



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

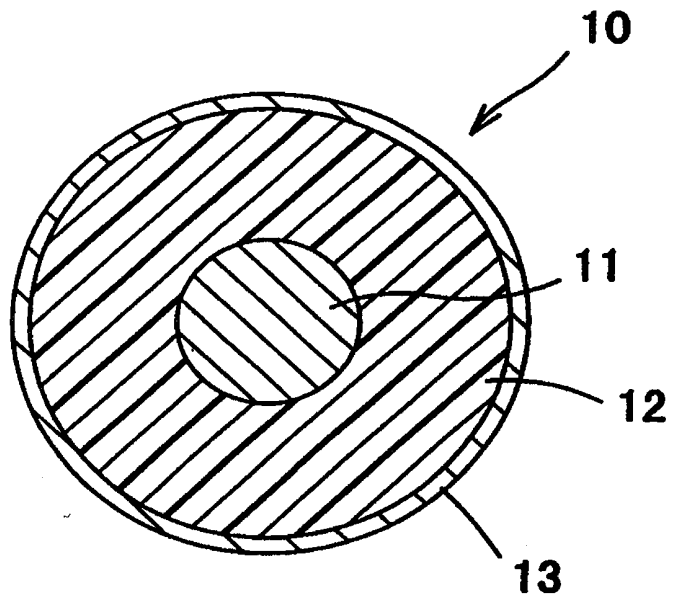
| | | |
|---|---|--|
| <p>(51) 国際特許分類6 G03G 15/08, F16C 13/00</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO99/01800</p> <p>(43) 国際公開日 1999年1月14日(14.01.99)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02947</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月29日(29.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/176143 1997年7月1日(01.07.97) JP 特願平9/245081 1997年9月10日(10.09.97) JP 特願平9/325880 1997年11月27日(27.11.97) JP 特願平9/334122 1997年12月4日(04.12.97) JP 特願平9/338750 1997年12月9日(09.12.97) JP 特願平10/9869 1998年1月21日(21.01.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka, (JP)</p> | <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 三村和義(MIMURA, Kazuyoshi)[JP/JP] 小林健二(KOBAYASHI, Kenji)[JP/JP] 福田 丞(FUKUDA, Susumu)[JP/JP] 大越 洋(OGOSHI, Hiroshi)[JP/JP] 伏木八洲男(FUSHIKI, Yasuo)[JP/JP] 〒520-0104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 鐘淵化学工業株式会社内 Shiga, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 柳野隆生(YANAGINO, Takao) 〒532-0003 大阪府大阪市淀川区宮原1丁目15-5 ノスクマードビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> | |

(54)Title: DEVELOPING ROLLER AND DEVELOPING DEVICE USING THE ROLLER

(54)発明の名称 現像ローラおよびこのローラを用いた現像装置

(57) Abstract

A developing roller (10) comprising an elastic layer (12) wound round a conductive shaft (11) and one or more resin layers (13) laminated on the elastic layer. The elastic layer (12) has a JIS A hardness of not greater than 50 degrees. At least the outermost layer of the one or more resin layers (13) contains fine particles and the surface roughness (Rz) of the outermost layer is regulated to be within the range of 3 to 15 μm. A resin composition containing an -NHCO- bond or a resin composition containing -ROCO₂- and -SiOSi- repeating units and an -NHCO- bond can be used for the outermost layer.



(57)要約

現像ローラ(10)は、導電性シャフト(11)の周りに弾性層(12)、該弾性層上に単または複数の樹脂層(13)を積層して構成される。前記弾性層(12)は、50度以下のJIS A 硬度を有する。また、前記単または複数の樹脂層(13)のうち少なくとも最外層に微粒子が含有され、この最外層の表面粗さ(R_z)は、3~15μmの範囲内に調整されている。また、前記最外層としては、-NHCO-結合を含む樹脂組成物、もしくは-ROCO₂-および-SiOSi-の繰り返し単位と-NHCO-結合とを含む樹脂組成物を用いることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-----------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | FI | フィンランド | LK | スリ・ランカ | SI | スロヴェニア |
| AM | アルメニア | FR | フランス | LR | リベリア | SK | スロヴァキア |
| AT | オーストリア | GA | ガボン | LS | レソト | SL | シエラ・レオネ |
| AU | オーストラリア | GB | 英国 | LT | リトアニア | SN | セネガル |
| AZ | アゼルバイジャン | GD | グレナダ | LU | ルクセンブルグ | SZ | スワジランド |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア | LV | ラトヴィア | TD | チャード |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MC | モナコ | TG | トーゴ |
| BE | ベルギー | GM | ガンビア | MD | モルドヴァ | TJ | タジキスタン |
| BF | ブルキナ・ファソ | GN | ギニア | MG | マダガスカル | TM | トルクメニスタン |
| BG | ブルガリア | GW | ギニア・ビサウ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR | トルコ |
| BJ | ベナン | GR | ギリシャ | ML | マリ | TT | トリニダード・トバゴ |
| BR | ブラジル | HR | クロアチア | MN | モンゴル | UA | ウクライナ |
| BY | ベラルーシ | HU | ハンガリー | MR | モーリタニア | UG | ウガンダ |
| CA | カナダ | ID | インドネシア | MW | マラウイ | US | 米国 |
| CF | 中央アフリカ | IE | アイルランド | MX | メキシコ | UZ | ウズベキスタン |
| CG | コンゴ | IL | イスラエル | NE | ニジェール | VN | ヴェトナム |
| CH | スイス | IN | インド | NL | オランダ | YU | ユーゴスラビア |
| CI | コートジボアール | IS | アイスランド | NO | ノールウェー | ZW | ジンバブエ |
| CM | カメルーン | IT | イタリア | NZ | ニュー・ジーランド | | |
| CN | 中国 | JP | 日本 | PL | ポーランド | | |
| CU | キューバ | KE | ケニア | PT | ポルトガル | | |
| CY | キプロス | KG | キルギスタン | RO | ルーマニア | | |
| CZ | チェッコ | KP | 北朝鮮 | RU | ロシア | | |
| DE | ドイツ | KR | 韓国 | SD | スーダン | | |
| DK | デンマーク | KZ | カザフスタン | SE | スウェーデン | | |
| EE | エストニア | LC | セントルシア | SG | シンガポール | | |
| ES | スペイン | LI | リヒテンシュタイン | | | | |

明 細 書

現像ローラおよびこのローラを用いた現像装置

5 技術分野

本発明は、複写機、プリンターまたはファクシミリの受信装置などの電子写真方式を採用する画像形成装置において、非磁性1成分現像剤を用いる現像装置に組み込まれる現像ローラに関する。

10 背景技術

電子写真方式を採用する画像形成装置では、感光体などの静電潜像担持体の周りに、帯電ローラや転写ローラ、現像ローラなどの各種のローラが配置されている。現像ローラは、トナーを感光体などの静電潜像担持体へ搬送し、静電潜像を可視像化する役割をもつ。

15 第1図に、非磁性現像方式を採用した現像装置1の模式図を示す。この現像装置1は、現像ローラ2、非磁性1成分現像剤からなるトナー3,3,⋯を貯蔵するトナー容器4、規制ブレード5および供給ローラ6などから構成される。前記現像ローラ1は、SUS、アルミニウム合金または導電性樹脂などからなる導電性シャフト7の周りに、導電性弾性層8を形成し、この導電性弾性層8の周りに単
20 または複数の樹脂層9を形成して構成されている。この現像ローラと感光体との間には、直流電圧や交流電圧が印加される。また、現像ローラの表面へのトナーの付着を助けるべく、供給ローラ6が設けられている。このような現像装置1による現像処理は以下のように行われる。まず、現像ローラ2がローラ表面にトナーを付着し、このトナーを接触帯電および摩擦帯電させる。次に、帯電したトナー
25 は、規制ブレード5によって押圧され、さらに均一に帯電されるとともに、所定の厚みのトナー層となる。そして、このトナー層が感光体10の上の静電潜像に吸着し、静電潜像が可視像化されてトナー像が形成される。このトナー像が記録用紙へ転写され、この後、記録用紙上の転写像が熱や圧力により定着される。

従来から、トナーのマイナス帯電性を向上させるべく、現像ローラの最外層に

は、 $-NHCO-$ 結合を含むポリアミド系樹脂やポリウレタン系樹脂がよく用いられていた（日本特公昭50-13661号公報）。しかし、これらの樹脂を最外層に用いると、高温や高湿度の環境下では、トナーのマイナス帯電が低下するという問題点があり、さらに、通常環境下でも、現像ローラを長期間使用すると、
5 ローラ表面にトナーが固着する現象（以下、「トナーフィルミング」と呼ぶ。）が生じ、トナー層の形成が妨げられるという問題点があった。

そこで、最外層の主成分としてポリカーボネートを用いることが行われた。これにより、高温や高湿度の環境下においてトナーのマイナス帯電の低下を防ぐことに一定の効果があった。また、トナーフィルミングを防止するため、最外層
10 の主成分としてシリコン変性ポリカーボネートを用いることも行われてきた（日本特開平9-244392号公報記載）。しかし、この最外層を用いた現像ローラは、最外層に含まれるシリコン含有量が多く最外層の硬度が高いため、最外層が傷つき易く、現像ローラの耐久性が低いという問題を有する。

また、近年、記録用紙上の転写像を効率良く定着させるため、およそ80℃以下の低融点を有するトナーを用いる傾向にある。このような低融点トナーを用いると、トナーフィルミングのみならず、規制ブレードへのトナーの融着が生じ、
15 所定の厚みのトナー層が形成されず、画像ムラなどの問題が生じ易い。上述したような、最外層の主成分としてポリカーボネートまたはシリコン変性ポリカーボネートを用いた現像ローラでは、低融点トナーを用いたときのトナーフィル
20 ミングや、規制ブレードへのトナーの融着という問題は完全には克服されずにいる。

また、現像方式には、現像ローラの表面を感光体と接触させる接触式と、その表面と感光体との間に空隙を設ける非接触式とがある。接触式と非接触式とでは、共に感光体と現像ローラとの間に電圧が印加されるが、とくに非接触式では、前記空隙にトナーを飛翔させるため、感光体と現像ローラとの間に交流電圧を印加
25 する必要がある。接触式の場合、現像ローラと感光体とは周方向に一定の接触幅（以下、「ニップ幅」と呼ぶ。）をもつ必要がある。このニップ幅が変動すると、画像にむらが生じ画質が悪くなるので、現像ローラの表面硬度を適度な範囲に調整しなければならない。また、非接触式の場合、湿度変化や温度変化によってローラの外径が変化し、現像ローラと感光体との間の空隙幅が変動することにより、

画像にむらが生じるという問題がある。

本発明は、上記の問題に鑑み、高温度および高湿度の環境下においてトナーの帯電の低下を防ぎ、かつ、トナーフィルミングの防止および規制ブレードへのトナーの融着の防止を目的とする。また、本発明は、温度変化や湿度変化によるニ
5 ップ幅や空隙幅の変動を防ぐことをも目的とする。

発明の開示

本発明に係る第1の現像ローラは、導電性シャフトの周りに単または複数の弾性層、該弾性層上に単または複数の樹脂層を積層して構成される現像ローラにお
10 いて、前記弾性層が50度以下のJIS A 硬度を有し、前記単または複数の樹脂層のうち少なくとも最外層に微粒子が含有され、該最外層の表面粗さ(R_z)が3~15 μm の範囲内に調整されるという特徴を有する。なお、前記表面粗さ(R_z)は、日本工業規格(JIS) B 0601-1994に準拠した値である。

15 前記微粒子の平均粒径は、5~50 μm 、とくには10~50 μm の範囲内にあることが好ましい。

また、弾性層の周りに形成する単または複数の樹脂層のうち、少なくとも最外層が-NHCO-結合を含む樹脂、たとえば、ポリアミド系樹脂やポリウレタン系樹脂からなることが、好ましい。また、この樹脂組成物に、ポリカーボネート
20 のような-ROCO₂-の繰り返し単位を含ませても良い。さらに、これら樹脂組成物に-SiOSi-の繰り返し単位を含ませることが、より好ましい。

ところで、弾性層の周りに形成する単または複数の樹脂層のうち、少なくとも最外層がアクリル-酢酸ビニル共重合体を含む樹脂組成物からなっても良い。

また、上記の微粒子としてウレタン系またはナイロン系の素材を用いることが、
25 トナーをマイナスに帯電させるという観点から、望ましい。

上記の弾性層としては、

(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含み、主鎖を構成する繰り返し単位が主にオキシアルキレン単位または飽和炭化水素系単位からなる重合体、

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む硬化剤、

(C) ヒドロシリル化触媒、

および

(D) 導電性付与剤、

を主成分とする硬化性組成物の反応物を用いることが、好ましい。

- 5 また、微粒子を含有する最外層の厚みを $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内に設定することが望ましい。

- また、上記の最外層としては、日本工業規格 (JIS) K 6251 に準拠した伸び率が $300 \sim 600\%$ の範囲内に調整されたものを用いることが、望ましい。さらには、前記伸び率が $400 \sim 600\%$ 、とくに $500 \sim 600\%$ の範囲内に調整されることが、より望ましい。
- 10

また、弾性層の周りに単または複数の樹脂層を被覆する前のローラ抵抗値が $10^4 \Omega$ 以上、かつ、該樹脂層被覆後のローラ抵抗値が $10^4 \sim 10^{10} \Omega$ 、とくには $10^5 \sim 10^8 \Omega$ の範囲内となるように調整することが、望ましい。

- また、弾性層の周りに単または複数の樹脂層を被覆する前の静電容量 (C_1)
- 15 が $0.8 \sim 20 \text{ nF}$ 、かつ、該樹脂層被覆後の静電容量 (C_2) が 2.5 nF 以下の範囲内にあるように調整することが、望ましい。

上記した現像ローラを、非磁性現像方式を採用するあらゆる現像装置に組み込み使用することが可能である。

- 次に、本発明に係る第2の現像ローラは、導電性シャフトの周りに単または複数の弾性層、該弾性層上に単または複数の樹脂層を積層して構成される現像ローラにおいて、前記弾性層が 50 度以下の JIS A 硬度を有し、前記単または複数の樹脂層のうち少なくとも最外層に微粒子を含有することにより、前記最外層が表面から隆起する微粒子を備える。さらに、本発明に係る第2の現像ローラは、前記表面から隆起する微粒子の高さを L 、トナーの平均粒径を r_{av} 、前記表面から隆起する微粒子間の平均距離を D_{av} とするとき、 $r_{av}/4 \leq L \leq 4 r_{av}$ の関係式を満足する微粒子に対して、 $r_{av} \leq D_{av} \leq 80 L$ の関係式が成立するという特徴を有するものである。
- 25

このとき、前記トナーの平均粒径 r_{av} は、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。

このような現像ローラを、非磁性現像方式を採用するあらゆる現像装置に組み込み使用することが可能である。

図面の簡単な説明

- 5 第1図は、非磁性現像方式を採用した現像装置の模式図である。
第2図は、本発明に係る現像ローラの断面の模式図である。
第3図は、本発明に係る最外層の表面から隆起した微粒子と、その表面に付着したトナーとを示す模式図である。
第4図は、本発明に係る現像ローラの外層の表面の拡大図である。

10

発明を実施するための最良の形態

以下、第2図～第4図を参照しながら、本発明に係る現像ローラを詳細に説明する。

- 15 第2図に示すように、本発明に係る現像ローラ 10 は、直径1 mm～2.5 mmのステンレス鋼、アルミニウム合金または導電性樹脂などからなる導電性シャフト 11 の周りに、日本工業規格（JIS）A 硬度が50度以下、好ましくは30度以下の導電性弾性層 12 を形成し、この導電性弾性層 12 の周りに、厚みが5～50 μmの単または複数の樹脂層 13 を形成して、構成されている。また、前記樹脂層 13 のうち少なくとも最外層中には、多数の微粒子が分散しており、こ
20 れら微粒子の一部が最外層の表面から隆起している。この最外層の表面粗さ（ R_z ）は、JIS B 0601-1994に準拠し、後述する理由から、3～15 μm、好ましくは5～10 μmの範囲内に調整されている。なお、前記樹脂層 13 は、最外層の下層に導電性弾性層との接着性を高める接着層を含んでも良いし、また、最外層の下層に現像ローラのローラ抵抗を調整するための抵抗調整層を含
25 んでも良い。

前記導電性弾性層のJIS A硬度を上記の範囲（50度以下、好ましくは30度以下）に調整することにより、導電性弾性層は規制ブレードから受ける圧力を適度に吸収するので、トナー粒子の割れが防止される。したがって、トナー粒子が割れることによって、トナーの帯電分布のばらつきが大きくなり、画像に濃

度むらやかぶりが生じることを防ぐことができる。また、これにより、現像方式が接触式の場合には、感光体と現像ローラ間のニップ幅の変動が抑えられるので、画質の低下を防ぐことができる。

第3図に、トナー容器内のトナーが現像ローラの表面に付着した状態を模式的に示す。付着したトナー20, 20, …は、最外層21の表面から隆起した微粒子22aと微粒子22b(または22c)との間で密に分布している。次に、これらトナー20, 20, …は規制ブレードに押圧されて、トナーの平均粒径の1倍～4倍、好ましくは1倍～3倍の厚みを有するトナー層が形成される。このとき、隆起した微粒子22a, 22b, 22c, …が規制ブレードからの圧力の一部を負担するので、トナーに加わるストレスは、隆起した微粒子がないときと比べて、減少する。

本発明では、このような観点から、表面層から微粒子が隆起する度合として、表面粗さ(R_z)を3～15 μm 、好ましくは5～10 μm の範囲内に調整している。これにより、たとえ低融点トナーを用いたとしても、規制ブレードへのトナーの融着が防止され、トナーフィルミングが防止される。なお、トナーに加わるストレスを減らすという観点からは、微粒子は最外層の樹脂よりも硬い方が好ましい。

前記のトナーとしては、その平均粒径が5～10 μm 、好ましくは6～8 μm の範囲内にあるものを用いる。またトナーとして、たとえば、着色顔料をスチレンアクリル系やポリエステル系の熱可塑性樹脂などで被覆形成したものをを用いることができる。

前記微粒子としては、トナーをマイナスに帯電させるという観点から、ウレタン系またはナイロン系の素材を用いることが望ましい。微粒子の平均粒径は5～50 μm である。

また、前記樹脂層を被覆する前のローラ抵抗値が $10^4\Omega$ 以上、かつ、該樹脂層被覆後のローラ抵抗値が $10^4\sim 10^{10}\Omega$ 、とくには $10^5\sim 10^8\Omega$ の範囲内となるように調整することが、望ましい。樹脂層被覆後のローラ抵抗値を $10^4\sim 10^{10}\Omega$ 、とくに $10^5\sim 10^8\Omega$ の範囲内に調整することにより、感光体のリーク発生やトナーフィルミングを防止することができる。また、樹脂層被覆前のローラ抵抗値を $10^4\Omega$ 以上に調整することにより、樹脂層被覆後のローラ抵抗

値との差を抑えられるので、樹脂層中にピンホール (a pin hole) のような欠陥が発生することを防ぐことができる。

本発明でのローラ抵抗値の測定方法は、以下の(1)～(3)の手順で行われる。(1)ローラを金属プレートに水平に当てて、シャフトの両端の各々に500gの荷重を金属プレート方向に加える。(2)シャフトと金属プレートとの間に直流電圧100ボルトを印加して電流値を測定する。(3)この電流値と直流電圧値とからローラ抵抗値を算出する。

ところで、前記樹脂層を被覆する前の静電容量(C_1)は0.8～20nF、かつ、該樹脂層被覆後の静電容量(C_2)は2.5nF以下の範囲内にあるように調整されることが、好ましい。これにより、トナーフィルミングが抑制される。その理由は以下のように考えられる。現像ローラの表面に付着しているトナーが感光体へ移動した直後、その表面には移動したトナーの総電荷量の大きさに等しく、かつ極性が反対の電荷が残存している。この残存している電荷をシャフトから注入する電荷によって短い時間で中和しないと、現像に寄与しないトナーが現像ローラの表面に静電吸着し、トナーフィルミングが生じやすくなる。電気回路的には、現像ローラは、弾性層と単または複数の樹脂層とが直列接続したものとみなせる。よって、前記の静電容量 C_2 が十分に小さければ、その時定数(静電容量とローラ抵抗との積)が小さくなり、前記の残存している電荷を短い時間で中和することができる。本発明に係る現像ローラでは、樹脂層被覆前の静電容量(C_1)が0.8～20nFの範囲内にあるとき、樹脂層被覆後の静電容量(C_2)の上限を2.5nFとすることにより、前記の残存した電荷が短い時間で中和されるため、トナーフィルミングが防止される。

ところで、上記した最外層の弾性が低すぎると、最外層が高い粘着性を有してトナーフィルミングが生じる。一方、最外層の弾性が高すぎると、現像ローラが規制ブレードや感光体と圧接する際、導電性弾性層の変形に最外層が追従して変形できずに画像のむらが生じる。また、このとき、現像ローラの表面に付着しているトナーへのストレスも大きくなるため、規制ブレードにトナーが融着し、さらに、トナー粒子が割れるため、トナーの帯電分布のばらつきが大きくなり、画像に濃度むらやかぶりが生じる。また、現像方式が接触式の場合には、最外層の

弾性を調整して、ニップ幅を適度な範囲に維持しなければならない。

このような理由から、最外層の樹脂成分の配合率を調整し、最外層の樹脂組成物の100%モジュラスを $5 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 30 \times 10^6 \text{ Pa}$ 、好ましくは $8 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 20 \times 10^6 \text{ Pa}$ の範囲内に調整することが、好ましい。

- 5 ところで、規制ブレードへのトナーの融着およびトナーフィルミングを防ぐには、トナーの平均粒径を r_{av} 、隆起する微粒子の最外層表面からの高さを L 、隆起する微粒子間の平均距離を D_{av} とすると、 $r_{av}/4 \leq L \leq 4 r_{av}$ の関係式を満たす微粒子に対して、 $r_{av} \leq D_{av} \leq 80 L$ の関係式が成立することが、好ましい。

- その理由を以下に説明する。トナーに加わるストレスは、隆起した微粒子の分布の割合にも関係する。第4図に示すように、最外層 21 から隆起した微粒子 23a, 23b, 23c, ...は、種々の高さともって現像ローラの表面に分布している。この面密度が高すぎると、最外層の表面はほとんど微粒子で覆われるため、隆起した微粒子間に保持されるトナー数が大幅に減り、トナーに加わるストレスが過大になる。一方、面密度が低すぎても、規制ブレードからの圧力を十分に受ける微粒子の数が足りなくなり、トナーに加わるストレスが過大になる。また、微粒子の隆起部分の平均高さが大きすぎると、トナー層の厚みが、上記の望ましい範囲（トナーの平均粒径の1倍～4倍、好ましくは1倍～3倍）を越えてしまい、トナーが感光体の静電潜像へ移動した後に、現像ローラ表面に現像に無関係なトナーの残存量が増えるので、トナーフィルミングが生じやすくなる。

- 15 このように理由から、本発明では、 $r_{av}/4 \leq L \leq 4 r_{av}$ の関係式を満たす微粒子に対して、 $r_{av} \leq D_{av} \leq 80 L$ の関係式が成立するように、微粒子を分布させている。

隆起する微粒子間の平均距離（ D_{av} ）の測定は、以下（1）～（3）の手順で行われる。なお、トナーの平均粒径（ r_{av} ）は予め測定されているものとする。

- 25 （1）3次元走査型電子顕微鏡などを用いて、現像ローラの表面の所定の領域をサンプリングし、このサンプリング領域内にある隆起する微粒子の表面からの高さ（ L ）を測定する。

（2） $r_{av}/4 \leq L \leq 4 r_{av}$ の関係式を満たす高さをもつ微粒子を抽出する。

（3）これら抽出された微粒子の一つ一つに対して、隣接する隆起する微粒子

との最短距離を測定する。たとえば、第4図の微粒子23aの隣接する微粒子との最短距離は、微粒子23bとの距離(D)である。

(4) これら最短距離の算術平均値を平均距離(D_{av})とする。

5 [最外層]

以下、本発明に係る最外層について説明する。

最外層は、ポリウレタンやポリアミドなどのような-NHCO-結合を含む樹脂からなることが好ましい。このような樹脂は、現像ローラの最外層に適度な弾性とトナー帯電性を与える。

- 10 また、最外層は、1分子中に-NHCO-結合と-R¹OCO₂-の繰り返し単位との双方を含むポリカーボネートウレタンのような樹脂からなっても良い。このような樹脂は、-NHCO-結合を含む樹脂がもつ適度な弾性とトナー帯電性に加えて、高温度・高湿度環境下でも低吸水率、低誘電率を維持できるという特性を有する。したがって、このような樹脂からなる最外層は、高温度・高湿度環
- 15 境下でのローラ抵抗の変化や現像ローラの外径変化を抑え、ニップ幅の変動や現像ローラと感光体との間の空隙幅の変動を抑えるので、画質の低下を防止することができる。とくにポリカーボネートウレタンは、入手し易いうえに、溶剤で希釈してディップ塗布やスプレー塗布などを容易にできるために、好ましい。

- 前記-R¹OCO₂-の繰り返し単位のR¹としては、ビスフェノールA (a bis phenol-A) タイプの基を用いるのが一般的であるが、本発明ではこれに限定せず、
- 20 脂環式の基、アルキル基などでも構わない。とくにR¹としてアルキル基を用いることが、低硬度と低吸水率とをバランス良く満たす樹脂が得られるという観点から好ましい。

- また、最外層の樹脂は、-NHCO-結合を含む樹脂と-R¹OCO₂-の繰り返し単位を含む樹脂とのブレンド樹脂でも良い。ブレンド樹脂の一例としては、
- 25 テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルホルムアミド (DMF) などに希釈したポリアミド、ポリウレタンとポリカーボネートとのブレンドが挙げられる。

前記のポリカーボネートウレタンを製造するには、必要に応じて鎖伸長剤を併用して、適当な溶剤の存在下または不存在下で、ポリカーボネートポリオールと

ポリイソシアネートとを反応させる。前記鎖伸長剤としては、グリコール、アミン、多価アルコール、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンなどの公知のものを用いることができる。

前記ポリカーボネートポリオールは、多価アルコールとホスゲン、クロル蟻酸
5 エステル、ジアルキルカーボネートまたはジアルリルカーボネートとの縮合によつて得られる公知の材料である。ポリカーボネートポリオールの好ましいものとしては、多価アルコールとして1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオールなどを用いたもの、とくにその数平均分子量 (M_n) が300~15000の範囲内にあるものが好ましい。
10 15 20 25

このようなポリカーボネートポリオールと反応するイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート (TDI)、4, 4'-ジオフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、キシ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)、水添MDIもしくはイソホロンジイソシアネート (IPDI) などが用いられる。これらの中でも、毒性、コスト、入手のし易さおよび低
20 25

硬度のバランスを考慮すると、水添MDIもしくはIPDIが好ましい。
ところで、最外層の樹脂としては、 $-NHCO-$ 結合および $-SiOSi-$ の繰り返し単位を含む樹脂、もしくは、 $-NHCO-$ 結合、 $-R^1OCO_2-$ の繰り返し単位および $-SiOSi-$ の繰り返し単位を含む樹脂が、より好ましい。最外層の樹脂に、 $-SiOSi-$ の繰り返し単位が含まれることで、最外層の凝集
25

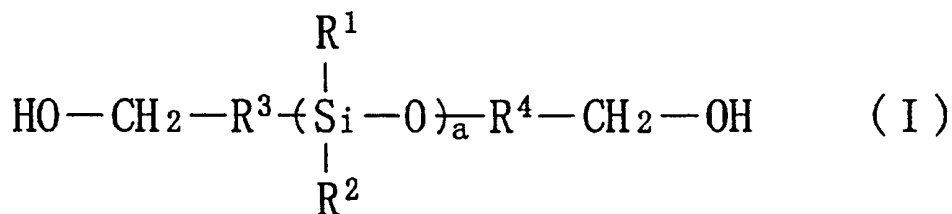
エネルギーが下がり、最外層は良好なトナー離型性を有して、トナーフィルミグが防止されるからである。
このような樹脂は、必要に応じて鎖伸長剤を併用して、適当な溶剤の存在下または不存在下で、ポリオールとイソシアネートとを反応させて得られる。このとき、前記ポリオールとして、 $-SiOSi-$ 結合を含むポリシロキサンポリオー

ルを一部に用いたり、または、前記鎖伸長剤として—Si—O—Si—結合を分子中に含むものを用いる。なお、この樹脂の製造には、ポリシロキサンポリオールとイソシアネートとの反応中間体であって、前記ポリシロキサンポリオールの反応性基、および前記イソシアネートのイソシアネート基のうち何れか一方が残存するものも用いることができる。

前記ポリオールとしては、ポリエチレンジアジペート、ポリエチレンブチレンジアジペート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリ-ε-カプロラクトンジオール、ポリカーボネートポリオール、ポリプロピレングリコールなどの公知のポリウレタン用ポリオールが挙げられる。これらの中でも、高温・高湿度環境下でのトナー帯電量の低下を防ぐという観点からは、ポリカーボネートポリオールが好ましい。このポリカーボネートポリオールとしては、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールのような脂肪族または脂環式ポリカーボネートポリオールが好ましい。

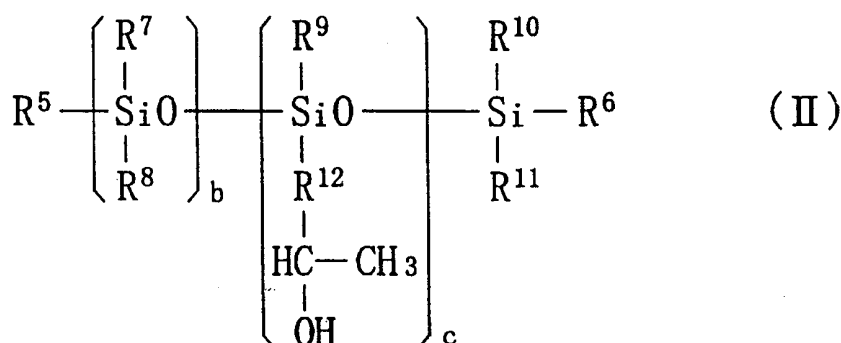
また、—Si—O—Si—結合を含むポリオールとしては、入手のし易さという点から、以下の化学式 I~IV のポリシロキサンポリオールが挙げられる。

化学式 I :



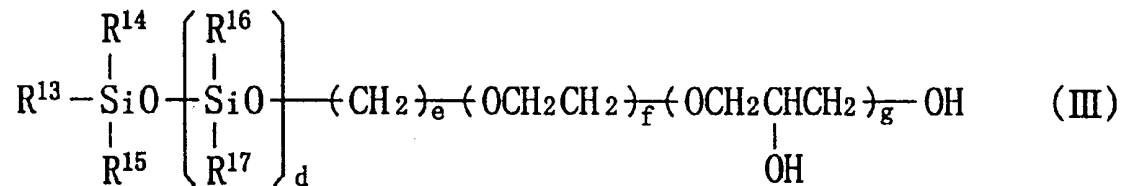
(式中、a は 2 以上の整数である。R¹, R² は、アルキル基、フルオロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または置換アリール基であり、R³, R⁴ は、アルキレン基または置換アルキレン基である。)

化学式 II :



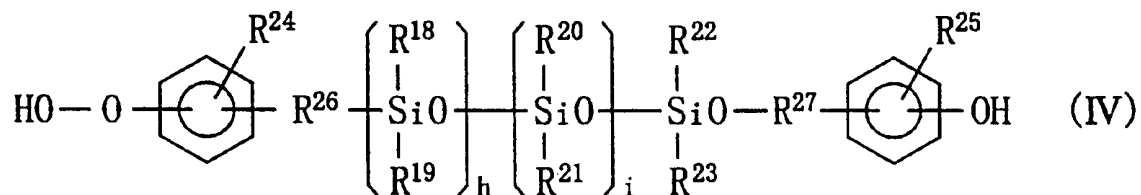
(式中、b は1以上、c は2以上の整数である。R⁵~R¹¹ は、アルキル基、フルオロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または置換アリール基であり、R¹² は、アルキレン基または置換アルキレン基である。)

化学式 III :



5 (式中、d,e,f,g は1以上の整数である。R¹³~R¹⁷ は、アルキル基、フルオロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または置換アリール基である。)

化学式 IV :



10 (式中、h,i は1以上の整数である。R¹⁸~R²⁵ は、アルキル基、フルオロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または置換アリール基であり、R²⁶, R²⁷ は、アルキレン基または置換アルキレン基である。)

上記した化学式 I~IV のポリシロキサンポリオールは、主鎖として、あるいは側鎖としてイソシアネートと反応させることができる。

15 このようなポリオールと反応させるイソシアネートとしては、公知の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、シクロヘキサンジイソシアネート、水添MDI、イソホロンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネートなどが挙げられる。さらに、これらイソシアネートとポリオールやポリアミンとを、分子末端にイソシアネート基を有するように反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いることもできる。

また、前記鎖伸長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン (IPDA)、ヒドラジンなどが挙げられる。

- 5 ところで、最外層の樹脂は、アクリル酢酸-ビニル共重合体からなっても良い。このアクリル酢酸-ビニル共重合体は、アクリル酸エステルモノマーとメタアクリル酸エステルモノマーとの一方または双方と、酢酸ビニルとの共重合体である。最外層の粘着性を低く抑える点からは、アクリル酸エステルモノマーまたはメタ
- 10 量%以上含有されることが好ましい。また、トナーのマイナス帯電性を向上させる点からは、酢酸ビニルが共重合体中に3重量%以上、とくに5重量%、さらには10重量%以上含有されることが好ましい。

- 前記のアクリル酸エステルモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、およびアクリル酸2-エチルヘキシルなどを用いる
- 15 ことができる。また、前記のメタアクリル酸エステルモノマーとしては、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、およびメタアクリル酸ブチルなどを用いることができる。

- 最外層の形成方法としては、最外層の樹脂成分の粘度などに応じて、ディップ塗布、スプレー塗布、ロールコートまたは刷毛塗りなどが挙げられる。また、導
- 20 電性弾性層上にプレポリマーを塗布し、所定の温度で乾燥、(場合によっては、硬化させ)、反応させて最外層を形成しても良い。

〔導電性弾性層〕

以下、上記の導電性弾性層について説明する。

- 25 この導電性弾性層としては、
- (A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含み、主鎖を構成する繰り返し単位が主にオキシアルキレン単位または飽和炭化水素系単位からなる重合体と、
- (B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含む硬化剤と、
- (C) ヒドロシリル化触媒と、

(D) 導電性付与剤と、

を主成分とする硬化性組成物の反応物を用いることが、最も好ましい。

この硬化性組成物における(A)成分の重合体は(B)成分とヒドロシリル化反応して硬化する成分であり、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するため、ヒドロシリル化反応が起こって高分子状になり硬化する。(A)成分に含まれるアルケニル基の数は、(B)成分とヒドロシリル化反応するという点からは少なくとも1個必要であるが、ゴム弾性の点からは、直鎖状分子の場合は、分子の両末端に2個のアルケニル基が存在し、分岐のある分子の場合には、分子末端に2個以上のアルケニル基が存在することが好ましい。(A)成分の主鎖を構成する
5
10 主な繰り返し単位は、オキシアルキレン単位または飽和炭化水素単位である。

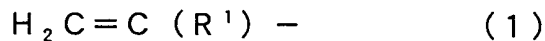
主鎖を構成する主な繰り返し単位がオキシアルキレン単位からなる重合体の場合、少量の導電性付与剤を添加するだけで体積抵抗が $10^8 \Omega \text{cm} \sim 10^9 \Omega \text{cm}$ となるため好ましい。また、硬化物の低硬度化の観点からも、前記繰り返し単位がオキシアルキレン単位であるオキシアルキレン系重合体、さらには、前記繰り返し単位がオキシプロピレン単位であるオキシプロピレン系重合体が好ましい。
15

ここで、前記オキシアルキレン系重合体とは、主鎖を構成する単位のうち30%以上、好ましくは50%以上がオキシアルキレン単位からなる重合体をいい、オキシアルキレン単位以外に含有される単位としては、重合体製造時の出発物質として使用される、活性水素を2個以上有する化合物、例えば、エチレングリコール、ビスフェノール系化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどからの単位が挙げられる。なお、オキシプロピレン系重合体の場合には、エチレンオキシド、ブチレンオキシドなどからなる単位との共重合体(グラフト共重合体を含む)であってもよい。
20

上記のような(A)成分のオキシアルキレン系重合体の分子量としては、反応性および低硬度化のバランスをよくする観点から、数平均分子量(Mn)で、500~50,000、さらには1,000~40,000であることが好ましい。特に、数平均分子量5,000以上のもの、さらには5,000~40,000であるものが好ましい。数平均分子量が500未満の場合、この硬化性組成物を硬化させた場合に、十分な機械的強度(ゴム硬度、伸び率)などが得られにくく
25

なる。一方、数平均分子量があまりに大きくなりすぎると、分子中に含まれるアルケニル基 1 個当たりの分子量が大きくなったり、立体障害で反応性が落ちたりするため、硬化が不十分になることが多く、また、粘度が高くなりすぎて加工性が悪くなる傾向にある。

- 5 前記オキシアルキレン系重合体が有するアルケニル基に特に制限はないが、下記一般式 (1)、



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基)

で示されるアルケニル基が、硬化性に優れる点で好ましい。

- 10 また、この硬化性組成物の特徴の 1 つは、低硬度化に設定しやすいことであり、この特徴を発揮させるにはアルケニル基の数は分子末端に 2 個以上が好ましく、(A) 成分の分子量に比してアルケニル基の数が多くなりすぎると剛直になり、良好なゴム弾性が得れにくくなる。

- また、(A) 成分が、主鎖を構成する主な繰り返し単位が飽和炭化水素単位である重合体の場合は、低吸水性であり、電気抵抗の環境変動が小さく好ましい。この重合体の場合も、前記オキシアルキレン系重合体の場合と同様に、(B) 成分とヒドロシリル化反応して硬化する成分であり、分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するため、ヒドロシリル化反応が起こって高分子状になり硬化するものであり、(A) 成分に含まれるアルケニル基の数は、(B) 成分とヒドロシリル化反応するという点から少なくとも 1 個必要であるが、ゴム弾性の点からは、直鎖状分子の場合は、分子の両末端に 2 個存在することが好ましく、分岐を有する分子の場合には、分子末端に 2 個以上存在することが好ましい。

- 前記主鎖を構成する主な繰り返し単位が飽和炭化水素単位である重合体の代表的な例としては、イソブチレン系重合体、水添イソプレン系重合体、水添ブタジエン系重合体が挙げられる。これら重合体は、共重合体などの他成分の繰り返し単位を含むものであってもかまわないが、少なくとも飽和炭化水素単位を 50% 以上、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 90% 以上含有することが、飽和炭化水素系の、吸水率が低いという特徴を損なわないようにするうえで重要である。

この主鎖を構成する主な繰り返し単位が飽和炭化水素単位である（A）成分の重合体の分子量としては、取り扱いやすさなどの点から、数平均分子量（ M_n ）で500～50,000程度、さらには1,000～15,000程度であって、常温において液状物で流動性を有するものが加工性の点で好ましい。

5 この飽和炭化水素系重合体に導入されるアルケニル基については、前記オキシアルキレン系重合体の場合と同様である。

したがって、（A）成分としての、分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有し、主鎖を構成する主な繰り返し単位が飽和炭化水素系である重合体の好ましい具体例としては、両端末にアルケニル基を2個有する直鎖状の数平均分子量（ M_n ）が2,000～15,000で M_w/M_n が1.1～1.2のポリイソブレン系、水添ポリブタジエン系、水添ポリイソプレン系重合体などが挙げられる。
10 なお、 M_w は重量平均分子量である。

また、硬化性組成物中の（B）成分は、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物である限り特に制限はないが、分子中に含まれるヒドロシリル基の数が多すぎると硬化後も多量のヒドロシリル基が硬化物中に残存しやすくなり、ポイドやクラックの原因になるため、分子中に含まれるヒドロシリル基の数は50個以下がよい。さらには2～30個、より好ましくは2～20個であることが、硬化物のゴム弾性のコントロールや貯蔵安定性の点から好ましく、さら
15 に、硬化時の発泡を容易に防ぐ点では、20個以下、ヒドロシリル基が失活しても硬化不良が発生しにくい点では3個が好ましく、最も好ましい範囲は3～20
20 個である。

なお、本発明では、前記ヒドロシリル基を1個有するとは、 S_i に結合するHを1個有することをいい、 S_iH_2 の場合にはヒドロシリル基を2個有することになるが、 S_i に結合するHは異なる S_i に結合する方が硬化性がよく、ゴム弾
25 性の点からも好ましい。

（B）成分の分子量は、後述する導電性付与剤（（D）成分）を添加する場合の分散性やローラ加工性などの点から数平均分子量（ M_n ）で30,000以上であるのが好ましく、さらには20,000以下、特には15,000以下が好ましい。（A）成分との反応性や相溶性まで考慮すると300～10,000が好ま

しい。

この(B)成分に関しては、(A)成分の凝集力が(B)成分の凝集力に比べて大きいため、相溶性の点ではフェニル基含有変性が重要であり、(A)成分との相溶性、入手のし易さの点でスチレン変性体などが好ましく、貯蔵安定性の点から α -メチルスチレン変性体が好ましい。

(C)成分であるヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化触媒として使用しうるものである限り特に制限はない。白金単体、アルミナなどの単体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸(アルコールなどの錯体も含む)、白金の各種錯体、ロジウム、ルテニウム、鉄、アルミニウム、チタンなどの金属の塩化物などが挙げられる。これらの中でも、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体が望ましい。これらの触媒は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。

以上のような硬化性組成物中の(A)成分および(B)成分の使用割合は、(A)成分中のアルケニル基1モル当たり(B)成分中のヒドロシリル基が0.2~5.0モル、さらには0.4~2.5モルがゴム弾性の点から好ましい。

また、(C)成分の使用量としては、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して 10^{-1} ~ 10^{-8} モル、さらには 10^{-1} ~ 10^{-6} モル、特には 10^{-3} ~ 10^{-6} モルの範囲で用いるのが好ましい。(C)成分の使用量が 10^{-8} モルに満たないと反応が進行しない。その一方で、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で、また腐食性を有し、しかも水素ガスが大量に発生して硬化物が発泡してしまう性質を有しているので、 10^{-1} モルを超えて用いない方が好ましい。

さらに、上記のような硬化性組成物に、(D)成分として導電性付与剤を添加して導電性組成物とすれば、現像ローラとして好適である。この(D)成分の導電性付与剤としては、カーボンブラックや、金属微粉末、さらには第4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などを有する有機化合物もしくは重合体、エーテルエステルアミド、もしくはエーテルイミド重合体、エチレンオキサイド-エピハロヒドリン共重合体、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどで代表される導電性ユニットを有する化合物、または高分子化合物などの帯電防止剤などの、導電性を付与できる化合

物などが挙げられる。これらの導電性付与剤は、単独で使用しても、また、2種以上を併用しても構わない。

(D)成分である導電性付与剤の添加量は、(A)～(C)成分の合計量に対して30重量%以下とすることが、ゴム硬度を上げない点から好ましい。一方、均一な抵抗を得る点からは10重量%以上が好ましく、必要なゴム硬度と、硬化物の体積抵抗率が $10^3 \sim 10^{10} \Omega \text{cm}$ となるように、その物性バランスから添加量を決めればよい。

さらに、上記硬化性組成物には、上記(A)～(D)成分の他、貯蔵安定性改良剤、たとえば、脂肪族不飽和結合を有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、チッ素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物などを加えてもよい。その具体例としては、たとえば、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、ジメチルアセチレンカルボキシレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン、キノリンなどが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらの中では、ポットライフおよび速硬化性の両立という点から、チアゾール、ジメチルマレートが特に好ましい。なお、前記貯蔵安定性改良剤は、単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。

また、上記硬化性組成物には、加工性やコストを改善するための充填剤、保存安定剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料などを添加してもよい。

導電性弾性層は、上記した硬化性組成物、ウレタンゴム、シリコーンゴムなどの弾性材料を、たとえば、中心にSUS製やアルミニウム合金製などの導電性シャフトを設置した金型に注型、射出成形、押出成形などをし、適当な温度、時間で加熱硬化させることによって、前記導電性シャフトの周りに形成される。この場合、半硬化後、後硬化させてもよい。

25 〔比較試験1〕

以下、本発明に係る現像ローラの実施例1～9について説明し、これら実施例1～9と比較例1,2とを比較する。

実施例1～9と比較例1,2の現像ローラは、直径10mmのステンレス鋼製のシャフトの周りに、厚みが約7.5mmの導電性弾性層を形成し、この導電性弾

性層の外周に、所定の厚みの最外層を被覆して、構成される。その導電性弾性層と最外層は、以下に示す導電性弾性層 1~3 と最外層 1~9 とから組み合わされる。

導電性弾性層 1

- 5 下記の配合 1 に従って、各成分を混合し、10 mmHg 以下で120 分間減圧し脱泡して樹脂組成物を得る。この樹脂組成物をシャフトの周りに被覆し、金型内120℃の環境下で30 分間静置させながら硬化させる。このようにして得られる導電性弾性層 1 の、日本工業規格 (JIS) K 6301 に準じた JIS A 硬度は、15 度であった。

10 配合 1

| | 重量部 |
|--|------|
| (A-1) 末端アリル化オキシプロピレン系重合体 (数平均分子量 (Mn) 8,000 ; 分子量分布 2) | 100 |
| (B-1) ポリシロキサン系硬化剤 (100 g 当たりの SiH 価 0.36 モル) | 6.6 |
| (C-1) 塩化白金酸の 10% イソプロピルアルコール溶液 | 0.06 |
| (D-1) カーボンブラック (三菱化学社製の製品名「3030B」) | 7 |

導電性弾性層 2

- 下記の配合 2 に従って、各成分を混合し、10 mmHg 以下で120 分間減圧し脱泡して樹脂組成物を得る。この樹脂組成物をシャフトの周りに被覆し、金型内120℃の環境下で30 分間静置させながら硬化させる。このようにして得られる導電性弾性層 2 の、日本工業規格 (JIS) K 6301 に準じた JIS A 硬度は、15 度であった。

配合 2

| | 重量部 |
|---|------|
| (A-2) 末端にビニル基を2個有するポリイソブチレン重合体 (数平均分子量 (Mn) 10,000) | 100 |
| (B-2) ポリシロキサン系硬化剤 (100g 当たりのSiH価0.97モル) | 2.7 |
| (C-1) 塩化白金酸の10%イソプロピルアルコール溶液 | 0.06 |
| (D-1) カーボンブラック (三菱化学社製の製品名「3030B」) | 7 |
| (E-1) 可塑剤 (出光興産社製の製品名「PS-32」) | 75 |

導電性弾性層 3

5 NBR系ゴム (グッドイヤー社製の商品名「ケミガムN683B」; 結合アクリロニトリル量33%; ムーニー粘度28 (ML-4-100°C)) の100gに対して、ケッチェンブラックECを5g配合した組成物を、インジェクション法によりシャフトの周りに被覆して、導電性弾性層3を成形した。導電性弾性層3の、日本工業規格 (JIS) K 6301に準じたJIS A硬度は、45度であった。

10

最外層 1

15 ポリカーボネートウレタン (日本ミラクトラン社製の製品名「E980」) の固形分をDMF (N,N-ジメチルホルムアミド) : MEK (メチルエチルケトン) = 1 : 1の混合溶媒で5%に希釈し、1時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥させ、厚みが約15 μ mの最外層1を形成する。最外層1の表面粗さ (R_z) は約1.9 μ mであった。

最外層 2

20 下記の配合3による配合物の固形分を、DMF (N,N-ジメチルホルムアミド) : MEK (メチルエチルケトン) = 1 : 1の混合溶媒で5%に希釈し、1時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥

させ、厚みが約 $20 \mu\text{m}$ の最外層 2 を形成する。最外層 2 の表面粗さ (R_z) は約 $3.1 \mu\text{m}$ であった。

配合 3

| | 重量部 |
|--|-----|
| ポリカーボネートウレタン (日本ミラクトラン社製の製品名「E980」) | 100 |
| ナイロン微粒子 (東レ社製の製品名「SP-500」、平均粒径 $5 \mu\text{m}$) | 30 |

5 最外層 3

下記の配合 4 による配合物の固形分を、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) : MEK (メチルエチルケトン) = 1 : 1 の混合溶媒で 5 % に希釈し、8 時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥させ、厚みが約 $20 \mu\text{m}$ の最外層 3 を形成する。最外層 3 の表面粗さ (R_z) は

10 約 $6.3 \mu\text{m}$ であった。

配合 4

| | 重量部 |
|--|-----|
| ポリカーボネートウレタン (日本ミラクトラン社製の製品名「E980」) | 100 |
| ウレタン微粒子 (大日精化社製の製品名「セイカセブンUP0904」; 平均粒径 $15 \mu\text{m}$) | 20 |

最外層 4

下記の配合 5 による配合物の固形分を、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) : MEK (メチルエチルケトン) = 1 : 1 の混合溶媒で 5 % に希釈し、1 時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥させ、厚みが約 $16 \mu\text{m}$ の最外層 4 を形成する。最外層 4 の表面粗さ (R_z) は

15 約 $3.6 \mu\text{m}$ であった。

配合 5

| | 重量部 |
|--|-----|
| ポリカーボネートウレタン（日本ミラクトラン社製の製品名「E980」） | 100 |
| ウレタン微粒子（大日精化社製の製品名「UP0908」；平均粒径7 μm ） | 20 |

最外層 5

下記の配合 6 による配合物の固形分を、DMF（N，N-ジメチルホルムアミド）：MEK（メチルエチルケトン）＝1：1の混合溶媒で5％に希釈し、8時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥させ、厚みが約25 μm の最外層 5 を形成する。最外層 5 の表面粗さ（ R_z ）は約8.1 μm であった。

配合 6

| | 重量部 |
|---|-----|
| ポリカーボネートウレタン（日本ミラクトラン社製の製品名「E980」） | 100 |
| ウレタン微粒子（大日精化社製の製品名「セイカセブンUP0904」；平均粒径15 μm ） | 30 |

10

最外層 6

下記の配合 7 による配合物の固形分を、DMF（N，N-ジメチルホルムアミド）：MEK（メチルエチルケトン）＝1：1の混合溶媒で5％に希釈し、1時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥させ、厚みが約20 μm の最外層 6 を形成する。最外層 6 の表面粗さ（ R_z ）は約7.8 μm であった。

15

配合 7

| | 重量部 |
|--|-----|
| ポリカーボネートウレタン（日本ミラクトラン社製の製品名「E980」） | 100 |
| アクリル微粒子（綜研化学社製の製品名「MX-1500」；平均粒径13 μm ） | 30 |

最外層 7

下記の配合 8 による配合物の固形分を、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) : MEK (メチルエチルケトン) = 1 : 1 の混合溶媒で 5 % に希釈し、1 時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥させ、厚みが約 20 μm の最外層 7 を形成する。最外層 7 の表面粗さ (R_z) は約 2.1 μm であった。

配合 8

| | 重量部 |
|---|-----|
| ポリカーボネートウレタン (日本ミラクトラン社製の製品名「E980」) | 100 |
| アクリル微粒子 (日本触媒社製の製品名「エポスター MA1006」; 平均粒径 5 μm) | 8 |

最外層 8

下記の配合 9 による配合物の固形分を、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) : MEK (メチルエチルケトン) = 1 : 1 の混合溶媒で 5 % に希釈し、1 時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾燥させ、厚みが約 50 μm の最外層 8 を形成する。最外層 8 の表面粗さ (R_z) は、約 14.3 μm であった。

15 配合 9

| | 重量部 |
|---|-----|
| ポリカーボネートウレタン (日本ミラクトラン社製の製品名「E980」) | 100 |
| ウレタン微粒子 (大日精化社製の製品名「セイカセブン UP0902」; 平均粒径 30 μm) | 8 |
| ウレタン微粒子 (大日精化社製の製品名「セイカセブン UP0904」; 平均粒径 15 μm) | 2 |

最外層 9

下記の配合 10 による配合物の固形分を、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) : MEK (メチルエチルケトン) = 1 : 1 の混合溶媒で 5 % に希釈し、1 時間静置した溶液をつくる。この溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、乾

20

燥させ、厚みが約 $1.6 \mu\text{m}$ の最外層 9 を形成する。最外層 9 の表面粗さ (R_z) は約 $3.2 \mu\text{m}$ であった。

配合 10

| | 重量部 |
|---|-----|
| エーテルウレタン (大日精化社製の製品名「Y-258」) | 100 |
| ウレタン微粒子 (大日精化社製の製品名「セイカセブンUP0908」; 平均粒径 $7 \mu\text{m}$) | 20 |

- 5 表 1 に示すように、上記の導電性弾性層と最外層とを組み合わせ、実施例 1 ~9 と比較例 1, 2 の現像ローラを作製した。また、表 1 において、平均微粒子間最短距離 (D_{av}) と、最外層の表面から隆起する微粒子の高さ (L) の算術平均値 (L_{av}) とを示す。平均微粒子間最短距離 (D_{av}) の測定方法は、上述した通りである。なお、この測定に用いるトナーの平均粒径は $10 \mu\text{m}$ に設定されている。

10 表 1

| | 導電性弾性層番号 | 最外層番号 | 表面粗さ (R_z) | 平均微粒子間最短距離 (D_{av}) | 隆起高さの平均値 (L_{av}) |
|-------|----------|-------|--------------------|-------------------------|-----------------------|
| 実施例 1 | 1 | 3 | $6.3 \mu\text{m}$ | $65 \mu\text{m}$ | $6.2 \mu\text{m}$ |
| 実施例 2 | 2 | 3 | $6.3 \mu\text{m}$ | $60 \mu\text{m}$ | $5.7 \mu\text{m}$ |
| 実施例 3 | 3 | 3 | $6.3 \mu\text{m}$ | $65 \mu\text{m}$ | $5.8 \mu\text{m}$ |
| 実施例 4 | 1 | 2 | $3.1 \mu\text{m}$ | $95 \mu\text{m}$ | $3.4 \mu\text{m}$ |
| 実施例 5 | 1 | 4 | $3.6 \mu\text{m}$ | $85 \mu\text{m}$ | $2.6 \mu\text{m}$ |
| 実施例 6 | 1 | 5 | $8.1 \mu\text{m}$ | $45 \mu\text{m}$ | $8.2 \mu\text{m}$ |
| 実施例 7 | 1 | 6 | $7.8 \mu\text{m}$ | $30 \mu\text{m}$ | $6.9 \mu\text{m}$ |
| 実施例 8 | 1 | 8 | $14.3 \mu\text{m}$ | $150 \mu\text{m}$ | $14.0 \mu\text{m}$ |
| 実施例 9 | 1 | 9 | $3.2 \mu\text{m}$ | $85 \mu\text{m}$ | $2.8 \mu\text{m}$ |
| 比較例 1 | 1 | 1 | $1.9 \mu\text{m}$ | なし | なし |
| 比較例 2 | 1 | 7 | $2.1 \mu\text{m}$ | $380 \mu\text{m}$ | $1.7 \mu\text{m}$ |

試験は、現像ローラを接触式の現像装置に組み込んで 3, 000 枚の黒ベタ画

像を印刷して行われた。この試験に使用された非磁性トナーの平均粒径は10 μ mであり、その非磁性トナーの融点は78 $^{\circ}$ Cであった。試験の評価は、(1)印刷濃度、(2)規制ブレードへのトナー融着の2点について行われた。

(1)印刷濃度の評価：3,000枚の黒ベタ画像を印刷後、3,000枚目の黒ベタ画像の濃度をマクベス濃度計を用いて測定した。その測定値が1.4以上のときは「A」(非常に良い;excellent)、1.3以上1.4未満のときは「B」(良い;good)で評価した。

(2)トナー融着の評価：3,000枚の黒ベタ画像を印刷後、規制ブレードを目視で観察し、トナーが規制ブレードにほとんど融着していないときは「A」(非常に良い;excellent)、僅かに融着しているときは「B」(良い;good)、目立つ程度に融着しているときは「C」(悪い;no good)で評価した。

これらの試験結果を表2に示す。表2の結果から、実施例の現像ローラは、比較例に比べて、良好な印刷濃度を得ており、トナー融着を防止していることが分かる。

表2

| | 3,000枚目の印刷濃度 | トナー融着 |
|------|--------------|-------|
| 実施例1 | A | A |
| 実施例2 | B | A |
| 実施例3 | A | B |
| 実施例4 | A | A |
| 実施例5 | A | A |
| 実施例6 | A | A |
| 実施例7 | B | A |
| 実施例8 | A | B |
| 実施例9 | B | A |
| 比較例1 | B | C |
| 比較例2 | B | C |

〔比較試験2〕

次に、本発明に係る現像ローラの実施例10~18について説明し、これら実施例10~18と比較例3~5とを比較する。

実施例 10~18 と比較例 3~5 の現像ローラは、直径 10 mm のステンレス鋼製のシャフトの周りに、厚みが約 7.5 mm の導電性弾性層を形成し、この導電性弾性層の外周に、所定の厚みの最外層を被覆して、構成される。その導電性弾性層と最外層は、上記の導電性弾性層 1 と以下に示す最外層 10~21 とから組み合わされる。

最外層 10

下記の配合 11 による配合物を 2,000 ml の三口フラスコに仕込み、100℃の環境下で 3 時間攪拌しながら反応させて、分子末端に NCO 基を有するプレポリマーを得る。このプレポリマーを 50℃に冷却後、DMF (ジメチルホルムアミド) 580 g と混合させた溶液を得る。この溶液に IPDA (イソホロンジアミン) 16 g を少しずつ滴下して、鎖伸長反応 (40℃、3 時間) を行い固形分を得る。この固形分の 10 重量部に対して、ウレタン微粒子 (大日精化工業社製の商品名「セイカセブン UP0904」; 平均粒径 15 μm) を 20 重量部配合し、この配合物を DMF : MEK = 1 : 1 の混合溶液で約 6% に希釈した最外層溶液を得る。この最外層溶液を導電性弾性層の周りにディッピングし、80℃で 1 時間乾燥させて、最外層 10 を形成する。この最外層 10 の表面粗さ (R_z) は約 7 μm であった。

配合 11

| | |
|----------------------------------|-------|
| ポリプロピレングリコール (PPG; 数平均分子量 2,000) | 150 g |
| ポリジメチルシロキサンポリオール | 50 g |
| シクロヘキサンジイソシアネート | 32 g |

最外層 11

下記の配合 12 による配合物を 2,000 ml (ミリリットル) の三口フラスコに仕込み、100℃の環境下で 4 時間攪拌しながら反応させて、分子末端に NCO 基を有するプレポリマーを得る。このプレポリマーを 50℃に冷却後、DMF (ジメチルホルムアミド) 580 g と混合させた溶液を得る。この溶液に IPDA (イソホロンジアミン) 16 g を少しずつ滴下して、鎖伸長反応 (40℃、

3時間)を行い固形分(以下、固形分1と呼ぶ。)を得る。この固形分1の100重量部に対して、ウレタン微粒子(大日精化工業社製の商品名「セイカセブンUP0908」;平均粒径7 μ m)を20重量部配合する。この配合物をDMF:MEK=1:1の混合溶液で約6%に希釈して最外層溶液を得る。この最外層溶液を導電性弾性層上にディッピングし、80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させて最外層11を形成する。この最外層11の表面粗さ(R_z)は約3 μ mであった。

配合12

| | |
|----------------------------------|------|
| ポリヘキサメチレンカーボネートジオール(数平均分子量2,000) | 150g |
| ポリジメチルシロキサンポリオール(数平均分子量2,000) | 50g |
| シクロヘキサジイソシアネート | 32g |

最外層12

10 上記の最外層11の形成過程で生じた固形分1の100重量部に対して、ウレタン微粒子(大日精化工業社製の商品名「セイカセブンUP0904」;平均粒径15 μ m)を20重量部配合する。この配合物をDMF:MEK=1:1の混合溶液で約6%に希釈して最外層溶液を得る。この最外層溶液を導電性弾性層上にディッピングし、80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させて最外層12を形成する。この最外層12の表面粗さ(R_z)は約6 μ mであった。

最外層13

20 上記の最外層11の形成過程で生じた固形分1の100重量部に対して、PMMA粒子(日本触媒社製の商品名「MA1013」;平均粒径15 μ m)を10重量部配合する。この配合物をDMF:MEK=1:1の混合溶液で約6%に希釈して最外層溶液を得る。この最外層溶液を導電性弾性層上にディッピングし、80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させて最外層13を形成する。この最外層13の表面粗さ(R_z)は約6 μ mであった。

最外層 14～18

ポリシロキサンポリオールとカーボネートポリオールとを重量比 8 : 2 で配合したポリオールと、水添MDIとの混合物を、2,000 ml (ミリリットル) の三口フラスコに仕込み、100℃の環境下で4時間攪拌しながら反応させて、

5 分子末端にNCO基を有するプレポリマーを得る。このプレポリマーを50℃に冷却後、DMF (ジメチルホルムアミド) と混合させた溶液を得て、この溶液にIPDAを少しずつ滴下して、40℃で3時間鎖伸長反応を行う。これにより生じた固形分の10重量部に対して、ウレタン微粒子 (大日精化工業社製の商品名「セイカセブンUP0904」; 平均粒径15 μm) を20重量部配合し、その配

10 合物をDMF : MEK = 1 : 1 の混合溶液で約6%になるまで希釈して最外層溶液を得る。そして、この最外層溶液を導電性弾性層上にディッピングし、80℃で1時間乾燥させて、最外層14～18を形成する。最外層14～18は、表3に示すように、互いに100%モジュラスの値が異なるように形成される。これら100%モジュラスの値は、前記ポリオール、水添MDIおよびIPDAの配合率

15 を調整することで得られる。これら最外層の表面粗さ (R_z) は5～7 μmであった。

表 3

| | 100%モジュラス (10^6 Pa) |
|--------|---------------------------|
| 最外層 14 | 4 |
| 最外層 15 | 8 |
| 最外層 16 | 17 |
| 最外層 17 | 25 |
| 最外層 18 | 33 |

最外層 19

20 ポリカーボネートウレタン (日本ミラクトラン社製の商品名「E-980」) の固形分をDMF : MEK = 1 : 1 の混合溶液で約6%になるまで希釈して、最外層溶液を得る。この最外層溶液を導電性弾性層上にディッピングし、80℃で1

時間乾燥させて最外層 19 を形成する。この最外層 19 の表面粗さ (R_z) は約 $2 \mu\text{m}$ であった。

最外層 20

- 5 フッ化ビニリデン (セントラル硝子社製の商品名「セフラルソフト G-180 Y」) の固形分を DMF の溶液で約 5% になるまで希釈して最外層溶液を得る。この最外層溶液を導電性弾性層上にディッピングし、 80°C で 1 時間乾燥させて最外層 20 を形成する。この最外層 20 の表面粗さ (R_z) は約 $1 \mu\text{m}$ であった。

10 最外層 21

メトキシメチル化ナイロン (鉛市社製の商品名「EM-120」) の固形分をメタノールで 10% になるまで希釈して最外層溶液を得る。この最外層溶液を導電性弾性層上にディッピングし、 80°C で 1 時間乾燥させて最外層 21 を形成する。最外層 21 の表面粗さ (R_z) は約 $1 \mu\text{m}$ であった。

15

表 4 に示すように、上記の導電性弾性層と最外層とを組み合わせ、実施例 10~18 と比較例 3~5 の現像ローラを作製した。また、表 4 において、平均微粒子間最短距離 (D_{av}) と、最外層の表面から隆起する微粒子の高さ (L) の算術平均値 (L_{av}) とを示す。平均微粒子間最短距離 (D_{av}) の測定方法は、上述した通りである。また、この測定では、トナーの平均粒径を $10 \mu\text{m}$ に設定している。

20

表 4

| | 導電性 弾性層 番号 | 最外層 番号 | 表面粗さ (R_z) | 平均微粒子 間最短距離 (D_{av}) | 隆起高さの平均 値 (L_{av}) |
|--------|------------------|-----------|-------------------|--------------------------------|---------------------------|
| 実施例 10 | 1 | 10 | 7 μ m | 60 μ m | 7.0 μ m |
| 実施例 11 | 1 | 11 | 3 μ m | 83 μ m | 2.7 μ m |
| 実施例 12 | 1 | 12 | 6 μ m | 63 μ m | 6.1 μ m |
| 実施例 13 | 1 | 13 | 6 μ m | 98 μ m | 6.5 μ m |
| 実施例 14 | 1 | 14 | 5~7 μ m | 58 μ m | 5.7 μ m |
| 実施例 15 | 1 | 15 | | 60 μ m | 6.0 μ m |
| 実施例 16 | 1 | 16 | | 62 μ m | 5.9 μ m |
| 実施例 17 | 1 | 17 | | 65 μ m | 6.1 μ m |
| 実施例 18 | 1 | 18 | | 67 μ m | 6.3 μ m |
| 比較例 3 | 1 | 19 | 2 μ m | なし | なし |
| 比較例 4 | 1 | 20 | 1 μ m | なし | なし |
| 比較例 5 | 1 | 21 | 1 μ m | なし | なし |

試験は、現像ローラを接触式の現像装置に組み込んで5,000枚の黒ベタ画像を印刷して行われた。この試験に使用された非磁性トナーの平均粒径は約10

5

μ mであり、この非磁性トナーの融点は78℃である。また、規制ブレードとしてはステンレス鋼製のものを用いた。試験の評価は、(1)印刷濃度、(2)トナーフィルミング、(3)規制ブレードへのトナーの融着の3点について行われた。

10

(1)印刷濃度の評価：5,000枚の黒ベタ画像を印刷したとき、100枚目と5,000枚目の黒ベタ画像の濃度をマクベス濃度計を用いて測定した。その測定値が1.4以上のときは「A」(非常に良い;excellent)、1.35以上1.4未満のときは「B」(やや良い;fairly good)、1.3以上1.35未満のときは「C」(不十分;insufficient)、1.3未満のときは「D」(悪い;no good)で評価した。

(2)トナーフィルミングの評価：5,000枚印刷後の現像ローラの表面を目視で観察し、トナーフィルミングが全く確認されないときは「A」(非常に良

い;excellent)、ほとんど確認されないときは「B」(良い;good)、数カ所に確認されたときは「C」(悪い;no good)で評価した。

(3) トナー融着の評価: 5, 000枚の黒ベタ画像を印刷後、規制ブレードの表面を乾布で軽く拭いた後に目視で観察し、トナー融着がまったく確認されないときは「A」(非常に良い;excellent)、ほとんど確認されないときは「B」(良い;good)、数カ所に確認されたときは「C」(悪い;no good)で評価した。

これらの試験結果を表5に示す。表5の結果から、実施例の現像ローラは、比較例と比べて、良好な印刷濃度を得ており、トナーフィルミングとトナー融着を防止していることが分かる。

10 表5

| | 100枚目の印刷濃度 | 5,000枚目の印刷濃度 | トナーフィルミング | トナー融着 |
|--------|------------|--------------|-----------|-------|
| 実施例 10 | A | A | A | A |
| 実施例 11 | A | A | A | A |
| 実施例 12 | A | A | A | A |
| 実施例 13 | A | B | B | A |
| 実施例 14 | A | B | B | A |
| 実施例 15 | A | A | A | A |
| 実施例 16 | A | A | A | A |
| 実施例 17 | A | B | A | A |
| 実施例 18 | A | B | A | A |
| 比較例 3 | A | B | B | C |
| 比較例 4 | D | D | C | C |
| 比較例 5 | A | C | C | C |

産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る現像ローラは、複写機、プリンターまたはファクシミリの受信装置などの電子写真方式を採用する画像形成装置において、非磁性成分現像剤を用いた現像装置に組み込まれて用いられるのに適している。

15

請求の範囲

1. 導電性シャフトの周りに単または複数の弾性層、該弾性層上に単または複数の樹脂層を積層して構成される現像ローラにおいて、
- 5 前記弾性層が50度以下のJIS A 硬度を有し、
前記単または複数の樹脂層のうち少なくとも最外層に微粒子が含有されることにより、該最外層の表面粗さが3~15 μ mの範囲内に調整されることを特徴とする現像ローラ。
2. 前記微粒子の平均粒径が5~50 μ mである請求項1記載の現像ローラ。
- 10 3. 前記単または複数の樹脂層のうち少なくとも最外層が-NHCO-結合を含む樹脂組成物からなる請求項1または請求項2記載の現像ローラ。
4. 前記樹脂組成物が-ROCO₂-の繰り返し単位を含む請求項3記載の現像ローラ。
5. 前記樹脂組成物が-SiOSi-の繰り返し単位を含む請求項3または請求項4記載の現像ローラ。
- 15 6. 前記単または複数の樹脂層のうち少なくとも最外層がアクリル-酢酸ビニル共重合体からなる請求項1または請求項2記載の現像ローラ。
7. 前記微粒子がウレタン系またはナイロン系の素材からなる請求項1~6の何れか1項に記載に現像ローラ。
- 20 8. 前記弾性層が、
(A) 分子中に少なくとも1個のアルケニル基を含み、主鎖を構成する繰り返し単位が主にオキシアルキレン単位または飽和炭化水素系単位からなる重合体、
(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を含む硬化剤、
(C) ヒドロシル化触媒、
- 25 および
(D) 導電性付与剤、
を主成分とする硬化性組成物の反応物からなる請求項1~7の何れか1項に記載の現像ローラ。
9. 前記微粒子を含有する最外層の厚みを5~50 μ mの範囲内に設定する請

求項 1～8 の何れか 1 項に記載の現像ローラ。

10. J I S K 6 2 5 1 に準拠した 3 0 0 ～ 6 0 0 % の伸び率を有する最外層を備える請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の現像ローラ。

5 11. 前記単または複数の樹脂層を被覆する前のローラ抵抗値が $10^4 \Omega$ 以上、かつ、該樹脂層被覆後のローラ抵抗値が $10^4 \sim 10^{10} \Omega$ である請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の現像ローラ。

12. 前記単または複数の樹脂層を被覆する前のローラの静電容量が $0.8 \sim 20 \text{ nF}$ 、かつ、該樹脂層被覆後の静電容量が 2.5 nF 以下である請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の現像ローラ。

10 13. 請求項 1～12 の何れか 1 項に記載の現像ローラが組み込まれた現像装置。

14. 導電性シャフトの周りに単または複数の弾性層、該弾性層上に単または複数の樹脂層を積層して構成される現像ローラにおいて、

前記弾性層が 50 度以下の J I S A 硬度を有し、

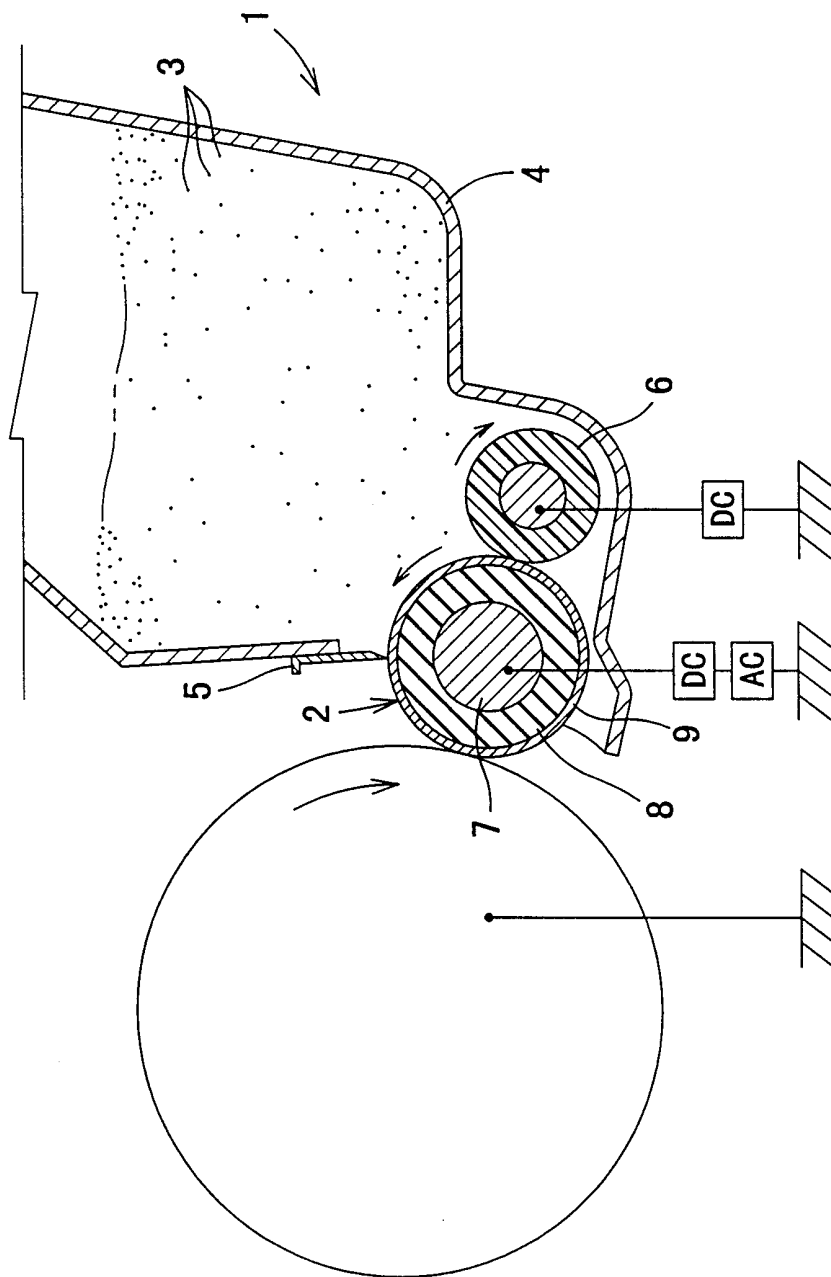
15 前記単または複数の樹脂層のうち少なくとも最外層に微粒子を含有することにより、前記最外層が表面から隆起する微粒子を備え、

前記表面から隆起する微粒子の高さを L 、トナーの平均粒径を r_{av} 、前記表面から隆起する微粒子間の平均距離を D_{av} とするとき、 $r_{av}/4 \leq L \leq 4 r_{av}$ の関係式を満足する微粒子に対して、 $r_{av} \leq D_{av} \leq 80 L$ の関係式が成立することを特徴とする現像ローラ。

20 15. 前記トナーの平均粒径 r_{av} が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内にある請求項 14 記載の現像ローラ。

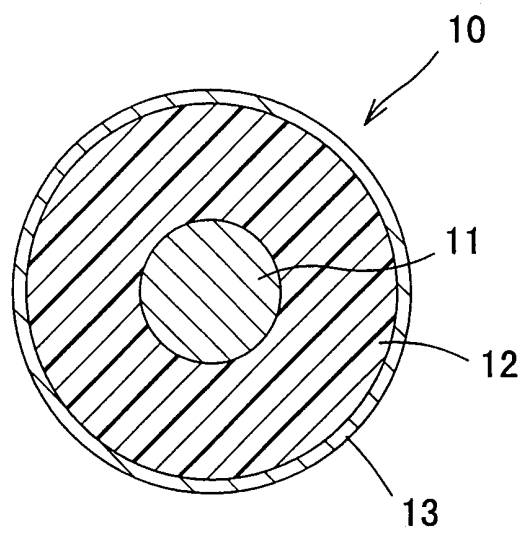
16. 請求項 14 または請求項 15 記載の現像ローラが組み込まれた現像装置。

第 1 図



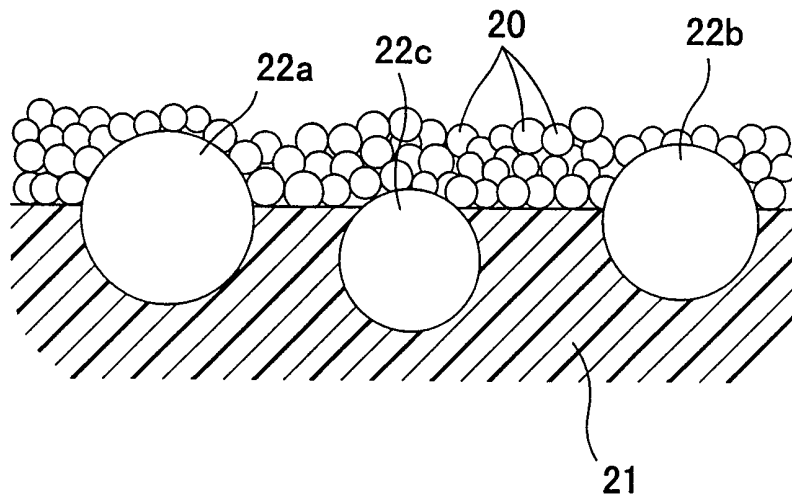
2 / 3

第 2 図

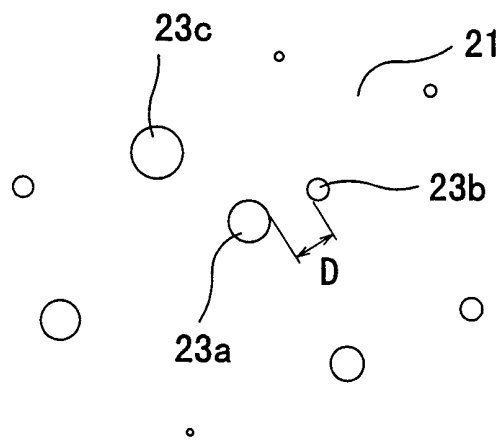


3 / 3

第 3 图



第 4 图



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/02947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ G03G15/08, F16C13/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ G03G15/08-15/09, 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 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

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. |
|-----------|--|-----------------------------|
| X | JP, 8-179619, A (Bridgestone Corp.), 12 July, 1996 (12. 07. 96), Page 3 (Family: none) | 1-5 13 |
| Y | JP, 4-301663, A (Toshiba Corp.), 26 October, 1992 (26. 10. 92), Page 3, left column, line 5 to page 4, left column, line 30 Page 5, left column, lines 4 to 8 (Family: none) | 1-2 7, 11 13 15-16 |
| P, Y | JP, 10-39614, A (Kaneka Corp.), 13 February, 1998 (13. 02. 98), Full text ; Figs. 1 to 3 (Family: none) | 8-9 |

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

| | |
|--|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"I" 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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|--|---|

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 17 September, 1998 (17. 09. 98) | Date of mailing of the international search report 29 September, 1998 (29. 09. 98) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

| | | |
|---|--|---|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁶ G03G15/08 F16C13/00 | | |
| 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 ⁶ G03G15/08-15/09 F16C13/00 | | |
| 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 日本国公開実用新案公報 1971-1998 日本国登録実用新案公報 1994-1998 日本国実用新案登録公報 1996-1998 | | |
| 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 請求の範囲の番号 |
| X | J P, 8-179619, A (株式会社ブリジストン) 12. 7月. 1996 (12. 07. 96) 第3ページ (ファミリーなし) | 1-5 13 |
| Y | J P, 4-301663, A (株式会社東芝) 26. 10月. 1992 (26. 10. 92) 第3ページ左欄第5行~第4ページ左欄第30行 第5ページ左欄第4~8行 (ファミリーなし) | 1-2 7, 11 13 15-16 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 17. 09. 98 | 国際調査報告の発送日 29.09.98 | |
| 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) 小牧 修 | 2C 9511  電話番号 03-3581-1101 内線 3222 |

C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| P, Y | JP, 10-39614, A (鐘淵化学工業株式会社) 13. 2月. 1998 (13. 02. 98) 全文、第1-3図 (ファミリーなし) | 8-9 |