

(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
2018年2月15日(15.02.2018)



(10) 国際公開番号

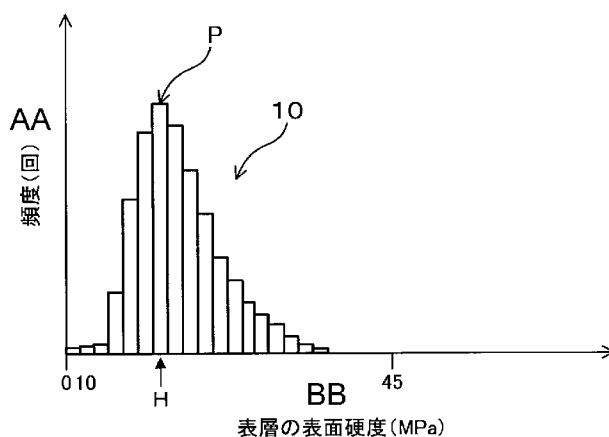
WO 2018/029996 A1

- (51) 国際特許分類:
G03G 15/08 (2006.01) *F16C 13/00* (2006.01)
G03G 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/023081
- (22) 国際出願日: 2017年6月22日(22.06.2017)
- (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 2016-155796 2016年8月8日(08.08.2016) JP
- (71) 出願人: 住友理工株式会社(SUMITOMO RIKO COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 葛島 穰 (KADOSHIMA Yutaka); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 峰松 浩介 (MINEMATSU Kosuke); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 今井 健太郎 (IMAI Kentaro); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所(AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市名村区名駅3丁目26番19号 名駅永田ビル Aichi (JP).

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE ROLL

(54) 発明の名称: 導電性ロール

[図3]



AA Frequency

BB Surface hardness of surface layer (MPa)

(57) **Abstract:** To provide an electroconductive roll (R) with which it is possible to suppress toner stress in a low-temperature, low-humidity environment. An electroconductive roll (R) for an electrophotographic device, the electroconductive roll (R) having a surface layer (1). In a surface hardness histogram (10) of the surface layer (1) measured using an atomic force microscope (AFM), the surface hardness (H) at the top peak (P) is in the range of 10-55 MPa, and the area ratio (S) of the histogram portion corresponding to a surface hardness of 45 MPa or below in relation to the entire histogram



(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

is 65% or above.

(57) 要約: 低温低湿環境下でトナーストレスを抑制することが可能な導電性ロール(R)を提供する。電子写真機器用の導電性ロール(R)は、表層(1)を有している。原子間力顕微鏡(AFM)を用いて測定される表層(1)の表面硬度ヒストグラム(10)は、トップピーク(P)を示すときの表面硬度(H)が10~55 MPaの範囲内にあり、かつ、ヒストグラム全体に対する表面硬度45 MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合(S)が65%以上である。

明 細 書

発明の名称：導電性ロール

技術分野

[0001] 本発明は、導電性ロールに関する。

背景技術

[0002] 従来、電子写真方式の複写機、プリンター、印刷機等の電子写真機器が知られている。これらの電子写真機器には、現像ロール、帯電ロール等の導電性ロールが組み込まれている。導電性ロールとしては、軸体と、軸体の外周に形成された弾性層と、弾性層の外周に形成された表層とを有するものが広く知られている。

[0003] また、例えば、特許文献1には、導電性支持体上に導電性弾性層と導電性表面層とを少なくとも有しており、表面のダイナミック超微小硬度が0.04以上0.5以下である導電性ロールが記載されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-225708号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の導電性ロールは、10℃×10％RHの低温低湿環境下で使用されると、トナーにストレスを与えやすいという問題がある。トナーストレスの増加は、電子写真機器の画像不具合を引き起こす。この種の問題は、低温低湿環境下での耐久時に特に顕著である。

[0006] 具体的には、例えば、従来の導電性ロールを現像ロールとして適用した場合に、低温低湿環境下で現像ロールの硬度が上昇し、トナーストレスが増加する。その結果、現像ロール上でのトナーの摩擦、トナー外添剤の欠如や埋没等が生じてトナーが劣化し、トナーの帯電量が増加する。そして、トナー

荷電の上昇により、トナー層形成ブレードによって均一なトナー層を現像ロール表面に形成することが困難となり、ムラのある画像が形成されてしまうといった規制不良の画像不具合が起こりやすくなる。

[0007] また例えば、トナークリーニングブレードを使用しない電子写真機器では、帯電ロール表面に付着したトナーが、再度現像ロールに回収され、再利用される場合がある。この種の電子写真機器に、従来の導電性ロールを帯電ロールとして適用した場合、低温低湿環境下において帯電ロールの硬度が上昇し、トナーストレスが増加する。その結果、トナー外添剤の欠如や埋没、トナー自体の変形等が生じてトナーが劣化し、劣化したトナーが回収したトナーに異物として混入する。これにより、トナーが正常に帯電もしくは正しく搬送され難くなり、上記と同様の規制不良の画像不具合が起こりやすくなる。

[0008] 本発明は、上記背景に鑑みてなされたものであり、低温低湿環境下でトナーストレスを抑制することが可能な導電性ロールを提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様は、表層を有する電子写真機器用の導電性ロールであって、

原子間力顕微鏡を用いて測定される上記表層の表面硬度ヒストグラムは、トップピークを示すときの表面硬度が10～55 MPaの範囲内にあり、かつ、ヒストグラム全体に対する表面硬度45 MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合が65%以上である、導電性ロールにある。

発明の効果

[0010] 上記導電性ロールは、原子間力顕微鏡を用いて測定される表層の表面硬度ヒストグラムが上記特定の条件を満たす。そのため、上記導電性ロールは、10℃×10%RHの低温低湿環境下でトナーストレスを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1の導電性ロールを模式的に示した図である。

[図2]図1におけるI-I断面を示した図である。

[図3]原子間力顕微鏡を用いて測定される表層の表面硬度ヒストグラムを模式的に説明するための説明図である。

[図4]示差走査熱量測定(DSC)によるガラス転移温度 T_g の測定方法を説明するための説明図である。

[図5]実験例における、試料14の表層の表面硬度ヒストグラムである。

[図6]実験例における、試料5Cの表層の表面硬度ヒストグラムである。

発明を実施するための形態

[0012] 上記導電性ロールは、電子写真機器に用いられる。電子写真機器としては、具体的には、帯電像を用いる電子写真方式の複写機、プリンター、ファクシミリ、複合機、オンデマンド印刷機等の画像形成装置を例示することができる。

[0013] 上記導電性ロールは、具体的には、現像ロール、または、帯電ロールとすることができる。この場合には、低温低湿下での規制不良による画像不具合を抑制可能な電子写真機器を実現することが可能となる。

[0014] 上記導電性ロールは、具体的には、例えば、(1)軸体と、軸体の外周面に沿って形成された弾性層と、弾性層の外周面に沿って形成された表層とを有する構成、(2)軸体と、軸体の外周に沿って形成された表層とを有する構成などとすることができる。

[0015] ここで、上記導電性ロールは、原子間力顕微鏡を用いて測定される表層の表面硬度ヒストグラムが次の特定の条件を満たしている。すなわち、表層の表面硬度ヒストグラムは、トップピークを示すときの表面硬度が10～55 MPaの範囲内にあり、かつ、ヒストグラム全体に対する表面硬度45 MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合が65%以上とされている。

[0016] なお、表層の表面硬度ヒストグラムは、原子間力顕微鏡を用いて測定される。具体的には、原子間力顕微鏡として、日立ハイテクサイエンス社製、「AFM5000II」(廃番により入手不可能になった場合にはこれと同等

の測定を行うことが可能な原子間力顕微鏡）を用いる。カンチレバーには、日立ハイテクサイエンス社製、「S I - D F 2 0 P 2」）を用いる。なお、上記カンチレバーは、先端半径 $R : 7 \text{ nm}$ 、探針高さ $D : 14 \mu\text{m}$ 、レバー長さ $L : 200 \mu\text{m}$ 、レバー幅 $W : 40 \mu\text{m}$ 、レバー厚み $T : 3.5 \mu\text{m}$ 、ばね定数： 9.000 N/m である。導電性ロールから表層表面を含む測定試料を切り出し、当該測定試料を原子間力顕微鏡の試料台に貼り付け、当該測定試料における表層表面のAFM表面硬度を測定することにより、表面硬度ヒストグラムを得る。なお、測定試料は、試料基部が安定し、測定領域の表層表面がほぼ平面となるように調整される。測定条件は、測定室内温度： 25°C 、測定室内湿度： $70\% \text{ RH}$ 、測定雰囲気：大気中、測定領域： $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 、ねじればね定数 1 N/m 、共振周波数 150 Hz とする。なお、測定領域は、ロール上で極端な凹凸のない均一な範囲から選択される。DFM（ダイナミックフォースモード）で自動測定し、フォースカーブ／ヤング率測定機能にて得られたフォースカーブをHertzモデルにてヤング率を算出することにより、硬度マッピングを行う。

[0017] 原子間力顕微鏡を用いて測定される表層の表面硬度ヒストグラムの形状は、低温低湿環境下での表層の極表面における軟化状態と関係がある。表層の表面硬度ヒストグラムが上記特定の条件を満たしている場合には、低温低湿環境下において表層の極表面の軟化状態が適度となり、トナーにストレスを与え難くなる。

[0018] 表層の表面硬度ヒストグラムにおいて、トップピークを示すときの表面硬度は、低温低湿環境下におけるトナーストレスの抑制を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、 11 MPa 以上、より好ましくは、 12 MPa 以上、さらに好ましくは、 15 MPa 以上とすることができる。また、トップピークを示すときの表面硬度は、低温低湿環境下におけるトナーストレスの抑制を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、 53 MPa 以下、より好ましくは、 50 MPa 以下、さらに好ましくは、 45 MPa 以下、さらに好ましくは、 40 MPa 以下とすることができる。なお、表層の表

面硬度ヒストグラムのピークが1つである場合、当該ピークがトップピークである。また、表層の表面硬度ヒストグラムが複数のピークを含む場合、当該複数のピークうち、最大のピークがトップピークである。

[0019] 表層の表面硬度ヒストグラムにおいて、ヒストグラム全体に対する表面硬度45MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合は、低温低湿環境下におけるトナーストレスの抑制を確実なものとするなどの観点から、好ましくは、80%以上、より好ましくは、82%以上、さらに好ましくは、85%以上とすることができる。なお、上記面積割合の上限は、100%以下とすることができる。

[0020] 表層は、シリコン基を有する（メタ）アクリレートに由来する第1重合単位と、フッ素含有基を有する（メタ）アクリレートに由来する第2重合単位と、（メタ）アクリレートに由来する第3重合単位とを分子内に含む共重合体を有する構成とすることができる。なお、本明細書において、（メタ）アクリレートは、アクリレート、メタクリレートの両方を包含する意味である。同様に、（メタ）アクリルは、アクリル、メタクリルの両方を包含する意味である（以下、省略する）。また、「フッ素含有基」とは、フッ素原子を含有する基をいい、 $-F$ を含む。

[0021] この構成によれば、第3重合単位における（メタ）アクリレートの種類を変更することにより、共重合体のガラス転移温度を低下させることができる。そのため、上述した表面硬度ヒストグラムを有する表層を実現しやすく、低温低湿環境下において表層の極表面の軟化状態を、トナーストレスの抑制に適度な状態としやすくなる。それ故、上記構成によれば、低温低湿環境下でトナーストレスを抑制可能な導電性ロールを得やすくなる。さらに、上記構成によれば、共重合体が、第3重合単位以外にも第1重合単位と第2重合単位とを含んでいるので、第1重合単位のシリコン基と第2重合単位のフッ素含有基とを、表層表面に強制的に存在させやすくなり、表層表面の耐トナー付着性を向上させることが可能となる。それ故、上記構成によれば、低温低湿環境下でのトナーストレスの抑制と耐トナー付着性とを両立させるこ

とが可能な導電性ロールを得ることができる。

[0022] 表層は、具体的には、マトリックスポリマーと、共重合体とを含む構成とすることができる。また、共重合体は、具体的には、表層の表面部分に偏在している構成とすることができる。この構成によれば、表層の極表面が共重合体の物性による影響を受けやすくなる。そのため、この構成によれば、共重合体によって表層の極表面の軟化状態を制御することで、上述した表面硬度ヒストグラムを有する表層を実現しやすくなり、低温低湿環境下におけるトナーストレスを抑制可能な導電性ロールを得やすくなる。

[0023] 共重合体は、1種または2種以上併用することができる。また、共重合体は、1種または2種以上の第1重合単位、1種または2種以上の第2重合単位、1種または2種以上の第3重合単位を含むことができる。

[0024] 第1重合単位において、シリコーン基を有する（メタ）アクリレートは、1種または2種以上のシリコーン基を有することができる。シリコーン基は、具体的には、例えば、ジメチルシロキサン単位の繰り返しから構成されるポリジメチルシロキサン骨格を含むことができる。この場合には、比較的簡易な分子構造のポリジメチルシロキサン骨格にてシリコーン基の分子量を大きくすることができるので、表層表面の耐トナー付着性を確保しやすくなる。

[0025] 第2重合単位において、フッ素含有基を有する（メタ）アクリレートは、1種または2種以上のフッ素含有基を有することができる。フッ素含有基は、具体的には、例えば、フルオロアルキル基、フルオロアルキルアルキレンオキシド基、フルオロアルケニル基、 $-F$ などから構成することができる。

[0026] フッ素含有基としては、耐トナー付着性、フッ素含有基を有する（メタ）アクリレートの入手容易性等の観点から、フルオロアルキル基、好ましくは、炭素数4～12程度のフルオロアルキル基を好適に用いることができる。フルオロアルキル基は、アルキル基の全ての水素原子がフッ素化されていてもよいし、一部にフッ素化されていない箇所を含んでいてもよい。前者は、全フッ素化であり、後者は、部分フッ素化である。特に好ましくは、フルオ

ロアルキル基は、パーフルオロアルキル基であるとよい。パーフルオロアルキル基は構造的な安定性が高いので、トナーを寄せ付けたままとし難く、表層表面の耐トナー付着性を向上させやすいからである。

[0027] フルオロアルキル基としては、具体的には、例えば、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリフルオロブチル、ペンタフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル、パーフルオロオクチル、パーフルオロデシル、パーフルオロ-3-メチルブチル、パーフルオロ-5-メチルヘキシル、パーフルオロ-7-メチルオクチル、オクタフルオロペンチル、ドデカフルオロヘプチル、ヘキサデカフルオロノニルなどを例示することができる。

[0028] 第3重合単位（メタ）アクリレートには、当該（メタ）アクリレートの単独重合体のガラス転移温度 T_g が 10°C 以下であるものを好適に用いることができる。この構成によれば、共重合体のガラス転移温度をより低下させやすくなる。そのため、低温低湿環境下において表層の極表面の軟化状態を、トナーストレスの抑制に有利な状態としやすい。それ故、上記構成によれば、低温低湿環境下でトナーストレスを抑制可能な導電性ロールをより一層得やすくなる。

[0029] 第3重合単位における（メタ）アクリレートは、TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）、もしくは、熱分解GC-MS分析による分析により確認することができる。また、上記ガラス転移温度 T_g は、示差走査熱量測定（DSC）により測定される値が用いられる。詳しくは、実験例にて後述する。なお、第3重合単位における（メタ）アクリレートの単独重合体のガラス転移温度 T_g を規定するのは、（メタ）アクリレートモノマーのガラス転移温度を測定することが困難なためである。

[0030] 上記ガラス転移温度 T_g は、好ましくは 8°C 以下、より好ましくは 5°C 以下、さらに好ましくは 0°C 以下、さらにより好ましくは -5°C 以下とすることができる。なお、上記ガラス転移温度 T_g の下限は、第3重合単位を構成する（メタ）アクリレートの入手容易性等の観点から、好ましくは -70°C

以上、より好ましくは -68°C 以上、さらに好ましくは -65°C 以上とすることができる。

[0031] 第3重合単位における(メタ)アクリレートとしては、具体的には、例えば、2-フェノキシエチルアクリレート(単独重合体の $T_g: 5^{\circ}\text{C}$)、ラウリルアクリレート(単独重合体の $T_g: -3^{\circ}\text{C}$)、2-ヒドロキシプロピルアクリレート(単独重合体の $T_g: -7^{\circ}\text{C}$)、2-エチルヘキシルメタクリレート(単独重合体の $T_g: -10^{\circ}\text{C}$)、テトラヒドロフルフリルアクリレート(単独重合体の $T_g: -15^{\circ}\text{C}$)、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート(単独重合体の $T_g: -25^{\circ}\text{C}$)、トリデシルメタクリレート(単独重合体の $T_g: -40^{\circ}\text{C}$)、イソデシルメタクリレート(単独重合体の $T_g: -41^{\circ}\text{C}$)、イソアミルアクリレート(単独重合体の $T_g: -45^{\circ}\text{C}$)、カプロラクトンアクリレート(単独重合体の $T_g: -53^{\circ}\text{C}$)、イソオクチルアクリレート(単独重合体の $T_g: -54^{\circ}\text{C}$)、イソデシルアクリレート(単独重合体の $T_g: -60^{\circ}\text{C}$)、および、*n*-ラウリルメタクリレート(単独重合体の $T_g: -65^{\circ}\text{C}$)などを例示することができる。これらは1種または2種以上併用することができる。

[0032] 共重合体は、第1重合単位、第2重合単位、および、第3重合単位以外にも、他の(メタ)アクリレートに由来する重合単位を必要に応じて1種または2種以上含むことができる。

[0033] 共重合体は、例えば、水酸基を有する(メタ)アクリレートに由来する第4重合単位を分子内に含むことができる。この場合には、表層表面に比較的均一に共重合体を存在させやすくなる。なお、表面改質剤は、1種または2種以上の第4重合単位を含むことができる。

[0034] 水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、具体的には、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドなどを例示することができる。

[0035] 共重合体は、より具体的には、ポリジメチルシロキサン骨格を含むシリコーン基を有する（メタ）アクリレートに由来する第1重合単位と、フッ素含有基としてのフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する第2重合単位と、単独重合体のガラス転移温度 T_g が 10°C 以下である上述した（メタ）アクリレートに由来する第3重合単位とを分子内に含む構成とすることができる。この場合には、低温低湿環境下におけるトナーストレスを抑制可能な導電性ロールを確実なものとすることができる。

[0036] 共重合体は、共重合体自体のガラス転移温度 T_g が 5°C 以下であるとよい。低温低湿環境下におけるトナーストレスを抑制可能な導電性ロールを確実なものとしやすくなるからである。なお、共重合体のガラス転移温度 T_g は、示差走査熱量測定（DSC）により測定される値が用いられる。詳しくは、実験例にて後述する。

[0037] 共重合体のガラス転移温度 T_g は、上記効果をより確実なものにするなどの観点から、好ましくは 3°C 以下、より好ましくは 0°C 以下、さらに好ましくは -2°C 以下、さらにより好ましくは -5°C 以下とすることができる。なお、共重合体のガラス転移温度 T_g の下限は、共重合体の合成容易性等の観点から、好ましくは -70°C 以上、より好ましくは -68°C 以上、さらに好ましくは -65°C 以上とすることができる。

[0038] 表層のマトリックスポリマーとしては、各種の樹脂やゴム（ゴムにはエラストマーも含まれる、以下省略）を用いることができる。これらは1種または2種以上併用することができる。

[0039] 上記樹脂としては、例えば、各種の熱可塑性樹脂や、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂との混合ポリマーなどを用いることができる。上記樹脂としては、具体的には、例えば、ウレタン樹脂；ウレタンシリコーン樹脂；ウレタンフッ素樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；（メタ）アクリル樹脂；（メタ）アクリルシリコーン樹脂；（メタ）アクリルフッ素樹脂；フッ素樹脂；アセタール樹脂；アルキド樹脂；ポリエステル樹脂；ポリエーテル樹脂；カーボネート樹脂；フェノール樹脂；エポキシ樹脂；ポリビニルアルコール；

ポリビニルピロリドン；カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系樹脂；ポリアクリルアミド；ポリエチレンオキサイド；ポリエチレングリコール；ポリプロピレングリコール；ポリビニルメチルエーテル；ポリアミン；ポリエチレンイミン；カゼイン、ゼラチン、澱粉およびこれらの共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレンおよび他のオレフィン系単量体との共重合樹脂等のオレフィン系樹脂；塩化ビニル系樹脂；ポリスチレンやアクリロニトリルースチレン共重合樹脂等のスチレン系樹脂；塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂；ポリビニルブチラル樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂およびこれらの誘導体または変性体；ポリイソブチレン；ポリテトラヒドロフラン；ポリアニリン；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）；ポリイソプレン；ポリブタジエン等のポリジエン類；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン類；ポリスルホン類；ポリイミン類；ポリ無水酢酸類；ポリ尿素類；ポリスルフィド類；ポリフォスファゼン類；ポリケトン類；ポリフェニレン類；ポリハロオレフィン類およびこれらの誘導体；メラミン樹脂などを例示することができる。これらのうち、好ましくは、表層の柔軟性向上、耐摩耗性向上などの観点から、ウレタン樹脂、ウレタンシリコーン樹脂、ウレタンフッ素樹脂などを用いることができる。

[0040] また、上記ゴムとしては、具体的には、例えば、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブチルゴム（IIR）、クロロプレンゴム（CR）、ヒドリンゴム（ECO、CO）、イソプレンゴム（IR）、ウレタンゴム（U）、シリコーンゴム（Q）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、天然ゴム（NR）、これらの変成体などを例示することができる。これらのうち、好ましくは、表層の柔軟性向上、耐摩耗性向上などの観点から、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、ウレタンゴム（U）、これらの変成体などを用いることができる。

[0041] 表層は、マトリックスポリマー100質量部に対し、共重合体を0.1～

20質量部含有することができる。この場合には、低温低湿環境下におけるトナーストレスの抑制、表層表面の耐トナー付着性の向上を確実なものとしやすくなる。

[0042] 共重合体の含有量は、耐トナー付着性の向上などの観点から、好ましくは0.3質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは1質量部以上とすることができる。また、共重合体の含有量は、低温低湿環境下でのトナーストレスの抑制と耐トナー付着性とのバランス、コストなどの観点から、好ましくは18質量部以下、より好ましくは15質量部以下、さらに好ましくは10質量部以下、さらにより好ましくは7質量部以下、さらにより一層好ましくは5質量部以下とすることができる。なお、共重合体の含有量は、溶剤による抽出後、抽出物を熱分解GC-MS分析、NMR分析して上記共重合体の構造を特定した後、材料全体を熱分解GC-MS分析することなどによって測定することができる。

[0043] 表層は、他にも例えば、導電剤を含むことができる。導電剤としては、例えば、電子導電剤、イオン導電剤、導電ポリマーなどを例示することができる。電子導電剤としては、例えば、炭素系導電材料、導電性の金属酸化物、金属ナノ粒子などを例示することができる。炭素系導電材料としては、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイトなどを例示することができる。導電性の金属酸化物としては、例えば、チタン酸バリウム、 $c-TiO_2$ 、 $c-ZnO$ 、 $c-SnO_2$ （ c は導電性を意味する。）などを例示することができる。イオン導電剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、過塩素酸塩、イオン液体などを例示することができる。導電ポリマーとしては、例えば、ポリアニリン、ポリピロールなどを例示することができる。

[0044] また、表層は、他にも必要に応じて、反応触媒、フィラー（無機系、有機系）、カップリング剤、分散剤、レベリング剤、架橋剤、架橋助剤、可塑剤、難燃剤、消泡剤、粗さ形成用粒子などの各種添加剤を含有することができる。これらは1種または2種以上併用することができる。

[0045] 表層の厚みは、特に限定されるものではなく、耐摩耗性、柔軟性などを考慮して最適な厚みとすることができる。表層の厚みは、例えば、1～100 μm 程度とすることができる。

[0046] なお、上述した各構成は、上述した各作用効果等を得るなどのために必要に応じて任意に組み合わせることができる。

実施例

[0047] 以下、実施例の導電性ロールについて、図面を用いて説明する。

[0048] (実施例1)

実施例1の導電性ロールについて、図1～図3を用いて説明する。図1～図3に示されるように、本例の導電性ロールRは、電子写真機器に用いられるものである。本例の導電性ロールRは、具体的には、電子写真方式の画像形成装置に組み込まれる現像ロールまたは帯電ロールである。

[0049] 導電性ロールRは、表層1を有している。本例の導電性ロールRは、具体的には、軸体2と、軸体2の外周面に沿って形成された導電性を有するゴム弾性体よりなる弾性層3とをさらに有している。但し、軸体2の両端部は、弾性層3の両端面から突出した状態とされている。そして、この弾性層3の外周面に沿って表層1が形成されている。

[0050] ここで、原子間力顕微鏡を用いて測定される表層1の表面硬度ヒストグラム10は、トップピークPを示すときの表面硬度Hが10～55 MPaの範囲内にあり、かつ、ヒストグラム全体に対する表面硬度45 MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合Sが65%以上とされている。

[0051] 本例では、表層1は、マトリックスポリマーと、共重合体とを含んでおり、共重合体は、表層の表面部分に偏在している。マトリックスポリマーは、具体的には、熱可塑性ポリウレタンと熱硬化性ポリウレタンとの混合ポリマーである。共重合体は、シリコーン基を有する(メタ)アクリレートに由来する第1重合単位と、フッ素含有基を有する(メタ)アクリレートに由来する第2重合単位と、(メタ)アクリレートに由来する第3重合単位とを分子内に含んでいる。第3重合単位における(メタ)アクリレートの単独重合体

のガラス転移温度 T_g は 10°C 未満である。

[0052] 表層 1 は、共重合体を、 100 質量部のマトリックスポリマーに対して $0.01 \sim 20$ 質量部の範囲内で含有している。本例では、表層 1 には、導電性を付与するために電子導電剤がさらに添加されている。

[0053] 以下、導電性ロール試料を作製し、評価を行った。その実験例について説明する。

[0054] (実験例)

<共重合体の合成>

各表面改質剤の合成に当たり、以下の材料を準備した。

—第 1 重合単位—

- ・アクリレート変性シリコン化合物（信越化学工業社製、「X-22-174DX」）

—第 2 重合単位—

- ・2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート（ダイキン工業社製、「R-1620」）

—第 3 重合単位—

- ・2-フェノキシエチルアクリレート（巴工業社製、「SR339A」）
- ・2-エチルヘキシルメタクリレート（共栄社化学社製、「ライトエステルEH」）
- ・イソデシルメタクリレート（巴工業社製、「SR242」）
- ・カプロラクトンアクリレート（巴工業社製、「SR495」）
- ・n-ラウリルメタクリレート（巴工業社製、「SR313」）
- ・メタクリル酸ブチル（東京化成工業社製）
- ・ステアリルアクリレート（巴工業社製、「SR257」）
- ・イソブチルメタクリレート（共栄社化学社製、「ライトエステルIB」）
- ・メタクリル酸メチル（純正化学工業社製）

—第 4 重合単位—

- ・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（東京化成工業社製）

ー重合開始剤ー

・ジメチル 1, 1' -アゾビス (1 -シクロヘキサンカルボキシレート) (和光純薬工業社製、「VE-73」)

ー溶媒ー

・メチルイソブチルケトン (MIBK)

[0055] ー共重合体の A ~ L の合成ー

100 mL の反応フラスコに、表 1 ~ 表 3 に示される配合割合にて、第 1 重合単位を構成するための (メタ) アクリレートと、第 2 重合単位を構成するための (メタ) アクリレートと、第 3 重合単位を構成するための (メタ) アクリレートと、第 4 重合単位を構成するための (メタ) アクリレートと、重合開始剤と、全体固形分が 55 % となる量の合成用溶媒とを仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素によるバブリングを行った後、内液の温度 80 °C にて 7 時間重合させた。次いで、表 1 ~ 表 3 に示される所定量の最終希釈用溶媒を加えることにより、固形分で 30 % の各共重合体を含有する各溶液を得た。

[0056] 以下、各共重合体の合成における各重合成分の仕込み量、各共重合体の詳細構成をまとめて表 1 ~ 表 3 に示す。なお、表 1 ~ 表 3 の「第 3 重合単位の質量割合」は、共重合体を含有する溶液において、重合開始剤、溶媒成分を除いた固形分中の第 3 重合単位の質量割合 (質量 %) である。

[0057]

[表1]

[表1]

		共重合体			
		A	B	C	D
各重合単位の構成に用いた化合物	(第1重合単位) アクリレート変性シリコン化合物	3.08g (0.67mmol)	7.31g (1.59mmol)	3.08g (0.67mmol)	3.08g (0.67mmol)
	(第2重合単位) 2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート	8.53g (19.73mmol)	20.22g (46.78mmol)	8.53g (19.73mmol)	8.53g (19.73mmol)
	(第3重合単位)				
	2-フェノキシエチルアクリレート	13.08g (68.03mmol)	4.65g (24.19mmol)	—	—
	2-エチルヘキシルメタクリレート	—	—	13.49g (68.03mmol)	—
	イソデシルメタクリレート	—	—	—	15.40g (68.03mmol)
	カプロラクトンアクリレート	—	—	—	—
	n-ラウリルメタクリレート	—	—	—	—
	メタクリル酸ブチル	—	—	—	—
	ステアリルアクリレート	—	—	—	—
	イソブチルメタクリレート	—	—	—	—
	メタクリル酸メチル	—	—	—	—
	(第4重合単位) メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	1.51g (11.57mmol)	3.57g (27.42mmol)	1.51g (11.57mmol)	1.51g (11.57mmol)
	(重合開始剤) ジメチル1,1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボキシレート)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)

(合成用溶媒: 固形分55%) メチルイソブチルケトン(MIBK)	22.44g	30.26g	22.78g	24.34g
(最終希釈用溶媒: 固形分30%) メチルイソブチルケトン(MIBK)	41.56g	56.04g	42.19g	45.08g
第3重合単位の質量割合(質量%)	50	13	51	54

[0058]

[表2]

[表2]

		共重合体			
		E	F	G	H
各重合単位の構成に用いた化合物	(第1重合単位) アクリレート変性シリコン化合物	3.08g (0.67mmol)	3.08g (0.67mmol)	1.66g (0.36mmol)	3.08g (0.67mmol)
	(第2重合単位) 2-(ハーフフルオロヘキシル)エチルアクリレート	8.53g (19.73mmol)	8.53g (19.73mmol)	5.62g (13.00mmol)	8.53g (19.73mmol)
	(第3重合単位)				
	2-フェノキシエチルアクリレート	—	—	—	—
	2-エチルヘキシルメタクリレート	—	—	—	—
	イソデシルメタクリレート	—	—	—	—
	カプロラクトンアクリレート	23.43g (68.03mmol)	—	—	—
	n-ラウリルメタクリレート	—	17.31g (68.03mmol)	—	—
	メタクリル酸ブチル	—	—	12.32g (68.03mmol)	—
	ステアリルアクリレート	—	—	—	22.08g (68.03mmol)
	イソブチルメタクリレート	—	—	—	—
	メタクリル酸メチル	—	—	—	—
	(第4重合単位) メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	1.51g (11.57mmol)	1.51g (11.57mmol)	—	1.51g (11.57mmol)
	(重合開始剤) ジメチル1,1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボキシレート)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)

(合成用溶媒: 固形分55%) メチルイソブチルケトン(MIBK)	30.91g	25.91g	17.05g	29.81g
(最終希釈用溶媒: 固形分30%) メチルイソブチルケトン(MIBK)	57.25g	47.97g	31.57g	55.20g
第3重合単位の質量割合(質量%)	64	57	63	63

[0059]

[表3]

[表3]

		共重合体			
		I	J	K	L
各重合単位の構成に用いた化合物	(第1重合単位) アクリレート変性シリコン化合物	3.08g (0.67mmol)	1.66g (0.36mmol)	—	1.66g (0.36mmol)
	(第2重合単位) 2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート	8.53g (19.73mmol)	5.62g (13.00mmol)	5.62g (13.00mmol)	—
	(第3重合単位)				
	2-フェノキシエチルアクリレート	—	—	—	—
	2-エチルヘキシルメタクリレート	—	—	—	—
	イソデシルメタクリレート	—	—	—	—
	カプロラクトンアクリレート	—	—	—	—
	n-ラウリルメタクリレート	—	—	—	—
	メタクリル酸ブチル	—	—	—	—
	ステアリルアクリレート	—	—	—	—
	イソブチルメタクリレート	9.67g (68.03mmol)	—	—	—
	メタクリル酸メチル	—	7.37g (73.64mmol)	8.71g (87.00mmol)	9.98g (99.64mmol)
	(第4重合単位) メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	1.51g (11.57mmol)	1.69g (13.00mmol)	—	—
	(重合開始剤) ジメチル1,1'-アゾビス (1-シクロヘキサンカルボキシレート)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)	1.24g (4mmol)

(合成用溶媒: 固形分55%) メチルイソブチルケトン(MIBK)	19.66g	14.38g	12.74g	10.53g
(最終希釈用溶媒: 固形分30%) メチルイソブチルケトン(MIBK)	36.41g	26.63g	23.59g	19.50g
第3重合単位の質量割合(質量%)	42	45	61	86

[0060] 後述の表4、表5に示される配合割合にて、熱可塑性ポリウレタン（東ソー社製、「ニッポラン5196」）と、ポリエーテルジオール（2官能ポリプロピレングリコール）（ADEKA社製、「アデカポリエーテルP-1000」）と、ポリイソシアネート（トリメチロールプロパン/ヘキサメチレンジイソシアネート3量体付加物）（東ソー社製、「コロネートHL」）と、電子導電剤（カーボンブラック）（ライオン社製、「ケッチェンEC300

J」)と、表1～表3に示される各共重合体とを、濃度20質量%となるようにMEKに溶解し、三本ロールを用いて十分に混合、分散させた。これにより、導電性ロール試料1～18、1C～6Cの作製に用いる各表層形成用材料を調製した。

[0061] <ガラス転移温度 T_g の測定>

上述した第3重合単位を構成するための(メタ)アクリレートの単独重合体(分子量1万以上)のガラス転移温度 T_g 、合成された共重合体のガラス転移温度 T_g を、以下のようにして測定した。

[0062] アルミカップまたはシャーレ等の容器に、対象材料を約2～3g程度計り取り、含まれる溶剤成分が十分に気化する温度にて熱処理することにより溶剤を除去し、固形分のみとした。本例では、溶剤としてMIBK、MEK等を主に使用しているため、120℃で60分間熱処理した。次いで、示差走査熱量測定(DSC)による測定前の処理として、上記固形分を、常温環境下の真空乾燥機にて16時間乾燥させた。次いで、熱分析装置(TAインスツルメンツ社製、「Q200」)を用い、測定温度：-100℃～150℃、昇温速度：20℃/分、環境：窒素雰囲気下の条件にて、サンプルのガラス転移温度 T_g を測定した。なお、各サンプルには、上記測定前の処理を行った固形分約10mgを密閉型パン中に封入したものを使用した。ガラス転移温度 T_g は、図4に示されるように、横軸：温度(℃)、縦軸：ヒートフロー(mW)として描かれる曲線のベースラインBLと、曲線の変曲点における接線Vとの接点を示す温度として求めた。

[0063] <導電性ロール試料の作製>

導電性シリコーンゴム(信越化学工業社製、「X-34-264A/B、混合質量比A/B=1/1」)をスタティックミキサーにて混合することにより、弾性層形成用材料を調製した。

[0064] 軸体として、直径6mmの中実円柱状の鉄棒を準備し、外周面に接着剤を塗布した。この軸体をロール成形用金型の中空空間にセットした後、上記調製した弾性層形成用材料を中空空間内に注入し、190℃で30分間加熱し

て硬化させ、脱型した。これにより、軸体の外周面に沿って導電性シリコンゴムよりなるロール状の弾性層（厚み 3 mm）を形成した。

[0065] 次いで、上記弾性層の外周面に、ロールコート法により、上記調製した各表層形成用材料を塗工した後、120℃で60分間加熱して硬化させ、表層（厚み 10 μm）を形成した。これにより、上記弾性層の外周面に沿って表層を有する二層構造の各導電性ロール試料を作製した。表層は、熱可塑性ポリウレタンと熱硬化性ポリウレタンとの混合ポリマーと、各共重合体とを有している。

[0066] <原子間力顕微鏡（AFM）による表層の表面硬度ヒストグラムの測定>

原子間力顕微鏡として、日立ハイテクサイエンス社製、「AFM5000 II」を用い、各試料における表層の表面硬度ヒストグラムを測定した。なお、当該測定において、カンチレバーには、日立ハイテクサイエンス社製、「SI-D F20P2」を用いた。

[0067] 軸体に垂直な断面視で半月状となるように、軸体に沿って各導電性ロールを切断した。得られた測定試料を、原子間力顕微鏡の試料台に、切断面を試料台側として貼り付けた。これにより、測定試料は、試料基部が安定し、測定領域の表層表面がほぼ平面となった。そして、当該測定試料における表層表面のAFM表面硬度を測定することにより、各導電性ロールにおける表層の表面硬度ヒストグラムを得た。試料1～試料18の代表として、試料14において得られた表層の表面硬度ヒストグラムを図5に示す。試料1C～試料6Cの代表として、試料5Cにおいて得られた表層の表面硬度ヒストグラムを図6に示す。得られた各表面硬度ヒストグラムについて、トップピークを示すときの表面硬度、ヒストグラム全体に対する表面硬度45 MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合を求めた。

[0068] なお、測定条件は、測定室内温度：25℃、測定室内湿度：70%RH、測定雰囲気：大気中、測定領域：10 μm×10 μmとした。なお、初めの測定で得られた条件として振幅減衰率：-0.293、Iゲイン：0.29851、Pゲイン：0.0801を用いて測定した。

[0069] <低温低湿環境下における規制不良>

各導電性ロールを、現像ロールとして市販のカラープリンター（日本ヒューレット・パカード社製、「Color Laser Jet Pro M252dw」）に組み込み、 $10^{\circ}\text{C} \times 10\% \text{RH}$ の低温低湿環境下にてA4サイズでBk濃度ハーフトーン25%、50%の画像を出力した。なお、カートリッジには、日本ヒューレット・パカード社製、「Laser Jet 201A Mg」を用いた。

[0070] 25%画像および50%画像のいずれにもモヤが見られなかった場合を、低温低湿環境下において規制不良がよく抑制されていることから、低温低湿環境下でのトナーストレスをよく抑制できているとして、「A」と評価した。25%画像または50%画像の一方にモヤが見られ、他方にモヤが見られなかった場合を、低温低湿環境下において規制不良が抑制されていることから、低温低湿環境下でのトナーストレスを抑制できているとして、「B」と評価した。25%画像および50%画像の両方にモヤが見られた場合を、低温低湿環境下において規制不良が抑制されていないことから、低温低湿環境下でのトナーストレスを抑制することができないとして、「C」と評価した。

[0071] <耐トナー付着性>

上記規制不良試験の画像形成に用いた導電性ロールを取り出し、エアガンとのエア噴出口と表層表面との距離を5cmとして、 $10^{\circ}\text{C} \times 10\% \text{RH}$ の低温低湿環境下にて導電性ロールを回転させた。そして、導電性ロールを回転させた状態で、0.5MPa圧のエアをエアガンから噴出させ、表層表面に付着しているトナーを吹き飛ばした。そして、レーザーマイクロスコプ（「キーエンス社製、LASER MICROSCOPE「VK-X100」」）を用いて、トナーを吹き飛ばした箇所を倍率400倍で観察した。そして、レーザーマイクロスコプの解析機能拡張モジュール、粒子解析モジュールを用いて解析を行い、計量解析のヒストグラムのフィルター機能を用いて $100 \times (\text{トナーの占める面積}) / (\text{観察箇所の全表面積})$

の式よりトナー占有率を算出した。トナー占有率が９％以下であった場合を、耐トナー付着性に優れるとして、「Ａ」と評価した。トナー占有率が１０％以上２９％以下であった場合を、耐トナー付着性が良好であるとして、「Ｂ」と評価した。トナー占有率が３０％以上であった場合を、耐トナー付着性が不足しているとして、「Ｂ－」と評価した。

[0072] 以下、各導電性ロール試料の詳細な構成と評価結果をまとめて表４、表５に示す。

[0073]

[表4]

[表4]

		試料												
表層形成用材料の配合（質量部）		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1C	2C	3C	
		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
第3重合単位に用いた(メ)アクリレートの単独重合体Tg(°C)	熱可塑性ポリウレタン	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
	ポリエーテルジオール	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	ポリイソシアネート	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	電子導電剤	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	共重合体A	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	共重合体B	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	共重合体C	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	
	共重合体D	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	
	共重合体E	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	
	共重合体F	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	
	共重合体G	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	
	共重合体H	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	
	共重合体I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	
	共重合体J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	
	共重合体K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	
	共重合体L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	
AFMIによる表層の表面硬度ヒストグラム トップピークを示すときの表面硬度(MPa) ヒストグラム全体に対する 表面硬度45MPa以下である ヒストグラム部分の面積割合(%)	第3重合単位に用いた(メ)アクリレートの単独重合体Tg(°C)	5.0	5.0	-10.0	-41.0	-53.0	-65.0	20.0	35.0	48.0	90.0	90.0	90.0	
	共重合体 Tg(°C)	0.0	-2.0	-16.0	-43.0	-56.0	-60.0	13.0	20.0	25.0	49.0	-	-	
	AFMIによる表層の表面硬度ヒストグラム	35	42	37	20	15	15	45	48	52	56	85	-	
	ヒストグラム全体に対する 表面硬度45MPa以下である ヒストグラム部分の面積割合(%)	85	90	100	100	100	95	75	70	65	60	10	60	
評価	10°C×10%RH環境下における 規制不良	A	B	A	A	A	A	B	B	B	C	C	C	
	10°C×10%RH環境下における 耐トナー付着性	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B-	

[0074]

[表5]

[表5]	表層形成用材料の配合 (質量部)	試料											
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	4C	5C	6C
	熱可塑性ポリウレタン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	ポリエーテルソール	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
	ポリイソシアネート	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
	電子導電剤	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	共重合体E	0.2	0.5	2.0	4.0	5.0	10.0	-	-	-	-	-	-
	共重合体J	-	-	-	-	-	-	0.2	0.5	2.0	4.0	5.0	10.0
第3重合単位に用いた(メタ)アクリレート	単独重合体Tg(°C)	-53.0	-53.0	-53.0	-53.0	-53.0	-53.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
	共重合体 Tg(°C)	-56.0	-56.0	-56.0	-56.0	-56.0	-56.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0
	AFMによる表層の表面硬度ヒストグラム												
ヒストグラム全体に対する表面硬度45MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合(%)	トップピークを示すときの表面硬度(MPa)	12	15	17	18	19	52	36	53	56	61	75	180
	表面硬度45MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合(%)	45	65	100	100	100	80	60	38	35	25	11	5
	10°C×10%RH環境下における規制不良	A	A	A	A	A	B	A	B	B	C	C	C
評価	10°C×10%RH環境下における耐トナー付着性	B-	B-	B	A	A	A	B-	B-	A	A	A	A

[0075] 表4、表5によれば、以下のことがわかる。

試料1C～6Cの導電性ロールは、いずれも、原子間力顕微鏡を用いて測定される表層の表面硬度ヒストグラムが、上述した特定の条件を満たしてい

ない。そのため、試料 1 C～6 C の導電性ロールは、低温低湿環境下でトナーストレスを抑制することができなかった。

[0076] これらに対し、試料 1～18 の導電性ロールは、原子間力顕微鏡を用いて測定される表層の表面硬度ヒストグラムが上述した特定の条件を満たしている。そのため、試料 1～18 の導電性ロールは、 $10^{\circ}\text{C} \times 10\% \text{RH}$ の低温低湿環境下でトナーストレスを抑制することができることが確認された。

[0077] また、試料 1～18 の導電性ロールを比較すると、次のことがわかる。

表層の表面硬度ヒストグラムにおいて、ヒストグラム全体に対する表面硬度 45 MPa 以下であるヒストグラム部分の面積割合が 80% 以上である場合には、低温低湿環境下におけるトナーストレスの抑制を確実なものとしてすることが可能になることがわかる。

[0078] また、表層が、シリコーン基を有する（メタ）アクリレートに由来する第 1 重合単位と、フッ素含有基を有する（メタ）アクリレートに由来する第 2 重合単位と、（メタ）アクリレートに由来する第 3 重合単位とを分子内に含む共重合体を有する場合には、第 3 重合単位における（メタ）アクリレートの種類を変更することにより、共重合体のガラス転移温度を低下させることができ、低温低湿環境下でトナーストレスを抑制可能な導電性ロールを得やすくなることがわかる。これは、共重合体のガラス転移温度を低下させることで、低温低湿環境下において表層の極表面の軟化状態を、トナーストレスの抑制に適度な状態としやすくなるためである。さらに、上記共重合体を用いたことにより、第 1 重合単位のシリコーン基と第 2 重合単位のフッ素含有基とを、表層表面に強制的に存在させやすくなり、表層表面の耐トナー付着性を向上させることも可能なことが確認された。

[0079] 以上、本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変更が可能である。

[0080] 例えば、上記実験例では、作製した導電性ロールを現像ロールに適用した例を示したが、帯電ロールに適用し、低温低湿環境下での規制不良を抑制す

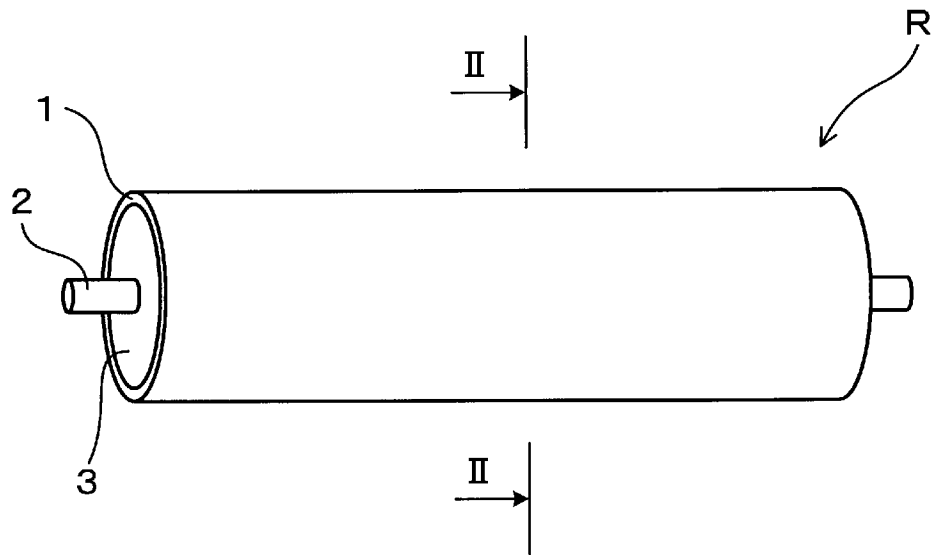
ることも可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 表層を有する電子写真機器用の導電性ロールであって、
原子間力顕微鏡を用いて測定される上記表層の表面硬度ヒストグラムは、トップピークを示すときの表面硬度が10～55 MPaの範囲内にあり、かつ、ヒストグラム全体に対する表面硬度45 MPa以下であるヒストグラム部分の面積割合が65%以上である、導電性ロール。
- [請求項2] 上記面積割合が80%以上である、請求項1に記載の導電性ロール。
- [請求項3] 上記表層は、
シリコン基を有する（メタ）アクリレートに由来する第1重合単位と、フッ素含有基を有する（メタ）アクリレートに由来する第2重合単位と、（メタ）アクリレートに由来する第3重合単位とを分子内に含む共重合体を有する、請求項1または2に記載の導電性ロール。
- [請求項4] 上記第3重合単位における（メタ）アクリレートの単独重合体のガラス転移温度 T_g は10℃未満である、請求項3に記載の導電性ロール。
- [請求項5] 上記共重合体は、上記表層の表面部分に偏在している、請求項3または4に記載の導電性ロール。
- [請求項6] 現像ロールである、請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性ロール。

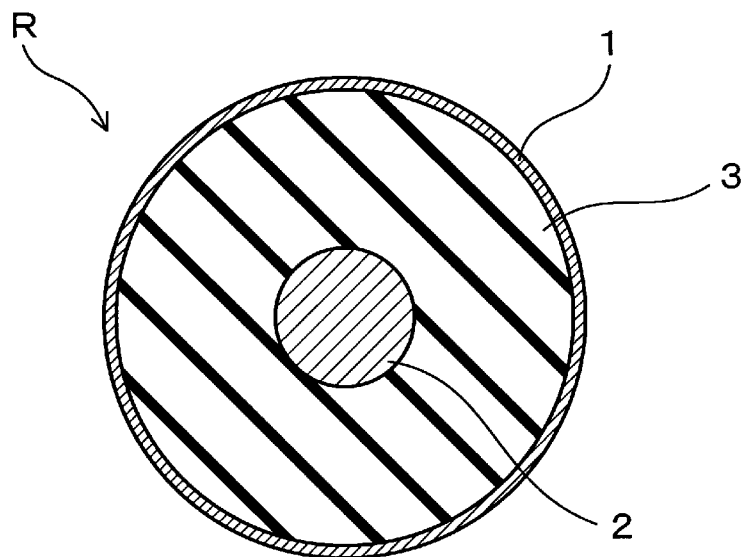
[図1]

(図 1)



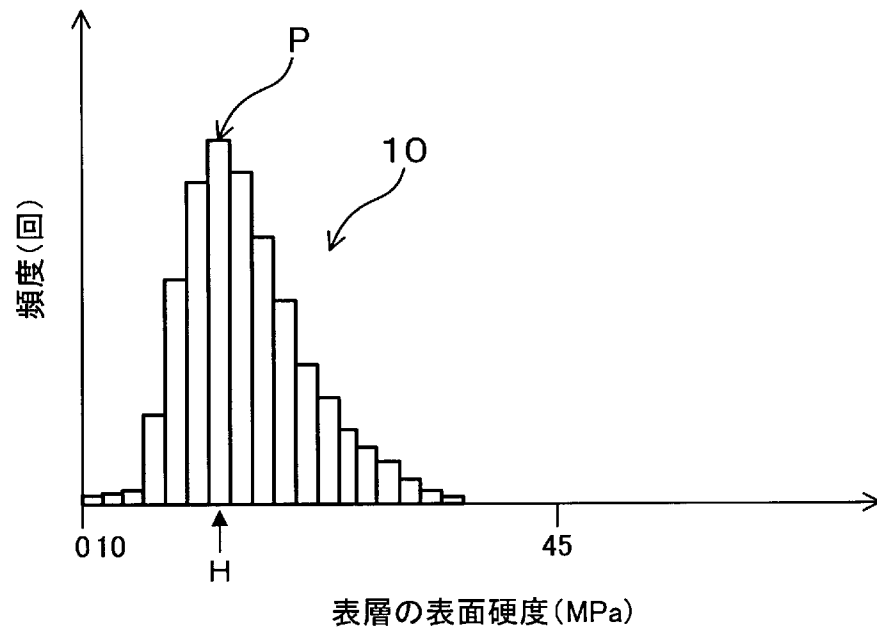
[図2]

(図 2)



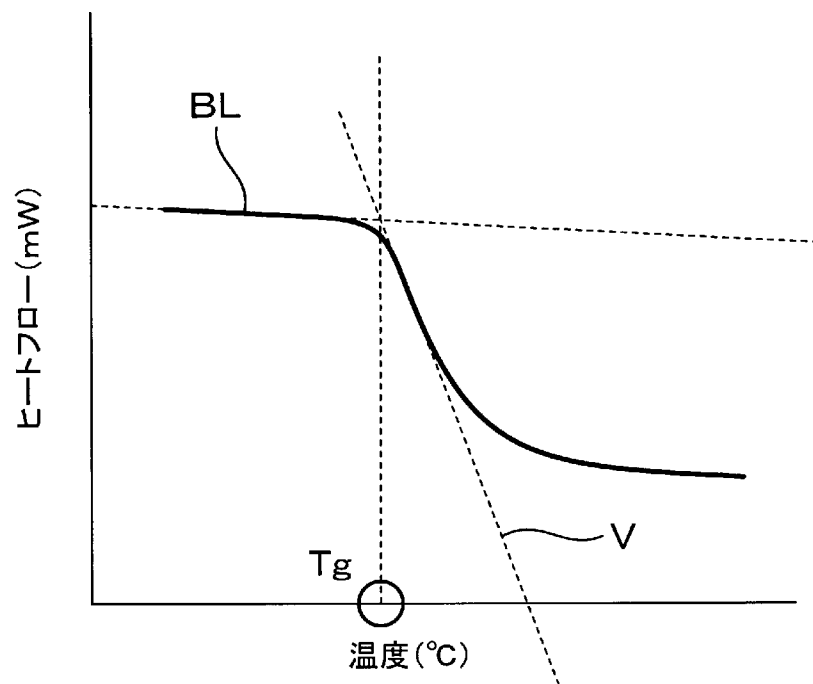
[図3]

(図 3)



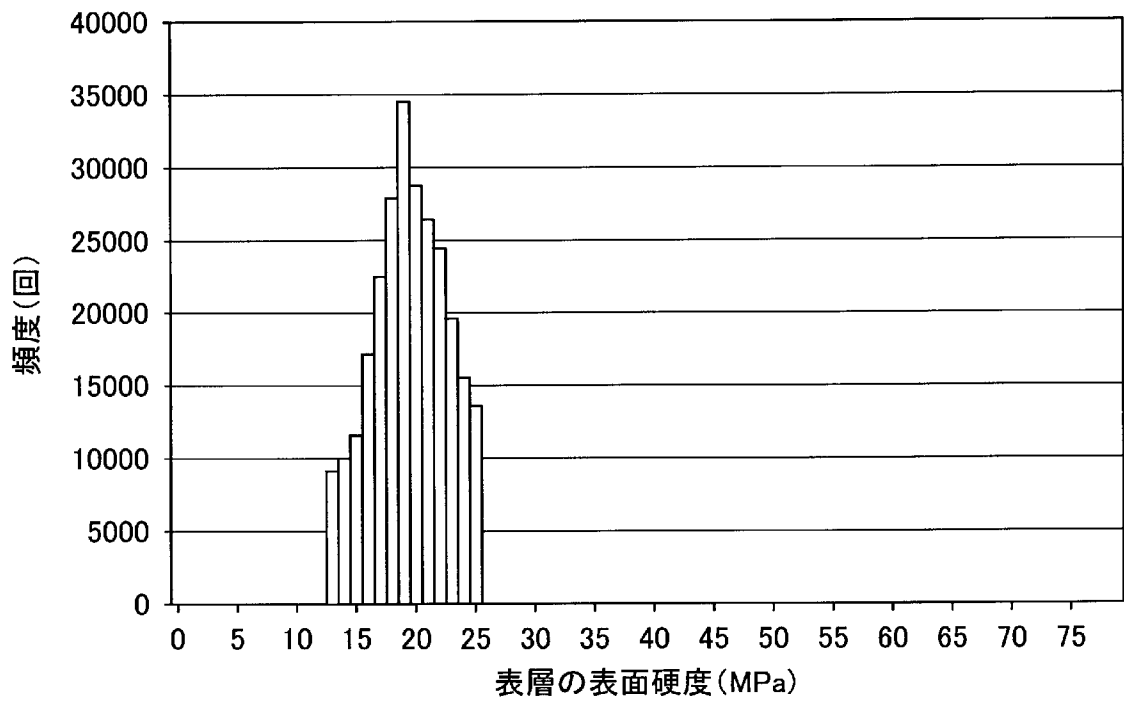
[図4]

(図 4)



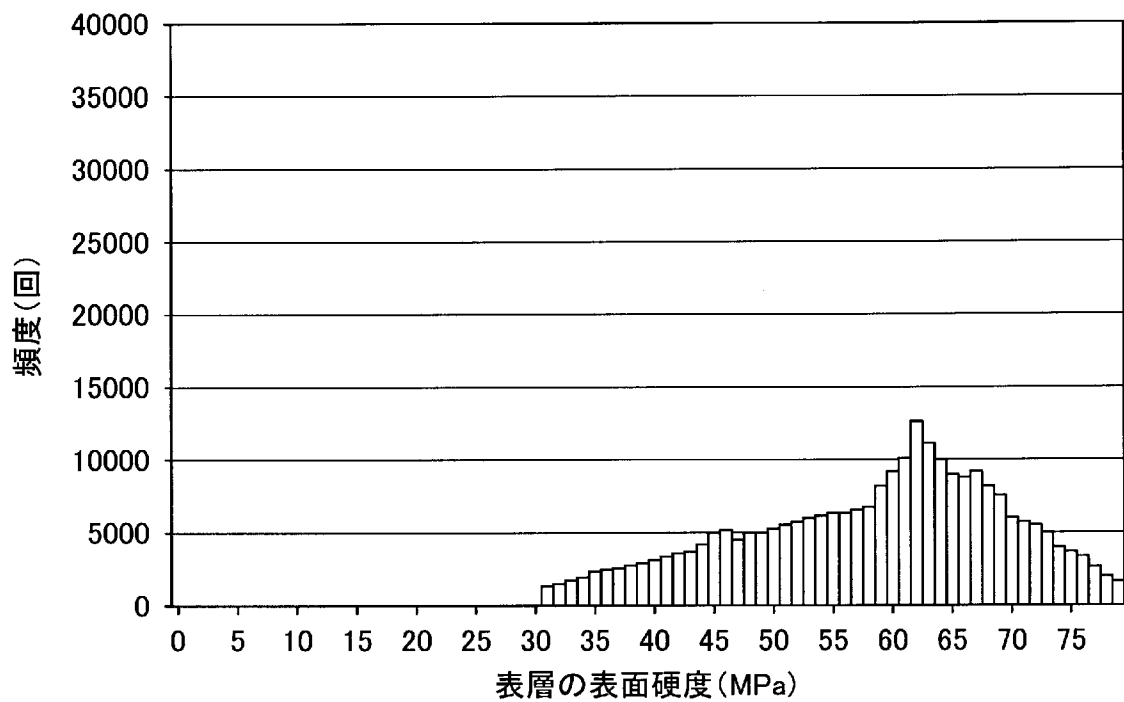
[図5]

(図 5)



[図6]

(図 6)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G15/08(2006.01)i, G03G15/00(2006.01)I, F16C13/00(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)

G03G15/08-15/095, G03G15/00, F16C13/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2008-003458 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraph [0016]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2005-300634 A (Oki Data Corp.), 27 October 2005 (27.10.2005), paragraphs [0026] to [0033]; fig. 3 & US 2005/0226659 A1	1-6
A	JP 2003-270926 A (Canon Inc.), 25 September 2003 (25.09.2003), paragraphs [0099] to [0100]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-6

☒ 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
03 September 2017 (03.09.17)

Date of mailing of the international search report
12 September 2017 (12.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/023081

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 2009-145798 A (Bridgestone Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), paragraphs [0017] to [0019], [0026]; fig. 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03G 15/08(2006.01)i, G03G 15/00(2006.01)I, F16C 13/00(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（IPC））

Int.Cl. G03G 15/08-15/095, G03G 15/00, F16C 13/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	J P 2008-003458 A (信越ポリマー株式会社) 2008.01.10, 段落番号【0016】、第1図 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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

03.09.2017

国際調査報告の発送日

12.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

平田 佳規

2C

9807

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

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	J P 2005-300634 A (株式会社沖データ) 2005. 10. 27, 段落番号【0026】-【0033】, 第3図 & U S 2005/0226659 A1	1-6
A	J P 2003-270926 A (キヤノン株式会社) 2003. 09. 25, 段落番号【0099】-【0100】, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 2009-145798 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 07. 02, 段落番号【0017】-【0019】, 【0026】, 第1図 (ファミリーなし)	1-6