

(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
2019年7月4日(04.07.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/130656 A1

(51) 国際特許分類:

G03G 15/00 (2006.01) *G03G 15/08* (2006.01)
F16C 13/00 (2006.01) *G03G 15/16* (2006.01)
G03G 15/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/031881

(22) 国際出願日: 2018年8月29日(29.08.2018)

(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 2017-248643 2017年12月26日(26.12.2017) 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: 小瀬 峻久(KOSE, Takahisa); 〒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). 神田 成輝(KANDA, Shigeki); 〒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). 早

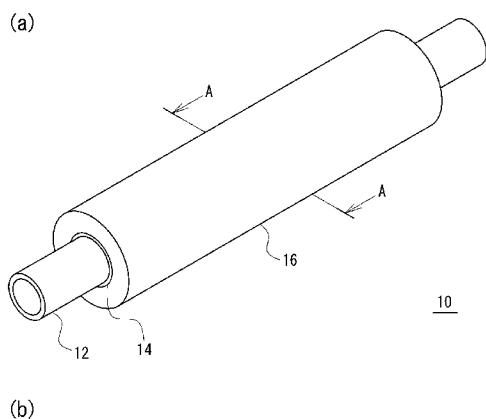
崎 康行(HAYASAKI, Yasuyuki); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP). 鵜飼 浩(UKAI, Hiroshi); 〒4858550 愛知県小牧市東三丁目1番地 住友理工株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人上野特許事務所(WENO & PARTNERS); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄三丁目21番23号ケイエスイセヤビル8階 Aichi (JP).

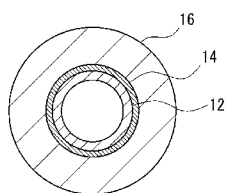
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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,

(54) Title: CONDUCTIVE ROLL FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC APPARATUSES

(54) 発明の名称: 電子写真機器用導電性ロール



(57) Abstract: The present invention provides a conductive roll for electrophotographic apparatuses, which has a shaft body that is composed of a core bar and exhibits excellent rust prevention properties. A conductive roll 10 for electrophotographic apparatuses according to the present invention is provided with a shaft body 12 that is composed of a core bar, a protective layer 14 that is formed on the outer circumference of the shaft body 12, and a conductive rubber elastic layer 16 that is formed on the outer circumference of the protective layer 14. The conductive rubber elastic layer 16 contains a rubber that contains a halogen atom; and the protective layer 14 is formed of a crosslinked product of a composition that contains a material which is obtained by melting and mixing the components (a)-(c) described below. (a) a polyfunctional maleimide compound having two or more maleimide groups (b) a benzoxazine compound (c) an epoxy resin



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))

(57) 要約: 芯金からなる軸体の防錆性に優れる電子写真機器用導電性ロールを提供すること。芯金からなる軸体12と、軸体12の外周に形成された保護層14と、保護層14の外周に形成された導電性ゴム弾性体層16と、を備え、導電性ゴム弾性体層16が、ハロゲン原子を含むゴムを含有し、保護層14が、下記(a)～(c)を熔融混合して得られた材料を含む組成物の架橋体からなる電子写真機器用導電性ロール10とする。(a) マレイミド基を2個以上有する多官能マレイミド化合物 (b) ベンゾオキサジン化合物 (c) エポキシ樹脂

明 細 書

発明の名称：電子写真機器用導電性ロール

技術分野

[0001] 本発明は、電子写真機器用導電性ロールに関するものである。

背景技術

[0002] 電子写真方式を採用する複写機、プリンター、ファクシミリなどの電子写真機器において、感光ドラムの周囲には、帯電ロール、現像ロール、転写ロール、トナー供給ロールなどの導電性ロールが配設されている。導電性ロールとしては、芯金の外周に導電性弾性層を有するものが知られている。例えば特許文献1には、導電性支持軸の外周にハロゲン原子を含有するゴムを含有している導電性弾性層を有する導電性ロールが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4 6 6 2 5 4 2号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 導電性ロールにおいて、芯金としては、一般に導電性を有するものであればよく、この点から材料が限定されることはないが、コストや加工性などから、鉄またはステンレスを母材とするものが用いられることが多い。しかし、導電性弾性層にハロゲン原子が含まれると、鉄またはステンレスを母材とする芯金に錆が発生しやすいという問題があった。芯金の母材にめっきを施すことで錆の発生を抑えることも考えられるが、安定した防錆性を得るためにめっきを厚くするとコストが増加する。また、そのめっきがNiめっきの場合、ピンホールの欠陥が発生しやすく、この欠陥において錆が抑えられにくい。

[0005] 特許文献1では、ハロゲン原子が含まれる導電性弾性層を、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および導電剤を有する導電性接着剤によって導電性支持軸

の外周に接着している。しかし、この構成では、鉄またはステンレスを母材とする芯金において錆の発生を抑えることは十分ではなかった。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、芯金からなる軸体の防錆性に優れる電子写真機器用導電性ロールを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため本発明に係る電子写真機器用導電性ロールは、芯金からなる軸体と、前記軸体の外周に形成された保護層と、前記保護層の外周に形成された導電性ゴム弾性体層と、を備え、前記導電性ゴム弾性体層が、ハロゲン原子を含むゴムを含有し、前記保護層が、下記（a）～（c）を溶融混合して得られた材料を含む組成物の架橋体からなることを要旨とするものである。

（a）マレイミド基を2個以上有する多官能マレイミド化合物

（b）ベンゾオキサジン化合物

（c）エポキシ樹脂

[0008] 前記組成物は、さらに（d）シリカ粒子を含むことが好ましい。前記（d）の一次粒子径は、5～30nmの範囲内であることが好ましい。前記（d）の含有量は、前記（a）～（c）の合計100質量部に対し50～100質量部の範囲内であることが好ましい。前記（c）は、3官能のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。前記保護層と前記導電性ゴム弾性体層との間には、フェノール樹脂を含む接着層が設けられていることが好ましい。前記接着層は、電子導電剤を含むことが好ましい。前記保護層は、電子導電剤を含むことが好ましい。前記保護層における電子導電剤の含有量は、前記（a）～（c）の合計100質量部に対し7.5～15質量部の範囲内であることが好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明に係る電子写真機器用導電性ロールによれば、芯金からなる軸体の外周に上記（a）～（c）を溶融混合して得られた材料を含む組成物の架橋体からなる保護層が設けられていることから、導電性ゴム弾性体層に含まれ

るハロゲン原子によって軸体に錆が発生するのを抑えることができる。

[0010] 上記組成物がさらに（d）シリカ粒子を含むと、保護層のバリア性が向上し、軸体の防錆性が向上する。また、上記（d）の一次粒子径が5～30 nmの範囲内であると、保護層のバリア性が向上し、軸体の防錆性が向上する。また、上記（d）の含有量が上記（a）～（c）の合計100質量部に対し50～100質量部の範囲内であると、軸体に対する保護層の接着性と軸体の防錆性の向上効果とのバランスに優れる。

[0011] そして、上記（c）が3官能のエポキシ樹脂を含むと、保護層の耐熱性が向上する。このため、フェノール樹脂を含む接着層を形成することができる。そして、保護層と導電性ゴム弾性体層との間にフェノール樹脂を含む接着層が設けられていると、軸体と導電性ゴム弾性体層の間の接着性が向上する。

[0012] そして、上記接着層が電子導電剤を含むと、軸体と導電性ゴム弾性体層の間の接着性が向上する。また、上記保護層が電子導電剤を含むと、軸体と導電性ゴム弾性体層の間の接着性が向上する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の一実施形態に係る電子写真機器用導電性ロールの外観斜視図（a）およびA－A線断面図（b）である。

[図2]本発明の他の実施形態に係る電子写真機器用導電性ロールの径方向断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて詳細に説明する。

[0015] 図1は、本発明の一実施形態に係る電子写真機器用導電性ロールの外観斜視図（a）および径方向断面図（A－A線断面図）（b）である。

[0016] 図1に示すように、本発明の一実施形態に係る電子写真機器用導電性ロール（以下、単に導電性ロール10ということがある）は、芯金からなる軸体12と、軸体12の外周に形成された保護層14と、保護層14の外周に形成された導電性ゴム弾性体層16と、を備える。導電性ロール10において

、保護層 1 4 は、軸体 1 2 と導電性ゴム弾性体層 1 6 の両方に接している。

[0017] 軸体 1 2 は、一般に導電性を有するものであればよく、この点から材料が限定されることはないが、コストや加工性などから、本発明においては、鉄またはステンレスを母材とするものが用いられる。軸体 1 2 は、母材のみで構成されていてもよいし、母材の表面にめっきなどによって形成される金属層を 1 層あるいは 2 層以上有する構成であってもよい。この場合の金属層は、防錆性を高める、保護層 1 4 との密着性を高めるなどの観点から形成される。コストの観点では、軸体 1 2 は母材のみで構成されるほうが好ましいが、防錆性に優れる、保護層 1 4 との密着性に優れるなどの観点から、軸体 1 2 は母材の表面に金属層を 1 層あるいは 2 層以上有する構成が好ましい。

[0018] 母材の表面に形成される金属層は、導電性を有する金属からなる。このような金属層の金属としては、ニッケルなどが挙げられる。そして、施工性、密着性等の観点から、母材の表面に形成される金属層は、めっきによって形成されることが好ましい。めっきには、無電解めっきと電解メッキがあるが、膜厚の均一性に優れる、ピンホール等の欠陥が少ないなどの観点から、無電解めっきが好ましい。

[0019] 母材の表面に形成される金属層の厚みは、防錆性に優れる、保護層 1 4 との密着性に優れるなどの観点から、比較的厚いほうが好ましい（具体的には、 $10\mu\text{m}$ 以上である）が、その分、コストが高くなるため、コストの観点から、 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0020] 軸体 1 2 の形状は、軸体 1 2 を構成できる形状であれば特に限定されるものではなく、中実体よりなる丸棒状であってもよいし、内部を中空にくり抜かれた円筒状であってもよい。

[0021] 導電性ゴム弾性体層 1 6 は、ハロゲン原子を含むゴムを含有する。ハロゲン原子を含むゴムは、導電性ゴム弾性体層 1 6 の主成分として含まれることが好ましい。ハロゲン原子を含むゴムとしては、エピクロルヒドリンゴム、クロロプレングム、塩素化ブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレングムなどが挙げられる。導電性ゴム弾性体層 1 6 は、ゴム成分以外に、導電性を

高めるための導電剤（電子導電剤、イオン導電剤）を含むことができる。また、ゴム成分以外に、増量剤、補強剤、加工助剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤などの添加剤を1種または2種以上含むことができる。

[0022] 電子導電剤としては、カーボンブラック、グラファイト、チタン酸カリウム、酸化鉄、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛、導電性酸化スズなどが挙げられる。イオン導電剤としては、第四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤などが挙げられる。

[0023] 導電性ゴム弾性体層16の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、0.1～10mm程度に形成され、好ましくは1～5mmである。導電性ゴム弾性体層16は、導電性に優れるなどの観点から、体積固有抵抗率が $1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内であることが好ましい。導電性ゴム弾性体層16は、ソリッド状の非発泡体であってもよいし、スポンジ状等の発泡体であってもよい。

[0024] 保護層14は、芯金からなる軸体12の外周表面を覆って、水や酸素、ハロゲンイオン、水素イオン等が軸体12の外周表面に接触するのを保護（抑制）するものである。また、軸体12と導電性ゴム弾性体層16の間を接着するものとしても機能する。保護層14は、下記（a）～（c）を溶融混合して得られた材料を含む組成物の架橋体からなる。

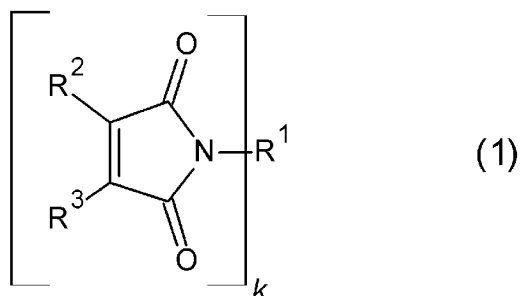
（a）マレイミド基を2個以上有する多官能マレイミド化合物

（b）ベンゾオキサジン化合物

（c）エポキシ樹脂

[0025] 本発明で用いられる多官能マレイミド化合物は、マレイミド基を2個以上有する化合物であり、下記一般式（1）で示すことができる。

[化1]



式(1)中、 R^1 は k 価の有機基であり、 R^2 、 R^3 は水素原子または1価の有機基である。有機基は、CおよびHのみから構成される炭化水素基であってもよいし、CおよびHの他にN、O、Sなどのヘテロ原子やハロゲン原子を含む基であってもよい。 k は、2以上の整数であり、2～10の整数が好ましい。 R^2 、 R^3 は、互いに同一の基であってもよいし、異なる基であってもよい。

[0026] 式(1)中、 R^1 としては、アルキレン基、アリーレン基などが挙げられる。アルキレン基は、炭素数1～20のものが挙げられる。アルキレン基は、鎖状アルキレン基、環状アルキレン基が挙げられる。鎖状アルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよい。鎖状アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、ヘキサメチレン基などが挙げられる。アリーレン基は、炭素数1～20のものが挙げられる。アリーレン基としては、フェニレン基、メチルフェニレン基などが挙げられる。

[0027] 式(1)中、 R^2 、 R^3 の有機基としては、炭素数1～20の、アルキル基またはアリール基が挙げられる。アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基などである。アリール基は、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基などである。

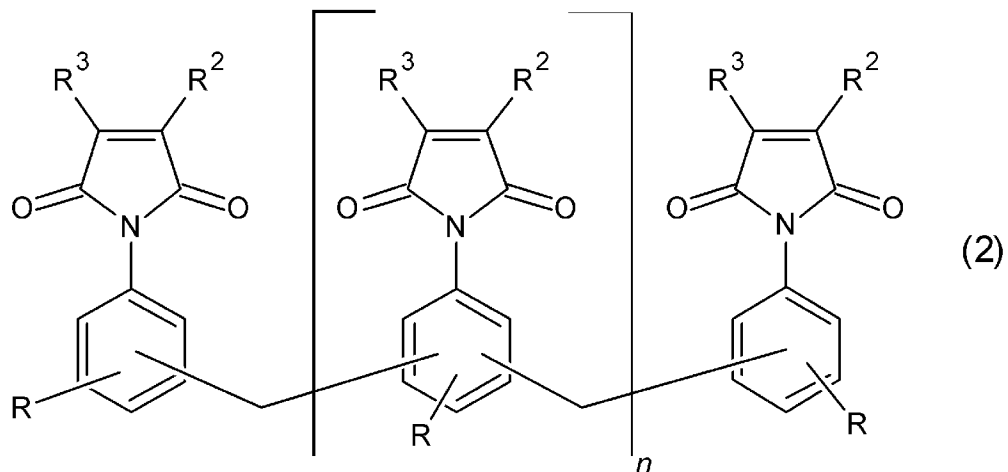
[0028] このような多官能マレイミド化合物としては、例えば、N、N'－エチレンビスマレイミド、N、N'－ヘキサメチレンビスマレイミド、N、N'－(1,3－フェニレン)ビスマレイミド、N、N'－[1,3－(2－メチルフェニレン)]ビスマレイミド、N、N'－(1,4－フェニレン)ビス

マレイミド、ビス（４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（３－メチルー４－マレイミドフェニル）メタン、ビス（４－マレイミドフェニル）エーテル、ビス（４－マレイミドフェニルスルホン、ビス（４－マレイミドフェニル）スルフィド、ビス（４－マレイミドフェニル）ケトン、ビス（４－マレイミドシクロヘキシル）メタン、１，４－ビス（４－マレイミドフェニル）シクロヘキサン、１，４－ビス（４－マレイミドメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（マレイミドメチル）ベンゼン、１，３－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ベンゼン、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕メタン、１，１－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、１，１－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、１，２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、１，２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エタン、２，２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ブタン、２，２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ブタン、２，２－ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕－１，１，１，３，３，３ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕－１，１，１，３，３，３ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ビス（３－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（４－マレイミドフェノキシ）ビフェニル、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕ケトン、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルフィド、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルホキシド、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルホキシド、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔４－（３－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エーテル、ビス〔４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル〕エ

ーテル、1, 4-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) - α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-マレイミドフェノキシ) -3, 5-ジメチル- α , α -ジメチルベンゼン] ベンゼンなどを挙げることができる。

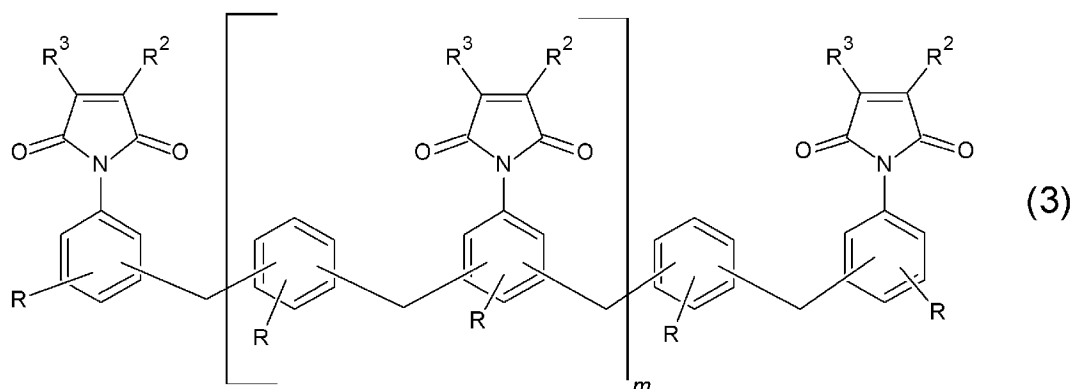
[0029] また、多官能マレイミド化合物としては、上記する非重合体だけでなく、下記一般式 (2) (3) で示す重合体も挙げることができる。

[0030] [化2]



[0031]

[化3]



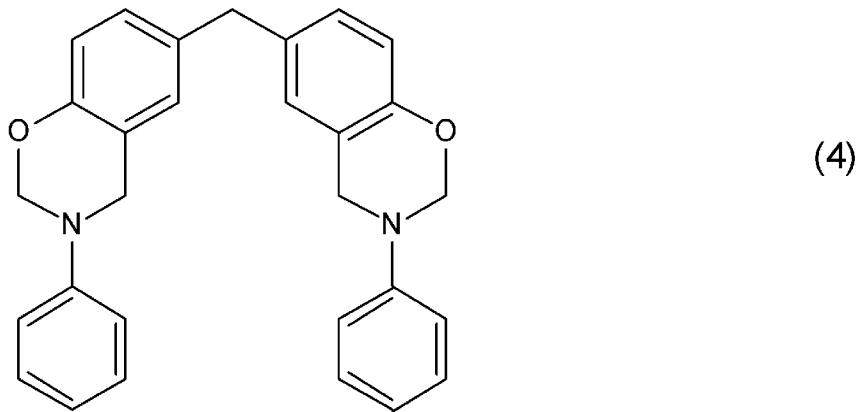
[0032] 式(2)(3)において、 n 、 m は、繰り返し単位数を示し、平均値で0～10である。式(2)(3)において、メチレン基は芳香環の2位または3位に結合する基であり、 R はメチレン基が結合していない任意の位置に1または2以上結合する置換基である。 R としては、炭素数1～20の、アルキル基、アリール基などが挙げられる。

[0033] 本発明で用いられるベンゾオキサジン化合物は、分子内にベンゾオキサジン環を有する化合物である。ベンゾオキサジン化合物としては、特に限定されるものではないが、保護層14の架橋性、硬化性などの観点から、1分子内に2個以上のベンゾオキサジン環を有する化合物が好ましい。ベンゾオキサジン化合物の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型ベンゾオキサジン化合物、ビスフェノールF型ベンゾオキサジン化合物などのように、ビスフェノール化合物とアミン化合物（例えば、アニリン等）とホルムアルデヒドの反応によって得られるFa型ベンゾオキサジン化合物や、ジアミノジフェニルメタン型ベンゾオキサジン化合物などのように、フェニルジアミン化合物とフェノール化合物とホルムアルデヒドの反応によって得られるPd型ベンゾオキサジン化合物が挙げられる。これらは市販品として入手可能なものを使用可能である。これらは、非重合体である。Fa型ベンゾオキサジン化合物とPd型ベンゾオキサジン化合物のうちでは、耐熱性により優れるなどの観点から、Pd型ベンゾオキサジン化合物が好ましい。

[0034] 例えば、Fa型ベンゾオキサジン化合物であるビスフェノールF型ベンゾ

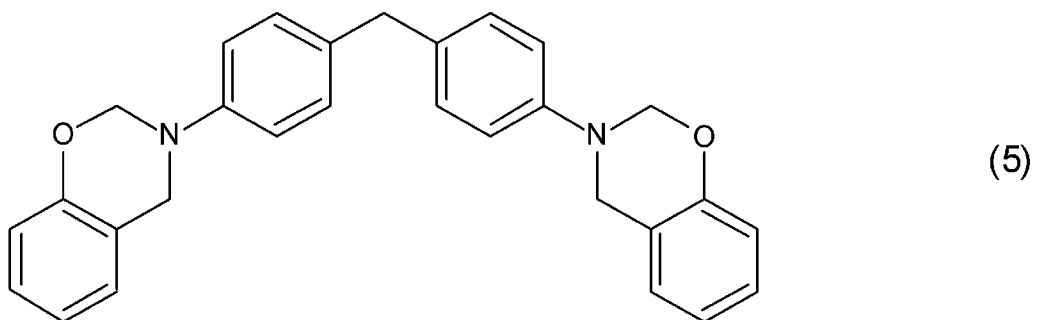
オキサジン化合物は、以下の式（４）のような構造を有する。これは、ビスフェノールFとアニリンとホルムアルデヒドの反応によって得られるものである。

[化4]



[0035] 例えば、Pd型ベンゾオキサジン化合物は、以下の式（５）のような構造を有する。これは、４，４′－メチレンジアニリンとフェノールとホルムアルデヒドの反応によって得られるものである。

[化5]



[0036] 本発明で用いられるエポキシ樹脂は、金属からなる軸体１２への保護層１４の密着性を高いものとすることができる。本発明で用いられるエポキシ樹脂は、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル類、グリシジルアミン類、複素環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂などが挙げられる。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノール

A型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等が挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン等が挙げられる。グリシジルエステル類としては、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等が挙げられる。グリシジルアミン類としては、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノール、N,N-ジグリシジルアニリン等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、1,3-ジグリシジル-5,5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート等が挙げられる。臭素化エポキシ樹脂としては、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールF型エポキシ樹脂、ブロム化クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0037] 本発明で用いられるエポキシ樹脂は、3官能のエポキシ樹脂を含むことが好ましい。これにより、架橋度が大きくなるため、保護層14の耐熱性が向上する。そうすると、フェノール樹脂を含む接着層を形成することができる。本発明で用いられるエポキシ樹脂は、3官能のエポキシ樹脂のみで構成されていてもよいし、3官能のエポキシ樹脂と2官能または1官能のエポキシ樹脂との組み合わせで構成されていてもよい。

[0038] 保護層14は、必要に応じて、シリカ粒子や導電剤などを含んでいてもよい。また、レベリング剤、酸化防止剤、加工剤、安定剤などを含んでいてもよい。

[0039] (d) シリカ粒子は、分散性、均一性などの観点から、ナノオーダーサイズのナノ粒子であることが好ましい。より具体的には、一次粒子径が5～30 nmの範囲内のものが好ましい。保護層14において、(d) シリカ粒子の含有量は、(a)～(c)の合計100質量部に対し50～100質量部の範囲内であることが好ましい。より好ましくは50～80質量部の範囲内である。

[0040] 導電剤としては、電子導電剤、イオン導電剤などが挙げられる。電子導電剤としては、カーボンブラック、グラファイト、チタン酸カリウム、酸化鉄、導電性酸化チタン、導電性酸化亜鉛、導電性酸化スズなどが挙げられる。イオン導電剤としては、第四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤などが挙げられる。保護層14において、電子導電剤の含有量は、(a)～(c)の合計100質量部に対し7.5～15質量部の範囲内であることが好ましい。

[0041] 保護層14は、保護層形成用組成物を用いて形成することができる。保護層形成用組成物は、上記(a)～(c)を溶融混合して得られた材料および上記(a)～(c)を溶融混合して得られた材料を溶解する低沸点溶媒を含む。低沸点溶媒としては、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、シクロヘキサンなどが挙げられる。保護層形成用組成物は、必要に応じて、上記シリカ粒子、上記導電剤、レベリング剤、酸化防止剤、加工剤、硬化促進剤、安定剤などを含んでもよい。

[0042] 硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタイミダゾール等のイミダゾール類；トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等のアミン類；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等の有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩類；1,8-ジアザ-7-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7及びその誘導体；ナフテン酸鉛、ステアリン酸鉛、ナフテン酸亜鉛、オレイン酸錫、ナフテン酸マンガン、テフ

テン酸コバルト、オクチル酸コバルト等の有機金属塩等が挙げられる。これらの硬化促進剤は単独で用いても2種以上を併用してもよく、また必要に応じて有機過酸化物やアゾ化合物等を併用することもできる。

[0043] 保護層形成用組成物は、次のようにして調製することができる。まず、上記(a)～(c)を溶融混合する。上記(a)～(c)の溶融混合は、少なくとも(a)～(c)を配合し、これを加熱混合することにより行うことができる。この際、必要に応じて、上記シリカ粒子、上記導電剤、レベリング剤、酸化防止剤、加工剤、安定剤などを一緒に配合して加熱混合してもよい。ただし、硬化促進剤は、この溶融混合時には配合しない。多官能マレイミド化合物やエポキシ樹脂の架橋反応を進行させないためである。

[0044] 溶融混合時の加熱温度は、上記(a)～(c)の混合物が溶融する温度以上であればよい。例えば100℃以上の温度とすることができる。また、150℃以上の温度とすることができる。また、その加熱温度は、400℃以下が好ましい。より好ましくは200℃以下である。加熱混合の時間は、特に限定されるものではないが、(a)～(c)の混合物が溶融状態になってから0.1～10分程度であればよい。加熱混合手段としては、ニーダー、二軸押出機などの混合機が挙げられる。(a)～(c)の溶融混合状態が形成された後は、例えば5～100℃の環境下などで自然冷却するか、例えば-20～80℃の冷媒を用いて強制冷却することによって冷却することで、固体状の材料が得られる。固体状の材料は、粉碎機を用いて粉碎し、ドライ状態で保存することができる。

[0045] 次いで、上記(a)～(c)を溶融混合して得られた材料を上記低沸点溶媒に溶解させる。この際、所定の温度に加熱してもよいし、常温下で行ってもよい。溶解に際し、加熱を行う場合、その加熱温度は上記低沸点溶媒の沸点よりも低い温度であり、100℃以下であることが好ましい。より好ましくは80℃以下である。硬化促進剤は、上記(a)～(c)を溶融混合して得られた材料を上記低沸点溶媒に溶解させた後、その溶液に添加するとよい。以上により、保護層形成用組成物を調製することができる。

[0046] (a) の多官能マレイミド化合物は、一般に低沸点の汎用有機溶媒への溶解性が悪い。しかし、本発明のように、(a) ~ (c) を溶融混合すると、得られた材料は、上記低沸点溶媒に溶解することができる。これは、(a) ~ (c) の溶融混合時に、(a) と (b) が反応して溶解性の高い化合物に変化しているためと推察される。(b) は、加熱によって開環反応が起こり、フェノール基を有する分子となる。これにより生じたフェノール基が (a) の不飽和結合と反応し、結合を形成する。こうして得られた化合物が、溶解性の高いものと推察される。得られた材料は、その溶解性から、未架橋の材料である。

[0047] このように、(a) ~ (c) を溶融混合することで、得られた材料は低沸点の汎用有機溶媒に溶解することができる。そして、これにより、保護層 14 を形成するための前駆体となる均一の塗布用液を形成することができ、この塗布用液において溶解性の低い (a) の析出が抑えられるため、これによって形成される保護層 14 のバリア性が高いものとなる。また、(b) は、加熱によってフェノール基を形成し、(c) の架橋剤として機能するものであるが、(a) ~ (c) を溶融混合することで (a) と結合を形成している。このため、硬化後に保護層 14 においてエポキシ樹脂とビスマレイミド樹脂の相互侵入高分子網目 (IPN 構造) が形成される。これにより、保護層 14 の化学的安定性が向上するため、バリア性が向上する。このように、エポキシ樹脂単独の膜やフェノール樹脂単独の膜、フェノール樹脂を架橋剤としたエポキシ樹脂の膜などと比較して、バリア性が高いものとなり、水や酸素、ハロゲンイオン、水素イオン等が軸体 12 の外周表面に接触するのを保護 (抑制) する効果に優れる。

[0048] 上記 (a) の配合量は、特に限定されるものではないが、(a) (b) (c) の合計 100 質量部に対し、50 ~ 90 質量部の範囲内が好ましい。より好ましくは 50 ~ 80 質量部の範囲内、さらに好ましくは 55 ~ 75 質量部の範囲内である。また、上記 (b) の配合量は、特に限定されるものではないが、(a) (b) (c) の合計 100 質量部に対し、10 ~ 40 質量部

の範囲内が好ましい。より好ましくは10～30質量部の範囲内、さらに好ましくは10～25質量部の範囲内である。また、上記(c)の配合量は、特に限定されるものではないが、(a)(b)(c)の合計100質量部に対し、1.0～30質量部の範囲内が好ましい。より好ましくは5.0～30質量部の範囲内、さらに好ましくは10～30質量部の範囲内である。

[0049] 導電性ロール10は、軸体12の外周に保護層14を形成し、保護層14の外周に導電性ゴム弾性体層16を形成することにより作製することができる。

[0050] 保護層14は、上記保護層形成用組成物を軸体12の外周に塗布した後、所定の熱処理を行うことにより、形成することができる。保護層14を形成する際の熱処理は、上記(a)～(c)を溶融混合して得られた材料が架橋する温度、すなわち、エポキシ樹脂およびビスマレイミド樹脂の両方が架橋する温度に加熱することによって行われる。上記低沸点溶媒は、上記架橋反応が進行する前に塗膜から留去される。熱処理における加熱温度は、150～250℃が好ましい。また、加熱時間は30～60分が好ましい。

[0051] 導電性ゴム弾性体層16は、導電性ゴム弾性体層16を形成するための導電性ゴム組成物を層状に成形することにより形成することができる。導電性ゴム組成物の成形は、押出成形あるいは型成形により行うことができる。導電性ゴム組成物は、押出成形時あるいは型成形時の加熱等により、架橋・硬化される。

[0052] 導電性ゴム組成物は、上記ハロゲン原子を含むゴムを含む。また、必要に応じて、架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤、上記導電剤（電子導電剤、イオン導電剤）、増量剤、補強剤、加工助剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤などの添加剤を1種または2種以上含むことができる。導電性ゴム組成物は、これらを混練することにより調製することができる。

[0053] 以上の構成の導電性ロール10によれば、芯金からなる軸体12の外周に上記(a)～(c)を溶融混合して得られた材料を含む組成物の架橋体からなる保護層14が設けられていることから、エポキシ樹脂による軸体12と

保護層 14 の接着性の向上、エポキシ樹脂とビスマレイミド樹脂の I P N 構造による化学的安定性の向上などにより、導電性ゴム弾性体層 16 に含まれるハロゲン原子によって軸体 12 に錆が発生するのを抑えることができる。

[0054] そして、上記 (a) ~ (c) を溶融混合して得られた材料を含む組成物がさらに (d) シリカ粒子を含むと、保護層 14 のバリア性が向上し、軸体 12 の防錆性が向上する。この際、(d) の一次粒子径が 5 ~ 30 nm の範囲内であると、保護層 14 のバリア性が向上し、軸体 12 の防錆性が向上する。また、(d) の含有量が上記 (a) ~ (c) の合計 100 質量部に対し 50 ~ 100 質量部の範囲内であると、軸体 12 に対する保護層 14 の接着性と軸体 12 の防錆性の向上効果とのバランスに優れる。また、保護層 14 が電子導電剤を含むと、軸体 12 と導電性ゴム弾性体層 16 の間の接着性が向上する。

[0055] 上記導電性ロール 10 は、軸体 12 と、軸体 12 の外周に形成された保護層 14 と、保護層 14 の外周に形成された導電性ゴム弾性体層 16 と、を備えるものであるが、本発明に係る電子写真機器用導電性ロールは、この構成に限定されるものではない。例えば、保護層 14 と導電性ゴム弾性体層 16 の間に接着層を有するものであってもよい。

[0056] 図 2 は、本発明の他の実施形態に係る電子写真機器用導電性ロールの径方向断面図である。

[0057] 図 2 に示すように、本発明の他の実施形態に係る電子写真機器用導電性ロール（以下、単に導電性ロール 20 ということがある）は、芯金からなる軸体 12 と、軸体 12 の外周に形成された保護層 14 と、保護層 14 の外周に形成された接着層 18 と、接着層 18 の外周に形成された導電性ゴム弾性体層 16 と、を備える。導電性ロール 20 において、保護層 14 は、軸体 12 と接着層 18 の両方に接している。接着層 18 は、保護層 14 と導電性ゴム弾性体層 16 の両方に接している。

[0058] 導電性ロール 20 は、導電性ロール 10 と比較して、接着層 18 の有無のみが相違し、これ以外については導電性ロール 10 と同様であるため、その

説明を省略する。

[0059] 接着層 18 は、保護層 14 と導電性ゴム弾性体層 16 の間を接着するものである。接着層 18 は、接着成分を含む接着剤組成物を用いて形成することができる。より具体的には、軸体 12 の外周に形成した保護層 14 の外周に接着剤組成物を塗布した後、必要により乾燥、硬化、架橋処理を行うことにより、保護層 14 の外周に接着層 18 を形成することができる。この場合、導電性ゴム弾性体層 16 は、接着層 18 の外周、あるいは、保護層 14 の外周に塗布した接着剤組成物の外周に、導電性ゴム組成物を成形する。

[0060] 接着剤組成物の接着成分としては、フェノール樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ニトリルゴム系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、ポリウレタン系接着剤、スチレンーブタジエン系接着剤、天然ゴム系接着剤などが挙げられる。接着剤成分としては、これらのうちの 1 種のみを用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0061] 接着剤組成物の接着成分は、導電性ゴム弾性体層 16 の加硫時の熱や圧力などで硬化して接着層 18 として機能できるなどの観点から、加硫接着剤であることが好ましい。加硫接着剤としては、上記の接着成分から、フェノール樹脂系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、ニトリルゴム系接着剤などが挙げられる。これらのうちでは、導電性ゴム弾性体層 16 を形成するゴムと保護層 14 の接着性などの観点から、フェノール樹脂系接着剤が好ましい。

[0062] 接着剤組成物には、必要に応じて、導電性を付与するための導電剤（電子導電剤、イオン導電剤）を含めることができる。導電剤としては、保護層 14 において記載したものと同一ものを挙げることができる。また、接着剤組成物には、必要に応じて、加硫剤（架橋剤）、加硫促進剤、加硫助剤（架橋助剤）、増量剤、補強剤、加工助剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、滑剤などの添加剤を 1 種または 2 種以上含めることができる。

[0063] 接着剤組成物は、塗布性を考慮して、溶剤を用いて粘度調整することができる。溶剤としては、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）などが挙げられる。

- [0064] 接着層 18 の厚さは、特に限定されるものではないが、接着層 18 の体積固有抵抗率の影響が大きくなるなどの観点から、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下である。また、接着力に優れるなどの観点から、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上である。接着層 18 の体積固有抵抗率は、特に限定されるものではないが、導電性に優れるなどの観点から、 $1.0 \times 10^2 \sim 5.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲内であることが好ましい。
- [0065] 以上の構成の導電性ロール 20 によれば、保護層 14 と導電性ゴム弾性体層 16 の間に接着層 18 を有することで、軸体 12 と導電性ゴム弾性体層 16 の間の接着性が向上する。接着層 18 がフェノール樹脂を含むと、特にその接着性に優れる。そして、接着層 18 が電子導電剤を含むと、軸体 12 と導電性ゴム弾性体層 16 の間の接着性が向上する。
- [0066] 導電性ロール 10 においては、保護層 14 は軸体 12 と導電性ゴム弾性体層 16 の両方に接して設けられているが、本発明においては、密着性が十分に確保されるのであれば、軸体 12 と保護層 14 の間や、保護層 14 と導電性ゴム弾性体層 16 の間に、接着層 18 以外の他の層を 1 層以上備えていてもよい。導電性ロール 20 においても同様で、軸体 12 と保護層 14 の間や、保護層 14 と接着層 18 の間に、他の層を 1 層以上備えていてもよい。
- [0067] また、導電性ロール 10 は、軸体 12 と、保護層 14 と、導電性ゴム弾性体層 16 を 1 層有するものからなるが、本発明においては、抵抗調整、成分移行防止などの理由で、他の導電性ゴム弾性体層が、保護層 14 と導電性ゴム弾性体層 16 の間あるいは導電性ゴム弾性体層 16 の外周に 1 層以上設けられていてもよい。さらに、導電性ゴム弾性体層 16 の外周には、表面を保護する、電気的特性等を付与するなどの理由で、表層が設けられていてもよいし、導電性ゴム弾性体層 16 の表面に表面改質処理が施されていてもよい。導電性ロール 20 においても同様で、他の導電性ゴム弾性体層が、接着層 18 と導電性ゴム弾性体層 16 の間あるいは導電性ゴム弾性体層 16 の外周に 1 層以上設けられていてもよい。また、導電性ロール 20 においても同様

で、導電性ゴム弾性体層 16 の外周に表層が設けられていてもよいし、導電性ゴム弾性体層 16 の表面に表面改質処理が施されていてもよい。

[0068] 表層の主材料としては、特に限定されるものではなく、ポリアミド（ナイロン）系、アクリル系、ウレタン系、シリコン系、フッ素系のポリマーなどを挙げることができる。これらのポリマーは、変性されたものであっても良い。変性基としては、例えば、N-メトキシメチル基、シリコン基、フッ素基などを挙げることができる。

[0069] 表層には、導電性付与のため、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、 $c-TiO_2$ 、 $c-ZnO$ 、 $c-SnO_2$ （ c は、導電性を意味する。）、イオン導電剤（4級アンモニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤など）などの従来より公知の導電剤を適宜添加することができる。また、必要に応じて、各種添加剤を適宜添加しても良い。

[0070] 表面改質方法としては、UVや電子線を照射する方法、導電性ゴム弾性体層 16 の不飽和結合やハロゲンと反応可能な表面改質剤、例えば、イソシアネート基、ヒドロシリル基、アミノ基、ハロゲン基、チオール基などの反応活性基を含む化合物と接触させる方法などを挙げることができる。

[0071] 本発明に係る導電性ロールは、複写機、プリンター、ファクシミリなどの電子写真機器の、帯電ロール、現像ロール、転写ロール、トナー供給ロールなどの導電性ロールとして用いることができる。

実施例

[0072] 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこの構成に限定されるものではない。

[0073] <保護層形成用材料>

- ・HR3070：プリンテック製、上記（a）～（c）の溶融混合物を含む未架橋の粉体
- ・HR3032：プリンテック製、上記（a）～（c）の溶融混合物を含む未架橋の粉体
- ・HR3053：プリンテック製、上記（a）～（c）の溶融混合物を含む

未架橋の粉体

- ・HR3040：プリンテック製、上記（a）～（c）の混合物（加熱混練していないもの）を含む未架橋の粉体
- ・VG3101L：プリンテック製、3官能エポキシ樹脂
- ・コロイダルシリカ：日産化学工業製「MEK-ST-40」、固形分濃度40質量%、一次粒子径10～15nm、分散媒：MEK
- ・カーボンブラック分散液：御国色素株式会社製「#273」、固形分濃度17質量%、平均粒子径d50：0.2μm、分散媒：MEK

[0074] ＜接着層形成用材料＞

- ・フェノール系接着剤：東洋科学研究所製「メタロックU-20」、導電剤入り、固形分濃度18～22質量%、分散媒：MEK

[0075] ＜導電性ゴム組成物の調製＞

エピクロルヒドリンゴム（ECO）〔日本ゼオン製「HydrinT3106」〕100質量部と、加硫剤として硫黄〔鶴見化学工業（株）製〕0.5質量部と、加硫助剤として酸化亜鉛2種〔三井金属工業（株）製〕5.0質量部及びハイドロタルサイト〔協和化学工業（株）製、商品名「DHT4A」〕10.0質量部、加硫促進剤A〔三新化学工業（株）製、商品名「サンセラーCZ」〕1.0質量部、加硫促進剤B〔大内新興化学工業（株）製、商品名「アクセルTBT」〕1.0質量部、イオン導電剤としてトリブチルエチルアンモニウム・スルホビナート（第4級アンモニウム塩）1.0質量部とを、ニーダーで混練して導電性ゴム組成物を得た。

[0076] （実施例1）

＜保護層形成用組成物の調製＞

固形分濃度が30質量%となるようにHR3070をMEKに溶解させることにより、保護層形成用組成物を調製した。

[0077] ＜導電性ロールの作製＞

鉄製母材（φ8mm）にニッケルめっきを3μm施した芯金（軸体）の外周に保護層形成用組成物を塗布し、十分に乾燥させた後、塗膜を所定の温度

で加熱硬化（架橋）させることにより、軸体の外周に保護層（ $10\mu\text{m}$ ）を形成した。次いで、保護層を形成した軸体をパイプ状成形金型の型内にセットし、導電性ゴム組成物をその型内に注入した後、 180°C で30分間加熱することにより、導電性ゴム組成物を加硫・硬化させて、保護層の外周に導電性ゴム弾性体層（ 3mm ）を形成した。以上により、導電性ロールを得た。

[0078]（実施例2～3）

保護層形成用組成物の調製においてHR3070に代えて表1に記載の成分を用いた以外は実施例1と同様にして導電性ロールを得た。

[0079]（実施例4）

保護層形成用組成物の調製において、さらにコロイダルシリカを配合した以外は実施例1と同様にして導電性ロールを得た。

[0080]（実施例5）

導電性ロールの作製において保護層と導電性ゴム弾性体層の間に接着層を形成した以外は実施例4と同様にして導電性ロールを得た。具体的には、形成した保護層の外周に接着層形成用材料を塗布し、十分に乾燥させた後、軸体をパイプ状成形金型の型内にセットして導電性ゴム弾性体層の成形を行うことにより、保護層の外周に接着層（ $8\mu\text{m}$ ）を形成し、接着層の外周に導電性ゴム弾性体層（ 3mm ）を形成した。

[0081]（実施例6）

保護層形成用組成物の調製において、さらにカーボンブラック分散液を配合した以外は実施例5と同様にして導電性ロールを得た。

[0082]（比較例1）

保護層形成用組成物としてエポキシ樹脂（VG3101L）をそのまま用いた以外は実施例6と同様にして導電性ロールを得た。

[0083]（比較例2）

保護層形成用組成物の調製においてHR3070に代えてHR3040を用いた以外は実施例6と同様にして導電性ロールを得た。

[0084] (比較例3)

<接着剤1の調製>

ノボラック型フェノール樹脂60質量部、ビスフェノールA型エポキシ樹脂20質量部、カーボンブラック20質量部、MEK400質量部を配合し、室温で攪拌することにより接着剤1を調製した。

[0085] <導電性ロールの作製>

保護層形成用組成物に代えて接着剤1を用いた以外は実施例1と同様にし、導電性ロールを作製した。

[0086] 作製した各導電性ロールを用い、錆の抑制と接着の評価を行った。評価方法は以下の通りである。その結果を表1に示す。

[0087] (錆の抑制評価(製品評価))

作製した導電性ロールを50℃×95%RHの湿熱槽に放置し、30日後、軸体における錆の発生状況を目視にて確認した。軸体の外周面に錆が全く発生しなかったものを特に良好「◎」、軸体の外周面に1～2箇所で錆が発生していたものを良好「○」、軸体の外周面に3～5箇所で錆が発生していたものを不良「△」、軸体の外周面に6箇所以上で錆が発生していたものを特に不良「×」とした。

[0088] (錆の抑制評価(塩水噴霧試験))

保護層の耐食性評価用として鉄製母材(φ8mm)にニッケルめっきを3μm施した芯金(軸体)に保護層のみ施工したサンプルを用意した。このサンプルをJIS Z2731記載の中性塩水噴霧試験にて試験し、240h後の錆発生状態を評価した。軸体の外周面に錆が全く発生しなかったものを特に良好「◎」、軸体の外周面に1～2箇所点状の錆が発生していたものを良好「○」、軸体の外周面に3～5箇所点状の錆が発生していたものを不良「△」、軸体の外周面に6箇所以上点状の錆が発生していたものを特に不良「×」とした。

[0089] (接着評価)

作製した導電性ロールを80℃×90%RHの湿熱槽に放置し、30日後

、軸体と導電性ゴム弾性体層の間の接着状態を確認した。初期から接着していないものを特に不良「×」、30日以内に剥がれが生じたものを不良「△」、30日後では剥がれが生じていないものの、手で引き剥がすことが容易であったものを良好「○」、30日後では剥がれが生じておらず、また、手で引き剥がすことも容易ではなかったものを特に良好「◎」とした。

[0090] [表1]

		溶融 混合	実施例						比較例		
			1	2	3	4	5	6	1	2	3
保護層形成用材料											
	HR3070	あり	100	－	－	100	100	100	－	－	－
	HR3032	あり	－	100	－	－	－	－	－	－	－
	HR3053	あり	－	－	100	－	－	－	－	－	－
	HR3040	なし	－	－	－	－	－	－	－	100	－
	VG3101L(エポキシ樹脂)	－	－	－	－	－	－	－	100	－	－
	コロイダルシリカ	－	－	－	－	50	50	50	50	50	－
	カーボンブラック分散液	－	－	－	－	－	－	10	10	10	－
接着層形成用材料											
	フェノール系接着剤		－	－	－	－	有	有	有	有	－
	接着剤1 (フェノール／エポキシ系)		－	－	－	－	－	－	－	－	有
錆の抑制(塩水噴霧試験)			○	○	○	◎	◎	○	△	△	△
錆の抑制(製品評価)			○	○	○	◎	◎	◎	△	×	○
接着性			○	○	○	○	○	◎	○	○	○

[0091] 比較例1は、芯金からなる軸体とハロゲン原子を含む導電性ゴム弾性体層の間に、有機成分がエポキシ樹脂からなる保護層と接着成分がフェノール樹脂からなる接着層を有するだけなので、接着性は満足するものの、錆の発生が十分に抑えられていない。比較例2は、保護層の形成において上記(a)～(c)を含む組成物を用いているが、上記(a)～(c)は溶融混合されておらず、接着性は満足するものの、錆の発生が十分に抑えられていない。比較例3は、芯金からなる軸体とハロゲン原子を含む導電性ゴム弾性体層の間に、フェノール／エポキシ系の接着剤1からなる層が形成されているだけなので、接着性は満足するものの、錆の発生が十分に抑えられていない。

[0092] これに対し、実施例は、保護層の形成において上記(a)～(c)を含む組成物を用いており、また、上記(a)～(c)は溶融混合されている。このため、接着性と錆の抑制をともに満足する結果となった。そして、実施例同士の比較では、シリカ粒子を配合することで、錆の抑制効果が向上するこ

とがわかる。また、電子導電剤を配合することで、接着性が向上することがわかる。

[0093] 以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

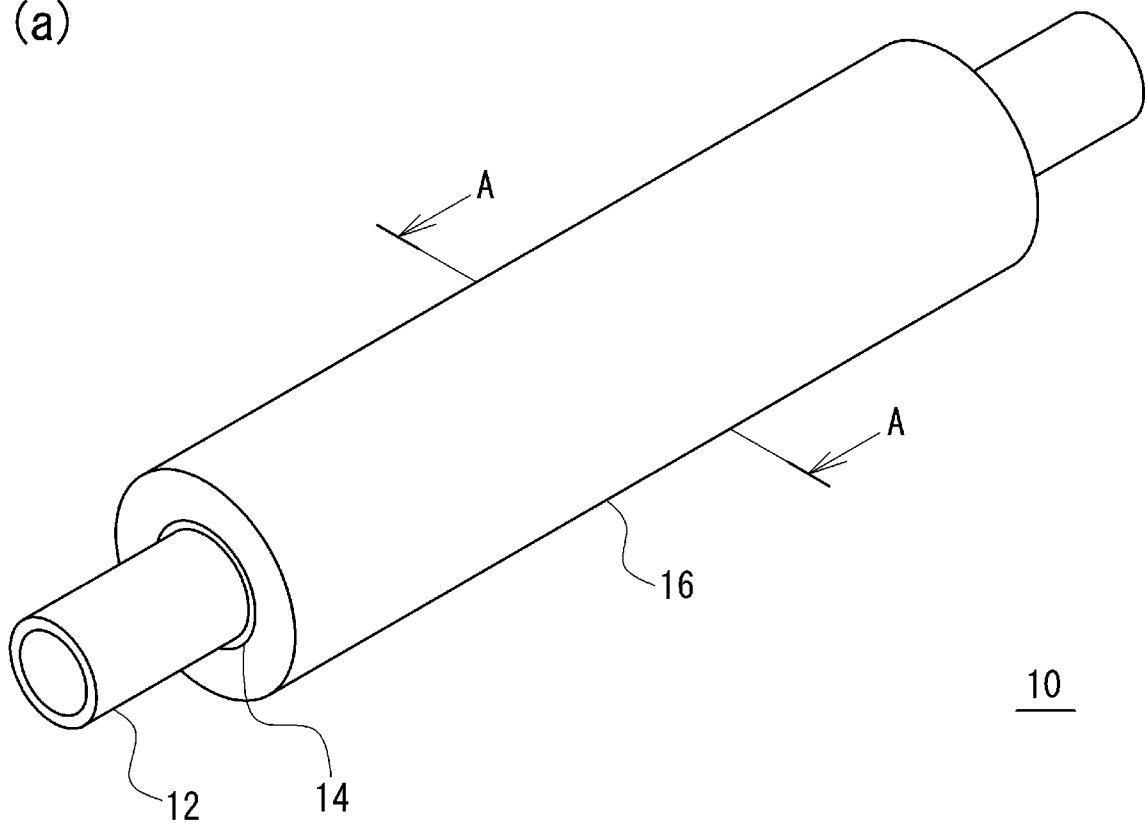
請求の範囲

- [請求項1] 芯金からなる軸体と、前記軸体の外周に形成された保護層と、前記保護層の外周に形成された導電性ゴム弾性体層と、を備え、
前記導電性ゴム弾性体層が、ハロゲン原子を含むゴムを含有し、
前記保護層が、下記（a）～（c）を熔融混合して得られた材料を含む組成物の架橋体からなることを特徴とする電子写真機器用導電性ロール。
- （a）マレイミド基を2個以上有する多官能マレイミド化合物
（b）ベンゾオキサジン化合物
（c）エポキシ樹脂
- [請求項2] 前記組成物が、さらに（d）シリカ粒子を含むことを特徴とする請求項1に記載の電子写真機器用導電性ロール。
- [請求項3] 前記（d）の一次粒子径が5～30nmの範囲内であることを特徴とする請求項2に記載の電子写真機器用導電性ロール。
- [請求項4] 前記（d）の含有量が、前記（a）～（c）の合計100質量部に対し50～100質量部の範囲内であることを特徴とする請求項2または3に記載の電子写真機器用導電性ロール。
- [請求項5] 前記（c）が、3官能のエポキシ樹脂を含むことを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の電子写真機器用導電性ロール。
- [請求項6] 前記保護層と前記導電性ゴム弾性体層との間には、フェノール樹脂を含む接着層が設けられていることを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載の電子写真機器用導電性ロール。
- [請求項7] 前記接着層が、電子導電剤を含むことを特徴とする請求項6に記載の電子写真機器用導電性ロール。
- [請求項8] 前記保護層が、電子導電剤を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載の電子写真機器用導電性ロール。
- [請求項9] 前記保護層における電子導電剤の含有量が、前記（a）～（c）の合計100質量部に対し7.5～15質量部の範囲内であることを特

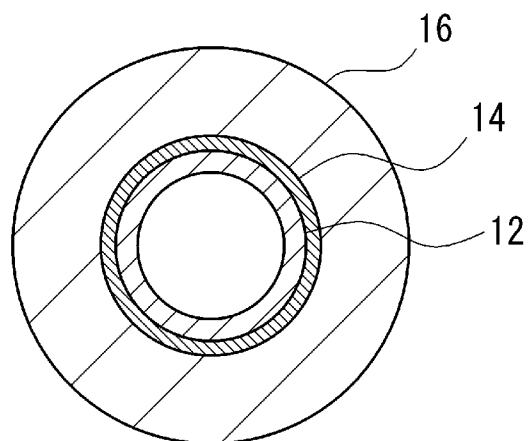
徴とする請求項 8 に記載の電子写真機器用導電性ロール。

[図1]

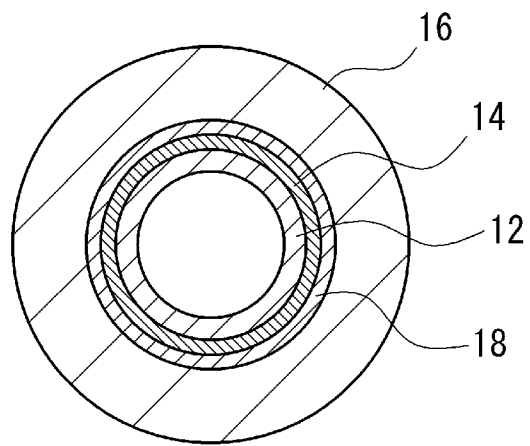
(a)



(b)

10

[図2]

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03G15/00 (2006.01) i, F16C13/00 (2006.01) i, G03G15/02 (2006.01) i, G03G15/08 (2006.01) i, G03G15/16 (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)

Int.Cl. G03G15/00, F16C13/00, G03G15/02, G03G15/08, G03G15/16

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 2006-208447 A (CANON INC.) 10 August 2006, claim 5, fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2017-523256 A (CYTEC INDUSTRIES INC.) 17 August 2017, claim 12 & US 2015/0337183 A1, claim 12 & WO 2015/179618 A1	1-9
A	JP 2009-197056 A (TEIJIN CHEMICALS LTD.) 03 September 2009, paragraphs [0024], [0134], [0137], [0160] (Family: none)	1-9

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03.10.2018	Date of mailing of the international search report 16.10.2018
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/JP2018/031881

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 2006-273931 A (TEIJIN CHEMICALS LTD.) 12 October 2006, paragraphs [0020], [0061], [0093], [0116] (Family: none)	1-9
A	JP 2006-096969 A (TEIJIN CHEMICALS LTD.) 13 April 2006, paragraphs [0033], [0150], [0152], [0167], [0185] (Family: none)	1-9
A	JP 2008-255214 A (TEIJIN CHEMICALS LTD.) 23 October 2008, claim 3, paragraphs [0072], [0094], [0100], [0116] (Family: none)	1-9
A	JP 2006-058853 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 02 March 2006, claims 1, 2, paragraphs [0015], [0128] (Family: none)	1-9
A	US 2006/0019207 A1 (FUKUI) 26 January 2006, claims 1, 2 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03G15/00(2006.01)i, F16C13/00(2006.01)i, G03G15/02(2006.01)i, G03G15/08(2006.01)i, G03G15/16(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. G03G15/00, F16C13/00, G03G15/02, G03G15/08, G03G15/16

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-208447 A (キヤノン株式会社) 2006.08.10, [請求項5], 図1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2017-523256 A (サイテック インダストリーズ インコーポレイテッド) 2017.08.17, [請求項12] & US 2015/0337183 A1, [請求項12] & WO 2015/179618 A1	1-9
A	JP 2009-197056 A (帝人化成株式会社) 2009.09.03, [0024], [0134], [0137], [0160] (ファミリーなし)	1-9

☑ 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

03.10.2018

国際調査報告の発送日

16.10.2018

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)

岡▲崎▼ 輝雄

2C

9715

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	JP 2006-273931 A (帝人化成株式会社) 2006.10.12, [0020], [0061], [0093], [0116] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-096969 A (帝人化成株式会社) 2006.04.13, [0033], [0150], [0152], [0167], [0185] (ファミリー なし)	1-9
A	JP 2008-255214 A (帝人化成株式会社) 2008.10.23, [請求項3], [0072], [0094], [0100], [0116] (ファミリー なし)	1-9
A	JP 2006-058853 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.03.02, [請 求項1], [請求項2], [0015], [0128] (ファミリーなし)	1-9
A	US 2006/0019207 A1 (FUKUI) 2006.01.26, [請求項1], [請 求項2] (ファミリーなし)	1-9