

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月19日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/091745 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 15/02 (2006.01) G03G 15/00 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) G03G 15/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/007255
- (22) 国際出願日: 2013年12月10日(10.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-272394 2012年12月13日(13.12.2012) JP
- (71) 出願人: キヤノン株式会社(CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西岡 悟(NISHIOKA, Satoru); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 山内 一浩(YAMAUCHI, Kazuhiro); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 渡辺政浩(WATANABE, Masahiro); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 山田 真樹(YAMADA, Masaki); 〒1468501 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 Tokyo (JP). 有村 秀哉(ARIMURA, Hideya); 〒1468501 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 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡部 譲, 外(OKABE, Yuzuru et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-6-5丸の内北口ビル22階 Tokyo (JP).

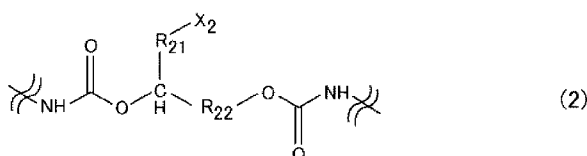
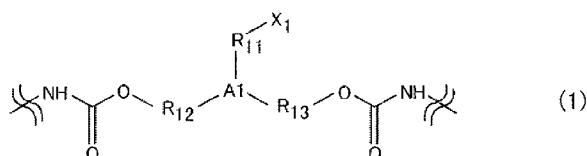
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

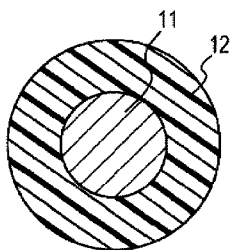
[続葉有]

(54) Title: ELECTROPHOTOGRAPHY MEMBER, PROCESS CARTRIDGE, AND ELECTROPHOTOGRAPHY DEVICE

(54) 発明の名称: 電子写真用部材、プロセスカートリッジおよび電子写真装置



[図1A]



(57) Abstract: Provided is an electrophotography member such that sufficient conductivity is obtained with a low decrease in conductivity even in low-temperature, low-humidity environments, it is easy to suppress a decrease in resistance that is more than necessary even in high-temperature, high-humidity environments, and it is also possible to suppress bleeding of quaternary ammonium salts. The electrophotography member has a conductive shaft core body and a conductive layer, and the conductive layer contains an anion and a resin having in the molecule thereof the structure indicated by formula (1) and/or the structure indicated by formula (2).

(57) 要約: 低温低湿環境下においても導電性低下が少なく十分な導電性が得られ、高温高湿環境下でも必要以上の抵抗低下を抑制することが容易であり、かつ四級アンモニウム塩のブリードも抑制可能な電子写真用部材を提供する。導電性の軸芯体と、導電層とを有する電子写真用部材であって、該導電層は、分子内に下記式(1)で示される構造または下記式(2)で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂と、アニオンと、を含んでいる。

WO 2014/091745 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

電子写真用部材、プロセスカートリッジおよび電子写真装置

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真用部材、プロセスカートリッジおよび電子写真装置に関する。

背景技術

[0002] 電子写真方式を採用した画像形成装置である電子写真装置において、帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラなどの電子写真用部材には、電気抵抗値が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega$ 程度に制御された導電層が設けられている。かかる導電層の導電性を調整するために、四級アンモニウム塩化合物等のイオン導電剤を用いる場合がある。

[0003] イオン導電剤によって導電化されてなる導電層は、カーボンブラックなどの電子導電剤によって導電化されてなる導電層と比較して、電気抵抗値のムラが生じにくいというメリットを有する。

その一方で、イオン導電剤によって導電化された導電層の導電性は、水分の影響を非常に強く受ける。例えば、低温低湿環境下では電気抵抗値が上昇し、高温高湿環境下では電気抵抗値が低下する。そのため、求められる導電性を環境に因らずに維持することは容易ではない。

[0004] 近年の電子写真装置の高速化および高精細化により、導電性ローラの高抵抗化は、画像不良を生じやすくなっている。例えば帯電ローラの場合、高抵抗化すると、横スジ状の画像欠陥を生じる可能性がある。また、現像ローラの場合、高抵抗化が画像ムラの原因となる。

[0005] また、イオン導電剤は、経時により導電層中からその表面に向かって徐々に染み出す現象（以下、「ブリード」とも表記する）が生じる場合がある。その結果、導電層の電気抵抗値の経時的な変化や、さらには、電写真用部材の外径寸法の経時的変化、電子写真用部材の表面への汚れの付着を招来するこ

とがある。例えば帯電ローラの場合、感光体との圧接部分での帯電ローラからのイオン導電剤のブリードにより、外径形状が変化し、画像上に横スジを生じさせる場合がある。また、現像ローラの場合、現像ローラからのイオン導電剤のブリードにより、現像ローラ表面にトナーや外添剤が付着し、画像上に縦スジを生じさせる場合がある。

特許文献1には、イオン導電剤を用いて導電化してなる半導電性ローラにおいて、その電気抵抗値を、使用環境に依存せず、適正な領域に調整しかつ、導電剤のブリードを抑制するための手段が開示されている。具体的には、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させる際に、末端水酸基を有するエチレングリコール鎖を含む四級アンモニウム塩を添加して得られたポリウレタン樹脂からなるポリウレタン弾性体層を有する半導電性ロールが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-196639号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1ではポリオールとポリイソシアネート及び末端水酸基を有するエチレングリコール鎖を含む四級アンモニウム塩とを反応させポリウレタン弾性体層を作製する。その際、四級アンモニウム塩の水酸基がイソシアネートと反応し、バインダー樹脂中に取り込まれるため、ブリードが抑制される。しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載されている、末端水酸基を有するエチレングリコール鎖を2つ以上有する四級アンモニウム塩の場合、バインダー樹脂の主鎖中に四級アンモニウム塩が取り込まれる。そのため、四級アンモニウム塩のモビリティが低下し、電気抵抗が相対的に高くなる。

[0008] また、末端水酸基を有するエチレングリコール鎖を1つ有する四級アンモニ

ウム塩を用いて、バインダー樹脂の側鎖に四級アンモニウム塩を導入した場合、当該四級アンモニウム塩のモビリティを相対的に高めることができ、ポリマー主鎖中にイオン導電性の基を取り込ませた場合と比較して電気抵抗を低くすることができる。しかし、ポリエチレングリコール鎖が四級アンモニウム塩に直接結合しているため、高温高湿環境下では四級アンモニウム塩近傍に多くの水分が存在し易くなり、その部分において局所的に電気抵抗が低くなりやすい。また、四級アンモニウム塩が有する水酸基が一つのみである場合、一部の四級アンモニウム塩がイソシアネートと反応せず、未反応物として残ってしまうため、未反応の四級アンモニウム塩がブリードしてしまう可能性がある。

[0009] そこで、本発明の目的は、イオン導電剤を用いることを前提として、高い導電性を有すると共に当該導電性の環境依存性が低く、かつ、イオン導電剤のブリードが有効に抑制されてなる電子写真用部材の提供にある。

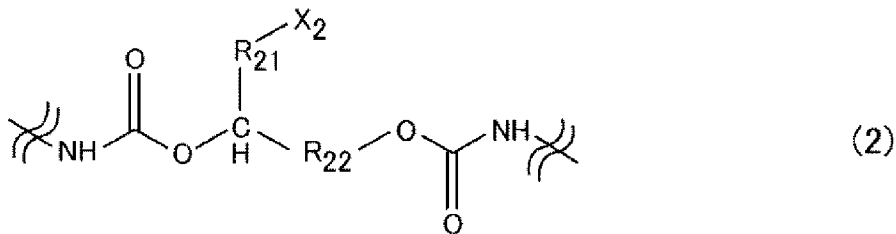
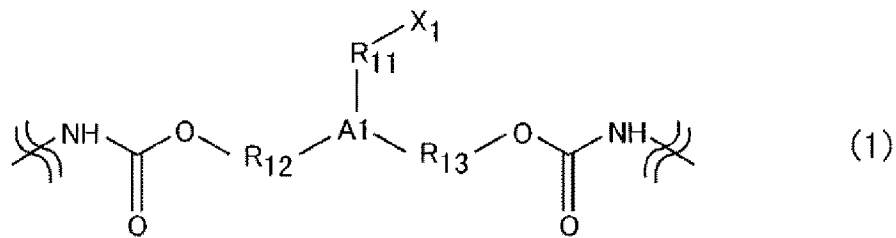
また、本発明の他の目的は、高品位な電子写真画像を長期に亘って安定的に形成できるプロセスカートリッジおよび電子写真装置の提供にある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、導電性の軸芯体と、導電層とを有する電子写真用部材であって、該導電層は、分子内に下記式（１）で示される構造または下記式（２）で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂と、アニオンと、を含んでいる電子写真用部材が提供される。

[0011]

[化1]



[0012] 式(1)中、 R_{11} はアルキレン基を示し、 R_{12} と R_{13} はそれぞれ独立にアルキレン基またはアルキレンオキシド基を示す。 $A1$ はメチン基または窒素原子を示し、 X_1 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。

式(2)中、 R_{21} はアルキレン基を示し、 R_{22} はアルキレン基またはアルキレンオキシド基を示す。 X_2 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。

[0013] また、本発明に係るプロセスカートリッジは、帯電ローラが装着されてなり、電子写真装置に着脱可能に構成されており、該帯電ローラが上記の電子写真用部材である。

さらに、本発明に係る電子写真装置は、電子写真感光体と、該電子写真感光体に対向して配置され、該電子写真感光体に対して帯電を行う帯電ローラとを備えている電子写真装置であって、該帯電ローラが、上記の電子写真用部材である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高い導電性を有すると共にその導電性の環境依存性が低く、かつ、イオン導電剤のブリードが有効に抑制されてなる電子写真用部材を得ることができる。

また、本発明によれば、高品位な電子写真画像を形成することのできるプロセスカートリッジおよび電子写真装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1A]本発明に係る電子写真用部材の一例を示す概略断面図である。

[図1B]本発明に係る電子写真用部材の一例を示す概略断面図である。

[図1C]本発明に係る電子写真用部材の一例を示す概略断面図である。

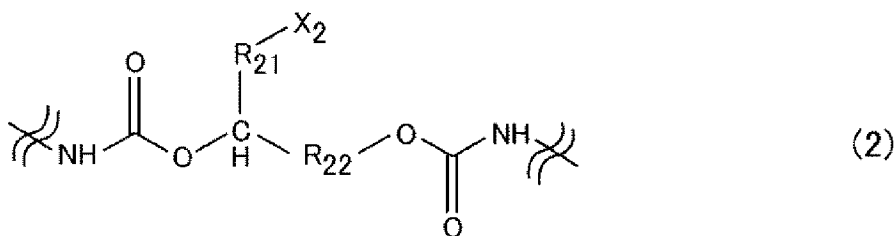
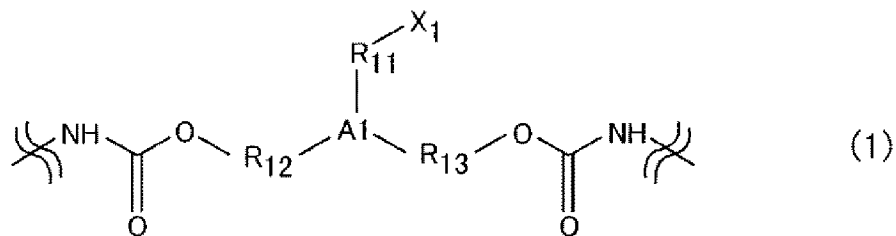
[図2]本発明に係るプロセスカートリッジの説明図である。

[図3]本発明に係る電子写真装置の説明図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明者らは、下記の式（１）または式（２）に示したように、アルキレン鎖を介して四級アンモニウム塩を側鎖に導入したウレタン樹脂を含有させる導電層は、低温低湿環境でも十分な導電性を発現し、環境変動による導電性の変化が少ないこと、また、導電層表面へのイオン性基のブリードも抑制し得ることを見出した。

[0017] [化2]



[0018] （上記式（１）中、 R_{11} はアルキレン基を示し、 R_{12} と R_{13} はそれぞれ独立にアルキレン基またはアルキレンオキシサイド基を示す。 A1 はメチン基または窒素原子を示し、 X_1 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。

上記式（２）中、 R_{21} はアルキレン基を示し、 R_{22} はアルキレン基またはアルキレンオキシサイド基を示す。 X_2 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。

）。

[0019] 本発明者等は、上記構成により、前記した本発明に係る目的を達成し得る理由として以下のように推測している。

本発明に係る分子内に上記式（１）で示される構造または上記式（２）で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂は、柔軟なアルキレン構造を介して四級アンモニウム塩が側鎖に存在する。側鎖故に、四級アンモニウム塩のモビリティが高いと考えられる。

この高モビリティ性により、四級アンモニウム塩が、ウレタンバインダー樹脂を構成するアルキレンオキサイドや極性基などから相互作用を得ることによりイオン解離が生じる。その結果、バインダー樹脂中の水分量が少ない低温低湿環境下でも十分な導電性が発現すると考えられる。

[0020] 次にこの樹脂は、疎水性であるアルキレン側鎖に四級アンモニウム塩が結合している構造を有するため、高温高湿環境下でバインダー樹脂中に水分量が増加した場合においても、四級アンモニウム塩近傍に水分を保持しづらいつと考えられる。故にバインダー樹脂中に含まれる水分の影響を受けづらいため温度湿度の変化による抵抗の変動が少なくなると考えられる。

[0021] 最後に、この樹脂の原料となる四級アンモニウム塩は、バインダー樹脂に結合しているため、ブリードしにくい。さらにこの樹脂の原料の四級アンモニウム塩は、二つの水酸基を有するため、イソシアネートと反応する確率が上がり、かつ一つでも反応すればバインダー樹脂中に取り込まれる。そのため、この樹脂の原料の四級アンモニウム塩は、一つの水酸基を有する四級アンモニウム塩と比較して、未反応の四級アンモニウム塩が少ないため、四級アンモニウム塩がよりブリードにくくなっていると考えられる。

以上のような理由から、式（１）及び式（２）のような構造を有することで、低温低湿環境でも十分な導電性が得られ、温度湿度の変化による導電性の変化が少なくかつブリード抑制も可能であると推測している。

[0022] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下、電子写真用部材として、帯電ローラ及び現像ローラについてその詳細を記載するが、本発明はその用途を帯電ローラ及び現像ローラのみ限定するものではない。図１Ａ、１Ｂ、お

よび 1 C に、本発明の電子写真用部材の概略断面図を示す。

帯電ローラ（電子写真用部材）は、例えば、図 1 A に示すように、導電性の軸芯体としての軸芯体 1 1 と、その外周に設けられた弾性層 1 2 とからなる。弾性層 1 2 は、本発明に係る導電層である。また、図 1 B に示すように、帯電ローラは、弾性層 1 2 の表面に表面層 1 3 を形成してもよい。この場合、弾性層 1 2 または表面層 1 3 の何れか一方、または、弾性層 1 2 と表面層 1 3 の両方が本発明に係る樹脂を含む導電層であればよい。

さらに、図 1 C に示すように、弾性層 1 2 と表面層 1 3 の間に中間層 1 4 を配置した 3 層構造、または、中間層 1 4 を複数配置した多層構成であってもよい。この場合、弾性層 1 2、中間層 1 4 及び表面層 1 3 からなる群の少なくとも一つの層が本発明に係る樹脂を含む導電層であればよい。

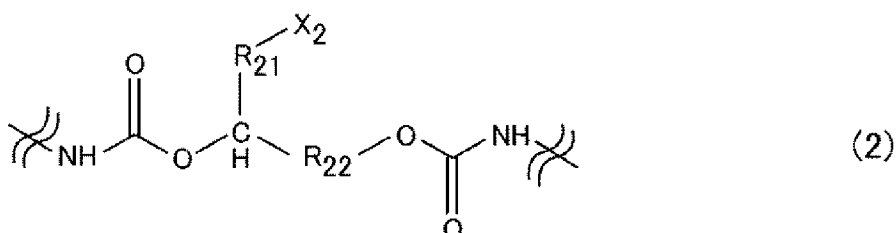
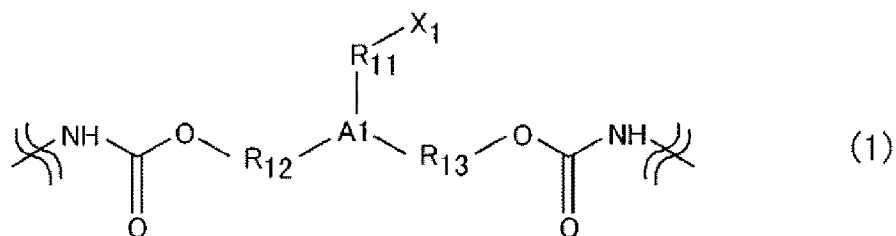
[0023] <導電性の軸芯体>

導電性の軸芯体としては、電子写真用導電性部材の分野で公知なものから適宜選択して用いることができる。例えば炭素鋼合金表面に 5 μ m 程度の厚さのニッケルメッキを施した円柱を用いることが可能である。

[0024] <導電層>

<式（１）または（２）で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂>
導電層は、分子内に下記式（１）で示される構造または下記式（２）で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂と、アニオンと、を含んでいる。

[0025] [化3]



[0026] 式(1)中、 R_{11} はアルキレン基を示し、 R_{12} と R_{13} はそれぞれ独立にアルキレン基またはアルキレンオキシド基を示す。 A_1 はメチン基または窒素原子を示し、 X_1 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。

式(2)中、 R_{21} はアルキレン基を示し、 R_{22} はアルキレン基またはアルキレンオキシド基を示す。 X_2 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。

[0027] 式(1)で示される構造または式(2)で示される構造(以下、部分構造とも称する)のいずれか一つ以上を有する樹脂(以下、イオン導電性樹脂とも称する)は、低温低湿環境下においても高導電性が得られ、温度湿度の変化による導電性の変化が低く抑えられる。この効果を得るには、側鎖が柔軟で四級アンモニウム塩のモビリティを高めると共に、疎水性であることが好ましい。

以上の理由から四級アンモニウム塩と部分構造の主鎖とをつなぐ R_{11} 及び R_{21} は、アルキレン基が選ばれる。より好ましくは R_{11} 及び R_{21} は、炭素数1以上9以下のアルキレン基である。この範囲内であれば、部分構造の側鎖が良好な柔軟性と疎水性とを有し、かつ、原料の四級アンモニウム塩と原料のポリイソシアネートとの相溶性が良いため、本発明にかかる部分構造を得やすいため、イオン導電剤のブリードをより抑制するためである。

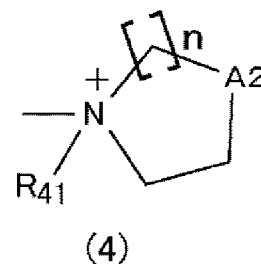
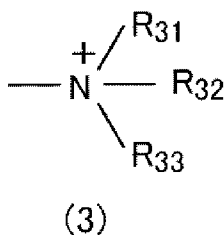
[0028] 部分構造の主鎖としては、高温高湿環境下での使用を鑑み、加水分解に強い構造が望ましい。以上の理由から R_{12} 、 R_{13} 、 R_{22} は、アルキレン基またはアルキレンオキシド基が選ばれる。より好ましくは炭素数1以上6以下のアルキレン基である。この範囲内であれば部分構造の主鎖自体も疎水性を有するため、より高温高湿環境下において、四級アンモニウム塩近傍の水分が少なくなり、低抵抗化が抑制される。またアルキレン基により原料の四級アンモニウム塩の極性が抑えられるため、原料のポリイソシアネートの相溶性が良くなり、本発明にかかる部分構造を得やすいため、ブリードの発生も抑えられるためである。また側鎖と主鎖をつなぐ、 A_1 は合成が容易であることからメチン基または窒素原子が選ばれる。より好ましくは高温高湿環境下の水分の影響を考え、疎水性であるメチン基が良い。

[0029] 部分構造の側鎖に固定化されるイオン交換基は、導電性の観点から四級アンモニウムカチオンが選ばれる。四級アンモニウムカチオンを該部分構造の側鎖に固定化した場合、イオン導電を発現するキャリアイオンはアニオンとなる。アニオンはイオン輸率が高い（移動しやすい）ためキャリアイオンがカチオンである場合より低抵抗となる。その理由は次のとおりである。

カチオンはバインダー樹脂（バインダー成分）中に存在するアルキレンオキサイドの如き極性基に配位し、カチオンの移動はバインダー樹脂のセグメント運動と協同的に生じる。それに対し、アニオンはバインダー樹脂を構成する高分子鎖との相互作用が弱く、アニオンの移動はバインダー樹脂の影響が少ないためである。

[0030] また四級アンモニウム塩は、カウンターアニオン種を選択の幅が広い上、高導電性、合成容易、かつバインダー樹脂とも相溶性が良いといった特徴を有するため、本発明ではカチオンとして四級アンモニウムカチオンが選ばれる。四級アンモニウムカチオンのより好ましい構造としては、以下の二つが挙げられる。

[0031] [化4]



[0032] $R_{31} \sim R_{33}$ は各々独立に炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基を示し、 R_{41} は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基を示し、 $A2$ はメチレン基又は酸素原子を示し、 n は 1 または 2 を示す。このような四級アンモニウムカチオン構造は、立体障害が少ないため、アルキレンオキサイドや極性基といった官能基に配位しやすい。これにより、窒素原子上の陽電荷の密度が減少し、イオンが解離促進され低抵抗になるためである。

[0033] 本発明に係る樹脂は、（A）ポリオール化合物、（B）ポリイソシアネート

化合物、(C) 構造式 (5) または構造式 (6) で示される四級アンモニウム塩の少なくとも一つ以上を用い、例えば、以下の方法で製造することができる。

[0034] (A) ポリオール化合物

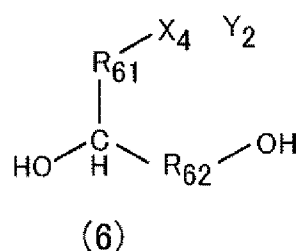
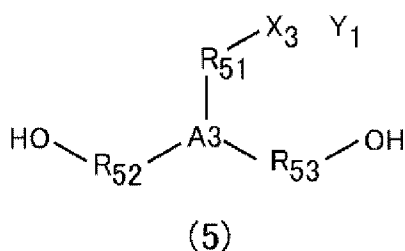
ポリオール化合物は電子写真用部材において一般的に用いられる公知のものから選ばれる。具体的には、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が用いることができる。より好ましくは低温低湿環境下における電気抵抗値を低減させることができるアルキレンオキサイド構造を有するポリエーテルポリオールである。アルキレンオキサイド構造として、具体的には、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイド等が挙げられ、必要に応じて1種または2種以上用いることができる。イオン解離の観点において、上記アルキレンオキサイドの中でも、特に、エチレンオキサイドを用いた場合に低温低湿環境下における低抵抗化が可能となる

[0035] (B) ポリイソシアネート化合物

ポリイソシアネート化合物は一般的に用いられる公知のものから選ばれる。具体的には、トルエンジイソシアネート (TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、水添MDI、キシリレンジイソシアネート (XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 等が使用可能である。

[0036] (C) 構造式 (5) または構造式 (6) で示される四級アンモニウム塩

[0037] [化5]



[0038] 式 (5) 中、 R_{51} はアルキレン基を示し、 R_{52} 、 R_{53} はそれぞれ独立にアルキレン基またはアルキレンオキサイド基を示す。 A_3 は、メチン基または窒

素原子を示し、 X_3 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。 Y_1 はアニオンを示す。

式(6)中、 R_{61} はアルキレン基を示し、 R_{62} はアルキレン基またはアルキレンオキサイド基を示す。 X_4 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。 Y_2 はアニオンを示す。

[0039] 本発明に係る構造式(5)または構造式(6)に示される四級アンモニウム塩の添加量は適宜設定することができる。バインダー樹脂を製造するための原料100質量部に対して、構造式(5)または構造式(6)に示される化合物を0.01質量部以上20質量部以下の割合で配合することが好ましい。配合量が0.01質量部以上の場合には、導電剤添加による導電性の付与効果を得ることができる。20質量部以下の場合には、電気抵抗の環境依存性を低減させることができる。

[0040] <アニオン>

アニオンとして、例えば、フッ素、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等のハロゲンイオン等、過塩素酸イオン、スルホン酸化合物イオン、リン酸化合物イオン、ホウ酸化合物イオン、パーフルオロスルホニルイミドイオンが挙げられる。

上述のイオン種の中でも、パーフルオロスルホニルイミドイオンが好ましい。パーフルオロスルホニルイミドイオンは他のアニオンに比べ高い導電性を示すため、低温低湿環境下においてより高い導電性を発現できる点において好適である。さらに、パーフルオロスルホニルイミドイオンは疎水性が高いため、一般的な親水性の高いイオンと比較し、本発明に係るバインダー樹脂を製造するための原料との親和性が高くなり易い。その結果、バインダー樹脂を製造するための原料と均一に分散し反応し固定化されるため、分散ムラ起因の電気抵抗ムラをより低減できる点において好適である。

パーフルオロスルホニルイミドイオンとして、具体的には、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(ペンタフルオロメタンスルホニル)イミド、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミド等が挙げられるが、

これらに限られない。

[0041] 式(1)で示される構造または式(2)で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂は、化合物(5)または化合物(6)中の二つの水酸基とポリイソシアネートとの反応によって形成される。

また本発明に係る電子写真用部材が含有する樹脂が、式(1)で示される構造または式(2)で示される構造を有していることは、例えば熱分解GC/MS、FT-IRまたはNMRによる分析等により確認することが可能である。

この他、常用の配合剤としては鎖延長剤、架橋剤、顔料、難燃化剤などの低分子ポリオール、触媒としてアミン類、スズ錯体等が挙げられる。

[0042] 本発明において、式(1)で示される構造または式(2)で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂を製造するための原料におけるイソシアネート基の数と水酸基の数の比（以下「NCO/OHの比」とも表記する）は、0.95～2.0が好ましい。このNCO/OHの比が0.95～2.0であれば、ポリオール及び構造式(5)または構造式(6)に示される化合物がしっかり架橋反応をし、未反応分や低分子量ポリウレタンのブリードが抑制される。また、NCO/OHの比はより好ましくは1.0～1.6である。このNCO/OHの比が1.0～1.6であれば、ブリードがさらに抑制されると共に、低温低湿下の導電性が確保され抵抗値の環境変動が低減される。

[0043] 本発明の電子写真用部材において使用されるイオン導電性樹脂を、弾性層12、または、弾性層12と表面層13の中間層として用いた場合、表面層13は、電子写真用導電性部材の分野において公知の樹脂を用いることができる。具体的には、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂及びシリコーン樹脂等が挙げられる。上記表面層を形成する樹脂に対して、必要に応じて、カーボンブラック、グラファイト、及び酸化錫等の導電性を有する酸化物、銅、銀等の金属、酸化物や金属を粒子表面に被覆して導電性を付与した導電性粒子、第四級アンモニ

ウム塩等のイオン交換性能を有するイオン導電剤を用いてもかまわない。

[0044] 導電性樹脂層（弾性層 1 2）には、ゴム材料、樹脂材料等を用いることが可能である。

ゴム材料としては、特に限定されるものではなく、電子写真用導電性部材の分野において公知のゴムを用いることができる。具体的には、エピクロルヒドリンホモポリマー、エピクロルヒドリンーエチレンオキサイド共重合体、エピクロルヒドリンーエチレンオキサドーアリルグリシジルエーテル 3 元共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体、アクリロニトリルブタジエン共重合体の水素添加物、シリコンゴム、アクリルゴム及びウレタンゴム等が挙げられる。

樹脂材料としても、電子写真用導電性部材の分野において公知の樹脂を用いることができる。具体的には、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。

[0045] 導電性樹脂層を形成するゴムに対して、電気抵抗値の調整のため、必要に応じて、電子導電性を示すカーボンブラック、グラファイト、及び酸化錫等の酸化物、銅、銀等の金属、酸化物や金属を粒子表面に被覆して導電性を付与した導電性粒子、または、イオン導電性を示す第四級アンモニウム塩、スルホン酸塩等のイオン交換性能を有するイオン導電剤を用いてもかまわない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、樹脂の配合剤として一般的に用いられている充填剤、軟化剤、加工助剤、粘着付与剤、粘着防止剤、分散剤、発泡剤、粗し粒子等を添加することができる。本発明に係る導電性樹脂層の電気抵抗値は本発明の抵抗範囲を阻害しない程度の抵抗を有することが好ましい。

[0046] <導電性ローラ>

本発明に係る電子写真用部材は、例えば、電子写真感光体に当接して当該電子写真感光体を帯電させるための帯電ローラ（導電性ローラ）として好適に用い得る。

また、電子写真感光体と、該電子写真感光体に接触し電圧の印加により該電子写真感光体を帯電する帯電ローラとを有し、電子写真装置本体に対して着脱自在に構成されてなるプロセスカートリッジにおいて、該帯電ローラとして、本発明に係る電子写真用部材を好適に用い得る。

[0047] なお、本発明の電子写真用部材は、帯電ローラの如き帯電部材以外に、現像ローラの如き現像部材、転写ローラの如き転写部材、除電部材や、給紙ローラ等の搬送部材としても使用可能である。

本発明に係る電子写真用部材を形成する各層の電気抵抗値は本発明の抵抗範囲を阻害しない程度の抵抗を有することが好ましい。

[0048] <プロセスカートリッジ>

図2は本発明に係るプロセスカートリッジの概略断面図である。

プロセスカートリッジは、現像装置と帯電装置のいずれか一つ以上から成るものである。現像装置とは、少なくとも現像ローラ23とトナー容器26を一体化したものであり、必要に応じてトナー供給ローラ24、トナー29、現像ブレード28、攪拌羽210を備えていても良い。帯電装置とは、電子写真感光体21、クリーニングブレード25、帯電ローラ22、を少なくとも一体化したものであり、廃トナー容器27を備えていても良い。帯電ローラ22、現像ローラ23、トナー供給ローラ24、現像ブレード28は、それぞれ電圧が印加されるようになっている。

[0049] <電子写真装置>

図3は本発明に係る電子写真装置の概略構成図である。この電子写真装置は、例えば、ブラック、マゼンダ、イエロー、シアンの各色トナー毎に、図2に示すプロセスカートリッジが設けられ、このカートリッジが着脱可能に装着されたカラー画像形成装置である。

[0050] 帯電ローラ32は電子写真感光体31に対向して配置され、電子写真感光体31（以下単に「感光体31」とも表記する）に対して帯電を行う。感光体31は矢印方向に回転し、帯電バイアス電源から電圧が印加された帯電ローラ32によって一様に帯電され、露光光311により、その表面に静電潜像

が形成される。一方、トナー容器 36 に収納されているトナー 39 は、攪拌羽 310 によりトナー供給ローラ 34 へと供給され、現像ローラ 33 上に搬送される。そして現像ローラ 33 と接触配置されている現像ブレード 38 により、現像ローラ 33 表面上にトナー 39 が均一にコーティングされると共に、摩擦帯電によりトナー 39 へと電荷が与えられる。静電潜像は、感光体 31 に対して接触配置される現像ローラ 33 によって搬送されるトナー 39 が付与されて現像され、トナー像として可視化される。

[0051] 可視化された感光体上のトナー像は、不図示の一次転写バイアス電源により電圧が印加された一次転写ローラ 312 によって、中間転写ベルト 315 に転写される。各色のトナー像が順次重畳されて、中間転写ベルト上にカラー像が形成される。

転写材 319 は、不図示の給紙ローラにより装置内に給紙され、中間転写ベルト 315 と二次転写ローラ 316 の間に搬送される。二次転写ローラ 316 は、不図示の二次転写バイアス電源から電圧が印加され、中間転写ベルト 315 上のカラー像を、転写材 319 に転写する。カラー像が転写された転写材 319 は、定着器 318 により定着処理され、装置外に排紙されプリント動作が終了する。

[0052] 一方、転写されずに感光体上に残存したトナーは、クリーニングブレード 35 により掻き取られ廃トナー収容容器 37 に収納され、クリーニングされた感光体 31 は上述工程を繰り返し行う。また転写されずに一次転写ベルト上に残存したトナーもクリーニング装置 317 により掻き取られる。

実施例

[0053] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明する。

<1. 未加硫ゴム組成物の調製>

下記の表 1 に示す種類と配合量の各材料を加圧式ニーダーで混合して A 練りゴム組成物を得た。さらに、前記 A 練りゴム組成物 166 質量部と下記表 2 に示す種類と配合量の各材料をオープンロールにて混合し未加硫ゴム組成物を調製した。

[0054] [表1]

表1

	材料	配合量(質量部)
原料ゴム	NBR(商品名:Nipol DN219 日本ゼオン製)	100
導電剤	カーボンブラック (商品名:トーカブラック#7360SB 東海カーボン社製)	40
充填剤	炭酸カルシウム (商品名:ナノックス#30 丸尾カルシウム社製)	20
加硫促進剤	酸化亜鉛	5
加工助剤	ステアリン酸	1

[0055] [表2]

表2

	材料	配合量(質量部)
架橋剤	硫黄	1.2
加硫促進剤	テトラベンジルチラウムジスルフィド (商品名:TBZTD 三新化学工業製)	4.5

[0056] <2. 軸芯体及び弾性層の作製>

快削鋼の表面に無電解ニッケルメッキ処理を施した全長252mm、外径6mmの丸棒を用意した。次に前記丸棒の両端部11mmずつを除く230mmの範囲に全周にわたって、接着剤を塗布した。接着剤は、導電性のホットメルトタイプのものを使用した。また、塗布にはロールコーターを用いた。本実施例において、前記接着剤を塗布した丸棒を導電性の軸芯体として使用した。

[0057] 次に、導電性の軸芯体の供給機構、及び、未加硫ゴムローラの排出機構を有するクロスヘッド押出機を用意し、クロスヘッドには内径12.5mmのダイスを取付け、押出機とクロスヘッドを温度80℃に、導電性の軸芯体の搬送速度を60mm/secに調整した。この条件で、押出機より未加硫ゴム組成物を供給して、クロスヘッド内にて導電性の軸芯体に<1. 未加硫ゴム組成物の調製>で調製した前記未加硫ゴム組成物を被覆させ、未加硫ゴムローラを得た。次に、温度170℃の熱風加硫炉中に前記未加硫ゴムローラを投入し、60分間加熱することで、未加硫ゴムを硬化させ、弾性層を形成した。その後、弾性層の端部を切除、除去した。最後に、弾性層の表面を回転砥石で研磨した。これによって、中央部から両端部側へ各90mmの位置に

おける各直径が8.4 mm、中央部直径が8.5 mmの弾性層を有するゴムローラ1を得た。

[0058] <3. 四級アンモニウム塩の合成>

[3-1 構造式(6)に示される四級アンモニウム塩の合成]

<四級アンモニウム塩1>

四級化剤として3-クロロ-1,2-プロパンジオール1.10 g (10 mmol)を無水エタノール10 mlに溶解後、室温にて三級アミンとしてトリメチルアミンを1.22 g (15 mmol)加え、24時間室温にて攪拌した。その後、溶媒を減圧留去した。得られた濃縮物をヘキサン10 mlで洗浄し、上澄み液をデカンテーションにて除去した。この操作を2回繰り返した後、減圧乾燥しし残留物を得た。得られた残留物のアニオンは、塩化物イオンである。

[0059] アニオン交換するために、得られた残留物をアセトニトリル5 mlの混合溶媒に溶解／懸濁させた後、アニオン交換塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド2.87 g (10 mmol)を加え、24時間攪拌後、溶媒を減圧留去した。残留物を10 mlのメチルイソブチルケトンで抽出、濾過した。得られた濾液のメチルイソブチルケトンを減圧留去し、アニオンがビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン(TFSI)である四級アンモニウム塩1を得た。合成した構造式(6)に示される四級アンモニウム塩の構造を表7に示す。

[0060] <四級アンモニウム塩2~5>

四級アンモニウム塩2~5は、3級アミンを表3に対応するものにそれぞれ変えた以外は、四級アンモニウム塩1と同様にして合成した。合成した構造式(6)に示される四級アンモニウム塩の構造を表7に示す。

[0061]

[表3]

表3

四級アンモニウム塩	3級アミン
2	トリヘキシルアミン
3	4-メチルモルホリン
4	1-エチルピロリジン
5	<i>N,N</i> -ジメチルテトラデシルアミン

[0062] 〈四級アンモニウム塩6〉

ハロゲン化物である6-ブromo-1-ヘキセン1, 63 g (10 mmol) をジクロロメタン10 mlに溶解し、温度10℃を保ちながら30質量%メタクロロ過安息香酸水溶液8, 62 g (15 mmol)を滴下攪拌した。反応後、チオ硫酸ナトリウムを加えて過剰の過酸化物を分解した後、8質量%炭酸水素ナトリウム、水で順次洗浄し、有機層を濃縮することでエポキシ化合物を得た。エポキシ化合物を1 N塩酸50 ml中に加え、24時間攪拌した後、メチルエチルケトンを加え有機層を分取した。

[0063] 有機層より溶媒を減圧留去し、得られた濃縮物を無水エタノールに溶解し、室温にて3級アミンであるトリエチルアミン1, 21 g (12 mmol)を加え、24時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去した。得られた濃縮物をヘキサン10 mlで洗浄し、上澄み液をデカンテーションにて除去した。この操作を2回繰り返した後、減圧乾燥し残留物を得た。得られた残留物をアセトニトリル5 mlの混合溶媒に溶解／懸濁させた後、アニオン交換塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド2, 87 g (10 mmol)を加え、24時間攪拌後、溶媒を減圧留去した。

[0064] 残留物を10 mlのメチルイソブチルケトンで抽出、濾過した。得られた濾液のメチルイソブチルケトンを減圧留去し、アニオンがビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン(TFSI)である四級アンモニウム塩6を得た。

[0065] 〈四級アンモニウム塩7～8〉

四級アンモニウム塩7～8は、ハロゲン化物と3級アミンを表4に対応するものにそれぞれ変えた以外は、四級アンモニウム塩5と同様にして合成した

。合成した構造式（6）に示される四級アンモニウム塩の構造を表7に示す。

[0066] [表4]

表4

四級アンモニウム塩	ハロゲン化物	3級アミン
7	11-ブロモウンデセン	トリメチルアミン
8	11-ブロモウンデセン	4-メチルモルホリン

[0067] 〈四級アンモニウム塩9〉

エポキシ化合物である1, 5-ヘキサジエンジエポキシド1. 14 g (10 mmol) を無水エタノール10 ml に溶解し、2級アミンとしてジエチルアミン0. 73 g (10 mmol) を加え、12時間攪拌した。その後無水エタノール10 ml に溶解した水素化ホウ素ナトリウム0. 4 g (10. 5 mmol) を滴下攪拌した。反応後、希釈塩酸を加えて過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解した後、酢酸エチルを加え、8質量%炭酸水素ナトリウム、水で順次洗浄し有機層を回収し濃縮した。

[0068] 得られた濃縮物を無水エタノールに溶解し、室温にて四級化剤であるヨードメタン1. 41 g (10 mmol) を加え24時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去した。得られた濃縮物をヘキサン10 ml で洗浄し、上澄み液をデカンテーションにて除去した。この操作を2回繰り返した後、減圧乾燥し残留物を得た。得られた残留物をアセトニトリル5 ml の混合溶媒に溶解／懸濁させた後、アニオン交換塩としてリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド2. 87 g (10 mmol) を加え、24時間攪拌後、溶媒を減圧留去した。

[0069] 残留物を10 ml のメチルイソブチルケトンで抽出、濾過した。得られた濾液のメチルイソブチルケトン減圧留去し、アニオンがビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン（TFSI）である四級アンモニウム塩9を得た。合成した構造式（6）に示される四級アンモニウム塩の構造を表7に示す。

[0070] 〈四級アンモニウム塩10～11〉

四級アンモニウム塩 10～11 は、エポキシ化物と 2 級アミンを表 5 に対応するものに変えた以外は、四級アンモニウム塩 9 と同様にして合成した。合成した構造式 (6) に示される四級アンモニウム塩の構造を表 7、8 に示す。

[0071] [表5]

表5

四級アンモニウム塩	エポキシ化合物	2級アミン
10	1, 7-オクタジエンジエポキシド	ジエチルアミン
11	1, 7-オクタジエンジエポキシド	モルホリン

[0072] 〈四級アンモニウム塩 1 2〉

アニオン交換しない以外は、四級アンモニウム塩 1 と同様にして合成した。アニオンは塩化物イオンである。合成した構造式 (6) に示される四級アンモニウム塩の構造を表 8 に示す。

[0073] 〈四級アンモニウム塩 1 3〉

四級化剤を 3-ブロモ-1, 2-プロパンジオールに変更しかつ、アニオン交換しない以外は、四級アンモニウム塩 1 と同様にして合成した。アニオンは臭化物イオンである。合成した構造式 (6) に示される四級アンモニウム塩の構造を表 8 に示す。

[0074] 〈四級アンモニウム塩 1 4〉

アニオン交換塩を過塩素酸リチウムに変更した以外は、四級アンモニウム塩 1 と同様にして合成した。アニオンは過塩素酸イオンである。合成した構造式 (6) に示される四級アンモニウム塩の構造を表 8 に示す。

[0075] 〈四級アンモニウム塩 1 5～1 6〉

四級アンモニウム塩 1 5～1 6 は、アニオン交換塩を表 6 に対応するものにそれぞれ変えた以外は、四級アンモニウム塩 1 と同様にして合成した。合成した構造式 (6) に示される四級アンモニウム塩の構造を表 8 に示す。

[0076]

[表6]

表6

四級アンモニウム塩	アニオン交換塩
15	リチウムビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミド (アニオンをNFSIと略す)
16	リチウムシクロヘキサフルオロプロパン-1, 3-ビス(スルホニル)イミド (アニオンをCFSIと略す)

[0077] 〈四級アンモニウム塩 17〉

グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド 1.5 g (10 mmol) を精製水 5 ml に溶解し、精製水 5 ml に溶解したアニオン交換塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド 2.87 g (10 mmol) を加え 2 時間攪拌した。混合攪拌後、油層(下層)を分液漏斗にて回収した後、精製水で 2 回洗浄し、グリシジルトリメチルアンモニウムのアニオンをビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに交換した。

[0078] 次に 60 質量%水素化ナトリウム 0.48 g (1.2 mmol) をヘキサンで洗浄し、ヘキサンを除去した後、テトラヒドロフラン 5 g を加えた。そして無水テトラヒドロフラン 5 g に溶解した分子量 400 のポリプロピレングリコール(商品名: エクセノール 420 旭硝子社製) 4 g (10 mmol) を滴下攪拌した。その後、温度 0℃にて先ほど合成したグリシジルトリメチルアンモニウムのビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩 3.96 g (10 mmol) を滴下攪拌した。

[0079] 反応後、エタノールを加えて過剰の水素化ナトリウムを分解した後、希釈塩酸にて中和し、溶媒を減圧留去した。その後、メチルエチルケトンと精製水を加え、分液漏斗にて有機層を取り出した。得られた有機層中のメチルエチルケトンを減圧留去し、四級アンモニウム塩 17 を得た。合成した構造式(6)に示される四級アンモニウム塩の構造を表 8 に示す。

[0080]

[表7]

表7

四級アンモニウム塩	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R ₆₁	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C ₄ H ₈	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₁₈	CH ₂	CH ₂
R ₆₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈
カチオン構造	(3)	(3)	(4)	(4)	(3)	(3)	(3)	(4)	(3)	(4)
R ₃₁	Me	C ₆ H ₁₃	-	-	Me	Et	Me	-	Et	-
R ₃₂	Me	C ₆ H ₁₃	-	-	Me	Et	Me	-	Et	-
R ₃₃	Me	C ₆ H ₁₃	-	-	C ₁₃ H ₂₉	Et	Me	-	Me	-
R ₄₁	-	-	Me	Et	-	-	-	Me	-	Me
n	-	-	2	1	-	-	-	2	-	2
A2	-	-	O	CH ₂	-	-	-	O	-	CH ₂
アニオン	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI

[0081] [表8]

表8

四級アンモニウム塩	11	12	13	14	15	16	17
R ₆₁	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂
R ₆₂	C ₆ H ₁₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	PO
カチオン構造	(4)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
R ₃₁	-	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R ₃₂	-	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R ₃₃	-	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R ₄₁	Me	-	-	-	-	-	-
A2	2	-	-	-	-	-	-
n	O	-	-	-	-	-	-
アニオン	TFSI	Cl ⁻	Br ⁻	ClO ₄ ⁻	NFSI	CFSI	TFSI

表7及び8中のMeはメチル基、Etはエチル基を示し、表8中のPOは、ポリプロピレンオキサイド構造を示す。

[0082] [3-2 構造式(5)に示される四級アンモニウム塩の合成]

〈四級アンモニウム塩18〉

アミンとしてN-(3-アミノプロピル)ジエタノールアミン25g(154mmol)をエタノール75mlに溶解させた。次に氷浴にて冷却しながら、還元剤として80質量%蟻酸70.9g(1.514mol)及び三級化剤として37質量%ホルムアルデヒド水溶液65.6g(807mmol)を滴下した。滴下後、5時間攪拌しながら加熱還流を行った。反応溶液を

室温まで冷却し、エタノールと過剰の蟻酸及びホルムアルデヒドを減圧留去した。得られた濃縮液に10質量%水酸化ナトリウム水溶液200mlを加えた後、酢酸エチル100mlにて3回分液を行った。得られた有機層の酢酸エチルを減圧留去した。

以上のような操作で原料としての三級アミンを合成した。

[0083] 四級化剤としてヨードメタン1.42g (10mmol) を無水エタノール10mlに溶解後、室温にて三級アミンを1.90g (10mmol) 加え、24時間室温にて攪拌した。その後、溶媒を減圧留去した。得られた濃縮物をヘキサン10mlで洗浄し、上澄み液をデカンテーションにて除去した。この操作を2回繰り返した後、減圧乾燥しし残留物を得た。得られた残留物をアセトニトリル5mlの混合溶媒に溶解／懸濁させた後、アニオン交換塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド2.87g (10mmol) を加え、24時間攪拌後、溶媒を減圧留去した。

[0084] 残留物を10mlのメチルイソブチルケトンで抽出、濾過した。得られた濾液のメチルイソブチルケトンを減圧留去し、アニオンがビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン(TFSI)である四級アンモニウム塩11を得た。合成した構造式(5)に示される四級アンモニウム塩の構造を表9に示す。

[0085] 〈四級アンモニウム塩19〉

60質量%水素化ナトリウム0.96g (2.4mmol) をヘキサンで洗浄し、ヘキサンを除去した後、テトラヒドロフラン5gを加えた。そしてテトラヒドロフラン5mlに溶解させた四級アンモニウム塩18の原料である三級アミン1.90g (10mmol) を滴下攪拌した。その後、0度にてプロピレンオキサイド4.64g (80mmol) を滴下し、3時間攪拌した。

[0086] 反応後、エタノールを加えて過剰の水素化ナトリウムを分解した後、希釈塩酸にて中和し、溶媒を減圧留去した。その後、メチルエチルケトンと精製水を加え、分液漏斗にて有機層を取りだした。有機層中のメチルエチルケトン

を減圧留去した後、室温に手エタノール 10 ml と四級化剤であるヨードメタン 1.41 g (10 mmol) を加え、24 時間攪拌した。その後、溶媒を減圧留去した。得られた濃縮物をヘキサン 10 ml で洗浄し、上澄み液をデカンテーションにて除去した。

[0087] この操作を 2 回繰り返した後、減圧乾燥し残留物を得た。得られた残留物をアセトニトリル 5 ml の混合溶媒に溶解／懸濁させた後、アニオン交換塩としてリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド 2.87 g (10 mmol) を加え、2 時間攪拌後、溶媒を減圧留去した。残留物を 10 ml のメチルイソブチルケトンで抽出、濾過した。得られた濾液のメチルイソブチルケトンで抽出、濾過した。得られた濾液のメチルイソブチルケトンを減圧留去し、アニオンがビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン（TFSI）である四級アンモニウム塩 19 を得た。合成した構造式（5）に示される四級アンモニウム塩の構造を表 9 に示す。

[0088] 〈四級アンモニウム塩 20〉

無水エタノール 5 ml にアセチルアセトン 1.00 g (10 mmol) と N, N-ジイソプロピルエチルアミン 1.55 g (12 mmol) を加えた。その後、無水エタノール 5 ml に溶解させた（5-ブromoペンチル）トリメチルアンモニウムブロミド 2.89 g (10 mmol) を加え、室温にて 24 時間攪拌した。その反応溶液に対し、無水エタノールに溶解させた水素化ホウ素ナトリウム 1.14 g (30 mmol) を滴下し、3 時間攪拌した。

[0089] 反応後、希釈塩酸を加えて過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解した後、酢酸エチルを加え、8 質量%炭酸水素ナトリウム、水で順次洗浄し有機層を回収し濃縮した。得られた残留物をアセトニトリル 5 ml の混合溶媒に溶解／懸濁させた後、アニオン交換塩としてリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド 2.87 g (10 mmol) を加え、2 時間攪拌後、溶媒を減圧留去した。残留物を 10 ml のメチルイソブチルケトンで抽出、濾過した。得られた濾液のメチルイソブチルケトンを減圧留去し四級アンモニウム塩 20 を得た。合成した構造式（5）に示される四級アンモニウム塩の構造を表 9 に示す。

[0090] [表9]

表9

四級アンモニウム塩	18	19	20
R ₅₁	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆	C ₅ H ₁₀
R ₅₂	C ₂ H ₄	(HO)-PO-C ₂ H ₄ -(A3)	CH ₂
R ₅₃	C ₂ H ₄	(HO)-PO-C ₂ H ₄ -(A3)	CH ₂
A3	N	N	CH
カチオン構造	N ⁺ (Me) ₃	N ⁺ (Me) ₃	N ⁺ (Me) ₃
アニオン	TFSI	TFSI	TFSI

[0091] なお、四級アンモニウム塩 19 の (H O) - P O - C₂ H₄ - (A 3) は、C₂ H₄ が A 3 と結合しており、その末端が水酸基と結合していることを示す。M e はメチル基を示し、P O はポリプロピレンオキサイド構造を示す。

[0092] < 4. 表面層形成用の塗工液の調製 >

(イソシアネート基末端プレポリマーの合成)

窒素雰囲気下、反応容器中でポリメリックMDI（商品名：ミリオネートMR200 日本ポリウレタン工業社製）27質量部に対し、グリセリンにプロピレンオキサイドが付加した分子量3000のポリプロピレングリコール（商品名：エクセノール2040 旭硝子株式会社製）100質量部を反応容器内の温度を65℃に保持しつつ、徐々に滴下した。滴下終了後、温度65℃で2時間反応させた。得られた反応混合物を室温まで冷却し、イソシアネート基含有量3.31%のイソシアネート基末端プレポリマーB-1を得た。

[0093] (塗工液1の調製)

表面層の材料として、前記イソシアネート基末端プレポリマーB-1を127質量部に対して、分子量3000のポリプロピレングリコールにエチレンオキサイドを付加重合したポリエーテルジオール（商品名：アデカポリエーテルPR-3007）100質量部、及び四級アンモニウム塩1を2質量部添加し、攪拌混合した。

次に、総固形分比が30質量%となるようにメチルエチルケトン（以下、「MEK」とも表記する）を加えた後、サンドミルにて混合した。ついで、更

に、MEKで粘度12cpsに調整して表面層形成用の塗工液1を調製した。

[0094] (実施例1)

先に作製した弾性層を有するゴムローラ1を、前記塗工液1に浸漬して、ゴムローラ1の弾性層の表面に当該塗工液1の塗膜を形成し、乾燥させた。さらに温度140℃に加熱したオーブンで1時間加熱処理することで弾性層外周に約15μmの表面層を設け、実施例1に係る電子写真用部材を作製した。得られた電子写真用部材を下記の評価方法によって評価した。評価結果を表20-1に示す。

[0095] <電子写真用部材の特性評価>

[導電層の電気抵抗率測定]

電子写真用部材の導電層（本実施例における表面層）の電気抵抗率（膜抵抗）は、四端子法による交流インピーダンス測定を行って算出した。測定は、電圧振幅5mV、周波数1Hzから1MHzで行った。

なお、作製した電子写真用部材が複数の導電層を有する場合は、本発明の要件を満たす樹脂層よりも外周にある導電層（イオン導電性樹脂を含まない導電層）を剥離し、本発明の要件を満たす導電層の電気抵抗率を測定した。なお、電気抵抗率の測定は5回行い、5回の平均値を本発明における電気抵抗率とした。

[0096] 電気抵抗率の測定は、温度15℃／湿度10％RH環境下（以下、「L／L」と表記する場合がある）および温度30℃／湿度80％RH環境下（以下、「H／H」と表記する場合がある）において測定した。また、環境変動の影響を確認するため、温度15℃／湿度10％RH環境下における電気抵抗率と、温度30℃／湿度80％RH環境下における電気抵抗率の比の対数（ $\log_{10} \{ (L/L \text{ 環境下での電気抵抗率}) / (H/H \text{ 環境下での電気抵抗率}) \}$ ）をとり、環境変動桁とした。なお本実施例においては、評価前に電子写真用部材を各環境下に48時間以上放置した。評価結果を表20-1に示す。

[0097] [抽出試験]

電子写真用部材より、本発明に係る導電層（本実施例における表面層）から樹脂を切り出し、温度 25℃／湿度 50％RH 環境下に 48 時間以上放置した。その後の切り出した樹脂の質量（W1）を測定する。測定後、その樹脂をメチルエチルケトンに 72 時間以上浸漬・攪拌して、樹脂中に含まれる未反応分等を抽出した。抽出後、樹脂を取り出し、温度 80℃のオーブンに 3 時間以上入れ、樹脂中のメチルエチルケトンを揮発させる。その後、未反応分が抽出された樹脂を温度 25℃／湿度 50％RH 環境下に 48 時間以上放置し、質量（W2）を測定する。そして下記式より抽出率を計算する。評価結果を表 20-1 に示す。

$$\text{抽出率} = \{ (W1 - W2) / W1 \} \times 100$$

[0098] [C セット評価試験]

下記に示すようにブリードにより生じる C セット（帯電ローラの感光体との当接部において容易に回復しない変形、いわゆる、圧縮永久歪み（コンプレッション・セット））画像を評価した。

試験は、作製した電子写真用部材を帯電ローラとして電子写真式レーザープリンタ（商品名：Laserjet CP4525dn HP 社製）用のプロセスカートリッジに組み込んだ。次に、温度 40℃／湿度 95％RH 環境下にて前記プロセスカートリッジを 1 カ月放置した。その後、温度 23℃／湿度 50％RH 環境下にて、1 日放置後プリンタに組み込み、ハーフトーン画像（感光体の回転方向と垂直方向に幅 1 ドット、間隔 2 ドットの横線を描く画像）を出力し、評価した。評価結果を表 20-1 に示す。ここで、C セット画像の評価の基準は以下の表 10 に示す通りである。

[0099] [表10]

表10

A	横スジ状画像が観察されない。
B	当接部の一部に軽微な横スジ状画像が見られるもの。
C	一部に横スジ状画像が帯電ローラピッチに見られるもの。
D	全体に横スジ状画像が帯電ローラピッチで目立ち、画質の低下が認められる。

[0100] [ローラ低温低湿環境耐久試験]

低温低湿環境耐久試験は、作製した電子写真用部材を帯電ローラとして電子写真式レーザープリンタ（商品名：L a s e r j e t C P 4 5 2 5 d n H P 社製）用のプロセスカートリッジに組み込んだ。次に、温度 1 5℃／湿度 1 0 % R H 環境下にて前記プロセスカートリッジを 1 週間放置した。その後、同環境でカートリッジをプリンタに組み込み、感光体の回転方向と垂直方向に幅 2 ドット、間隔 1 7 6 ドットの横線画像を 2 枚間欠耐久試験（2 枚印刷するごとに印刷を 3 秒間停止させる耐久試験）を行った。

2 0 0 0 0 枚終了時、ハーフトーン画像（感光体の回転方向と垂直方向に幅 1 ドット、間隔 2 ドットの横線を描く画像）を、出力し、耐久性を評価した。なお、評価は、ハーフトーン画像を目視にて観察し、横スジ状画像の発生の有無を下記表 1 1 に示す基準で判定した。評価結果を表 2 0 - 1 に示す。

[0101] [表11]

表 1 1

A	横スジ状画像が観察されない。
B	軽微な横スジ状画像が見られるもの。
C	一部に横スジ状画像が帯電ローラピッチに見られるもの。
D	全体に横スジ状画像が目立ち、画質の低下が認められる。

[0102] (実施例 2 ～ 1 7)

塗工液 1 の四級アンモニウム塩 1 を、表 1 2 に記載されている四級アンモニウム塩にそれぞれ変更し、塗工液 2 ～ 1 7 を調製した。塗工液 1 を、塗工液 2 ～ 1 7 にそれぞれ変更した以外は実施例 1 と同様にして、電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表 2 0 - 1 及び表 2 0 - 2 に示す。

[0103] [表12]

表 1 2

塗工液	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
四級アンモニウム塩	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17

[0104] (実施例 1 8)

塗工液 1 を、下記塗工液 1 8 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表 2 0 - 2 に示す。

[0105] (塗工液 18 の調整)

(ポリオール1の合成)

攪拌機つきガラス製フラスコに ϵ -カプロラクトン 80.4 質量%、トリメチロールプロパン 19.6 質量%、触媒としてチタンテトラ-*n*-ブトキシドを添加し、窒素雰囲気下、温度 180℃で6時間反応させ、ポリエステルポリオール1を得た。水酸基価は 74.0 mg KOH/g であった。

[0106] [表13]

表13

ポリエステルポリオール1
多官能性イソシアネート(商品名、デュラネート24A100;旭化成ケミカルズ社製)
2官能性イソシアネート(商品名、:デュラネートD101;旭化成ケミカルズ社製)
(イソシアネートの配合比 24A100:D101=0.38:0.62)

[0107] 表13の材料を OH : NCO = 2 : 1 となるように配合した。温度 100℃で6時間激しく攪拌することにより、水酸基価が 34.0 mg KOH/g の水酸基末端プレポリマーAを得た。

[0108] (イソシアネート基末端プレポリマーの合成)

[0109] [表14]

表14

ポリエステルポリオール1
多官能性イソシアネート(商品名、デュラネート24A100;旭化成ケミカルズ社製)
2官能性イソシアネート(商品名、:デュラネートD101;旭化成ケミカルズ社製)
(イソシアネートの配合比 24A100:D101=0.38:0.62)

[0110] 表14の材料を OH : NCO = 1 : 2 となるように配合した。温度 100℃で6時間激しく攪拌することにより、イソシアネート基含有量 4.5 質量%であるイソシアネート基末端プレポリマーAを得た。

[0111] 表面層の材料として、上記イソシアネート基末端プレポリマーA 366.4 質量部に対して、水酸基末端プレポリマーAを539.9 質量部と四級アンモニウム塩1を2.0 質量部添加して、攪拌混合した。
次に、総固形分比が30質量%となるようにメチルエチルケトン (MEK) を加えた後、サンドミルにて混合した。ついで、更に、MEKで粘度10～

13cpsに調整して表面層形成用の塗工液18を調製した。

[0112] (実施例19)

塗工液18に添加される四級アンモニウム塩1を四級アンモニウム塩7に変更した以外は、同様にして塗工液19を調製した。そして、この塗工液19を、塗工液18の代わりに用いた以外は、実施例18と同様にして、実施例19に係る電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表20-2に示す。

[0113] (実施例20)

表15に記載の材料をオープンロールにて混合して得た未加硫ゴム組成物を調製した。この未加硫ゴム組成物を用いたこと以外は、弾性層を有するゴムローラ1と同様にして、弾性層を有するゴムローラ2を作製した。そして、この弾性層を有するゴムローラ2を用いた以外は、実施例1と同様にして、電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表20-2に示す。

[0114] [表15]

表15

エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテル 3元共重合体(GECO) (商品名:エピクロマーCG-102 ダイソー社製)	100質量部
酸化亜鉛(酸化亜鉛2種 正同化学社製)	5質量部
炭酸カルシウム(商品名:シルバーW 白石カルシウム社製)	35質量部
カーボンブラック(商品名:シーストSO 東海カーボン社製)	0.5質量部
ステアリン酸	2質量部
アジピン酸エステル (商品名:ポリサイザーW305ELS 日本インキ化学工業社製)	10質量部
硫黄	0.5質量部
ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィド (商品名:ノクセラーTRA 大内新興化学工業社製)	2質量部
セチルトリメチルアンモニウムブロミド	2質量部

[0115] (実施例21)

塗工液11に変更した以外は、実施例20と同様にして、電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表20-3に示す。

[0116] (実施例22~23)

塗工液1の四級アンモニウム塩1を、表16に記載した添加量に変更した以外は同様にして、塗工液22及び23をそれぞれ調製した。この塗工液22及び23を、塗工液1の代わりにそれぞれ用いた以外は実施例1と同様にし

て、実施例 22 及び 23 に係る電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表 20-3 に示す。

[0117] [表16]

表 16

実施例	22	23
四級アンモニウム塩 1 添加量 (質量部)	1	6

[0118] (実施例 24 ~ 25)

塗工液 1 の粘度を、MEK の添加量を調整することによって表 17 に記載の粘度に変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 24 及び 25 に係る電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表 20-3 に示す。

[0119] [表17]

表 17

実施例	24	25
塗工液粘度 (cps)	9	15

[0120] (実施例 26 ~ 28)

塗工液 1 の四級アンモニウム塩 1 を、表 18 に記載されている四級アンモニウム塩 18 ~ 20 に変更した以外は塗工液 1 と同様にして、塗工液 26 ~ 28 を調製した。この塗工液 26 ~ 28 を、塗工液 1 の代わりにそれぞれ用いた以外は実施例 1 と同様にして、実施例 26 ~ 28 に係る電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表 20-3 に示す。

[0121] [表18]

表 18

実施例	26	27	28
四級アンモニウム塩	18	19	20

[0122] (比較例 1 ~ 4)

塗工液 1 の四級アンモニウム塩 1 を、表 19 に記載されているイオン導電剤 1 ~ 4 に変更した以外は塗工液 1 と同様にして、塗工液 29 ~ 32 を調製した。この塗工液 29 ~ 32 を、塗工液 1 の代わりにそれぞれ用いた以外は実

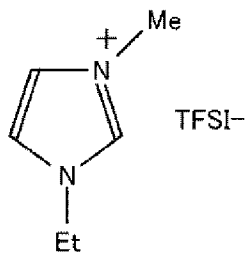
施例 1 と同様にして、比較例 1 ～ 4 に係る電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表 20-4 に示す。

[0123] [表19]

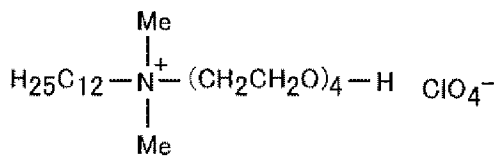
表19

比較例	1	2	3	4
イオン導電剤	1	2	3	4

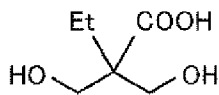
[0124] [化6]



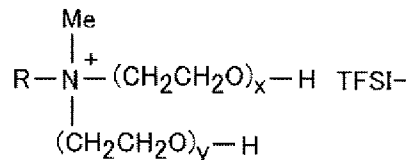
イオン導電剤1



イオン導電剤2



イオン導電剤3



イオン導電剤4

[0125] イオン導電剤 1 (関東化学社製)

イオン導電剤 2 (商品名：カチオン I N 日本油脂社製)

イオン導電剤 3 (東京化成社製)

イオン導電剤 4 エソカード C / 25 (イオン導電剤 4 のアニオン種が塩素イオン ライオン・アグゾ社製) とリチウムビス (トリフルオロメタンスルホニルイミド) を用いて、塩交換を行い、アニオンが TFSI- であるイオン導電剤 4 を得た。

ここで、Me はメチル基、Et はエチル基、R は炭素数 8 ～ 18 のアルキル基を表す。

[0126]

[表20-1]

表20-1	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
部分構造	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
R ₂₁	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C ₄ H ₈	C ₈ H ₁₈	C ₈ H ₁₈	CH ₂	CH ₂
R ₂₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C ₄ H ₈	C ₄ H ₈
X ₂	(3)	(3)	(4)	(4)	(3)	(3)	(3)	(4)	(3)	(4)
R ₃₁	Me	C ₈ H ₁₃	-	-	Me	Et	Me	-	Et	-
R ₃₂	Me	C ₈ H ₁₃	-	-	Me	Et	Me	-	Et	-
R ₃₃	Me	C ₆ H ₁₃	-	-	C ₁₃ H ₂₉	Et	Me	-	Me	-
R ₄₁	-	-	Me	Et	-	-	-	Me	-	Me
n	-	-	2	1	-	-	-	2	-	2
A2	-	-	0	CH ₂	-	-	-	0	-	CH ₂
アニオン	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI
四級アンモニウム塩	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
四級アンモニウム塩の添加部数 (質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
バインダー構造	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル
弾性層	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR
表面層の膜厚(μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
膜抵抗(Ω・cm) L/L	6.80×10 ⁵	7.90×10 ⁶	6.70×10 ⁶	7.00×10 ⁶	9.50×10 ⁶	6.30×10 ⁶	5.80×10 ⁶	6.00×10 ⁶	6.80×10 ⁶	6.70×10 ⁶
膜抵抗(Ω・cm) H/H	7.30×10 ⁵	7.10×10 ⁵	7.00×10 ⁵	7.10×10 ⁵	7.10×10 ⁵	6.90×10 ⁵	6.80×10 ⁵	6.90×10 ⁵	7.20×10 ⁵	7.20×10 ⁵
膜抵抗の環境変動	0.97	1.05	0.98	0.99	1.13	0.96	0.93	0.94	0.98	0.97
抽出率(質量%)	1.8	2.2	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	1.9	1.9	1.8
Cセット評価試験	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
ローラ低温低湿環境 耐久試験	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A

[表20-2]

表20-2	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
部分構造	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
R ₂₁	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	C ₈ H ₁₈	CH ₂
R ₂₂	C ₈ H ₁₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	PO	CH ₂	CH ₂	CH ₂
X ₂	(4)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
R ₃₁	-	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R ₃₂	-	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R ₃₃	-	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me
R ₄₁	Me	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A2	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アニオン	TFSI	Cl ⁻	Br ⁻	ClO ₄ ⁻	NFSI	CFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI
四級アンモニウム塩	11	12	13	14	15	16	17	1	7	1
四級アンモニウム塩の添加部数 (質量部)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
バインダー構造	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル
弾性層	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	NBR	ヒドリン
表面層の膜厚(μm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
膜抵抗(Ω・cm) L/L	6.40×10 ⁶	1.50×10 ⁷	1.70×10 ⁷	8.50×10 ⁶	7.00×10 ⁶	6.90×10 ⁶	6.80×10 ⁶	1.05×10 ⁷	9.00×10 ⁶	9.50×10 ⁶
膜抵抗(Ω・cm) H/H	7.00×10 ⁵	7.30×10 ⁵	7.80×10 ⁵	7.20×10 ⁵	7.30×10 ⁵	7.30×10 ⁵	5.00×10 ⁵	7.30×10 ⁵	7.20×10 ⁵	5.00×10 ⁵
膜抵抗の環境変動	0.96	1.31	1.34	1.07	0.98	0.98	1.13	1.16	1.10	1.28
抽出率(質量%)	1.9	2.7	2.6	2.3	1.9	1.9	1.7	2.1	2.1	1.8
Cセット評価試験	A	B	B	B	A	A	A	A	A	A
ローラ低温低湿環境 耐久試験	A	B	B	A	A	A	A	B	B	B

[表20-3]

表20-3		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	部分構造	実施例26	実施例27	実施例28
部分構造		(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(1)	(1)	(1)	(1)
R ₂₁		CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	R ₁₁	C ₃ H ₆	C ₃ H ₆	C ₈ H ₁₀
R ₂₂		C ₈ H ₁₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	R ₁₂	C ₂ H ₄	PO-C ₂ H ₄	CH ₂
X ₂		(4)	(3)	(3)	(3)	(3)	R ₁₃	C ₂ H ₄	PO-C ₂ H ₄	CH ₂
R ₃₁		-	Me	Me	Me	Me	A1	N	N	CH
R ₃₂		-	Me	Me	Me	Me	X ₁	N ⁺ (Me) ₃	N ⁺ (Me) ₃	N ⁺ (Me) ₃
R ₃₃		-	Me	Me	Me	Me	アニオン		TFSI	TFSI
R ₄₁		Me	-	-	-	-	四級アンモニウム塩		18	19
n		2	-	-	-	-	四級アンモニウム塩の添加部数 (質量部)		2	2
A2		O	-	-	-	-	バインダー構造		エーテル	エーテル
アニオン		TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	TFSI	弾性層		NBR	NBR
四級アンモニウム塩		11	1	1	1	1	表面層の膜厚(μm)		15	15
四級アンモニウム塩の添加部数 (質量部)		2	1	6	2	2	膜抵抗(Ω・cm) L/L		6.80×10 ⁶	5.80×10 ⁶
バインダー構造		エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル	膜抵抗(Ω・cm) H/H		8.50×10 ⁵	7.00×10 ⁵
弾性層		ビッドン	NBR	NBR	NBR	NBR	膜抵抗の環境変動		0.98	0.95
表面層の膜厚(μm)		15	15	15	5	30	抽出率(質量%)		1.9	1.8
膜抵抗(Ω・cm) L/L		9.70×10 ⁶	7.50×10 ⁶	4.30×10 ⁶	6.40×10 ⁵	7.00×10 ⁶	Cセット評価試験		A	A
膜抵抗(Ω・cm) H/H		5.00×10 ⁵	7.00×10 ⁵	4.00×10 ⁵	7.20×10 ⁴	7.20×10 ⁵	ローラ低温低湿環境 耐久試験		A	A
膜抵抗の環境変動		1.29	1.03	1.03	0.95	0.99				
抽出率(質量%)		1.8	1.7	2.0	1.7	1.9				
Cセット評価試験		A	A	B	A	A				
ローラ低温低湿環境 耐久試験		B	A	A	A	A				

[表20-4]

表20-4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
イオン導電剤	1	2	3	4
イオン導電剤添加部数 (質量部)	2	2	2	2
バインダー構造	エーテル	エーテル	エーテル	エーテル
弾性層	NBR	NBR	NBR	NBR
表面層の膜厚(μm)	15	15	15	15
膜抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) L/L	5.20×10^6	5.00×10^6	3.50×10^8	3.50×10^7
膜抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$) H/H	5.00×10^5	1.00×10^5	6.80×10^6	5.00×10^5
膜抵抗の環境変動	1.02	1.70	1.71	1.85
抽出率(質量%)	6.0	4.0	2.0	1.9
Cセット評価試験	D	C	A	A
ローラ低温低湿環境 耐久試験	A	A	D	C

[0130] 四級アンモニウム塩を樹脂に固定していない比較例1と樹脂に固定している実施例1を比較すると、実施例1では抽出率が少なく、かつローラ染み出しセット試験に優れることが分かる。これはバインダー樹脂への四級アンモニウム塩の固定の有無によると考えられる。

次に、ポリエチレンオキサイド鎖を介して側鎖に四級アンモニウム塩が存在していない比較例2と実施例1を比較すると、実施例1は環境変動と抽出率及びローラ染み出しセット試験に優れることが分かる。これより、側鎖が疎水性であるアルキレン基である場合、高温高湿環境下での低抵抗化が抑制されたことと、原料の四級アンモニウム塩に水酸基を2つ有することで四級アンモニウム塩が樹脂に固定される割合が上昇した結果、ブリードが少ないことが分かる。

[0131] 側鎖にイオン交換基としてカルボン酸を樹脂に固定する比較例3と実施例1を比較すると、実施例1は低温低湿環境下における膜抵抗が低く、低温低湿環境での耐久性に優れることが分かる。これは四級アンモニウムカチオンをバインダー樹脂に固定化すると低温低湿環境下においても低抵抗化が可能であることを示している。

樹脂の主鎖中に四級アンモニウム塩が組み込まれる比較例4と実施例1を比較すると、低温低湿環境下における膜抵抗が低く、低温低湿環境での耐久性

に優れることが分かる。これは、四級アンモニウム塩が側鎖に存在すると低抵抗化可能であることを示している。

[0132] (実施例 29)

＜軸芯体及び弾性層の作製＞

SUS304製の直径6mmの芯金にプライマー（商品名、DY35-051；トレダウコーニング社製）を塗布し、温度180℃に加熱したオーブンで20分間焼きつけを行い、軸芯体を作製した。

次に上記で用意した軸芯体を金型に配置し、表21の導電剤、充填剤及び触媒を原料ゴム中に分散させた弾性層形成用の液状材料を金型内に形成されたキャビティに充填し、温度140℃に加熱したオーブンで20分間加熱して硬化させた。冷却後、シリコンゴム層が形成された軸芯体を金型から取り出した後、軸芯体を温度190℃に加熱したオーブンで3時間加熱して、シリコンゴム層の硬化反応を完了させた。こうして、軸芯体の外周に直径12mmのシリコンゴム弾性層を有するゴムローラ3を作製した。

[0133] [表21]

表21

	材料	配合量(質量部)
原料ゴム	液状シリコンゴム (商品名:SE6724A/B 東レ・ダウコーニング社製)	100
導電剤	カーボンブラック (商品名:トーカブラック#4300 東海カーボン社製)	15
充填剤	シリカ粉体	0.2
触媒	白金触媒	0.1

[0134] ＜表面層形成用の塗工液の調製＞

(塗工液29の調製)

塗工液18にシリカ（商品名、Aerosil 130；日本アエロジル社製）62.9質量部、及びウレタン樹脂微粒子（商品名、アートパールC-400；根上工業社製）83.8質量部、を加え攪拌混合した。

次に、総固形分比が30質量%となるようにメチルエチルケトンを加えた後、サンドミルにて混合した。ついで、更に、メチルエチルケトンで粘度10

～13cpsに調整して表面層形成用の塗工液29を調製した。

[0135] 先に作製したゴムローラ3を、前記塗工液29に浸漬して、ゴムローラ3の弾性層の表面に当該塗工液29の塗膜を形成し、乾燥させた。さらに温度140℃に加熱したオーブンで1時間加熱処理することで弾性層外周に約15μmの表面層を設け、実施例29に係る電子写真用部材を作製した。

[0136] <電子写真用部材の特性評価>

〔抽出試験〕

実施例1と同様にして試験を行った。評価結果を表22に示す。

〔タック（表面粘着性）の測定〕

タックの測定装置としては、タッキング試験機 TAC-11（レスカ社製）を用いた。測定サンプルは、電子写真用部材より本発明に係る導電層を切り出したものを用いた。

測定は下記条件のもとで行った。なお測定は3回行い、平均値をタック値とした。

評価結果を表22に示す。

[0137] 測定接触部：直径5mmのSUS製プローブ

荷重センサー：LT25A-100

接触時進入速度：30mm/min

試験時引き上げ速度：600mm/min

接触時荷重：60gf

接触静止時間：5秒

測定環境：温度30℃、相対湿度80%RH環境

[0138] 〔トナー固着濃度の測定〕

トナー固着濃度の評価は、以下の方法で行った。

レーザプリンタ（商品名：LBP5300；キヤノン社製）用のイエロートナーカートリッジに実施例29で作製した電子写真用部材を現像ローラとして装着した。このイエロートナーカートリッジを上記レーザプリンタに装填した。そして、このレーザプリンタを用いて白ベタ画像の出力動作を行って

、現像ローラの表面がイエロートナーでコートされた状態とした。このような状態にある現像ローラをイエロートナーカートリッジから取り出した。

[0139] この現像ローラを、ポリテトラフルオロエチレン製の平板上に載せて、300 g f 荷重（軸芯体両端に各150 g f 荷重）で平板に対して現像ローラを圧接し、気温40℃、相対湿度95%RHの環境下で、60日間放置した。次いで、現像ローラを、平板に対する圧接状態から解放し、温度25℃、相対湿度45%の環境に3時間静置し、その後、現像ローラの表面をエアブローした。

[0140] ついで、現像ローラ上に固着したトナーを、粘着テープを用いて剥離した。このイエロートナーが付着した粘着テープを普通紙上におき、反射濃度計（商品名：TC-6DS/A、東京電色社製）を用いて反射濃度を測定した。また、対照として、トナーの付着していない粘着テープを同様に普通紙上におき、同様にして反射濃度を測定した。そして、トナーの付着していない粘着テープの反射濃度を基準として、反射率の低下量（%）を算出した。この測定は、現像ローラの中央部、および両端部の計3点で行い、その算術平均値を、評価対象の現像ローラのトナーの固着濃度とした。評価結果を表22に示す。

[0141] （実施例30）

クロスヘッド押出機により、実施例29で作製した軸芯体に実施例20で作製した未加硫ゴム組成物を被覆させ、未加硫ゴムローラを得た。次に、温度150℃に加熱したオーブンに前記未加硫ゴムローラを投入し、50分間加熱することで、未加硫ゴムを硬化させ、弾性層を形成した。その後、弾性層の端部を切除、除去した。最後に、弾性層の表面を回転砥石で研磨した。これによって、軸芯体の外周に直径12mmのヒドリンゴム弾性層を有するゴムローラ4を得た。

[0142] ＜表面層形成用の塗工液の調製＞

（水酸基末端プレポリマーの合成）

反応容器中で、乾燥テトラヒドロフラン 201.9質量部（2.8mol

）、乾燥 3-メチルテトラヒドロフラン 103.3 g (1.2 mol) (モル混合比 70/30) の混合物を、温度 10℃ に保持した。70% 過塩素酸 13.1 g、及び無水酢酸 120 g を加え、4 時間反応を行った。次に反応混合物を 20% 水酸化ナトリウム水溶液 600 g 中に注ぎ、精製を行った。さらに減圧下残留する水及び溶媒成分を除去し、液状の水酸基末端プレポリマー A-2 を得た。数平均分子量は 3000、水酸基価は 37.0 mg KOH/g であった。

[0143] (イソシアネート基末端プレポリマーの合成)

窒素雰囲気下、反応容器中でポリメリック MDI (商品名：ミリオネート MR200 日本ポリウレタン工業社製) 19.7 質量部に対し、ポリオール A-2 100 質量部を反応容器内の温度を 65℃ に保持しつつ、徐々に滴下した。

滴下終了後、温度 65℃ で 2 時間反応させた。得られた反応混合物を室温まで冷却し、イソシアネート基含有量 4.2% のイソシアネート基末端プレポリマー B-2 を得た。

[0144] (塗工液 30 の調製)

表面層の材料として、イソシアネート基末端プレポリマー B-2 を 366.4 質量部に対して、水酸基末端プレポリマー A-2 を 539.9 質量部、四級アンモニウム塩 1 を 2 質量部、シリカ (商品名、Aerosil 130 ; 日本アエロジル社製) を 62.9 質量部、及びウレタン樹脂微粒子 (商品名、アートパール C-400 ; 根上工業社製) を 83.8 質量部添加し、攪拌混合した。

次に、総固形分比が 30 質量% となるようにメチルエチルケトンを加えた後、サンドミルにて混合した。ついで、更に、メチルエチルケトンで粘度 10 ~ 13 cps に調整して表面層形成用の塗工液 30 を調製した。

[0145] 先に作製したゴムローラ 4 を、前記塗工液 30 に浸漬して、ゴムローラ 4 の弾性層の表面に当該塗工液 30 の塗膜を形成し、乾燥させた。さらに温度 140℃ に加熱したオーブンで 1 時間加熱処理することで弾性層外周に約 15

μm の表面層を設け、実施例30に係る電子写真用部材を得た。得られた実施例30に係る電子写真用部材を、実施例29と同様の評価を行った。評価結果を表22に示す。

[0146] (比較例5)

塗工液29の四級アンモニウム塩1を、イオン導電剤1に変更した以外は同様にして塗工液31を調製した。そして、この塗工液31を、塗工液29の代わりに用いた以外は実施例29と同様にして、比較例5に係る電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表22に示す。

[0147] (比較例6)

塗工液30の四級アンモニウム塩1を、イオン導電剤2に変更した以外は同様にして塗工液32を調製した。そして、この塗工液32を、塗工液29の代わりに用いた以外は実施例30と同様にして、比較例6に係る電子写真用部材を作製し、評価した。評価結果を表22に示す。

[0148] [表22]

表22

	実施例29	実施例30		比較例5	比較例6
部分構造	(2)	(2)	イオン導電剤	1	2
R_{21}	CH_2	CH_2	イオン導電剤添加部数 (質量部)	2	2
R_{22}	CH_2	CH_2	バインダー構造	エステル	エーテル
X_2	(3)	(3)	弾性層	シリコーン	ヒドリン
R_{31}	Me	Me	表面層の膜厚(μm)	15	15
R_{32}	Me	Me	抽出率(質量%)	5.0	5.3
R_{33}	Me	Me	タック(gf)	93	82
R_{41}	-	-	トナー固着濃度(%)	3.1	2.7
n	-	-			
A2	-	-			
アニオン	TFSI	TFSI			
四級アンモニウム塩	1	1			
四級アンモニウム塩の添加部数 (質量部)	2	2			
バインダー構造	エステル	エーテル			
弾性層	シリコーン	ヒドリン			
表面層の膜厚(μm)	15	15			
抽出率(質量%)	1.7	1.9			
タック(gf)	55	58			
トナー固着濃度(%)	1.8	1.9			

[0149] 四級アンモニウム塩を樹脂に固定していない比較例5と実施例29を比較すると、実施例29は抽出率が低く、かつ、タック及びトナー固着濃度に優れることが分かる。これはバインダー樹脂への四級アンモニウム塩の固定の有

無によるブリードの差と考えられる。

次に、ポリエチレンオキサイド鎖を介して側鎖に四級アンモニウム塩が存在していない比較例6と実施例30を比較すると、実施例30は抽出率が低く、かつ、タック及びトナー固着濃度に優れることが分かる。これより、原料の四級アンモニウム塩に水酸基を2つ有することで四級アンモニウム塩が樹脂に固定される割合が上昇した結果、ブリードが少ないことが分かる。

[0150] この出願は2012年12月13日に出願された日本国特許出願第2012-272394からの優先権を主張するものであり、その内容を引用してこの出願の一部とするものである。

符号の説明

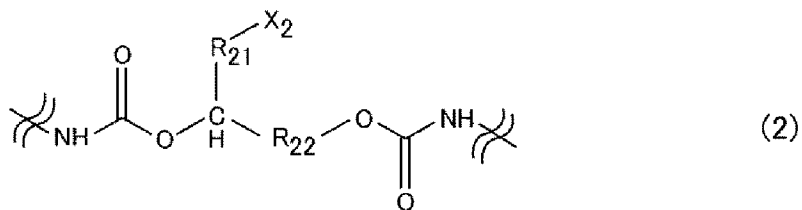
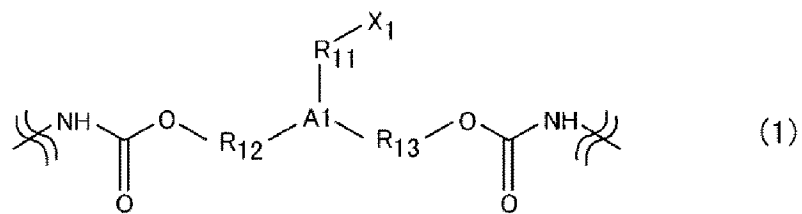
- [0151] 11・・・軸芯体
12・・・弾性層
13・・・表面層
14・・・中間層
21・・・感光体
22・・・帯電ローラ
23・・・現像ローラ
24・・・トナー供給ローラ
25・・・クリーニングブレード
26・・・トナー容器（現像容器）
27・・・廃トナー容器
28・・・現像ブレード
29・・・トナー
210・・・攪拌羽
31・・・感光体
32・・・帯電ローラ
33・・・現像ローラ
34・・・トナー供給ローラ

- 3 5 . . . クリーニングブレード
- 3 6 . . . トナー容器（現像容器）
- 3 7 . . . 廃トナー容器
- 3 8 . . . 現像ブレード
- 3 9 . . . トナー
- 3 1 0 . . . 攪拌羽
- 3 1 1 . . . 露光光
- 3 1 2 . . . 一次転写ローラ
- 3 1 3 . . . テンションローラ
- 3 1 4 . . . 中間転写ベルト駆動ローラ（二次転写対向ローラ）
- 3 1 5 . . . 中間転写ベルト
- 3 1 6 . . . 二次転写ローラ
- 3 1 7 . . . 中間転写ベルトクリーナー（クリーニング装置）
- 3 1 8 . . . 定着器
- 3 1 9 . . . 転写材
- Y . . . イエローカートリッジ、またはトナーキット
- M . . . マゼンタカートリッジ、またはトナーキット
- C . . . シアン カートリッジ、またはトナーキット
- B K . . . ブラックカートリッジ、またはトナーキット

請求の範囲

[請求項1] 導電性の軸芯体と、導電層とを有する電子写真用部材であって、
 該導電層は、分子内に下記式（１）で示される構造または下記式（２）で示される構造のいずれか一つ以上を有する樹脂と、アニオンと、を含んでいることを特徴とする電子写真用部材。

[化1]

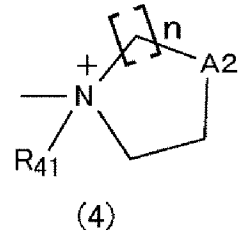
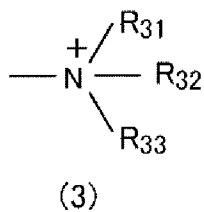


（式（１）中、 R_{11} はアルキレン基を示し、 R_{12} と R_{13} はそれぞれ独立にアルキレン基またはアルキレンオキシド基を示す。 N_{11} はメチン基または窒素原子を示し、 X_1 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。）

式（２）中、 R_{21} はアルキレン基を示し、 R_{22} はアルキレン基またはアルキレンオキシド基を示す。 X_2 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。）

[請求項2] 前記式（２）の R_{21} が炭素数１以上９以下のアルキレン基であり、 R_{22} が炭素数１以上６以下のアルキレン基であり、 X_2 が下記式（３）または（４）のいずれかで示される請求項１に記載の電子写真用部材。

[化2]



(式 (3) において、 $R_{31} \sim R_{33}$ は各々独立に炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基を示す。

式 (4) において、 R_{41} は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基を示す。
 A_2 はメチレン基又は酸素原子を示す。 n は 1 または 2 を示す。)

[請求項3] 前記導電層が、バインダー成分としてアルキレンオキサイド構造を含む請求項 1 又は 2 に記載の電子写真用部材。

[請求項4] 前記導電層が、前記アニオンとして、パーフルオロスルホニルイミドイオンを含む請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の電子写真用部材。

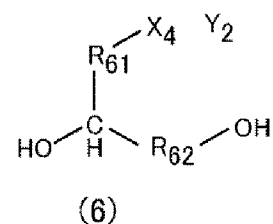
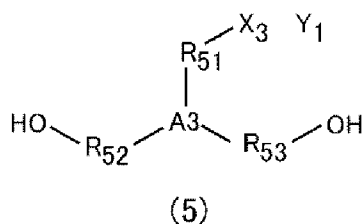
[請求項5] 前記導電層が、下記の (A) ～ (C) 成分を反応させて得られる請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の電子写真用部材。

(A) ポリオール化合物、

(B) ポリイソシアネート化合物、

(C) 下記式 (5) または (6) で示される四級アンモニウム塩の少なくとも一つ以上。

[化3]



(式 (5) 中、 R_{51} はアルキレン基を示し、 R_{52} 、 R_{53} はそれぞれ独立にアルキレン基またはアルキレンオキサイド基を示す。 A_3 はメチン基または窒素原子を示し、 X_3 は四級アンモニウムカチオン構造

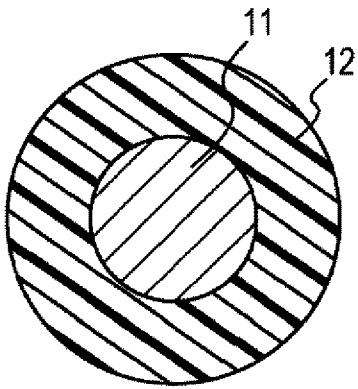
を示す。 Y_1 はアニオンを示す。

式(6)中、 R_{61} はアルキレン基を示し、 R_{62} はアルキレン基またはアルキレンオキサイド基を示す。 X_4 は四級アンモニウムカチオン構造を示す。 Y_2 はアニオンを示す。)

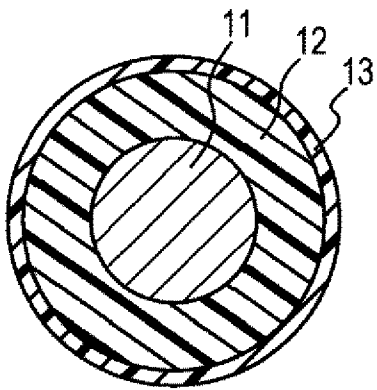
[請求項6] 帯電ローラが装着されてなり、電子写真装置の本体に着脱可能に構成されているプロセスカートリッジであって、該帯電ローラが、請求項1～5のいずれか一項に記載の電子写真用部材であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

[請求項7] 電子写真感光体と、該電子写真感光体に対向して配置され、該電子写真感光体に対して帯電を行う帯電ローラとを備えている電子写真装置であって、該帯電ローラが請求項1～5のいずれか一項に記載の電子写真用部材であることを特徴とする電子写真装置。

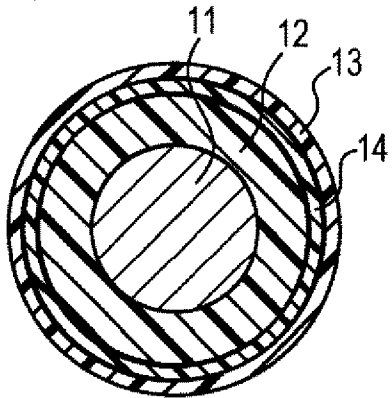
[図1A]



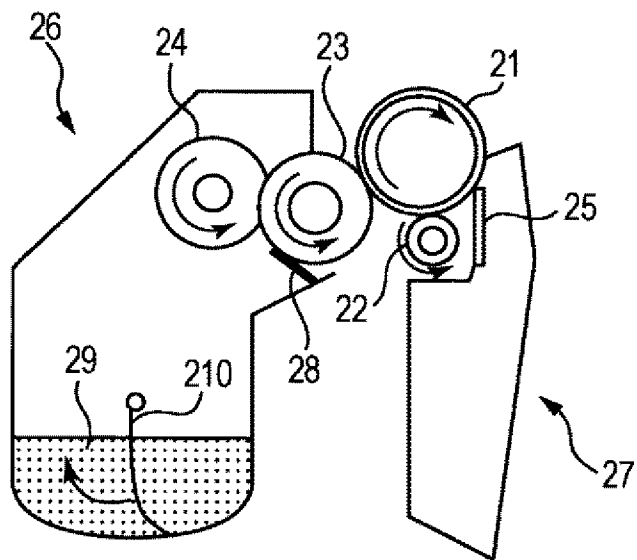
[図1B]



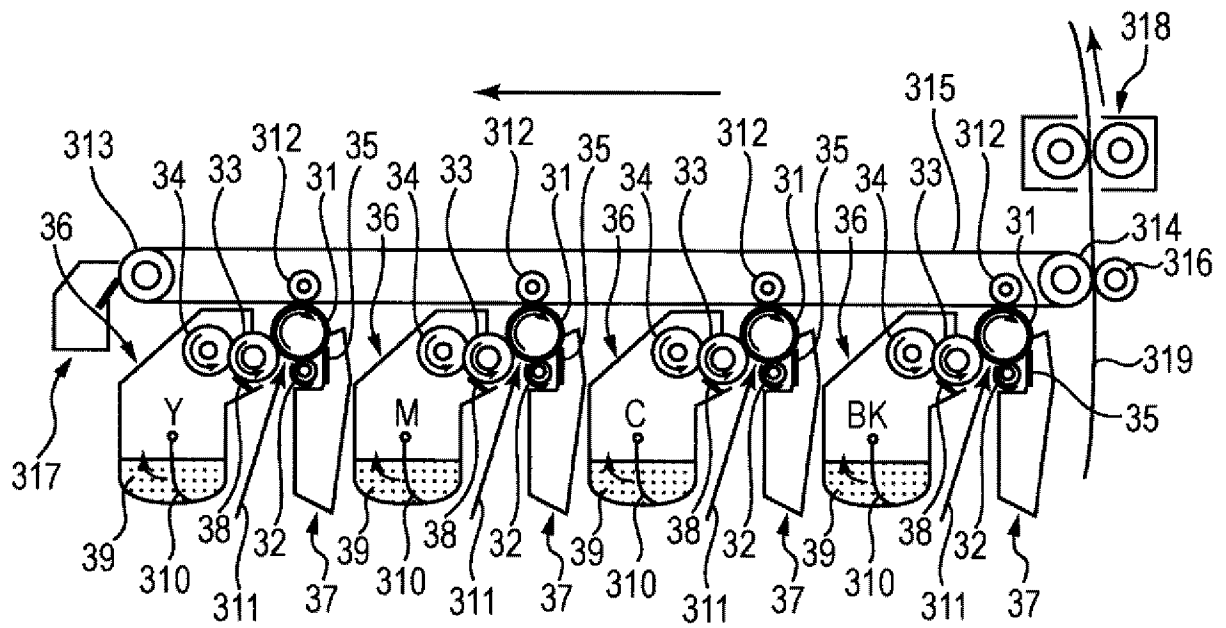
[図1C]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G15/02(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, G03G15/00(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i

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)

G03G15/02, C08G18/38, G03G15/00, G03G15/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 10-196639 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 31 July 1998 (31.07.1998), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-7
A	JP 2003-342466 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 03 December 2003 (03.12.2003), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2000-112210 A (Bridgestone Corp.), 21 April 2000 (21.04.2000), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-7

☒ 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 application or patent 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
09 January, 2014 (09.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-15403 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 17 January 2003 (17.01.2003), entire text; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-7
A	JP 6-299066 A (Xerox Corp.), 25 October 1994 (25.10.1994), entire text; fig. 1 to 2 & US 5286566 A & US 5259989 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G15/02(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, G03G15/00(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. G03G15/02, C08G18/38, G03G15/00, G03G15/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（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 請求項の番号
A	JP 10-196639 A（富士ゼロックス株式会社） 1998.07.31, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-342466 A（大倉工業株式会社） 2003.12.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-112210 A（株式会社ブリヂストン） 2000.04.21, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

0 9 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

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）

佐藤 孝幸

2 C

4 0 8 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 1

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 請求項の番号
A	JP 2003-15403 A (東海ゴム工業株式会社) 2003.01.17, 全文, 第1-3 図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-299066 A (ゼロックス コーポレーション) 1994.10.25, 全文, 第1-2 図 & US 5286566 A & US 5259989 A	1-7