(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103380403 B
(45)授权公告日 2015.06.10

(21)申请号 201280009083.X
(22)申请日 2012.02.13
(30)优先权数据
2011-029779 2011.02.15 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.08.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/053896 2012.02.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/111836 JA 2012.08.23
(73)专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号
(72)发明人 友水雄也 黑田纪明 儿玉真隆 铃村典子 益启贵
(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所 11398
代理人 魏启学
(51)Int.Cl.
G03G 15/02(2006.01)
C08G 77/58(2006.01)
F16C 13/00(2006.01)
(56)对比文件
CN 1453651 A,2003.11.05,
CN 101014907 A,2007.08.08,
US 2007188585 A1,2007.08.16,
CN 101091140 A,2007.12.19,
审查员 雷磊

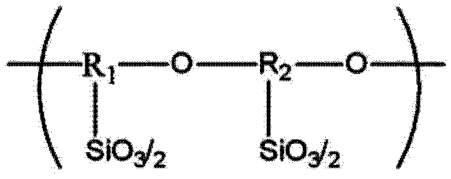
权利要求书5页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

充电构件、其生产方法、处理盒和电子照相设备

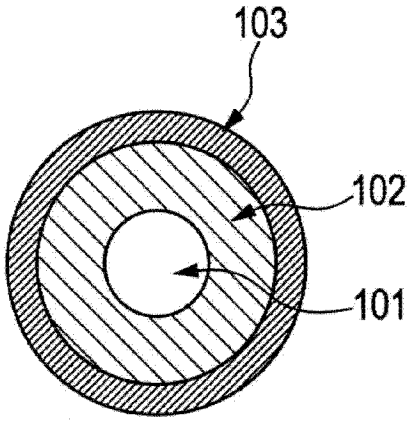
(57)摘要

提供一种电子照相设备，其中可通过降低充电构件的表面自由能和摩擦系数来防止沉积于清洁构件上的任何污染物在充电构件上的粘着，因此，可改善与粘着相关的图像不良。充电构件包括基体、弹性层和表面层，其中所述表面层包含具有Si-O-W键的高分子化合物，并且其中高分子化合物具有由式(1)表示的结构单元和由式(2)表示的结构单元。式(1)



式(2)

$WO_{5/2}$。



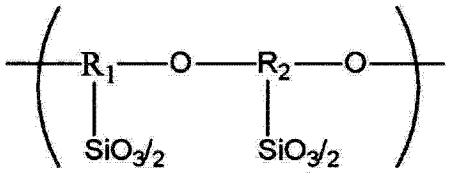
CN 103380403 B

1.一种充电构件，其包括基体、弹性层和表面层；其中

所述表面层包含具有 Si-O-W 键的高分子化合物；和

所述高分子化合物具有由下式 (1) 表示的结构单元和由下式 (2) 表示的结构单元：

式 (1)

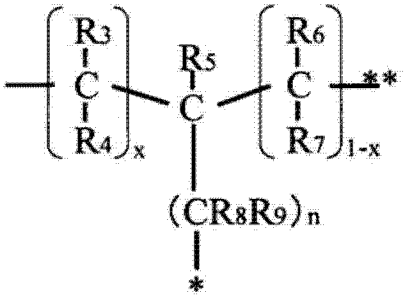


式 (2)

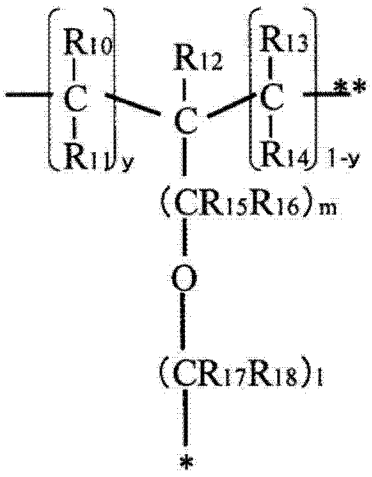


其中，式 (1) 中，R_1和 R_2各自独立地表示由下式 (3) 至 (6) 表示的任意结构，

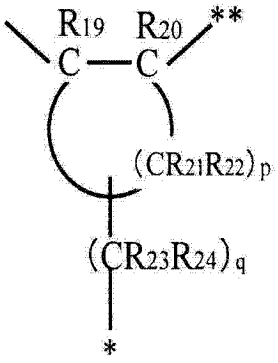
式 (3)



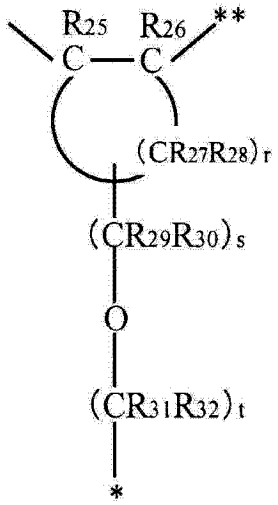
式 (4)



式 (5)



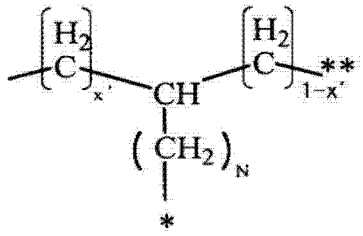
式 (6)



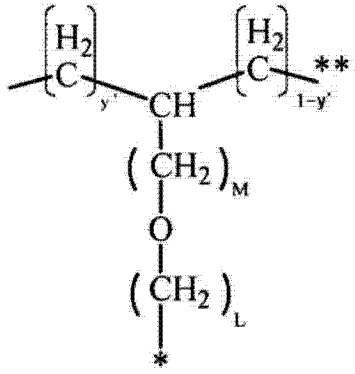
其中，式 (3) 至 (6) 中，R_3至R_7、R_{10}至R_{14}、R_{19}、R_{20}、R_{25}和R_{26}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷基、羟基、羧基或氨基；R_8、R_9、R_{15}至R_{18}、R_{23}、R_{24}和R_{29}至R_{32}各自独立地表示氢原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；R_{21}、R_{22}、R_{27}和R_{28}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基或烷基；n、m、l、q、s 和 t 各自独立地表示 1 至 8 的整数，p 和 r 各自独立地表示 4 至 12 的整数，且 x 和 y 各自独立地表示 0 或 1；且星号 * 和双星号 ** 各自表示分别与式 (1) 中的硅原子和氧原子的键合位置。

2. 根据权利要求 1 所述的充电构件，其中式 (1) 中的R_1和R_2各自独立地为由下式 (7) 至 (10) 表示的任意结构：

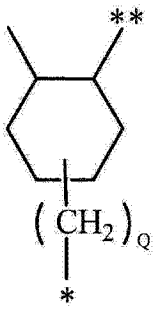
式 (7)



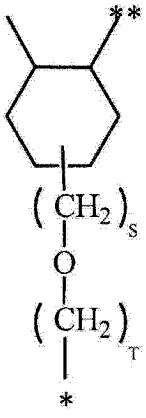
式 (8)



式 (9)



式 (10)



其中，式 (7) 至 (10) 中，N、M、L、Q、S 和 T 各自独立地表示 1 以上且 8 以下的整数；x' 和 y' 各自独立地表示 0 或 1；且星号 * 和双星号 ** 各自表示分别与式 (1) 中的硅原子和氧原子的键合位置。

3. 根据权利要求 1 所述的充电构件，其中钨原子数与硅原子数之比，W/Si，为 0.1 以上且 12.5 以下。

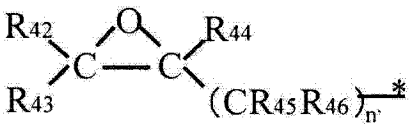
4. 根据权利要求 1 所述的充电构件，其中所述高分子化合物为由下式 (11) 和 (12) 表示的可水解硅烷化合物的交联物：

式 (11) $R_{33}-Si(OR_{34})(OR_{35})(OR_{36})$

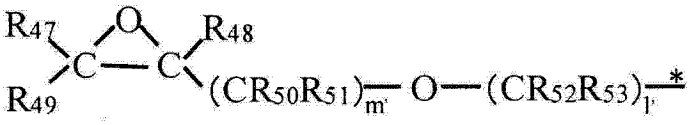
式 (12) $W(OR_{37})(OR_{38})(OR_{39})(OR_{40})(OR_{41})$

其中，式 (11) 中，R_{33} 表示各自具有环氧基的由下式 (13) 至 (16) 表示的任意结构；且 R_{34} 至 R_{36} 各自独立地表示烃基；并且在式 (12) 中，R_{37} 至 R_{41} 也各自独立地表示烃基：

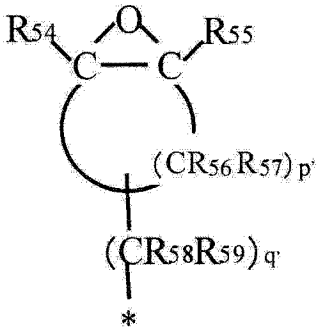
式 (13)



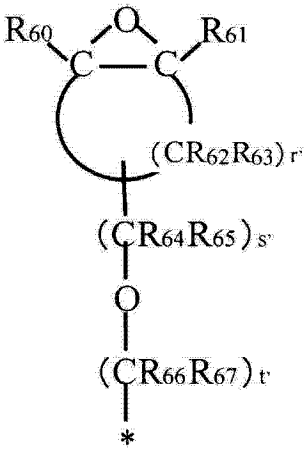
式 (14)



式 (15)



式 (16)



其中，式 (13) 至 (16) 中，R_{42}至R_{44}、R_{47}至R_{49}、R_{54}、R_{55}、R_{60}和R_{61}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷基、羟基、羧基或氨基；R_{45}、R_{46}、R_{50}至R_{53}、R_{58}、R_{59}和R_{64}至R_{67}各自独立地表示氢原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；R_{56}、R_{57}、R_{62}和R_{63}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；n'、m'、l'、q'、s' 和 t' 各自独立地表示 1 至 8 的整数，且 p' 和 r' 各自独立地表示 4 至 12 的整数；且星号 * 表示与式 (11) 中的硅原子的键合位置。

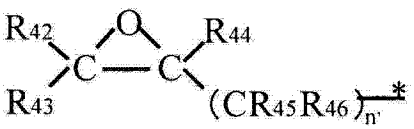
5. 根据权利要求 1 所述的充电构件，其中所述高分子化合物为由下式 (11)、(12) 和 (17) 表示的可水解硅烷化合物的交联物：

式 (11) $R_{33}-Si(OR_{34})(OR_{35})(OR_{36})$

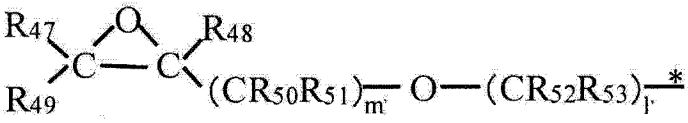
式 (12) $W(OR_{37})(OR_{38})(OR_{39})(OR_{40})(OR_{41})$

其中，式 (11) 中，R_{33}表示各自具有环氧基的由下式 (13) 至 (16) 表示的任意结构；且R_{34}至R_{36}各自独立地表示烃基；并且在式 (12) 中，R_{37}至R_{41}也各自独立地表示烃基：

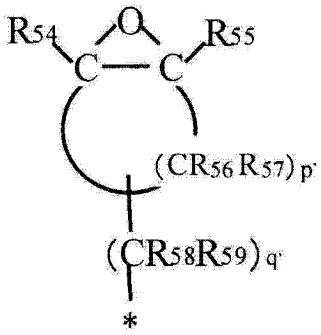
式 (13)



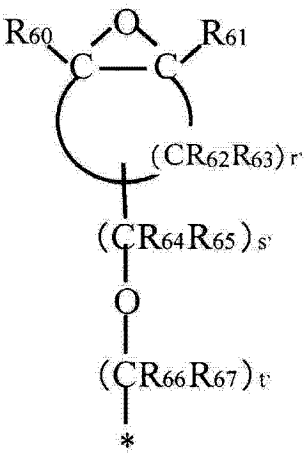
式 (14)



式 (15)



式 (16)



其中，式 (13) 至 (16) 中，R_{42}至R_{44}、R_{47}至R_{49}、R_{54}、R_{55}、R_{60}和R_{61}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷基、羟基、羧基或氨基；R_{45}、R_{46}、R_{50}至R_{53}、R_{58}、R_{59}和R_{64}至R_{67}各自独立地表示氢原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；R_{56}、R_{57}、R_{62}和R_{63}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；n’、m’、l’、q’、s’和 t’各自独立地表示 1 至 8 的整数，且 p’和 r’各自独立地表示 4 至 12 的整数；且星号 * 表示与式 (11) 中的硅原子的键合位置：

式 (17) $R_{68}-Si(OR_{69})(OR_{70})(OR_{71})$

其中，式 (17) 中，R_{68}表示烷基或芳基，且R_{69}至R_{71}各自独立地表示烃基。

6. 一种根据权利要求 4 所述的充电构件的生产方法，其包括以下步骤：

在弹性层的外周表面上形成涂料的涂膜，所述涂料包含由式 (11) 和 (12) 表示的可水解化合物合成的水解缩合物；和

使所述水解缩合物的环氧基开裂以产生所述水解缩合物的交联从而形成所述表面层。

7. 一种根据权利要求 5 所述的充电构件的生产方法，其包括以下步骤：

在弹性层的外周表面上形成涂料的涂膜，所述涂料包含由式 (11)、(12) 和 (17) 表示的可水解化合物合成的水解缩合物；和

使所述水解缩合物的环氧基开裂以产生所述水解缩合物的交联从而形成所述表面层。

8. 一种电子照相设备，其包括电子照相感光构件和与所述电子照相感光构件接触配置的根据权利要求 1 所述的充电构件。

9. 一种处理盒，其包括电子照相感光构件和与所述电子照相感光构件接触配置的根据权利要求 1 所述的充电构件，并且其被构造为可拆卸地安装到电子照相设备的主体。

充电构件、其生产方法、处理盒和电子照相设备

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相设备的接触充电的充电构件、并涉及处理盒和电子照相设备。

背景技术

[0002] 目前，接触充电方法作为使电子照相感光构件的表面静电充电的一种方法已投入实际使用。接触充电方法为其中将电压施加到与电子照相感光构件接触配置的充电构件，从而在充电构件和电子照相感光构件之间的接触部及其附近引起微小放电以使电子照相感光构件的表面静电充电的方法。

[0003] 在接触充电方法中，为了改善对电子照相感光构件的充电效率和均匀充电性，需要充分和均匀地确保电子照相感光构件和充电构件之间的接触辊隙。为了该需要，常规地提出了具有基体和设置于基体上的导电性弹性层的充电构件。然而，该导电性弹性层通常包含相对大量的低分子量组分，因此该低分子量组分可渗出从而污染电子照相感光构件和充电构件。因此，为了防止低分子量组分渗出，有时在导电性弹性层上设置表面层。

[0004] 已沉积于电子照相感光构件用清洁构件上的调色剂、外部添加剂、放电生成物和纸粉还可滑过那里从而污染与电子照相感光构件保持接触的充电构件。结果，产生非均匀充电从而引起纵向条纹图像。

[0005] 专利文献 1 公开使导电性填料分散于通过溶胶－凝胶法形成的有机－无机混杂膜并且这使得膜具有更大的对水的接触角从而改善其对调色剂的脱模性。

[0006] 引文列表

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1：日本专利特开 2002-080785 号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 近年来，寻求电子照相设备高速化和高寿命化，并且存在调色剂、外部添加剂、放电生成物和纸粉在充电构件上的量变得更大的趋势。因此，充电构件显示引起非均匀充电从而产生纵向条纹图像的趋势。作为防止任何污染物粘着到充电构件的方式，有效的是使充电构件具有低表面自由能和低摩擦系数。这是因为表面自由能影响对表面上的任何淀积物的亲和性并且影响表面的摩擦系数和对表面上的淀积物的滑动性，因此，它们的降低可防止任何污染物粘着到表面。

[0011] 因此，本发明的目的是提供充电构件，其通过使充电构件的表面自由能和摩擦系数降低可防止清洁构件上沉积的污染物粘着充电构件。

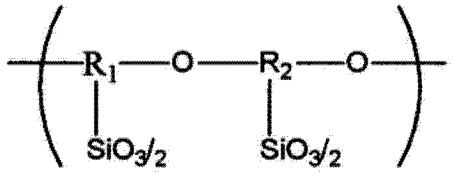
[0012] 本发明另外的目的是提供有助于形成高品位电子照相图像的处理盒和电子照相设备。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 根据本发明，提供包括基体、弹性层和表面层的充电构件，该表面层包含具有 Si-O-W 键并具有由下式 (1) 表示的结构单元和由下式 (2) 表示的结构单元的高分子化合物。

[0015] 式 (1)

[0016]

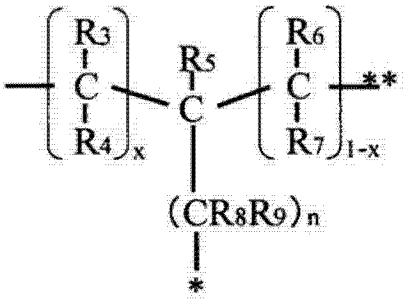


[0017] 式 (2)

[0018] $WO_{5/2}$

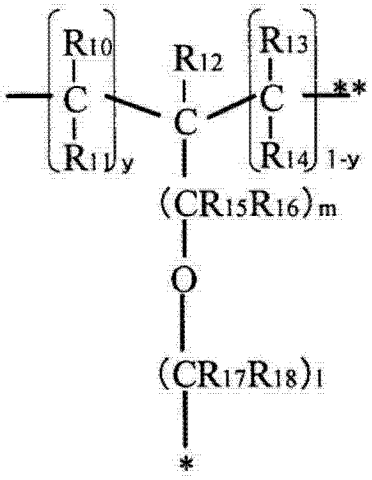
[0019] 式 (1) 中，R_1和 R_2各自独立地表示由下式 (3) 至 (6) 表示的任意结构。式 (3)

[0020]



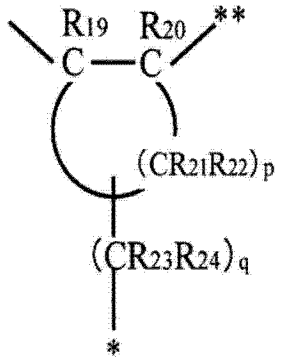
[0021] 式 (4)

[0022]



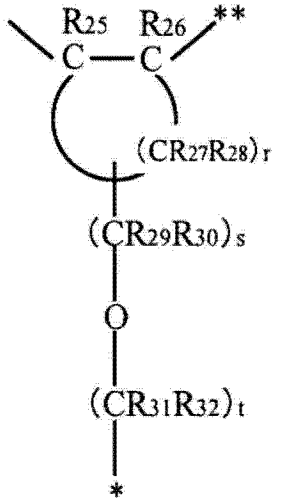
[0023] 式 (5)

[0024]



[0025] 式 (6)

[0026]



[0027] 式 (3) 至 (6) 中，R_3至 R_7、R_{10}至 R_{14}、R_{19}、R_{20}、R_{25}和 R_{26}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷基、羟基、羧基或氨基；R_8、R_9、R_{15}至 R_{18}、R_{23}、R_{24}和 R_{29}至 R_{32}各自独立地表示氢原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；R_{21}、R_{22}、R_{27}和 R_{28}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基或烷基；n、m、l、q、s 和 t 各自独立地表示 1 至 8 的整数，p 和 r 各自独立地表示 4 至 12 的整数，且 x 和 y 各自独立地表示 0 或 1；且星号 * 和双星号 ** 各自表示分别与式 (1) 中的硅原子和氧原子键合的位置。

[0028] 根据本发明，还提供生产上述充电构件的方法，所述方法包括以下步骤：

[0029] 在弹性层的外周表面上形成涂料的涂膜，所述涂料包含由以下所示式 (11) 和 (12) 表示的可水解化合物合成的水解缩合物；和

[0030] 使水解缩合物的环氧基开裂以产生水解缩合物的交联从而形成表面层。

[0031] 根据本发明，进一步提供生产上述充电构件的方法，所述方法包括以下步骤：

[0032] 在弹性层的外周表面上形成涂料的涂膜，所述涂料包含由以下所示式 (11)、(12) 和 (17) 表示的可水解化合物合成的水解缩合物；和

[0033] 使水解缩合物的环氧基开裂以产生水解缩合物的交联从而形成表面层。

[0034] 根据本发明，还进一步提供电子照相设备，其具有电子照相感光构件和 与电子照相感光构件接触配置的上述充电构件。

[0035] 根据本发明，还进一步提供处理盒，其具有电子照相感光构件和与电子照相感光构件接触配置的上述充电构件，并且其被构造为可拆卸地安装到电子照相设备的主体。

[0036] 发明的效果

[0037] 根据本发明，可获得使任何调色剂、用于调色剂的外部添加剂、放电生成物和纸粉等不能容易地粘着到表面的充电构件。根据本发明，还可获得可稳定地形成高品位电子照相图像的处理盒和电子照相设备。

附图说明

[0038] 图 1 为根据本发明的充电构件的截面图。

[0039] 图 2 为具有根据本发明的充电构件的电子照相设备的结构的示意图。

[0040] 图 3 为示出本发明的表面层用缩合物 1 的 ^{29}Si-NMR 的测量结果的图表。

[0041] 图 4 为示出本发明的表面层用缩合物 1 的 ^{13}C-NMR 的测量结果的图表。

[0042] 图 5 为测量动摩擦系数的仪器的示意图。

具体实施方式

[0043] 根据本发明的充电构件具有基体、形成于基体上的导电性弹性层和形成于导电性弹性层上的表面层。充电构件的最简单结构为导电性弹性层和表面层两层设置于基体上的结构。还可在基体和导电性弹性层之间和 / 或导电性弹性层和表面层之间设置一层或两层以上不同的层。在示出作为充电构件典型实例的辊状充电构件的截面的图 1 中，附图标记 101 表示基体 ；102 为导电性弹性层 ；和 103 为表面层。

[0044] 基体 ：

[0045] 作为充电构件的基体，可至少具有导电性（导电性基体）。例如，可使用 由例如铁、铜、不锈钢、铝、铝合金或镍等金属制（或合金制）的基体。为了提供耐擦伤性的目的，还可对任意这些基体的表面施加例如镀覆等表面处理，只要不损害其导电性即可。

[0046] 导电性弹性层 ：

[0047] 导电性弹性层中，可使用用于常规充电构件的弹性层（导电性弹性层）的一种或两种以上的例如橡胶或热塑性弹性体等弹性材料。

[0048] 橡胶可包括以下 ：聚氨酯橡胶、硅橡胶、聚丁橡胶、异戊二烯橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、乙烯 - 丙烯橡胶、聚降冰片烯橡胶、苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯橡胶、丙烯腈橡胶、表氯醇橡胶和烷基醚橡胶。

[0049] 热塑性弹性体可包括，例如，苯乙烯类弹性体和烯烃类弹性体。苯乙烯类弹性体的商购可得的产品可包括，例如、RABARON（商品名，获自 Mitsubishi Chemical Corporation）和 SEPTON COMPOUND（商品名，获自 Kuraray Co.,Ltd.）。烯烃类弹性体的商购可得的产品可包括，例如，THERMOLAN（商品名，获自 Mitsubishi Chemical Corporation）、MILASTOMER（商品名，获自 Mitsui Petrochemical Industries,Ltd.）、SUMITOMO TPE（商品名，获自 SUMITOMO Chemical Co.,Ltd.）和 SANTOPRENE（商品名，获自 Advanced Elastomer Systems L.P.）。

[0050] 还可适当地将导电剂用于导电性弹性层中。这能够将其导电性控制在规定的值。导电性弹性层的电阻值可通过适当选择要使用的导电剂的类型和量来控制。导电性弹性层可具有 $10^2\Omega$ 以上且 $10^8\Omega$ 以下作为优选范围，并在 $10^3\Omega$ 以上且 $10^6\Omega$ 以下作为更优选范围的电阻值。

[0051] 用于导电性弹性层的导电剂可包括，例如，阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂、抗静电剂和电解质。

[0052] 阳离子表面活性剂可包括以下：季铵盐（例如月桂基三甲基铵、硬脂基三甲基铵、八（十二烷基）三甲基铵(octadodecyl trimethylammonium)、十二烷 基三甲基铵、十六烷基三甲基铵和改性的脂肪酸二甲基乙基铵）；高氯酸盐、氯酸盐、四氟硼酸盐、乙基硫酸盐和苄基卤（例如苄基溴和苄基氯等）。

[0053] 阴离子表面活性剂可包括脂族磺酸盐、高级醇硫酸盐、高级醇氧化乙烯加成硫酸盐、高级醇磷酸盐和高级醇氧化乙烯加成磷酸盐。

[0054] 抗静电剂可包括，例如，如高级醇氧化乙烯、聚乙二醇脂肪酯和多元醇脂肪酯等非离子抗静电剂。

[0055] 电解质可包括，例如，属于周期表第 1 族的金属（例如 Li、Na 和 K）的盐（例如季铵盐）。属于周期表第 1 族的金属的盐可具体包括 $LiCF_3SO_3$、$NaClO_4$、$LiAsF_6$、$LiBF_4$、NaSCN、KSCN 和 NaCl。

[0056] 作为导电性弹性层用导电剂，还可使用属于周期表第 2 族的金属（例如 Ca 和 Ba）的盐（例如 $Ca(ClO_4)_2$）以及由其衍生的抗静电剂。进一步还可使用的是离子导电性导电剂，例如任意这些与多元醇的配合物或其衍生物，和任意这些与一元醇 (monool) 的配合物。多元醇可包括 1,4- 丁二醇、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇和聚丙二醇。一元醇可以包括乙二醇单甲醚和乙二醇单乙醚。

[0057] 作为导电性弹性层用导电剂，还可使用的是导电碳例如科琴黑 EC、乙炔黑、橡胶用碳、通过氧化处理的着色（墨）用碳和热分解碳。橡胶用碳可具体地包括，例如，Super Abrasion Furnace(SAF：超耐磨耗性)、Intermediate Super Abrasion Furnace(ISAF：中等超耐磨耗性)、High Abrasion Furnace(HAF：高耐磨耗性)、Fast Extruding Furnace(FEF：良好可挤出性)、General Purpose Furnace(GPF：通用性)、Semi Reinforcing Furnace(SRF：中补强性)、Fine Thermal(FT：细颗粒热分解）和 Medium Thermal(MT：中颗粒热分解）。

[0058] 作为导电性弹性层用导电剂，还可使用以下：石墨例如天然石墨和人造石墨；金属氧化物例如氧化锡、氧化钛和氧化锌；金属例如镍、铜、银和锗和导电性聚合物例如聚苯胺、聚吡咯和聚乙炔。

[0059] 还可将无机或有机填料以及交联剂添加到导电性弹性层。该填料可包 括，例如，二氧化硅（白炭）、碳酸钙、碳酸镁、粘土、滑石、沸石、氧化铝、硫酸钡和硫酸铝。交联剂可包括，例如，硫磺、过氧化物、交联助剂、交联促进剂、交联促进助剂和交联延迟剂。

[0060] 从当充电构件和作为被充电物的电子照相感光构件彼此接触时防止充电构件变形的观点，导电性弹性层可优选具有 60 度以上且 85 度以下，并特别为 70 度以上且 80 度以下作为 MD-1 硬度的硬度。

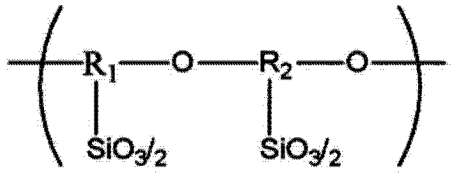
[0061] 充电构件还可优选为其中在导电性弹性层中间的厚度比其端部大的所谓的凸起状。

[0062] 表面层：

[0063] 构成根据本发明的充电构件的表面层包含具有 Si-O-W 键的高分子化合物，并且所述高分子化合物具有由下式 (1) 表示的结构单元和由下式 (2) 表示的结构单元。

[0064] 式 (1)

[0065]



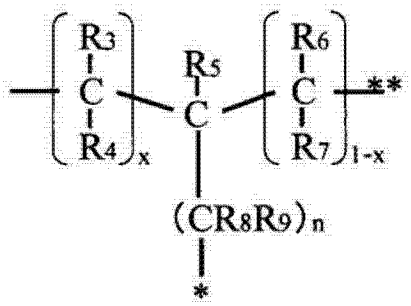
[0066] 式 (2)

[0067] $WO_{5/2}$

[0068] 式 (1) 中，R_1和 R_2各自独立地表示由下式 (3) 至 (6) 表示的任意结构。

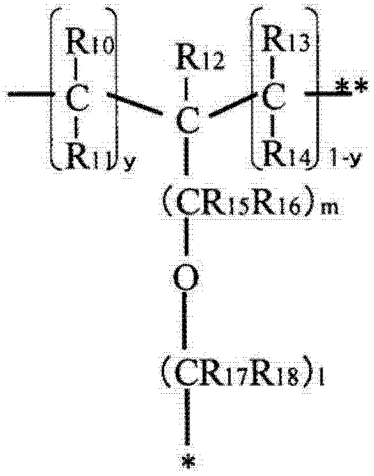
[0069] 式 (3)

[0070]



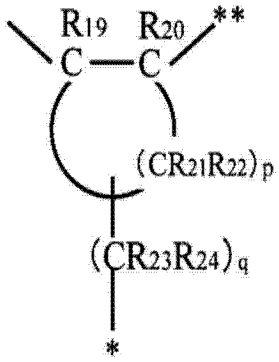
[0071] 式 (4)

[0072]



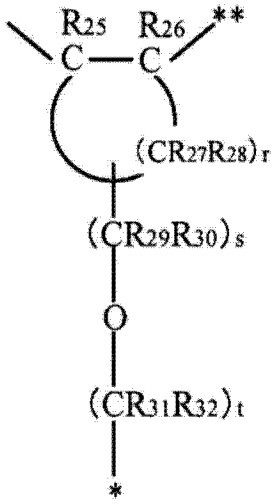
[0073] 式 (5)

[0074]



[0075] 式 (6)

[0076]



[0077] 式 (3) 至 (6) 中，R_3至 R_7、R_{10}至 R_{14}、R_{19}、R_{20}、R_{25}和 R_{26}各自独立地表示氢 原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷基、羟基、羧基或氨基；R_8、R_9、R_{15}至 R_{18}、R_{23}、R_{24}和 R_{29}至 R_{32}各自独立地表示氢原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；R_{21}、R_{22}、R_{27}和 R_{28}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基或烷基；n、m、l、q、s 和 t 各自独立地表示 1 至 8 的整数，p 和 r 各自独立地表示 4 至 12 的整数，且 x 和 y 各自独立地表示 0 或 1；且星号 * 和双星号 ** 各自表示分别与式 (1) 中的硅原子和氧原子键合的位置。

[0078] 根据本发明的高分子化合物具有高交联密度，因为其具有硅氧烷键和键合到硅原子的有机链部分保持彼此聚合的结构。因此，在由该高分子化合物组成的表面层形成于充电构件的弹性层上的情况下，可有效地防止弹性层中任何低分子量组分渗出到充电构件表面。另外，高分子化合物内具有 Si-O-W 键能够使充电构件具有低表面自由能和低摩擦系数。

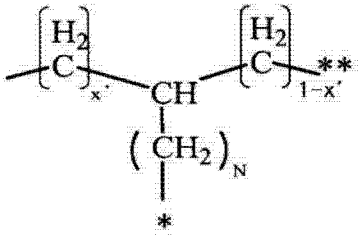
[0079] 表面层可优选具有 0.01 μm 以上且 0.40 μm 以下，并更优选 0.05 μm 以上且 0.35 μm 以下的层厚度。如果表面层具有 0.01 μm 以上的层厚度，则从使充电构件具有低表面自由能和低摩擦系数的观点这样的层是优选的，并且如果其具有 0.05 μm 以上的层厚度则更优选。如果其具有 0.40 μm 以下的层厚度，则从表面层的涂布性的观点优选这样的层，并且如果其具有 0.35 μm 以下的层厚度则更优选。

[0080] 作为表示高分子化合物的单元的式 (1) 中的 R_1和 R_2，这些可优选各自独立地为选自由下式 (7) 至 (10) 表示的结构的任意结构。使它们具有该结构可使表面层更强韧和耐

久性更优异。特别地，各自具有由下式 (8) 和 (10) 表示的醚基的结构可进一步改善表面层对弹性层的粘着性。

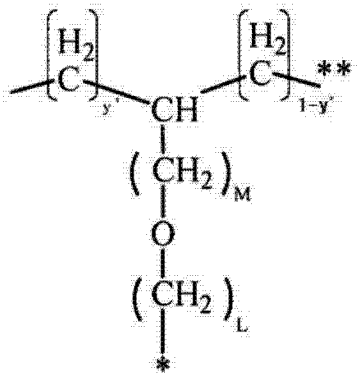
[0081] 式 (7)

[0082]



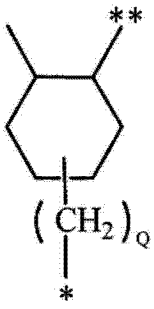
[0083] 式 (8)

[0084]



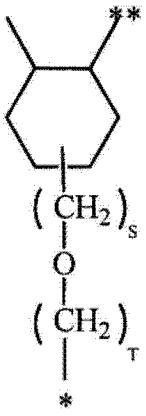
[0085] 式 (9)

[0086]



[0087] 式 (10)

[0088]

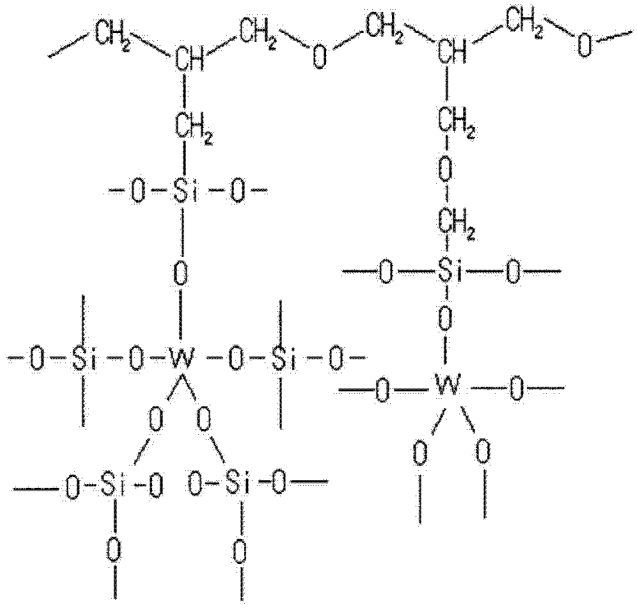


[0089] 式 (7) 至 (10) 中，N、M、L、Q、S 和 T 各自独立地表示 1 以上且 8 以下的整 数，且 x’和 y’各自独立地表示 0 或 1。星号 * 和双星号 ** 各自表示分别与式 (1) 中的硅原子和氧原子键合的位置。

[0090] 作为上述高分子化合物的实例，当式 (1) 中的 R_1为由式 (3) 表示且 R_2为由式 (4) 表示时形成的结构的一部分如下所示。

[0091] 式 (20)

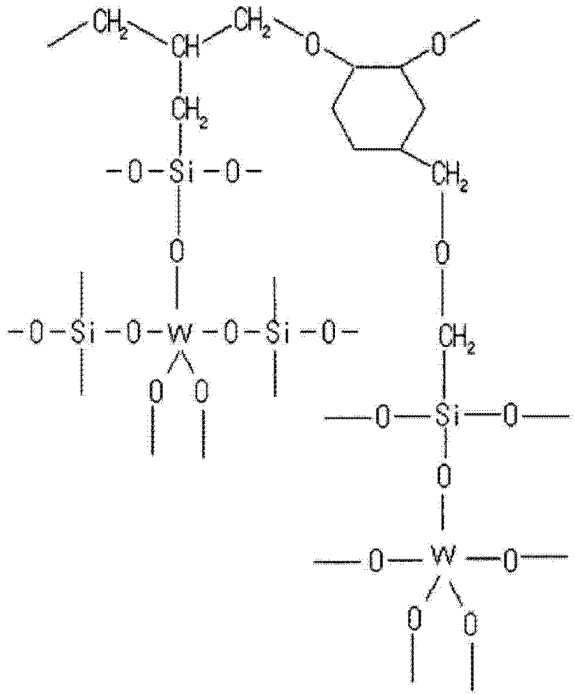
[0092]



[0093] 作为上述高分子化合物另外的实例，当式 (1) 中的 R_1为由式 (3) 表示且 R_2为由式 (5) 表示时形成的结构的一部分如下所示。

[0094] 式 (21)

[0095]



[0096] 高分子化合物中，钨原子数与硅原子数之比，W/Si 可优选 0.1 以上且 12.5 以下，并更优选 0.5 以上且 10.0 以下。从使充电构件具有低表面自由能和低摩擦系数的观点，该值优选 0.1 以上，并更优选 0.5 以上。从表面层用涂布液的稳定性和表面层的涂布性的观点优选 12.5 以下，并更优选为 10.0 以下。

[0097] 表面层的制造：

[0098] 用于本发明的高分子化合物通过使具有由下式 (11) 表示的结构的可水解硅烷化合物和具有由下式 (12) 表示的结构的可水解钨化合物进行水解并脱水缩合以获得缩合物，并之后使缩合物具有的环氧基开裂，以产生交联来获得。

[0099] 此处，可控制在式 (11) 的三官能部位和式 (12) 的五官能部位发生的水解和缩合的程度来控制作为膜性能的弹性模量和致密性。另外，可使用式 (11) 中 R_{33} 的有机链部位作为固化位点。这能够控制表面层的韧性和表面层对弹性层的粘着。R_{33} 还可设定为具有能够通过用紫外线照射而开环的环氧基的有机基团。这可使固化时间比任何常规热固化性材料更短，并可防止表面层的热劣化。

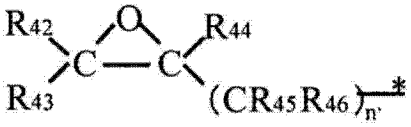
[0100] 式 (11) $R_{33}-Si(OR_{34})(OR_{35})(OR_{36})$

[0101] 式 (12) $W(OR_{37})(OR_{38})(OR_{39})(OR_{40})(OR_{41})$

[0102] 式 (11) 中，R_{33} 表示各自具有环氧基的选自由下式 (13) 至 (16) 表示的结构的任意结构；且 R_{34} 至 R_{36} 各自独立地表示烃基。式 (12) 中，R_{37} 至 R_{41} 各自也独立地表示烃基。

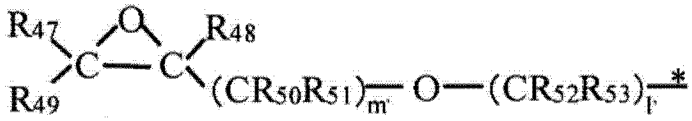
[0103] 式 (13)

[0104]



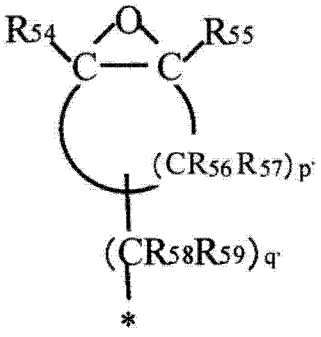
[0105] 式 (14)

[0106]



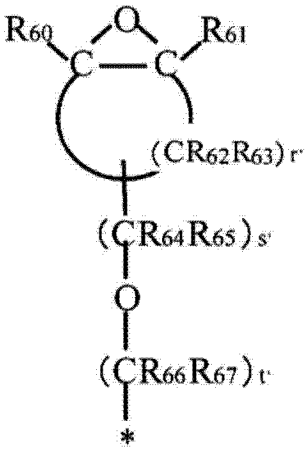
[0107] 式 (15)

[0108]



[0109] 式 (16)

[0110]



[0111] 式 (13) 至 (16) 中，R_{42}至R_{44}、R_{47}至R_{49}、R_{54}、R_{55}、R_{60}和R_{61}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷基、羟基、羧基或氨基；R_{45}、R_{46}、R_{50}至R_{53}、R_{58}、R_{59}和R_{64}至R_{67}各自独立地表示氢原子或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；R_{56}、R_{57}、R_{62}和R_{63}各自独立地表示氢原子、具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基或具有 1 至 4 个碳原子的烷基；n'、m'、l'、q'、s' 和 t' 各自独立地表示 1 至 8 的整数，且 p' 和 r' 各自独立地表示 4 至 12 的整数；且星号 * 表示与式 (11) 中的硅原子键合的位置。

[0112] 用于本发明的高分子化合物可优选为由式 (11) 表示的可水解硅烷化合物和由式 (12) 表示的可水解钨化合物与由下式 (17) 表示的可水解硅烷化合物的交联物。该情况下，合成阶段中式 (11) 和 (12) 化合物的溶解度，表面层用涂布液的涂布性和已固化的膜的物理性质可改善表面层的电特性，因而是优选的。特别地，因为改善溶解度和涂布性所以其中R_{68}为烷基的情况是优选的。因为有助于改善电特性，特别是体积电阻率因而其中R_{68}为苯基的情况也是优选的。

[0113] 式 (17) R_{68}-Si(OR_{69})(OR_{70})(OR_{71})

[0114] 式 (17) 中，R_{68}表示烷基或芳基，且R_{69}至R_{71}各自独立地表示烃基。

[0115] 根据本发明的充电构件可通过在弹性层上形成包含上述水解缩合物的涂料的涂膜，之后使包含于涂膜中的水解缩合物进行交联以在其中形成上述高分子化合物从而使所得膜充当表面层来生产。

[0116] 高分子化合物的制造例：

[0117] 此处，作为高分子化合物的制造例，具体描述怎样制备表面层用涂布液（涂料）的方法和在弹性层的外周表面上形成高分子化合物以获得表面层的方法。通过以下步骤 (1) 至步骤 (6) 来生产高分子化合物。以下，组分 (A) 为由式 (11) 表示的可水解硅烷化合物，组分 (B) 为由式 (17) 表示的可水解硅烷化合物和组分 (C) 为由式 (12) 表示的可水解钨化合物。

[0118] (1)：调整组分 (A)、(B) 和 (C) 的摩尔比，(C)/[(A)+(B)] 为 0.1 以上且 12.5 以下的步骤；

[0119] (2)：混合组分 (A) 和 (B)，然后将组分 (D) 水和组分 (E) 醇添加到所得混合物，随后加热并回流以产生水解缩合的步骤；

[0120] (3)：添加组分 (C) 到通过进行水解缩合获得的溶液，以进行水解缩合的步骤；

[0121] (4)：添加组分 (F) 光聚合引发剂，然后用醇稀释所得混合物以获得包含水解缩合

物的涂布液（涂料）的步骤；

[0122] (5)：将涂布液涂布到在基体上形成的弹性层的外周表面上的步骤；和

[0123] (6)：使水解缩合物进行交联反应以固化涂布液的步骤。

[0124] 另外，在步骤 (2) 中可同时添加组分 (A)、(B) 和 (C)。另外，关于可水解硅烷化合物，作为组分 (A) 可仅使用一种类型，或可组合使用两种以上类型的组分 (A) 和两种以上类型的组分 (B)。

[0125] 对于式 (11) 中的 R_{34} 至 R_{36} 的烃基可包括，例如，烷基、烯基和芳基。其中，优选各自具有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基；并进一步更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。

[0126] 具有由式 (11) 表示的结构的可水解硅烷化合物的具体实例如下所示：4-(1,2- 环氧丁基）三甲氧基硅烷、5,6- 环氧己基三乙氧基硅烷、8- 环氧乙烷 -2- 基辛基三甲氧基硅烷、8- 环氧乙烷 -2- 基辛基三乙氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3- 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、1-(3,4- 环氧基环己基）乙基三甲氧基硅烷、1-(3,4- 环氧基环己基）乙基三乙氧基硅烷、3-(3,4- 环氧基环己基）甲基氧丙基三甲氧基硅烷和 3-(3,4- 环氧基环己基）甲基氧丙基三乙氧基硅烷。

[0127] 作为式 (17) 中 R_{68} 的烷基，优选具有 1 至 21 个碳原子的直链烷基，并进一步优选具有 6 至 10 个碳原子的直链烷基。作为 R_{68} 芳基，优选苯基。R_{69} 至 R_{71} 各烃基可包括，例如，烷基、烯基和芳基。其中，优选具有 1 至 4 个碳原子的 直链或支链烷基，并进一步更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。

[0128] 具有由式 (17) 表示的结构的可水解硅烷化合物的具体实例如下所示：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧硅烷、甲基三丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三丙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、己基三乙氧基硅烷、己基三丙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、癸基三丙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷和苯基三丙氧基硅烷。

[0129] 在组合使用具有由式 (11) 和 (17) 表示的结构的可水解硅烷化合物并且式 (17) 中的 R_{68} 为苯基的情况中，可更优选与其中式 (17) 中的 R_{68} 为具有 6 至 10 个碳原子的直链烷基的可水解硅烷化合物组合使用。其组合使用使该化合物即使当其结构通过水解缩合反应而变化时也改善与溶剂的相容性。

[0130] 对于式 (12) 中的 R_{37} 至 R_{41} 的烃基可包括，例如，烷基、烯基和芳基。其中，优选各自具有 1 至 4 个碳原子的直链或支链烷基；并进一步更优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和叔丁基。

[0131] 具有由式 (12) 表示的结构的可水解钨化合物的具体实例如下所示：五甲氧基钨、五乙氧基钨、五异丙氧基钨、五丁氧基钨和五苯酚钨。

[0132] 上述各组分的摩尔比，(C)/[(A)+(B)]（即，W/Si）可优选被调节到 0.1 以上且 12.5 以下，并更优选 0.5 以上且 10.0 以下。如果其为 0.1 以上，则表面层可具有更低的表面自由能和摩擦系数，并且可改善防止污染物粘着到其的效果。由于其为 12.5 以下，表面层形成用涂料可具有稳定的保存稳定性和涂布性。

[0133] 关于要添加的组分 (D) 水的量，基于组分 (A) 和 (B) 的摩尔数，作为 (D)/[(A)+(B)] 的值其可优选 0.3 以上且 6.0 以下。其可更优选 1.2 以上且 1.8 以下。如果其

为0.3以上，则缩合可充分地进行，并且不能容易地残留任何未反应的剩余单体，预期良好的成膜性。从有效使用原料的观点，也希望不残留任何 单体的体系。另外，如果其为6.0以下，则缩合绝不会过快进行，并且可防止缩合物变为乳浊或沉淀。另外，缩合物绝不会包含过多的水并因此绝不会具有过高的极性，从而当将缩合物与水和醇混合时这保证了良好相容性，并因此可防止缩合物变为乳浊或沉淀。

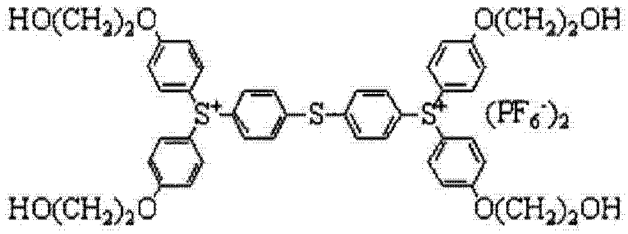
[0134] 作为组分 (E) 醇，其优选使用伯醇、仲醇、叔醇、伯醇和仲醇的混合体系、或伯醇和叔醇的混合体系。其特别优选使用乙醇、甲醇和2-丁醇的混合溶剂、乙醇和2-丁醇的混合溶剂、或2-丁醇和1-丁醇的混合溶剂。

[0135] 作为组分 (F) 光聚合引发剂，其优选使用路易斯酸或布朗斯台德酸的鎓盐。其它阳离子聚合引发剂可包括，例如，硼酸盐、具有亚胺结构的化合物、具有三嗪结构的化合物、偶氮化合物和过氧化物。光聚合引发剂可优选预先用例如醇或酮等溶剂稀释从而改善与涂布液的相容性。

[0136] 此类各种阳离子聚合引发剂中，从感光度、稳定性和反应性的观点，优选芳族锍盐或芳族碘鎓盐。特别地，优选双 (4-叔丁基苯基) 碘鎓盐、具有由下式 (18) 表示的结构的化合物 (商品名 :ADECAOPTOMER SP150 ;获自 Asahi Denka Kogyo K.K.) 和具有由下式 (19) 表示的结构的化合物 (商品名 :IRGACURE261 ;获自 Ciba Specialty Chemicals Inc.)。

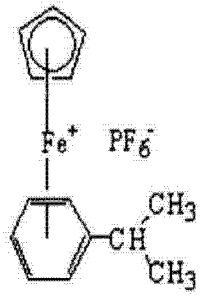
[0137] 式 (18)

[0138]



[0139] 式 (19)

[0140]



[0141] 控制上述合成的涂布液以具有适于其实际涂布的浓度。此时，除了水解缩合物以外，可使用任何适当的溶剂以便改善涂布性。该适当的溶剂可包括，例如，例如甲醇、乙醇和2-丁醇等醇类，乙酸乙酯和例如甲基乙基酮和甲基异丁基酮等酮类，或任意这些的混合物。特别地，优选乙醇或2-丁醇和1-丁醇的混合溶剂。

[0142] 表面层的形成 :

[0143] 将以该方式制备的涂布液通过例如使用辊涂机的涂布、浸涂或环涂等方法涂布到弹性层的外周表面上，以形成涂层。用活性能量射线照射涂层，由此包含于涂布液中的水解

缩合物的阳离子可聚合基团进行裂解和聚合。这引起水解缩合物分子彼此交联从而固化，由此形成表面层。作为活性能量射线，优选紫外线。用紫外线固化表面层使得不容易产生任何多余的热，并且不能容易地发生随着热固化时溶剂的挥发期间可产生的任何相分离，因此获得均匀的膜。这能够赋予感光构件均匀和稳定的电位。另外，如果通过紫外线照射进行交联反应，可防止导电性弹性层由于热历程而劣化，并因此还可防止导电性弹性层降低其电特性。

[0144] 用紫外线照射时，可使用的是高压汞灯、金属卤化物灯、低压汞灯或准分子 UV 灯等。其中，可使用紫外线波长中富含 150nm 以上且 480nm 以下的光的紫外线照射源。此处，紫外线照射的累积光量定义如下。

[0145] 紫外线照射累积光量 (mJ/cm^2) = 紫外线照射强度 (mW/cm^2) × 照射时间 (s)。

[0146] 紫外线照射的累积光量可通过选择照射时间、灯输出和灯与被照射物之 间的距离来控制。累积光量还可在照射时间内为梯度的 (sloped)。在使用低压汞灯时，紫外线照射的累积光量可用由 Ushio Inc. 制造的紫外线照射累积光量仪 UIT-150-A 或 UVD-S254（两者为商品名）来测量。在使用准分子 UV 灯时，紫外线照射的累积光量也可用由 Ushio Inc. 制造的紫外线照射累积光量仪 UIT-150-A 或 VUV-S172（两者为商品名）来测量。

[0147] 充电构件可优选具有 $35mJ/m^2$ 以下，并更优选 $30mJ/m^2$ 以下的表面自由能。如果其具有 $35mJ/m^2$ 以下的表面自由能，则其可对用于调色剂的任何外部添加剂和对于放电生成物和纸粉等不具有良好的亲和性，因此即使在表面上存在此类沉积物也不能容易地粘着到该表面。

[0148] 充电构件可优选具有对于聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 片材测量的 0.10 以上且 0.35 以下，并更优选 0.10 以上且 0.30 以下的摩擦系数。如果其具有 0.10 以上的摩擦系数，则其可良好地随感光构件（鼓）而从动，不具有在上面滑移的风险，并可稳定地赋予感光构件（鼓）以电荷。另外，如果其具有 0.30 以下的摩擦系数，则用于调色剂的任何外部添加剂和任何放电生成物和纸粉等可较少地粘着到其。

[0149] 电子照相设备和处理盒：

[0150] 根据本发明的电子照相设备具有电子照相感光构件和与电子照相感光构件接触配置的充电构件，并且其特征在于充电构件为如上所述的充电构件。另外，根据本发明的处理盒具有电子照相感光构件和与电子照相感光构件接触配置的充电构件，构造为可拆卸地安装到电子照相设备的主体，并且其特征在于充电构件为如上所述的充电构件。

[0151] 参考图 2 示意性说明根据本发明的电子照相设备和处理盒是如何构造的。附图标记 21 表示转鼓形电子照相感光构件（感光构件）。附图中该感光构件 21 由箭头所示顺时针地、并以规定的圆周速度（处理速度）旋转驱动。作为感光构件，可采用任何已知的感光构件，例如具有至少辊形导电性支承体和 设置于支承体上包含无机感光材料或有机感光材料的感光层的感光构件。另外，感光构件可进一步具有用于使感光构件表面充电至规定的极性和电位的电荷注入层。

[0152] 充电装置由充电辊 22 和施加充电偏压到充电辊的充电偏压施加电源 S2 构成。充电辊与感光构件以规定的压力保持接触，并且在本实例中，沿追随感光构件的旋转的方向旋转驱动。从充电偏压施加电源 S2(DC 充电系统）向充电辊施加规定的 DC 电压（本实例中 -1,050V)，由此使感光构件的表面均匀地充电处理至规定的极性和电位（本实例中充电

至 -500V 的暗区电位）。

[0153] 作为曝光装置 23，可使用任何已知的手段，其可优选列举激光束扫描仪等。字母符号 L 表示曝光光。通过曝光装置，使感光构件的充电处理表面进行相当于目标图像信息的像曝光，由此使在感光构件暴露表面上的暴露的光区域的电位（本实例中 -150V 的亮区电位）选择性降低（衰减），从而在感光构件上形成静电潜像。

[0154] 作为反转显影装置，可使用任何已知的装置。例如，将本实例中的显影装置 24 构造为具有设置于其中容纳调色剂的显影剂容器的开口部并承载和输送调色剂的调色剂承载构件 24a、搅拌容纳于容器内的调色剂的搅拌构件 24b 和控制调色剂承载构件 24a 上的调色剂承载水平（调色剂层厚度）的调色剂涂布控制构件 24c。显影装置使调色剂（负带电性调色剂）选择性粘着到在感光构件表面上的静电潜像的曝光区域，从而使静电潜像作为调色剂图像可视化；调色剂保持带电到与感光构件的带电极性相同的极性（本实例中在 -400V 的显影偏压下）。作为其显影系统，对其没有特别的限定，并可使用任何现有系统。作为现有系统，例如，可获得的有跳跃显影系统、接触显影系统或磁刷显影系统等。特别地，在再现彩色调色剂图像的图像形成设备中，为了，例如，改善调色剂飞散性的目的，优选接触显影系统。

[0155] 作为充当转印装置的转印辊 25，可使用任何已知的装置，其可列举包括 金属等制成支承体和在上面覆盖已控制为具有中值电阻的弹性树脂层的转印辊。在规定的压力下使转印辊与感光构件保持接触，并沿随感光构件旋转的方向在基本上等于感光构件的旋转圆周速度的圆周速度下旋转。还从转印偏压施加电源 S4 施加具有与调色剂的带电特性相反的极性的转印电压。使转印材料 P 以规定的时间间隔 (timing) 通过供纸机构（未示出）供给到感光构件和转印辊之间的接触部，并借助于保持施加转印电压的转印辊使转印材料 P 的背面带电至与调色剂的带电极性相反的极性，由此在感光构件和转印辊之间的接触部使感光构件表面侧上的调色剂图像静电转印到转印材料 P 的表面侧。

[0156] 已被转印调色剂图像的转印材料 P 从感光构件的表面分离，并导入调色剂图像定影装置（未示出），在此定影调色剂图像。然后，图像定影的转印材料作为图像形成物被输出。在双面图像形成模式或多重图像形成模式的情况中，该图像形成物被导入再循环输送机构（未示出）并再次导入到转印区。感光构件表面上的转印残余调色剂等残余物通过叶片型等清洁装置 26 回收。

[0157] 本实例的电子照相设备可为具有如下处理盒（未示出）的设备，其中用如树脂成形体等支承构件一体化地支承电子照相感光构件和充电辊并如一体化构造原样构造为可拆卸地安装到电子照相设备的主体。其可进一步为其中不仅电子照相感光构件和充电辊，而且显影装置和清洁装置也一起一体化支承的处理盒。

[0158] 下面通过给出具体实施例更加详细地描述本发明。在以下实施例中“份”指“质量份”。

[0159] 实施例 1

[0160] (1)导电性弹性层的形成及评价：

[0161] 借助于 6 升加压捏合机（使用的装置：TD6-15MDX；由 Toshin Co.,Ltd. 制 造）以 70 体积％的填充率并在 30rpm 叶片旋转数下混合表 1 所示的材料 24 分钟，从而获得未硫化橡胶组合物。向 174 质量份该未硫化橡胶组合物，添加 4.5 份二硫化四苄基秋兰姆（商品

名：SANCELER TBzTD；获自 Sanshin Chemical Industry Co.,Ltd.）作为硫化促进剂和 1.2 份硫磺作为硫化剂。然后，借助于辊直径为 12 英寸的开炼机在 8rpm 前辊旋转数和 10rpm 后辊旋转数以及 2mm 辊隙下混合这些，进行总计 20 次的左右切割。之后，将辊隙变为 0.5mm 以进行薄通 (tailing)10 次，从而获得导电性弹性层用捏合物 1。

[0162] 表 1

[0163]

原料	使用量
中高腈 NBR(商品名：NIPOL DN219；结合丙烯腈含量中心值：33.5%；门尼粘度中心值：27；获自 Nippon Zeon Co., Ltd.)	100 份
着色用炭黑(填料)(商品名：#7360SB；粒径：28nm；氮吸附比表面积：77m^2/g；DBP 油吸收量：87cm^3/100g；获自 Tokai Carbon Co., Ltd.)	48 份
碳酸钙(填料)(商品名：NANOX #30；获自 Maruo Calcium Co., Ltd.)	20 份
氧化锌	5 份
硬脂酸锌	1 份

[0164] 接下来，准备直径 6mm 和长度 252mm 的圆柱形钢制基体（表面镀覆有镍的基体；以下“芯轴”）。然后，沿轴方向在夹持柱表面中央距两侧达 115.5mm 的区域（沿轴方向上的宽度总计 231mm 的区域）上用包含金属和橡胶的热硬化性粘合剂（商品名：METALOC U-20，获自 Toyokagaku Kenkyusho Co.,Ltd.）涂布该芯轴。由此形成的湿涂层在 80℃下干燥 30 分钟，之后在 120℃下进一步干燥 1 小时。

[0165] 通过使用十字头的挤出，在绕芯轴并以 8.75mm 至 8.90mm 直径的圆筒形共轴成形的同时，使捏合物 1 与上述具有粘合剂层的芯轴同时挤出。获得的挤出物在其端部切断以生产导电性弹性辊，其芯轴外周上涂覆有未硫化的导电性弹性层。作为挤出机，使用圆筒直径为 70mm 和 L/D 为 20 的挤出机，在挤出时使头部、圆筒和螺杆的温度控制为 90℃。接下来，通过使用具有设定于不同温度的两个区域的连续加热炉来硫化上述辊。第一区域设定于 80℃的温 度，其中辊在 30 分钟内通过，和第二区域设定于 160℃的温度并且辊也在 30 分钟内通过，从而获得硫化的导电性弹性辊。

[0166] 接下来，在该导电性弹性辊的导电性弹性层部分（橡胶部分）的两端切断以使导电性弹性层部分具有轴向 232mm 的宽度。之后，用旋转磨轮研磨导电性弹性层部分的表面（工作旋转数：333rpm；磨轮旋转数：2,080rpm；研磨时间：12 秒）。由此，获得具有端部直径为 8.26mm 且中央部直径为 8.50mm 的凸起状，表面十点平均粗糙度 Rz 为 5.5μm 且偏心度 (run-out) 为 18μm 的导电性弹性辊 1（表面研磨后的导电性弹性辊）。根据 JIS B6101 测量十点平均粗糙度 Rz。用由 Mitutoyo Corporation 制造的高精度激光测量仪 LSM-430V 测量偏心度。具体而言，用测量仪测量外径，并将最大外径值和最小外径值之差作为外径差偏心度。在五个点进行该测量，并将五个点处的外径差偏心度的平均值作为被测量物的偏心度。

[0167] (2)缩合物的合成和评价：

[0168] 缩合物 No.1

[0169] 接下来，通过以下两阶段反应来合成缩合物 No.1。

[0170] 合成 1:第一阶段反应

[0171] 混合下表 2 所示的材料，之后在室温下搅拌 30 分钟。随后，通过使用油浴在 120℃下进行加热回流 20 小时，从而获得可水解硅烷化合物的缩合物中间体 No. 1。该阶段的缩合物中间体 No. 1 作为固成分（当假定可水解化合物已完全进行脱水缩合时与溶液总质量的质量比）为 28.0 质量 %。

[0172] 表 2

[0173]

原料	使用量
环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS，简称“EP-1”)(可水解硅烷化合物；商品名:KBM-403；获自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	11.56 g (0.049 mol)
己基三甲氧基硅烷(HeTMS，简称“He”)(可水解硅烷化合物；商品名：KBM-3063；获自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	62.11 g (0.302 mol)
离子交换水	11.34 g
乙醇(特级；获自 Kishida Chemical Co., Ltd.)	91.87 g

[0174] 合成 2:第二阶段反应

[0175] 接下来，向 108.41g 缩合物中间体 No. 1 添加 68.39g(0.215mol) 五乙氧基钨 (W)（获自 Gelest, Inc.），并在室温下 (25℃) 下使其搅拌 3 小时以获得液体缩合物 No. 1。以 750rpm 的速度进行继续搅拌。原子数比 W/Si 为 1.0。

[0176] 评价 (1)：缩合物 No. 1 的稳定性。

[0177] 缩合物 No. 1 的稳定性根据以下评价标准来评价。

[0178] A：即使在放置一个月后缩合物即没有乳浊也没有沉淀。

[0179] B：在放置约两周后缩合物开始存在少量乳浊。

[0180] C：在放置约一周后缩合物开始存在少量乳浊。

[0181] D：在合成期间缩合物开始产生乳浊或沉淀。

[0182] 评价 (2)：缩合物 No. 1 的固化膜中式 (1) 的结构的确认。

[0183] 通过 ^{29}Si-NMR 和 ^{13}C-NMR 测量来确认由式 (1) 表示的结构是否存在于缩合物 No. 1 的固化物中（使用的仪器：JMN-EX400，由 JEOL Ltd. 制造）。以下描述测量用样品的制备方法。

[0184] 首先，用甲醇将作为阳离子光聚合引发剂的芳族锍盐（商品名：ADECAOPTOMER SP150；获自 Asahi Denka Kogyo K.K.）稀释至 10 质量 %。然后，将 0.7g 阳离子聚合引发剂的甲醇稀释液添加到 25g 缩合物 No. 1。将其称为“缩合物 No. 1 和光聚合引发剂的混合物”。

[0185] 向“缩合物 No. 1 和光聚合引发剂的混合物”添加 1:1（质量比）的乙醇和 2- 丁醇的混合溶剂以调节前者至具有 7.0 质量 % 的理论固成分，从而获得“涂布液 No. 1”。接下来，将该“涂布液 No. 1”旋涂于厚度为 100 μm 且已表面脱脂的铝制片材的表面上。作为旋涂装置，使用 1H-D7（商品名：由 Mikasa Co., Ltd. 制造）。在 300rpm 旋转数和 2 秒旋转时间的条件下进行旋涂。

[0186] 然后，干燥“涂布液 No. 1”的湿涂层，之后形成的涂膜用 254nm 波长的紫外线照射以固化涂膜。用于照射涂膜的紫外线的累积光量为 9,000mJ/cm^2。用紫外线照射时，使用低压汞灯（由 Harison Toshiba Lighting Corporation 制造）。

[0187] 接下来，将形成的固化膜从铝制片材剥离，然后通过使用玛瑙制研钵粉碎，以制备NMR测量用样品。通过使用核磁共振仪器（商品名：JMN-EX400，由JEOL Ltd.制造）测量该样品的^{29}Si-NMR光谱和^{13}C-NMR光谱。

[0188] ^{29}Si-NMR光谱示于图3中。在相同的图中，一同示出由光谱的波形分离形成的峰。-64ppm至-74ppm附近的峰表示T3组分。此处，T3组分显示其中具有与有机官能团的一个键的Si具有经O与其它原子（Si和W）的三个键，即$-SiO_{3/2}$的状态。由图3确认到在具有含环氧基的有机链的可水解硅烷化合物缩合时存在$-SiO_{3/2}$状态的种类。图4中还示出^{13}C-NMR光谱。表示开环前环氧基的峰出现于44ppm和51ppm的附近，并且开环聚合后的峰出现于69ppm和72ppm附近。由图4确认到在几乎不剩余任何未开环的环氧基的情况下产生聚合。由上述^{29}Si-NMR和^{13}C-NMR测量来确认由式(1)表示的结构存在于缩合物No.1的固化物中。

[0189] (3)充电辊Nos.1-1至1-7的生产和评价：

[0190] 表面层形成用涂料Nos.1-1至1-7的制备

[0191] 向以与上述评价(2)相同的方式制备的“缩合物No.1和光聚合引发剂的混合物”添加1:1（质量比）的乙醇和2-丁醇的混合溶剂以调节前者各自具有1.0质量%、0.1质量%、0.2质量%、0.5质量%、3.5质量%、4.0质量%和5.0质量%的固成分浓度，从而获得表面层形成用涂料。将这些分别指定为表面层形成用涂料Nos.1-1至1-7。

[0192] 表面层的形成：

[0193] 接下来，准备7个如上述(1)生产的导电性弹性辊1（表面研磨后的导电性弹性辊），并用表面层形成用涂料Nos.1-1至1-7通过环涂（喷出速率：0.120mL/s；环形头部的速度：85mm/s；总输送量：0.130mL）分别在导电性弹性层的外围表面上涂布这些导电性弹性辊1。由此形成的涂层各自用254nm波长的紫外线以累积光量为9,000mJ/cm^{2}这样的方式照射，从而固化涂层（通过交联反应固化）以形成表面层。在用紫外线照射时，使用低压汞灯（由Harison Toshiba Lighting Corporation制造）。由此，获得充电辊Nos.1-1至1-7。然后，将获得的各充电辊进行以下评价(3)至(9)。

[0194] 评价(3)：涂布性。

[0195] 通过目测并根据以下标准来判断各充电辊表面的外观状态。

[0196] A：在充电辊表面上根本看不到任何不良涂布。

[0197] B：在充电辊表面的某些部分上出现不良涂布。

[0198] C：在充电辊表面的整个区域上出现不良涂布。

[0199] 评价(4)：表面层厚度的测量。

[0200] 测量在各充电辊上形成的表面层的层厚度。观察由切断充电辊产生的截面以进行测量。使用的仪器：扫描透射电子显微镜（商品名：HD-2000；由Hitachi High-Technologies Corporation制造）。

[0201] 评价(5)：Si-O-W键的确认。

[0202] 通过使用ESCA（商品名：QUANTUM2000，由Ulvac-Phi,Inc.制造）来确认各充电辊的表面层中Si-O-W键的存在。更具体地，使充电辊表面进行用X射线的照射，从而评价表面层中的键的方式。由检出的O1s光谱，确认各充电辊的表面层中Si-O-W键的存在。

[0203] 评价(6)：表面自由能的测量。

[0204] 为了计算充电辊 No.1 的表面自由能，用接触角计（商品名：CA-X ROLL 型，由 Kyowa Interface Science Co.,Ltd. 制）测量对如下表 3 所示的三种探针液体（已知三种组分的表面自由能）的接触角。

[0205] 在以下条件下测量接触角 θ 。

[0206] 测量：液滴法（真圆拟合 (true-circle fitting)）。

[0207] 液量：1μl。

[0208] 液滴冲击识别：自动。

[0209] 图像处理：算法 - 无反射。

[0210] 图像模式：帧 (Frame)。

[0211] 阈级：自动。

[0212] 在下文中，L 和 S 分别表示液体和固体的对应项。

[0213] γ^d：分散力项。

[0214] γ^p：极性项。

[0215] γ^h：氢键项。

[0216] 表 3

[0217]

探针液体	北崎 ·畑理论			
	γL^d	γL^p	γL^h	$\gamma L^{总}$
水	29.1	1.3	42.4	72.8
二碘甲烷	46.8	4.0	0.0	50.8
乙二醇	30.1	0.0	17.6	47.7

[0218] 单位：mJ/m^2(20℃)

[0219] 上表 3 中，γL^d、γL^p和 γL^h分别表示分散力项、极性项和氢键项。将上表 3 中三种探针液体的表面自由能的各项（γL^d、γL^p、γL^h）和通过测量求得的对各探针液体的接触角 θ 代入以下计算式 (1)，从而制作关于各探针液体的三个等式，并求解它们的联立三次方程式，由此计算 γS^d、γS^p和 γS^h的值。然后，将 γS^d、γS^p和 γS^h的值之和取作表面自由能（$\gamma^{总}$）。本发明的充电构件可优选具有大于 $25mJ/m^2$且 $35mJ/m^2$以下的总表面自由能（$\gamma^{总}$）。

[0220] 计算式 (1)

[0221]

$$\sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_S^d} + \sqrt{\gamma_L^p \times \gamma_S^p} + \sqrt{\gamma_L^h \times \gamma_S^h} = \frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2}$$

[0222] 评价 (7)：动摩擦系数的测量。

[0223] 充电辊表面层的动摩擦系数用如图 5 所示的动摩擦系数用测量设备来测量。在该动摩擦系数用测量设备中，充电辊 201 与带 202[厚度：100μm；宽度：30mm；长度：180mm；由 PET 制成（商品名：LUMILAR S10，#100；获自 Toray Industries,Inc.)] 以规定的角 θ 接触。带的一端还与重物 203 并在另一端与荷重计 204 连接。荷重计还与记录仪 205 联接。

[0224] 当以图 5 所示的状态以规定方向并在规定速度下旋转充电构件时，用荷重计测量

的力表示为F(g重量)并且重物203的质量和带202的质量之和表示为W(g重量),根据以下数学式求得摩擦系数。另外,该测量方法基于欧拉带公式。本发明中,W的值设定为W=100(g重量),充电构件的转速设定为115rpm,并且在23℃/50%RH的环境中进行测量。结果示于表9中。

[0225] 数学式(2)

[0226] 摩擦系数=(1/θ)ln(F/W)。

[0227] 评价(8)和(9):充电辊耐久性的评价。

[0228] 以下述方式评价各充电辊的耐久性。首先,作为电子照相设备准备激光束打印机(商品名:HP Laser Jet P1505Printer;由Hewlett-Packard Co.制造)。该激光束打印机纵向输送A4大小的纸。准备7个用于该激光束打印机的处理盒,并分别将充电辊Nos.1-1至1-7置于处理盒中。使用这些处理盒,以下述方式运行打印机。

[0229] 即,使用安装并入有待评价的充电辊的各处理盒的激光束打印机,在低温和低湿环境(温度15℃/湿度10%RH)中在1,000张A4大小的纸上再现电子照相图像。电子照相图像为在A4大小纸上沿垂直于电子照相感光构件的旋转方 向的方向绘出的各自宽度为2点且间隔为118间距的水平线的图像。

[0230] 在1,000张纸上再现电子照相图像后,将激光束打印机静置1小时,之后在一张纸上形成实心黑色图像。此处,以所谓的间歇模式形成上述电子照相图像,其中在每一张纸上再现的间隔电子照相感光构件的旋转停止10秒时间。与在其中电子照相图像连续形成的情况下相比,以间歇模式的图像再现在充电辊和电子照相感光构件之间产生更大的摩擦次数,因此可以说这对于充电辊是更苛刻的评价条件。

[0231] -评价(8)

[0232] 目视观察因此获得的实心黑色图像以根据下表4所示的标准进行评价。另外,以下评价标准基于充电辊的形状为在其使用时当调色剂等已粘着到充电辊时易于在实心黑色图像两端部上引起横条纹的形状。

[0233] 表4

[0234]

A	未看到由充电辊的表面污染引起的任何横条纹。
B	在距实心黑色图像的两端各3cm内的区域内略微看到由充电辊表面的污染引起的横条纹。
C	在距实心黑色图像的两端各自超过3cm且5cm以下的区域内略微看到由充电辊表面的污染引起的横条纹。
D	在距实心黑色图像的两端超过3cm且5cm以下的区域内清楚地看到由充电辊表面的污染引起的横条纹。

[0235] -评价(9)

[0236] 将处理盒从如上所述已完成在1,001张纸上形成电子照相图像的激光束打印机拆下,并将充电辊No.1-1从该处理盒取出,目视观察充电辊No.1-1的表面有多少保持污染以根据下表5所示的标准进行评价。另外,关于在评价(3)的评价结果中分级为“C”的涂布性的充电辊,难以进行污染和不良涂布之间的目视区分,因此在该评价中将这种情况也分级为“C”。

[0237] 表 5

[0238]

A	不能看到任何污染。
B	仅在辊端部能够看到轻微的污染。
C	仅在辊端部能够看到污染。
D	在整个辊上能够看到污染。

[0239] 实施例 2至 15

[0240] (1)缩合物 Nos.2至 15的制备和评价：

[0241] 除了如下表 6 所示组成它们以外，以与实施例 1 的缩合物中间体 No.1 相同的方式制备缩合物中间体 Nos.2 至 9。

[0242] 接下来，除了如下表 7 所示组成它们以外，以与实施例 1 的缩合物 No.1 相同的方式制备缩合物 Nos.2 至 15。关于获得的缩合物，进行如实施例 1 所示的评价 (1) 和评价 (2)。

[0243] 此处，在表 6 的组分 (A) 和 (B) 列中的缩写符号 EP-1 至 EP-5、He 和 Ph 以及在表 7 的组分 (C) 列中缩写符号 W-1 表示表 8 所示的化合物。

[0244] 表 6

[0245]

缩合物中间体									
No.	合成 1								
	组分(A)					组分(B)		H_2O (g)	EtOH (g)
	EP-1 (g)	EP-2 (g)	EP-3 (g)	EP-4 (g)	EP-5 (g)	He (g)	Ph (g)		
1	11.56	-	-	-	-	62.11	-	11.34	91.87
2	69.97	-	-	-	-	-	-	9.61	97.26
3	38.35	-	-	-	-	33.53	-	10.53	94.22
4	11.75	-	-	-	-	41.08	25.64	11.52	86.64
5	-	9.82	-	-	-	64.86	-	11.84	90.15
6	-	-	13.01	-	-	59.72	-	10.90	93.18
7	-	-	-	11.93	-	61.40	-	11.21	92.11
8	-	-	-	-	13.63	62.11	-	11.34	103.45
9	5.75	-	-	6.00	-	61.76	-	11.28	91.99

[0246] 表 7

[0247]

缩合物 No.	缩合物中间体		组分(C)	W/Si
	No.	量 (g)	W-1 (g)	
1	1	108.41	68.39	1.00
2	1	19.90	156.9	12.50
3	1	166.31	10.49	0.10
4	1	24.19	152.61	10.00
5	1	134.40	42.4	0.50
6	1	19.21	157.59	13.00
7	1	171.39	5.41	0.05
8	2	115.21	61.59	1.00
9	3	111.43	65.37	1.00
10	4	107.69	69.11	1.00
11	5	106.53	70.27	1.00
12	6	110.03	66.77	1.00
13	7	108.84	67.96	1.00
14	8	111.50	65.3	1.00
15	9	111.64	65.16	1.00

[0248] 表 8

[0249]

缩写符号	化合物名	制造商	商品名
EP-1	3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	Shin-Etsu Chemical Co.	KBM-403
EP-2	4-(1,2-环氧基丁基)三甲氧基硅烷	Carbone Scientific Co.	
EP-3	8-环氧乙烷-2-基辛基三甲氧基硅烷	SiKEMIA Co.	
EP-4	1-(3,4-环氧基环已基)乙基三甲氧基硅烷	Shin-Etsu Chemical Co.	KBM-303
EP-5	3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷	Shin-Etsu Chemical Co.	KBE-403
He	已基三甲氧基硅烷	Shin-Etsu Chemical Co.	KBM-3063
Ph	苯基三甲氧基硅烷	Shin-Etsu Chemical Co.	MBE-103
W-1	五乙氧基钨	Gelest, Inc.	

[0250] (2)充电辊的生产和评价：

[0251] 充电辊 Nos. 2和 3的生产

[0252] 除了使用缩合物 No. 2 以外，以与实施例 1 相同的方式制备表面层形成用涂料 2-1 至 2-5。控制各涂料以分别具有 0.1 质量 %、0.2 质量 %、1.0 质量 %、4.0 质量 % 和 5.0 质量 % 的固成分浓度。同样地通过使用缩合物 No. 3 来制备表面层形成用涂料 3-1 至 3-5。除了使用上述涂料以外，以与实施例 1 相同的方式生产充电辊 Nos. 2-1 至 2-5 和 Nos. 3-1 至 3-5。将这些辊进行评价 (3) 至 (9)。

[0253] 充电辊 Nos. 4至 7的生产

[0254] 除了使用缩合物 No.4 以外，以与实施例 1 相同的方式制备表面层形成用涂料 4-1 至 4-3。控制各涂料以分别具有 0.5 质量 %、1.0 质量 % 和 3.5 质量 % 的固成分浓度。

[0255] 同样地通过分别使用缩合物 Nos.5 至 7 制备表面层形成用涂料 5-1 至 5-3、表面层形成用涂料 6-1 至 6-3 和表面层形成用涂料 7-1 至 7-3。除了分别使用上述涂料以外，以与实施例 1 相同的方式生产充电辊 Nos.4-1 至 4-3、充电辊 Nos.5-1 至 5-3、充电辊 Nos.6-1 至 6-3 和充电辊 Nos.7-1 至 7-3。将这些辊进行评价 (3) 至 (9)。

[0256] 充电辊 Nos.8至 15的生产

[0257] 除了分别使用缩合物 Nos.8 至 15 以外，以与实施例 1 相同的方法制备表面层形成用涂料 8 至 15。各自控制这些以具有 1.0 质量 % 的固成分浓度。除了分别使用上述涂料以外，以与实施例 1 相同的方式生产充电辊 Nos.8 至 15。将这些辊进行评价 (3) 至 (9)。根据这些实施例的上述充电辊的评价 (3) 至 (9) 的结果示于表 9 中。

[0258] 表 9

[0259]

	缩合物No.	充电辊No.	评价						
			(3)	(4) (μm)	(5) Si-O-W 键的有无	(6) $\gamma^{总}$(mJ/m^2)	(7)	(8)	(9)
实施例：									
1	1	1-1	A	0.100	有	29.0	0.27	A	A
		1-2	A	0.005	有	36.0	0.36	C	C
		1-3	A	0.010	有	33.9	0.34	B	C
		1-4	A	0.050	有	30.4	0.29	A	B
		1-5	A	0.350	有	26.2	0.25	A	A
		1-6	A	0.400	有	25.3	0.24	A	A
		1-7	B	0.450	有	24.1	0.23	A	A
2	2	2-1	A	0.005	有	32.7	0.33	B	C
		2-2	A	0.010	有	31.8	0.30	B	B
		2-3	A	0.100	有	27.6	0.25	A	A
		2-4	B	0.400	有	24.3	0.23	A	C
		2-5	B	0.450	有	22.9	0.22	A	C
3	3	3-1	A	0.005	有	36.2	0.36	C	C
		3-2	A	0.010	有	34.1	0.34	B	C
		3-3	A	0.100	有	32.0	0.30	B	B
		3-4	A	0.400	有	31.1	0.30	B	B
		3-5	B	0.450	有	29.9	0.29	A	C
4	4	4-1	A	0.050	有	29.2	0.28	A	B
		4-2	A	0.100	有	28.2	0.26	A	A
		4-3	A	0.350	有	25.4	0.24	A	A
5	5	5-1	A	0.050	有	30.8	0.30	A	B
		5-2	A	0.100	有	30.3	0.29	A	B
		5-3	A	0.350	有	27.8	0.26	A	A
6	6	6-1	A	0.010	有	31.9	0.30	B	B
		6-2	A	0.100	有	26.9	0.25	A	A
		6-3	B	0.400	有	23.5	0.23	A	C
7	7	7-1	A	0.010	有	36.5	0.36	C	C
		7-2	A	0.100	有	35.6	0.36	C	C
		7-3	A	0.400	有	34.8	0.35	C	C
8	8	8	A	0.100	有	29.9	0.28	A	A
9	9	9	A	0.100	有	29.8	0.28	A	A
10	10	10	A	0.100	有	29.3	0.27	A	A
11	11	11	A	0.100	有	28.3	0.26	A	A
12	12	12	A	0.100	有	29.1	0.27	A	A
13	13	13	A	0.100	有	29.0	0.27	A	A
14	14	14	A	0.100	有	28.7	0.27	A	A
15	15	15	A	0.100	有	28.9	0.27	A	A

[0260] 比较例 1

[0261] 比较用缩合物 No. 16的制备和评价：

[0262] 缩合物中间体 No. 2 作为比较用缩合物 No. 16 进行评价 (1)。另外，由于该缩合物

No.16 在原料中不使用任何可水解钨化合物所以不进行评价 (2)。

[0263] 充电辊 No.16的生产和评价：

[0264] 除了使用缩合物 No.16 以外，以与实施例 1 中表面层形成用涂料 1-1 相同的方式制备表面层形成用涂料 16。除了使用该涂料以外，以与实施例 1 的充电辊 No.1-1 相同的方式生产充电辊 No.16。将该辊进行评价 (3)、(4) 和 (6) 至 (9)。由于在缩合物的原料中不使用任何可水解钨化合物所以不进行评价 (5)。

[0265] 比较例 2

[0266] 缩合物 No.17的制备和评价：

[0267] 如下表 10 所示通过仅水解组分 (C) 而不使用组分 (A) 和 (B) 来制备比较用缩合物 No.17，并用于评价 (1)。

[0268] 表 10

[0269]

缩合物 No.	组分(C) W-1 (g)	H_2O (g)	EtOH (g)
17	75.88	2.14	98.64

[0270] 充电辊 No.17的生产和评价：

[0271] 除了使用上述缩合物 No.17 并且添加任意阳离子光聚合引发剂以外，以与实施例 1 中表面层形成用涂料 1-1 相同的方式制备表面层形成用涂料 17。除了使用该涂料以外，以与根据实施例 1 的充电辊 No.1-1 相同的方式生产充电辊 No.17。

[0272] 此处，形成于导电性弹性辊上的表面层形成用涂料 17 的涂膜通过在 250℃的温度下将其加热 1 小时来固化。将由此获得的充电辊 17 进行评价 (3)。由于表面层形成用涂料 17 的涂布性不良以致于使其难以成膜所以不进行评

[0273] 比较例 1 和 2 的评价结果示于表 11 中。

[0274] 表 11

[0275]

	评价						
	(1)	(3)	(4) (μm)	(6) $\gamma^{总}$ (mJ/m^2)	(7)	(8)	(9)
比较例：							
1	A	A	0.100	39.9	0.39	D	D
2	D	C	-	-	-	-	-

[0276] 本申请要求 2011 年 2 月 15 日提交的日本专利申请 2011-029779 的权益，在此以其整体将其并入以供参考。

[0277] 附图标记说明

[0278] 101 基体

[0279] 102 导电性弹性层

[0280] 103 表面层

[0281] 21 电子照相感光构件

[0282] 22 充电构件（充电辊）

[0283] 23 曝光装置

[0284] 24 显影装置

[0285] 24a 调色剂承载构件

[0286] 24b 搅拌构件

[0287] 24c 调色剂涂布控制构件

[0288] 25 转印辊

[0289] 26 清洁装置

[0290] L 曝光光

[0291] S2、S4 偏压施加电源

[0292] P 转印材料

[0293] 201 充电辊

[0294] 202 带

[0295] 203 重物

[0296] 204 荷重计

[0297] 205 记录仪

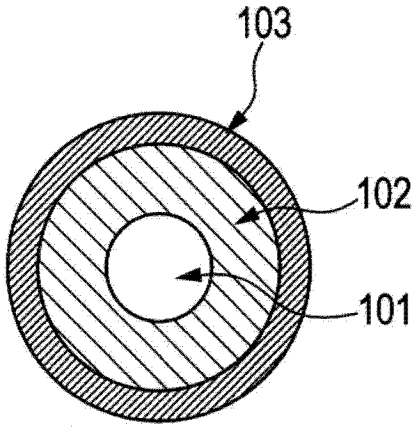


图 1

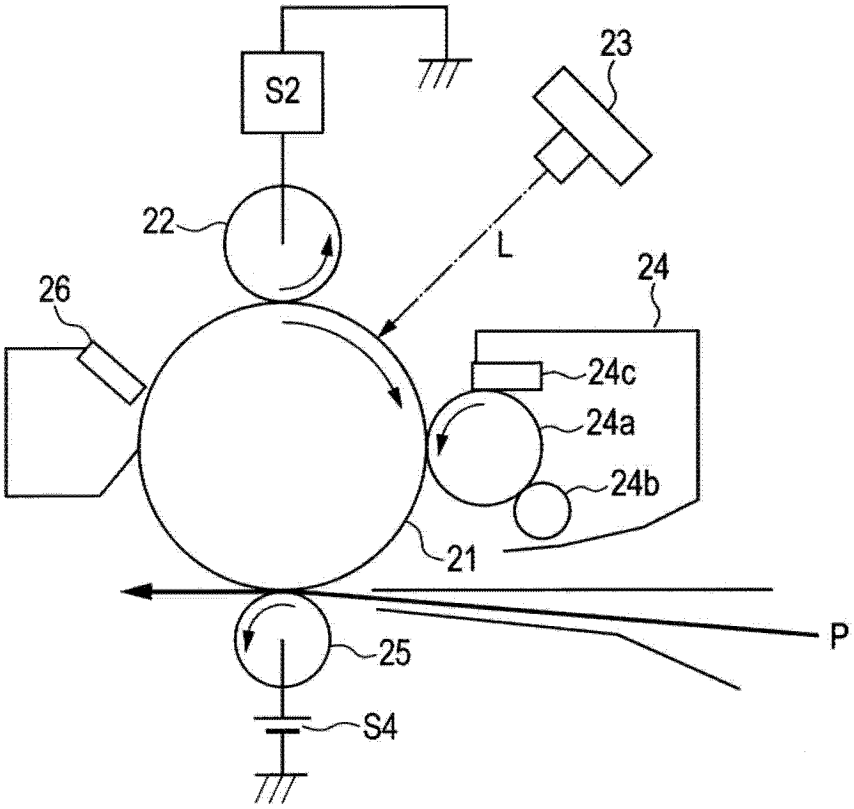


图 2

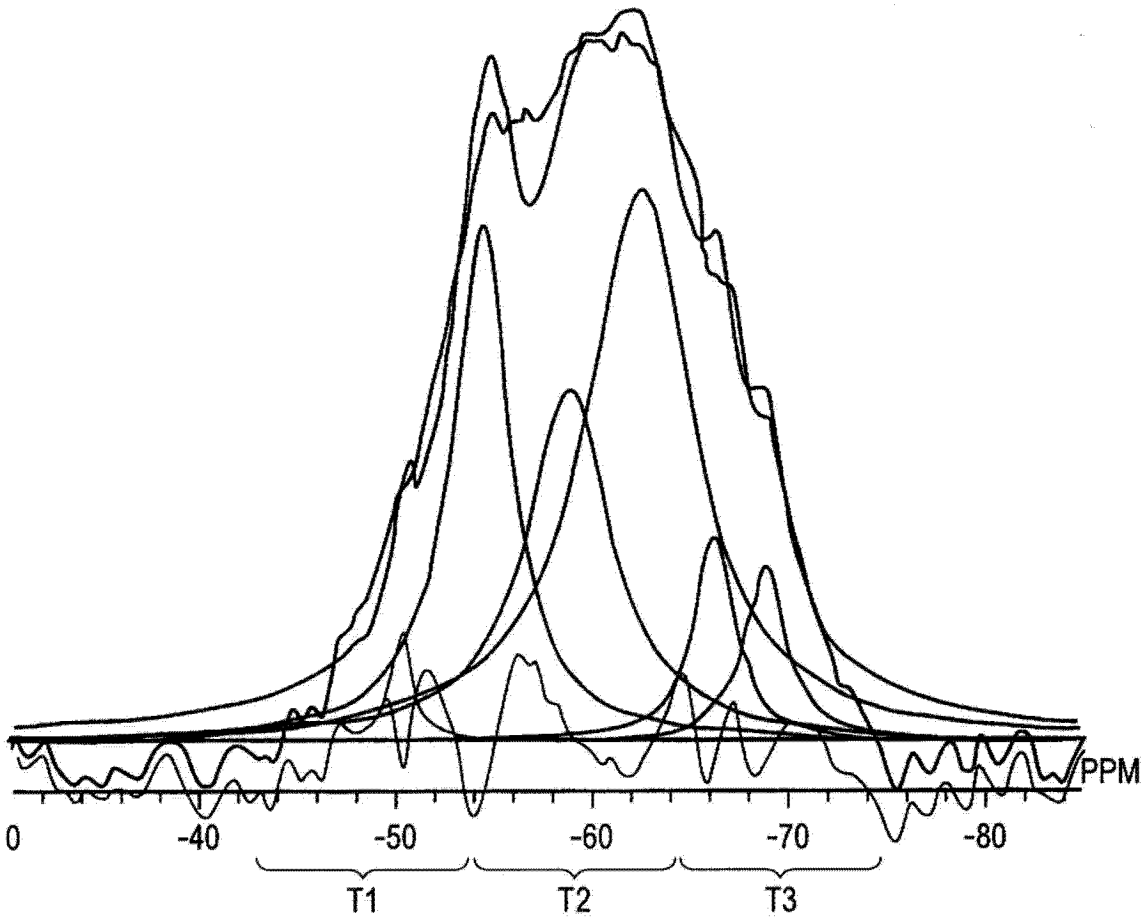


图 3

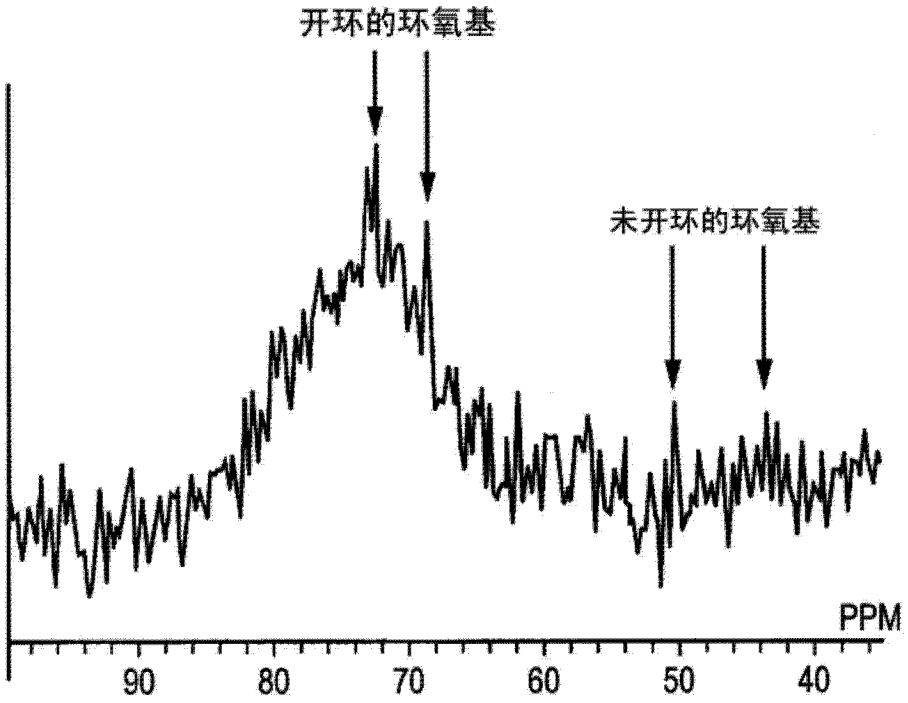


图 4

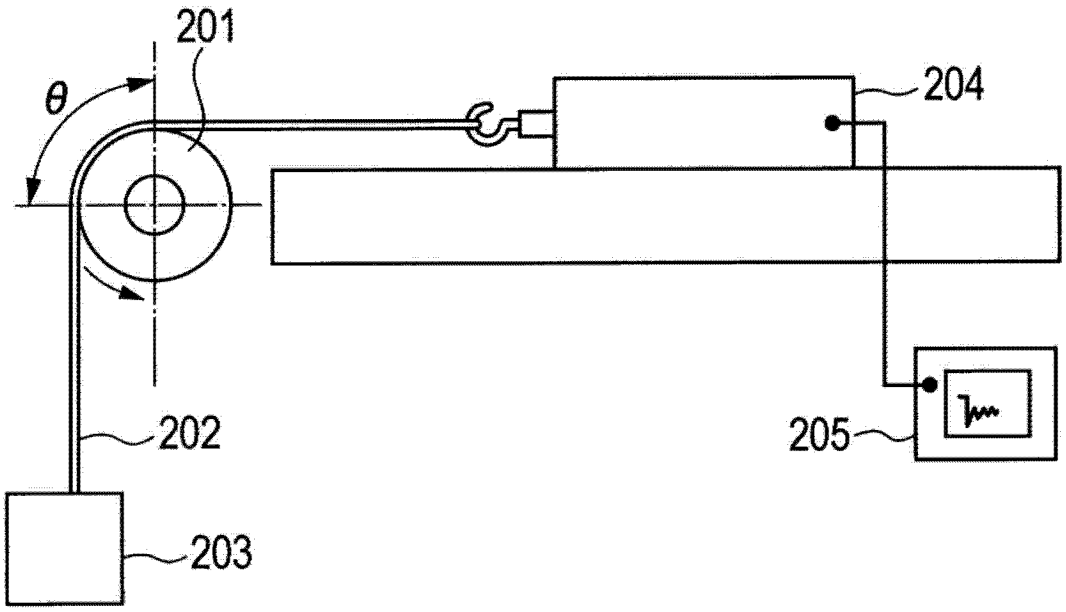


图 5