一方、この割合が 1 0 重量%を超える場合には、得られる架橋ゴムの伸びが小さいものとなるため、好ましくない。

20

【 0 0 2 3 】

特定アクリルゴムを得るための単量体混合物には、上記の単量体 (A 1)、単量体 (A 2) および単量体 (A 3) と共に、これらと共重合可能な不飽和単量体 (以下、「単量体 (A 4) 」ともいう。) が含有されていてもよい。

このような単量体 (A 4) の具体例としては、トリフルオロエチルアクリレート、ペンタフルオロエチルアクリレート、パーフルオロアルキルアクリレート、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、アクリロニトリル、 α - メチルアクリロニトリル、スチレン、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられる。これらの化合物は、単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いることができる。

30

単量体 (A 4) の使用割合は、2 0 重量%以下とされる。この割合が 2 0 重量%を超える場合には、得られる架橋ゴムは硬度の高いものとなるため、好ましくない。

【 0 0 2 4 】

本発明に用いられる特定アクリルゴムは、上記の単量体 (A 1)、単量体 (A 2)、単量体 (A 3) および必要に応じて用いられる単量体 (A 4) からなる混合単量体を、ラジカル重合開始剤の存在下に、通常の乳化重合法、懸濁重合法、バルク重合法あるいは溶液重合法により共重合させることにより得られる。

乳化重合法により特定アクリルゴムを得る場合において、乳化剤としては、陰イオン性界面活性剤または非イオン性界面活性剤を単独でまたは 2 種以上を組み合わせ用いることができ、更に種々の分散剤を用いることもできる。かかる乳化剤の具体例としては、アルキルサルフェート、アルキルアリアルスルフォネート、高級脂肪酸の塩例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、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脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。

40

【 0 0 2 5 】

本発明のアクリルゴム組成物には、イオン伝導型導電性付与物質が含有されている。このイオン伝導型導電性付与物質は、得られる架橋ゴムに、イオン伝導機構による導電性を付与するものである。このようなイオン伝導型導電性付与物質としては、リチウム、ナトリ

50

ウム、カリウム等の周期律表第1族金属塩（以下、「アルカリ金属塩」ともいう。）、カルシウム、バナジウム等の周期律表第2族金属塩（以下、「アルカリ土類金属塩」ともいう。）、これらの金属塩の錯体、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤などを用いることができる。

【0026】

アルカリ金属塩の具体例としては、 LiF_3SO_3 、 NaClO_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiCl 、 LiBr 、 NaSCN 、 KSCN 、 NaCl 、 NaI 、 KI 等が挙げられるが、特に、過ハロゲン酸素酸塩が好ましい。

アルカリ土類金属塩の具体例としては、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 等が挙げられる。

10

また、これらの金属塩の錯体としては、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等の多価アルコールまたはその誘導体との錯体、あるいは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などが挙げられる。また、これら以外の錯体としては、アミノ基で変性したDOP、DBP等の可塑剤と過塩素酸イオンとの錯塩等の導電性可塑剤等が挙げられる。

【0027】

陽イオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラブチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩が挙げられる。

20

陰イオン性界面活性剤の具体例としては、有機スルホン酸塩、高級アルコールエチレンオキシサイド付加硫酸エステル塩、高級アルコールリン酸エステル塩、高級アルコールエチレンオキシサイド付加リン酸エステル塩等が挙げられる。

両性界面活性剤の具体例としては、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ジメチルアルキルラウリルベタイン等が挙げられる。

非イオン性界面活性剤の具体例としては、高級アルコールエチレンオキシサイド、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0028】

30

本発明において、イオン伝導型導電性付与物質の使用割合は、特定アクリルゴム100重量部に対して0.1~40重量部、特に、0.5~30重量部であることが好ましい。

この割合が0.1重量部未満である場合には、十分な導電性を有する架橋ゴムが得られないことがある。一方、この割合が40重量部を超える場合には、得られる架橋ゴムの機械的特性が低下することがあり、好ましくない。

【0029】

本発明のアクリルゴム組成物には、特定アクリルゴムおよびイオン伝導型導電性付与剤と共に、架橋剤が含有されている。この架橋剤は、特定アクリルゴムを得るための単量体(A3)の種類により適宜選択して使用される。

特定アクリルゴムを得るための単量体(A3)としてエポキシ基含有不飽和単量体を用いる場合には、架橋剤として、例えば有機カルボン酸アンモニウム、ジチオカルバミン酸塩、各種ポリアミン、イミダゾール/酸無水物、イソシアヌル酸/有機アンモニウム塩等を用いることができる。

40

特定アクリルゴムを得るための単量体(A3)として1分子中に2個以上の不飽和二重結合を有する不飽和単量体を用いる場合には、架橋剤として、例えば有機過酸化物、硫黄/沈降硫黄/塩化硫黄/チウラムジスルフィドなどの硫黄化合物、テトラクロロベンゾキノンなどのキノイド化合物などを用いることができる。

特定アクリルゴムを得るための単量体(A3)としてハロゲン原子含有不飽和単量体を用いる場合には、架橋剤として、例えば金属石鹸/硫黄化合物、有機カルボン酸アンモニウム、各種ポリアミン、4級アンモニウム塩/トリアジンチオール類などを用いることがで

50

きる。

【0030】

本発明において、架橋剤の使用割合は、特定アクリルゴム100重量部に対して0.2～10重量部、特に、0.5～8重量部であることが好ましい。

この割合が0.2重量部未満である場合には、得られる架橋ゴムの圧縮永久歪が高いものとなり、一方、この割合が10重量部を超える場合には、得られる架橋ゴムの硬度が高くなり、好ましくない。

【0031】

本発明のアクリルゴム組成物には、上記イオン伝導型導電性付与物質と共に、電子伝導型導電性付与物質が含有されていてもよい。この電子伝導型付与物質は、得られる架橋ゴムに、電子伝導機構による導電性を付与するものである。かかる電子伝導型付与物質の具体例としては、カーボンブラック、グラファイト等の炭素系粉末、アルミニウム、銅、ニッケル、銀等の金属粉末、各種フィラーに銅、ニッケル、銀等の導電性金属メッキを施したもの、酸化亜鉛をアルミニウムで処理した導電性酸化亜鉛、ポリアニリン、ポリピロール、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレン-ビニレン)等の導電性高分子等を挙げることができる。このような電子伝導型導電性付与物質を併用することにより、得られる架橋ゴムにおいては、温度および湿度に対して更に安定した導電性が得られる。上記の電子伝導型導電性付与物質の中では、特にカーボンブラック、導電性酸化亜鉛が環境安定性の点で好ましい。

【0032】

本発明において、電子伝導型導電性付与物質の使用割合は、特定アクリルゴム100重量部に対して0.1～40重量部、特に1～20重量部であることが好ましい。この割合が40重量部を超える場合には、得られる架橋ゴムは、硬度が高いものとなると共に、圧縮永久歪が大きいものとなるため、好ましくない。

【0033】

また、本発明のアクリルゴム組成物には、得られる架橋ゴムの低硬度性、低圧縮永久歪性、非粘着性および安定した導電性などの特徴を阻害しない範囲で、特定アクリルゴム以外のゴム成分、補強性充填剤または増量剤、その他の各種配合剤を添加することができる。

【0034】

特定アクリルゴム以外のゴム成分としては、例えば天然ゴム、イソプレンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレートゴム、エピクロルヒドリンゴムなどを挙げることができる。

【0035】

また、補強性充填剤または増量剤としては、例えば湿式シリカ、フェームドシリカ、クレー、ケイソウ土、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、有機補強剤、有機充填剤などを挙げることができる。

その他の配合剤としては、フタル酸誘導体、アジピン酸誘導体等の可塑剤、潤滑油、プロセスオイル等の軟化剤、フェニレンジアミン類、フォスフェート類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類等の老化防止剤、酸化鉄、酸化セリウム、ナフテン酸鉄、ナフテン酸カリウム等の耐熱剤、その他加工助剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、耐油性向上剤、スコッチ防止剤、発泡剤、滑剤などを挙げることができる。

【0036】

本発明のアクリルゴム組成物は、前述の各成分を、例えばロールやニーダー等の通常の混練装置により均一に混合することにより得られる。こうして得られたゴム組成物は、例えばプレス成形、射出成形やトランスファー成形等の金型を用いて成形することが可能であり、また、押し出し成形、カレンダー成形、溶剤に溶かしてからのコーティングやディップ等の成形方法により架橋、成形することも可能である。

本発明のアクリルゴム組成物より得られる架橋ゴムは、硬度が低く、圧縮永久歪が低いも

10

20

30

40

50

のであり、しかも、環境条件によらず、半導電領域の導電性が安定して得られ、優れた非粘着性を有するものである。従って、このような架橋ゴムは、電子写真方式のプリンター、複写機などに用いられる帯電用ロール、現像用ロール、転写用ロールを構成するゴム材料として好適であり、当該架橋ゴムにより構成されたロールを有するプリンター、複写機等の電子写真装置によれば、従来のものと比べて、印刷特性、複写特性、消音性等の性能が向上する。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、「部」および「%」はそれぞれ「重量部」および「重量%」を意味する。

10

【 0 0 3 8 】

合成例 1 (本発明用)

窒素置換された 2 リットルガラス製セパラブルフラスコ内に、蒸留水 2 0 0 重量部にラウリル硫酸ナトリウム 4 重量部を溶解した溶液を入れ、この溶液に、単量体 (A 1) としてエチルアクリレート 1 0 部、n - ブチルアクリレート 6 0 部および 2 - メトキシエチルアクリレート 2 1 部、単量体 (A 2) として - (3 - メタクリロキシプロピル) ポリジメチルシロキサン〔チッソ(株)社製、サイラプレーン FM - 0 7 2 1〕5 部、並びに単量体 (A 3) としてグリシジルメタクリレート 4 部からなる単量体混合物 1 0 0 重量部を加え乳化した。そして、セパラブルフラスコ内の温度を 8 0 まで昇温した後、ベンゾイルパーオキサイド 0 . 2 5 g、硫酸第一鉄 0 . 0 1 g、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0 . 0 2 5 g およびソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0 . 0 4 g 添加して単量体混合物の共重合反応を開始させ、重合添加率が 9 5 % に達するまで反応を継続させ、その後、N , N - ジエチルヒドロキシアミン 0 . 5 g を加えて反応を停止させた。次いで、反応生成物を取り出し、これに水蒸気を吹き込むことにより、未反応モノマーを除去した。このようにして得られたラテックスを、0 . 2 5 % 塩化カルシウム水溶液に加えて凝固させ、この凝固物を十分水洗して約 9 0 で 3 時間乾燥させることにより、特定アクリルゴム (1) を得た。

20

【 0 0 3 9 】

合成例 2 ~ 5 (本発明用)

30

単量体混合物として、下記表 1 に示す組成のものを用いたこと以外は、合成例 1 と同様にして特定アクリルゴム (2) ~ 特定アクリルゴム (5) を得た。

【 0 0 4 0 】

合成例 6 (本発明用)

窒素置換された 2 リットルガラス製セパラブルフラスコに、トルエン 1 2 0 部を仕込み、次いで、セパラブルフラスコ内の温度を 1 0 0 に昇温した後、このトルエン中に、表 1 に示す組成の単量体混合物 1 0 0 部と、アゾビスイソブチロニトリル 1 . 2 重量部との混合溶液を 2 時間かけて滴下し、更に、1 0 0 で 3 0 分保持した。その後、この溶液に、トルエン 4 0 部とアゾビスイソブチロニトリル 0 . 6 部との混合溶液を滴下し、更に、1 0 0 で 3 時間保持し、単量体混合物の共重合反応を完結させた。得られた反応液中に水蒸気を吹き込むことによりトルエンを除去し、更に、十分水洗して約 9 0 で 3 時間乾燥させることにより、特定アクリルゴム (6) を得た。

40

【 0 0 4 1 】

合成例 7 ~ 8 (比較用)

単量体混合物として、下記表 1 に示す組成のものを用いたこと以外は、合成例 1 と同様にして比較用アクリルゴム (7) および比較用アクリルゴム (8) を得た。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8
単量体混合物配合組成(部)	単量体(A1)	エチルアクリレート	10	10	10	10	10	10	10
		n-ブチルアクリレート	60	56	60	53	56	69	35
		2-メトキシエチルアクリレート	21	20	18	18	20	16.5	16
	単量体(A2)	α -(3-メタクロキシプロピル)ポリジメチルシロキサン	5	10	10	10	10	0.5	35
単量体(A3)		ゲリシジルメタクリレート	4	4	—	4	4	4	4
		アリルメタクリレート	—	—	2	—	—	—	—
		クロル酢酸ビニル	—	—	—	2	—	—	—
単量体(A4)		アクリロニトリル	—	—	—	—	5	—	—

【0043】

<実施例1～11および比較例1～4>

下記表2および下記表3に示す配合処方に従って、ゴム成分、イオン伝導型導電性付与物質および添加剤を、内容積300mlのハーケ社製密閉式混合機により、60℃で15分間混練し、得られた混合物に架橋剤を添加し、50℃のオープンロールにより混練することにより、ゴム組成物を調製した。

これらのゴム組成物を、圧力100kg/cm²、温度170℃で20分間の条件でプレス成形することにより、架橋ゴムよりなる厚みが2mmのシート体および圧縮永久歪測定用の試験片を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

【 表 2 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ゴ ム 成 分	特定アクリルゴム (1)	—	—	—	100	—	—	—	—
	特定アクリルゴム (2)	100	—	—	—	100	—	—	—
	特定アクリルゴム (3)	—	100	—	—	—	100	—	—
	特定アクリルゴム (4)	—	—	100	—	—	—	100	—
	特定アクリルゴム (5)	—	—	—	—	—	—	—	100
イオン伝導型導電性付与物質 (1)		20	20	20	20	20	20	20	20
添 加 剤	酸化亜鉛	—	—	5	—	—	—	5	—
	ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
	4,4'-(<i>a,a</i> -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン	2	2	2	2	2	2	2	2
	シリカ	10	10	10	—	—	—	—	—
	導電性カーボンブラック	—	—	—	5	5	5	5	5
架 橋 剤	アンモニウムベンゾエート	1.5	—	—	1.5	1.5	—	—	1.5
	1,3-ビス(<i>t</i> -ブチルカルキシ-イソプロピル)ベンゼン	—	2	—	—	—	2	—	—
	N,N'- <i>m</i> -メタフェニレンビスマレイミド	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—
	ステアリン酸ナトリウム	—	—	2.5	—	—	—	2.5	—
	ステアリン酸カリウム 表面処理硫黄	—	—	0.5	—	—	—	0.5	—

【 0 0 4 5 】

【 表 3 】

10

20

30

40

ゴム組成物配合(部)	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ゴム成分	— 100 — — —	100 — — — —	100 — — — —	— — 100 — —	— — — 100 —	100 — — — —	— — — — 100
特定アクリルゴム(2) 特定アクリルゴム(6) 比較用アクリルゴム(7) 比較用アクリルゴム(8) EPDM	— 100 — — —	100 — — — —	100 — — — —	— — 100 — —	— — — 100 —	100 — — — —	— — — — 100
イオン伝導型導電性付与物質(1) イオン伝導型導電性付与物質(2)	20 —	— 10	30 —	20 —	20 —	— —	15 —
添加剤	— 1 2 — 5	— 1 2 10 —	— 1 2 10 —	— 1 2 10 —	— 1 2 10 —	— 1 2 — 10	5 1 2 — 10
架橋剤	1.5 — —	1.5 — —	1.5 — —	1.5 — —	1.5 — —	1.5 — —	— 2 0.5

【0046】

表2および表3において、EPDM、イオン伝導型導電性付与物質、添加剤および架橋剤としては、下記のものを用いた。

EPDM：日本合成ゴム(株)製「EP342」〔エチレン/プロピレン=53/47(重量比)，MV(ML1+4，100)=48，ヨウ素価30〕，

イオン伝導型導電性付与物質(1)：旭電化工業(株)製 導電性可塑剤「LV-70」，

イオン伝導型導電性付与物質(2)：昭島化学工業(株)製「MP-100」

4,4'-(α,α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン：大内新興(株)製「ノクラックCD」，

シリカ：日本シリカ(株)製「ニブシールVN3」，

10

20

30

40

50

導電性カーボンブラック：ライオンアクゾ（株）製「ケッチェンブラック E C 6 0 0 J D」，

アンモニウムベンゾエート：大内新興（株）製「バルノック A B」，

1，3 - ビス（t - ブチルペルオキシ - イソプロピル）ベンゼン：化薬アクゾ（株）製「パーカドックス 1 4 / 4 0」，

N，N' - m - メタフェニレンビスマレイミド：大内新興（株）製「バルノック P M」，

表面処理硫黄：鶴見化学（株）製「サルファックス P M C」

【 0 0 4 7 】

得られたシート体および試験片を用い、下記の評価を行った。

（ 1 ）引張試験：J I S - K 6 3 0 1 に準拠し、引張強度および破断伸びを測定した。

10

（ 2 ）硬度：J I S - K 6 3 0 1 に準拠して J I S - A 硬度を測定すると共に、高分子計器（株）製 A S K E R - C 型硬度計を用いて A S K E R - C 硬度を測定した。

（ 3 ）圧縮永久歪試験：J I S - K 6 3 0 1 に準拠し、7 0 で 2 2 時間の条件で圧縮永久歪を測定した。

た。（ 4 ）体積固有抵抗：アドバンテスト（株）製「T R 8 6 5 2 エレクトロメータ」および「T R 4 2 電極」を用い、J I S - K 6 9 1 1 に準拠し、1 0 で 3 0 % R H および 4 0 × 9 0 % R H の環境下において体積固有抵抗を測定した。

尚、体積固有抵抗の測定は、試験片を温度および相対湿度が制御された高温槽内に 2 4 時間放置した後、行った。

（ 5 ）タックネス試験：ピクマタックテスター（東洋精機（株）製）を用い、シート体をポリカーボネート板に荷重 5 0 0 g F で 1 分間圧着させた後、当該シート体を 2 0 m m / 分でポリカーボネート板から剥離させたときの剥離力の最大値を測定した。

20

（ 6 ）接触角：シート体の表面をエタノールで洗浄し、室温で 8 時間乾燥した後、室温で蒸留水を滴下させ、1 分間経過した後に、エルマゴニオメーター式接触角測定器を用いて接触角を測定した。

以上、結果を表 4 および表 5 に示す。

【 0 0 4 8 】

【 表 4 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
引張試験	引張強度〔MPa〕	1. 5	1. 6	2. 0	2. 1	2. 2	2. 3	2. 0	2. 7	2. 0	1. 5	1. 8
	破断伸び〔%〕	520	500	460	360	480	340	360	340	490	520	480
硬 度	J I S - A	12	10	11	14	12	16	17	18	12	12	10
	ASKER-C	32	30	33	41	38	43	44	47	39	33	30
圧縮永久歪〔%〕		10	9	9	5	6	4	5	7	6	9	10
体積固有抵抗 log ρV 〔Ω・cm〕	10℃, 30%RH	7. 9	7. 8	7. 8	7. 5	7. 3	7. 4	7. 9	8. 1	7. 4	8. 2	8. 8
	40℃, 90%RH	7. 0	6. 9	7. 1	7. 1	6. 9	7. 1	7. 8	7. 9	6. 9	7. 4	7. 9
タックネス〔gF〕		350	340	330	300	290	330	360	410	270	290	290
水との接触角〔deg.〕		118	122	120	114	118	113	110	108	118	114	117

【 0 0 4 9 】

【 表 5 】

10

20

30

40

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
引張試験	2.5	0.5	3.5	4.2
引張強度〔MPa〕	350	880	280	300
破断伸び〔%〕	23	9	30	48
JIS-A	47	32	55	—
ASKER-C	15	21	4	25
圧縮永久歪〔%〕	8.9	9.2	9.9	5.9
体積固有抵抗 log ρ V 〔 $\Omega \cdot \text{cm}$ 〕	4.8	4.6	3.7	3.4
10℃, 30%RH 40℃, 90%RH	810	240	340	280
タッキネス〔gF〕	103	126	112	92
水との接触角〔deg.〕				

10

20

【0050】

表4および表5の結果から明かなように、実施例1～11に係る組成物によれば、硬度が低く、圧縮永久歪が小さく、しかも、環境条件によらず、半導電領域の導電性が安定して得られ、かつ、非粘着性にも優れた架橋ゴムが得られることが確認された。

これに対して、比較例1に係る組成物においては、アクリルゴムを得るために使用した単量体(A2)の割合が過小であるため、得られる架橋ゴムは、圧縮永久歪が大きく、非粘着性が低いものであった。比較例2に係る組成物においては、アクリルゴムを得るために使用した単量体(A2)の割合が過大であるため、得られる架橋ゴムは、引張強度が低く、圧縮永久歪が大きいものであった。比較例3に係る組成物においては、イオン伝導型導電性付与物質が含有されていないため、得られる架橋ゴムは、導電性の環境安定性の低いものであった。比較例4に係る組成物においては、特定アクリルゴムの代わりにEPDMを使用しているため、得られる架橋ゴムは、硬度が高く、圧縮永久歪が大きいものであった。

30

【0051】

【発明の効果】

本発明のアクリルゴム組成物によれば、硬度が低く、圧縮永久歪が小さく、しかも、環境条件によらず、半導電領域の導電性が安定して得られ、優れた非粘着性を有する架橋ゴムが得られる。このような架橋ゴムは、電子写真方式を利用したプリンター、複写機等に用いられる帯電ロール、現像ロール、転写ロールを構成する材料として好適なものである。

40

フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平02 - 124907 (JP, A)
特開昭63 - 189876 (JP, A)
特開平02 - 198470 (JP, A)
特開昭52 - 092395 (JP, A)
特開昭58 - 142703 (JP, A)
特開平09 - 302232 (JP, A)
特開平10 - 087877 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 55/00
C08L 33/04
C08F 220/18
C08F 290/06