

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3865699号  
(P3865699)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007.1.10)

(24) 登録日 平成18年10月13日(2006.10.13)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>G 0 3 G</b>	<b>1 5 / 0 0</b>	<b>( 2 0 0 6 . 0 1 )</b>	G 0 3 G	1 5 / 0 0    5 5 0
<b>F 1 6 C</b>	<b>1 3 / 0 0</b>	<b>( 2 0 0 6 . 0 1 )</b>	F 1 6 C	1 3 / 0 0    E

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2003-50163 (P2003-50163)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成15年2月26日(2003.2.26)	(72) 発明者	松谷 晃男 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
(65) 公開番号	特開2004-258421 (P2004-258421A)	(72) 発明者	眞鍋 貴雄 滋賀県滋賀郡志賀町小野水明1-9-12
(43) 公開日	平成16年9月16日(2004.9.16)	(72) 発明者	榑田 長宏 滋賀県大津市比叡辻1-25-1
審査請求日	平成17年12月27日(2005.12.27)	(72) 発明者	常深 秀成 兵庫県神戸市垂水区星が丘1丁目1-12-305
		審査官	畑井 順一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ローラ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属支持部材、該支持部材外周面上に形成された導電性弾性層、および、その外周面上に形成された少なくともカーボンブラックを含有する層を含む1層以上の表面層からなる導電性ローラにおいて、有機チタン化合物を必須成分として含有する抵抗制御剤によって導電性弾性層を表面処理後、表面層が形成されていることを特徴とする導電性ローラ。

【請求項2】

表面層中のカーボンブラックを含有する層が、抵抗制御剤により表面処理された部分に接していることを特徴とする請求項1に記載の導電性ローラ。

【請求項3】

導電性ローラの抵抗が  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10}$  である、請求項1または2に記載の導電性ローラ。

【請求項4】

請求項1から3に記載の導電性ローラの抵抗を  $R_1$ 、これに対し、前記抵抗制御剤による表面処理を行わない点のみで異なる導電性ローラの抵抗を  $R_2$  とした時、 $\log(R_1/R_2)$  の値が、0より大きく、5以下であることを特徴とする請求項1から3の各項目に記載の導電性ローラ。

【請求項5】

表面層がウレタン樹脂を主成分とする樹脂組成物を用いて形成されることを特徴とする請求項1から4の各項目に記載の導電性ローラ。

10

20

## 【請求項 6】

導電性弾性層が、

(A) 分子中に少なくとも 1 個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシプロピレン系重合体

(B) 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

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 導電性付与剤

を必須成分として含有する硬化性組成物を金属支持部材のまわりに配置し硬化させて得られることを特徴とする請求項 1 から 5 の各項に記載の導電性ローラ。

## 【請求項 7】

前記 (A) のオキシプロピレン系重合体において、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が該重合体の末端に存在する請求項 6 に記載の導電性ローラ。

## 【請求項 8】

前記 (B) の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が、ポリオルガノヒドロジェンシロキサンである請求項 6 または請求項 7 に記載の導電性ローラ。

## 【請求項 9】

前記 (D) の導電性付与剤が、カーボンブラックである請求項 6 から 8 の各項に記載の導電性ローラ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は導電性ローラに関する。さらに詳しくは、例えば電子写真方式を採用した画像記録装置に組み込まれるローラとして用いられる導電性ローラに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

金属支持部材、該支持部材外周面上に形成された導電性弾性層、およびその外周面上に形成された 1 層以上の表面層からなる導電性ローラにおいては、導電性付与剤としてカーボンブラックを用いた場合、次に述べるように抵抗を制御することが難しい。

## 【0003】

導電性ローラの抵抗は、主として  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10}$  程度の中抵抗の領域が必要とされる。中抵抗領域の抵抗を抵抗の低いカーボンブラックで制御する場合、カーボンブラックの少量の添加量の違いで抵抗が大幅に変化したり、配合量が同一でも加工方法の違いで抵抗が大幅に変化したりする（原因を確認したわけではないが、カーボンブラックの分散状態（凝集状態）が大きく変化する遷移領域に該当し、安定的に所望の抵抗を得ることができないものと推察される）。

## 【0004】

問題を解決すべく分散剤を工夫したり、カーボンブラックの表面を処理したりしてカーボンブラックを使用しているが、コストが高くなる。近年カーボンブラック表面にポリマーがグラフトされているグラフトカーボン含有した樹脂組成物が提供されている。しかし、グラフトカーボンは合成が難しくコストが高い。このため安価で簡便に抵抗制御する方法が切望されていた。

## 【0005】

また、例え従来中抵抗が安定的に得られなかったカーボンブラックにおいて何らかの工夫を行い安定的に中抵抗が得られたとしても、カーボンブラックの量のみで抵抗値を調整した場合には、同時に要求されるスペックの硬度を満たすことが難しかった。これは、カーボンブラックの量により導電性ローラの硬度が大きく変化するためである。

## 【0006】

## 【特許文献 1】

特開 2000 - 137369

## 【0007】

10

20

30

40

50

## 【特許文献2】

特開2000-191941

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる実状を鑑みてなされたものであり、抵抗の制御、特に中抵抗領域の抵抗の制御を可能とすることのできる導電性ローラを提供することである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ね、有機チタン化合物を必須成分としてなる抵抗制御剤を用いることで、導電性ローラの抵抗が容易に制御可能となることを見出し、本発明をなすに至った。

10

## 【0010】

すなわち、本発明は、金属支持部材、該支持部材外周面上に形成された導電性弾性層、および、その外周面上に形成された少なくともカーボンブラックを含有する層を含む1層以上の表面層からなる導電性ローラにおいて、有機チタン化合物を必須成分として含有する抵抗制御剤によって導電性弾性層を表面処理後、表面層が形成されていることを特徴とする導電性ローラに関するものである。中抵抗領域の抵抗を抵抗の低いカーボンブラックで制御する場合、カーボンブラックの少量の添加量の違いで抵抗が大幅に変化したり、配合量が同一でも加工方法の違いで抵抗が大幅に変化したりすることがある。また、カーボンブラックは導電性ローラの硬度に影響を与えることがある。従って、所望の抵抗を有する導電性ローラの安定生産と、導電性ローラの硬度を考慮すると、カーボンブラックの添加量を変えることは最良の手段とは言えない。本発明の上記構成によれば、カーボンブラックの添加量を変化させずに導電性ローラの抵抗を所望の値に制御することが可能となる。

20

## 【0011】

この時、表面層中のカーボンブラックを含有する層が、抵抗制御剤により表面処理された部分に接していることが好ましい。

## 【0012】

1つの実施態様では、導電性ローラの抵抗は  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10}$  であることが好ましい。

## 【0013】

1つの実施態様では、前記導電性ローラの抵抗を  $R_1$ 、これに対し、前記抵抗制御剤による表面処理を行わない点のみで異なる導電性ローラの抵抗を  $R_2$  とした場合において  $\log(R_1/R_2)$  の値が0より大きく、5以下となる導電性ローラである。

30

## 【0014】

1つの実施態様では、導電性ローラの表面層を形成せしめる樹脂がウレタン樹脂であることが好ましい。

## 【0015】

1つの実施態様では、前記導電性ローラの導電性弾性層が、  
 (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシプロピレン系重合体  
 (B) 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  
 (C) ヒドロシリル化触媒  
 (D) 導電性付与剤  
 を必須成分として含有する硬化性組成物を金属支持部材のまわりに配置し硬化させて得られることを特徴とする導電性ローラである。

40

## 【0016】

1つの実施態様では、前記(A)のオキシプロピレン系重合体において、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が該重合体の末端に存在する導電性ローラである。

## 【0017】

1つの実施態様では、前記(B)の分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化

50

合物が、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンである導電性ローラである。

【0018】

1つの実施態様では、前記(D)の導電性付与剤がカーボンブラックである導電性ローラである。

【0019】

【発明の実施の形態】

図1は本発明の導電性ローラを模式的に表した図である。本発明の導電性ローラは、支持部材3上に導電性弾性層2が形成され、さらに導電性弾性層2の上に表面層1が形成されている。ここで、本発明において後述の抵抗制御剤は、導電性弾性層2が形成された後に導電性弾性層の表面処理を行い、導電性ローラの抵抗を制御させる役割を果たす。

10

【0020】

最初に本発明における抵抗制御剤について説明する。

【0021】

本発明における抵抗制御剤は有機チタン化合物を必須成分として含有する。本発明における抵抗制御剤の必須成分である有機チタン化合物としては、特に制限されるものではないが、Ti-O-R結合を1個以上有する有機チタン化合物が好適に用いることができる。ここでRは各種の炭化水素基を意味する。具体例としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のアルコキシチタンの他、ジ-i-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン等のキレートチタン、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレート、チタンテトラステアレート等のチタンアシレートを使用することができる。その他にも

20

【0022】

本発明においては導電性ローラの抵抗は抵抗制御剤に含有される有機チタン化合物の種類や量によって制御することができる。

【0023】

本発明における抵抗制御剤による表面処理の方法として、各種方法が使用可能であるが、例えば以下の方法を使用することが可能である。上述の、チタン化合物を溶剤の存在下で均一混合して抵抗制御剤溶液を作成し、例えば、スプレー法やディッピング法、スポンジ法などの方法で導電性弾性層の外周上に塗布し、乾燥させて表面処理することが可能である。このとき、使用する溶剤は抵抗制御剤成分が溶解、もしくは、均一分散すれば、特に制限なく使用できる。また、抵抗制御剤溶液中の抵抗制御剤の濃度は、表面処理の効率を勘案して任意の濃度で使用することができるが、濃度が高くなりすぎると簡便な塗布方法では塗布ムラができやすくなる等の問題があるため、固形分濃度で30%以下、より好ましくは、10%以下で使用することが好ましい。導電性ローラの抵抗は抵抗制御剤溶液中のチタン化合物の固形成分濃度に依存することがあり、該溶液中のチタン化合物の固形成分濃度を変えることで、所望の抵抗を有する導電性ローラを得ることが可能である。本発明においては、簡便な表面処理で導電性ローラの抵抗を制御することが可能となるためコスト面で有利となる。

30

【0024】

ここで導電性ローラの抵抗とは、10rpmで回転している円筒電極上に導電性ローラをのせ、更に前記円筒電極に対する対電極を導電性ローラの片方のシャフト部分に接触させて、印加電圧50Vで測定した抵抗値のことである。該導電性ローラの抵抗は、電子写真方式を採用した画像記録装置に組み込む関係から、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^{10}$  の範囲に制御して使用することが好ましい。導電性ローラの抵抗が $1 \times 10^4$  よりも小さい場合、良好な画像を得るのに必要なトナー量以上のトナーが搬送されることがある。また導電性ローラの抵抗が $1 \times 10^{10}$  よりも大きい場合、良好な画像を得るのに必要なトナー量を搬送できないことがある。

40

【0025】

また、抵抗制御剤による表面処理を施して形成した本願の導電性ローラと、これに対し抵抗制御剤による表面処理を行わない点のみで異なる導電性ローラの抵抗をR2とした時、

50

$\log(R1/R2)$ の値が0より大きく、5以下となる導電性ローラを作成することが、電子写真方式を採用した画像記録装置において要求される抵抗と硬度を得ることができる点で好ましい。本発明における抵抗制御剤には、必要に応じてシランカップリング剤、粘着性付与剤、導電性付与剤、有機微粒子、無機微粒子等を適宜使用することができる。

【0026】

次に、本発明の導電性ローラを構成する各層について説明する。

【0027】

表面層を形成するマトリクス樹脂としては、特に制限はないが、導電特性と耐摩耗性の観点からはウレタン結合を含有して構成されていることが好ましく、また柔軟性等の観点からはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート骨格を有する樹脂を主な組成とするウレタン樹脂組成物であることが更に好ましい。具体的には、ウレタン樹脂と、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートから選ばれる1以上の樹脂とのブレンドからなるウレタン樹脂組成物、または、分子中にポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1つの骨格とウレタン結合を含有する樹脂からなるウレタン樹脂組成物などが挙げられる。

10

【0028】

本発明の導電性表面層に含まれるカーボンブラックとしては、例えばファーンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、オイルブラックなどがあげられる。これらカーボンブラックの種類、粒径等に制限はなく、複数種を用いても良い。導電性表面層の抵抗と硬度を考慮すると、カーボンブラックは導電性表面層の固形成分に対して5%~80%であることが好ましい。

20

【0029】

また、表面層を構成する樹脂組成物には抵抗調整、表面形状の調整あるいは導電性弾性層に対する接着性等の観点から、導電性付与剤、各種フィラー等の各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

【0030】

次に、本発明における表面層の形成方法について説明する。本発明における表面層の形成方法としては特に制限はないが、抵抗制御剤によって表面処理された導電性弾性層の上から、導電性表面層を構成するカーボンブラックを樹脂組成物と混合させた導電性表面層塗布液をスプレー塗布、ディップ塗布、ロールコート等の方法を用いて所定の厚みに塗布し、所定の温度で乾燥、硬化させることにより、該導電性弾性層の導電性表面層を形成することができる。具体的には、上記の表面層として使用される樹脂を溶剤に溶かして固形成分を5~20%にしてスプレーあるいはディッピング塗布する方法が簡便である。使用する溶剤としては用いる表面層の主成分である樹脂が相溶すれば特に制限はなく、具体的には、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン等が例示される。特に、ウレタン樹脂を用いて表面層を形成する場合、N,N-ジメチルホルムアミドやN,N-ジメチルアセトアミドが相溶性の観点から好ましい。ここで、表面層の乾燥温度としては、70~200が好ましい。乾燥温度が70より低いと乾燥が不十分になる場合があり、200より高いと、下層の導電性弾性層の劣化を招く恐れがある。また、表面層の厚さは、用いる材料、組成および用途などにより適切な値に設定するものであり、とくに限定されないが、通常1~100 $\mu\text{m}$ が好ましい。1 $\mu\text{m}$ より薄くなると耐摩耗性が低下し、長期間の耐久性が低下する傾向がある。また、100 $\mu\text{m}$ より厚いと、弾性層との線膨張率の差に起因してしわが発生しやすくなるまたは圧縮歪みが大きくなるなどの問題が発生する傾向がある。

30

40

【0031】

本発明においては、表面層溶液の被膜性を改善するために、レベリング剤等の各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。また、本発明における導電性ローラでは、必要に応じて、導電性弾性層の外側に複数の表面層を設けてもよい。この時、表面層中のカーボンブラックを含有する層が、抵抗制御剤により表面処理された部分に接していることで抵抗制御

50

剤の効果が現れやすく、少量の有機チタン化合物を含む抵抗制御剤で導電性ローラの抵抗を制御できるので好ましい。

#### 【0032】

本発明の導電性ローラの金属支持部材としては、ステンレス鋼、鉄にメッキを施したものであるいはアルミニウムシャフト、円筒形状のアルミニウム素管を機械加工により仕上げたドラムや、ステンレス板を円筒形状に曲げて作製しこれらのつなぎ部分をレーザー加工により溶接したシームレスロールとしたものを例として挙げる事ができる。金属支持部材に要求される機能は、導電性弾性層および表面層を支持し所定の形状を維持することであり、その材質や加工方法に特に制限を受けるものではない(但し、加工性の点から、旋盤加工・研磨加工等の機械加工及び引き抜き加工・絞り加工などの賦形加工により、容易に加工できる材料であることが好ましい)。

10

#### 【0033】

次に、本発明の導電性ローラにおける導電性弾性層について説明する。本発明における導電性弾性層の材料としては、広く一般に導電性ローラの弾性層材料として知られるものを使用することができるが、より好ましい例として、

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するオキシプロピレン系重合体

(B) 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

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 導電性付与剤

20

を必須成分として含有する硬化性組成物を硬化させて得られるゴム材料が例示される。この硬化性組成物を金属支持部材のまわりに硬化させることで好適な導電性弾性層を得ることが可能となる。ここで(A)成分の重合体は、(C)成分の存在下、(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。前記硬化性組成物は硬化前には低粘度液体であり、また、ヒドロシリル化反応を利用するため硬化性に非常に優れ、生産性および加工性の観点からより好ましい。前記硬化性組成物を熱硬化させる温度は、80 ~ 180 の範囲内が好ましい。80 以上になると、急激にヒドロシリル化反応が進行し、短い時間で硬化させることができる。一方、180 より高くなると硬化性組成物の劣化が進行し、所望の物性が得られないことがあり好ましくない。

30

#### 【0034】

ここで、上記(A)成分におけるアルケニル基とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素2重結合を含む基であれば特に制限されるものではなく、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基、メタクリル基等が挙げられる。オキシプロピレン系重合体のアルケニル基の数は、硬化剤である(B)成分とヒドロシリル化反応するために少なくとも1個必要であるが、良好なゴム弾性を得る観点からは、直鎖上分子の場合は、分子の両末端に2個のアルケニル基を有し、分岐のある分子の場合は、分子末端に2個以上のアルケニル基を有することが好ましい。本発明における(A)成分は、上記ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を重合体末端に導入していることが望ましい。このようにアルケニル基が重合体末端にあるときは、ローラのゴム弾性層を低硬度に設定することや、高強度化することが容易となり好ましい。

40

#### 【0035】

前記(A)成分のオキシプロピレン系重合体とは、主鎖を構成する繰り返し単位のうち50%を超える単位がオキシプロピレン単位からなる重合体をいい、オキシプロピ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、たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、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やエチレンオキシド、ブチレンオキシドなどからなる共重合性単位であってもよ

50

い。

【0036】

上記オキシプロピレン系重合体の分子量としては、数平均分子量（ $M_n$ ）で1000～50000であることが好ましい。数平均分子量が1000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特性（ゴム硬度、伸び率）などが得られにくくなる。一方、数平均分子量があまり大きくなりすぎると、分子中に含まれるアルケニル基1個あ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。

【0037】

本発明における（B）成分は、硬化剤として使用されるものであり、分子内に2個以上のケイ素原子結合水素原子を含有するものであれば、制限はない。ここで、ヒドロシリル基とはSi-H結合を有する基を表わすが、本発明においては、同一ケイ素原子（Si）に水素原子（H）が2個結合している場合は、ヒドロシリル基2個と計算する。

10

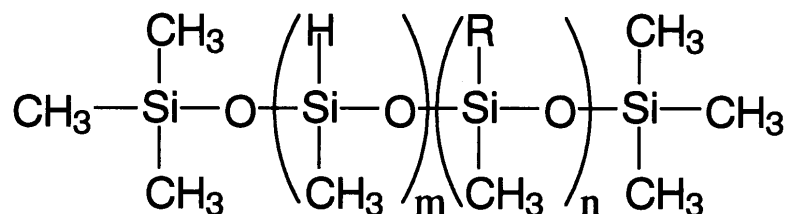
【0038】

（B）成分としては、ポリオルガノヒドロジェンシロキサンが好ましいものの一つとして挙げられる。ここで言うポリオルガノヒドロジェンシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するシロキサン化合物を指す。その構造について具体的に示すと、

【0039】

【化1】

20



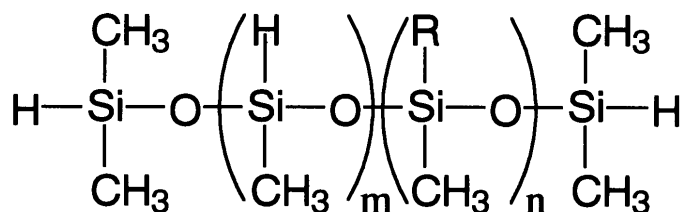
【0040】

（ $2 < m + n \leq 50$ 、 $2 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。）

30

【0041】

【化2】



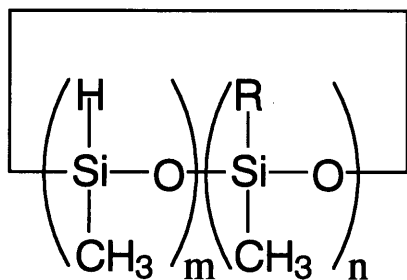
40

【0042】

（ $0 < m + n \leq 50$ 、 $0 < m$ 、 $0 \leq n$ 、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。）

【0043】

【化3】



10

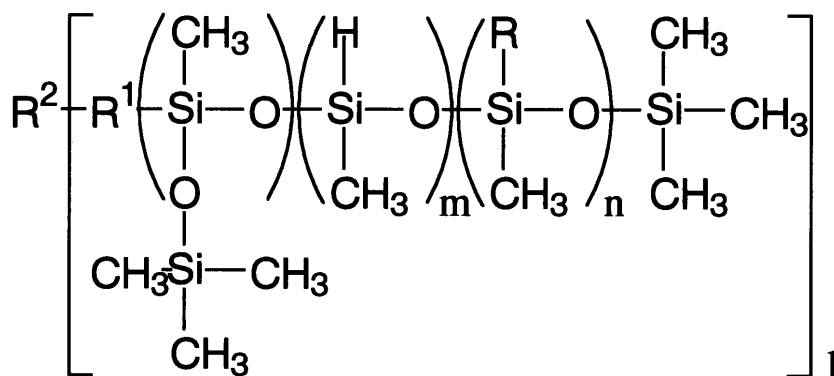
【0044】

( 3 m + n 20、2 < m 19、0 n < 18、Rとしては主鎖の炭素数が2 ~ 20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)

などで示される鎖状、環状のものや、これらのユニットを2個以上有する

【0045】

【化4】



20

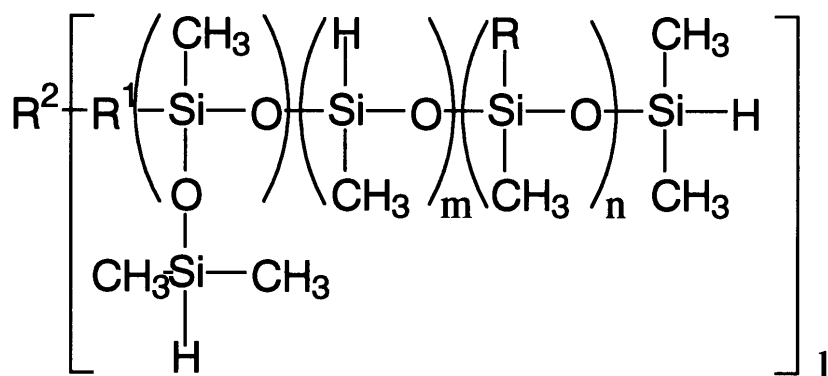
【0046】

( 1 m + n 50、1 m、0 n、Rとしては主鎖の炭素数が2 ~ 20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。2 1、R<sup>2</sup>は2 ~ 4価の有機基であり、R<sup>1</sup>は2価の有機基。ただし、R<sup>1</sup>はR<sup>2</sup>の構造によってもよい。)

30

【0047】

【化5】



40

【0048】

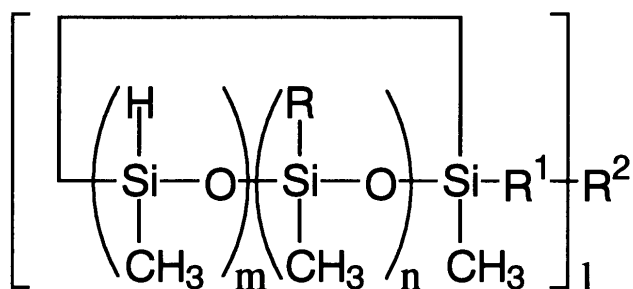
( 0 m + n 50、0 m、0 n、Rとしては主鎖の炭素数が2 ~ 20の炭化水素で

50

1個以上のフェニル基を含有してもよい。2 1、R<sup>2</sup>は2～4価の有機基であり、R<sup>1</sup>は2価の有機基。ただし、R<sup>1</sup>はR<sup>2</sup>の構造によってもよい。）

【0049】

【化6】



10

【0050】

(3 m+n 50、1 m、0 n、Rとしては主鎖の炭素数が2～20の炭化水素で1個以上のフェニル基を含有してもよい。2 1、R<sup>2</sup>は2～4価の有機基であり、R<sup>1</sup>は2価の有機基。ただし、R<sup>1</sup>はR<sup>2</sup>の構造によってもよい。)

などで示されるものが挙げられる。

20

【0051】

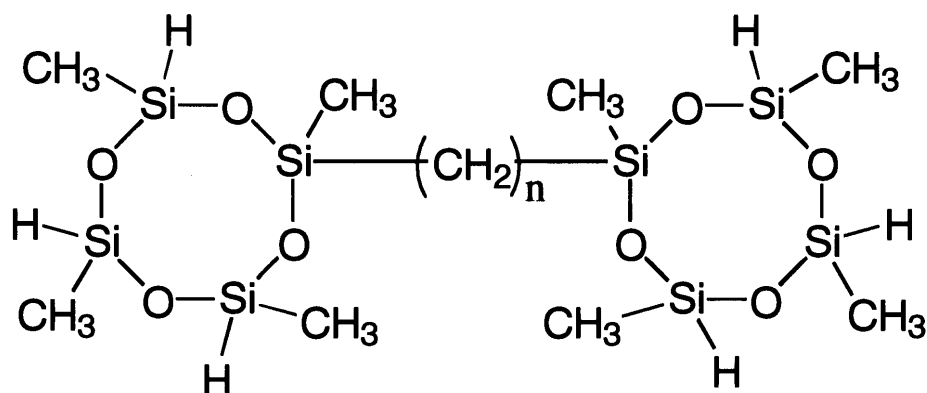
またこれら(B)成分の使用にあたっては、(A)成分や(C)成分、(D)成分との相溶性、あるいは系中における分散安定性がよいものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、(B)成分として上記各成分との相溶性の低いものを使用すると、相分離が起こり硬化不良を引き起こすことがある。また、分散性助剤として、微粉末シリカ等の粒径の小さいフィラーを配合してもよい。

【0052】

(A)成分、(C)成分、(D)成分との相溶性、あるいは分散安定性が比較的良好なものとして具体的に示すと、

【0053】

【化7】



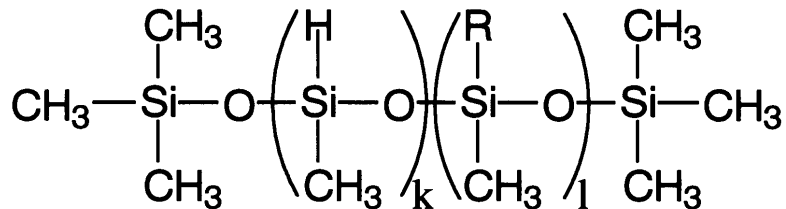
40

【0054】

(nは6～12)

【0055】

【化8】



## 【0056】

( $2 < k < 35$ 、 $0 < l < 10$ 、Rは炭素数8以上の炭化水素基)などが挙げられる。

## 【0057】

また、本発明における(B)成分の使用量としては、(A)成分のアルケニル基の総量に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.8~5.0当量となるように使用することが好ましい。上記(A)成分のアルケニル基総量に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.8に満たない場合、架橋が不十分となることがある。また、5.0を越える場合には、硬化後に残留するケイ素原子結合水素原子の影響により物性が大きく変化することが問題となる。特にこの影響を抑制したい場合には1.0~2.0当量となるように(B)成分を用いることが好ましい。

## 【0058】

本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒については、特に制限はなく、任意のものが使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体{例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}\{(\text{MeViSiO})_4\}_m$ }；白金-ホスフィン錯体{例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ }；白金-ホスファイト錯体{例えば、 $\text{Pt}\{P(\text{OPh})_3\}_4$ 、 $\text{Pt}\{P(\text{OBu})_3\}_4$ }(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す)、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoureuxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラ-ト触媒も挙げられる。

## 【0059】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。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、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 等が好ましい。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのがよい。更に好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので $10^{-1}$ mol以上の量を用いないことが好ましい。

## 【0060】

本発明の(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酸化物、金属微粉末、さらには、第4級アンモニウム塩、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、エーテルエステルイミド、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といった化合物などがあげられる。本発明における(D)成分は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記カーボンブラックの例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネ

10

20

30

40

50

ルブラック、サーマルブラック、オイルブラックなどがあげられる。これらカーボンブラックの種類、粒径等に制限はない。

【0061】

(D)成分の添加量は、所望の導電特性に応じて調整して添加され、(A)成分の重合体100重量部に対し、0.01~100重量部、さらには0.1~50重量部用いることが好ましい。添加量が少なすぎると、発現される導電付与能が不十分であり、また、添加量が多すぎると硬化性組成物の粘度の上昇が大きく作業性が悪くなる恐れがある。また、用いる導電性付与剤の種類あるいは添加量によっては、ヒドロシリル化反応を阻害するものがあるため、導電性付与物質のヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しておくことが好ましい。

10

【0062】

また、本発明における硬化性組成物には、各種充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料などを適宜添加してよい。前記充填剤の具体例としては、特にシリカ微粉末、とりわけ比表面積が50~380m<sup>2</sup>/g程度の微粉末シリカが好ましく、その中でも表面処理を施した疎水性シリカが、導電性弾性層の強度を好ましい方向に改善する働きが大きいので特に好ましい。

【0063】

また、本発明における硬化性組成物には、粘度や硬度を調整する目的で軟化剤、可塑剤を添加してもよい。軟化剤、可塑剤の使用量は(A)成分100重量部に対して、100重量部以下が好ましい。それ以上の添加量になると、ブリード等の問題を生じる可能性がある。

20

【0064】

また、本発明における硬化性組成物には、組成物の貯蔵安定性を改良する目的で、貯蔵安定性改良剤を使用することができる。この貯蔵安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であり、所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンジカルボキシレート、ジエチルアセチレンジカルボキシレート、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、エチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

30

【0065】

本発明における導電性ローラの導電性弾性層の形成方法は、特に限定されず、従来公知の各種ローラの成形方法を用いることができる。例えば、中心にSUS製などの金属支持部材を設置した金型に、組成物を押出成形、プレス成形、射出成形、反応射出成形(RIM)、液状射出成形(LIM)、注型成形などの各種成形法により成形し、適切な温度および時間で加熱硬化させてシャフトのまわりに導電性弾性層を成形する。ここで、本発明における導電性ローラの製造方法としては、弾性層を形成するための導電性組成物が液状である場合、生産性、加工性の点で液状射出成形が好ましい。この場合、硬化性組成物は、半硬化させた後に、別途後硬化させるプロセスを設けて完全硬化させてもよい。

40

【0066】

本発明の導電性ローラは、具体的には、例えば、電子写真装置用の帯電ローラ、現像ローラ、転写ローラ、給紙ローラ、クリーニングローラ、定着用の加圧ローラ、転写ドラム等に好適である。

【0067】

50

## 【実施例】

以下の実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

## 【0068】

(製造例1)

(A)成分としてのアリル末端ポリオキシプロピレン(商品名ACX004-N、鐘淵化学工業製)500gに対して、(D)成分としてカーボンブラック#3030B(三菱化学製)70gを3本ロールで混練した混合物に、ついで、(B)成分としてポリオルガノヒドロジェンシロキサン(商品名ACX004-C、鐘淵化学工業製)を33g、(C)成分として、ビス(1,3-ジピニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金錯体触媒(白金含有量3wt%、キシレン溶液)を350 $\mu$ L、そして貯蔵安定性改良剤としてジメチルマレート(以下、弾性層ローラと言う。)を170 $\mu$ L秤取し、均一混合した。該組成物を真空脱泡攪拌装置(シーテック(株)製)で90分間脱泡を行ったあと、得られた導電性組成物をローラ成形用金型に射出圧1MPaで注入し、140 $^{\circ}$ Cで30分加熱の条件で直径8mmのSUS製のシャフトの周りに厚さ4mmの導電性弾性層を設けただけのローラ(以下、弾性層ローラと言う。)を作成した。この弾性層ローラの抵抗は $4.7 \times 10^3$ であった。

10

## 【0069】

(実施例1)

製造例1で得られた弾性層ローラ表面上に、チタン化合物としてテトラブトキシチタン4gを200gのメチルエチルケトンに均一溶解させた抵抗制御剤溶液を刷毛で均一に塗布し、100 $^{\circ}$ C $\times$ 3分の条件で乾燥させ、表面処理した。更に、ポリエーテル系ウレタン樹脂(商品名ハイムレンY258)50gを溶剤(N,N-ジメチルホルムアミド)325gに溶解させた後、一次粒径が20~50nmのカーボンブラック25gを溶剤(メチルエチルケトン)125gに分散させたカーボンブラック分散液を混合して表面層塗布液をディッピング法により塗布し、160 $^{\circ}$ Cで90分の条件で乾燥させ、導電性ローラを完成させた。

20

## 【0070】

このようにして作成されたローラを、温度20 $^{\circ}$ C/相対湿度60%の条件下で24時間養生したのちに、ローラの抵抗を測定したところ、 $2.5 \times 10^5$ となった。また、後に示す(比較例1)との対比から、 $\log(R1/R2)$ 値は1.7であった。

30

## 【0071】

(実施例2)

チタン化合物としてテトラブトキシチタン3gを200gのメチルエチルケトンに均一溶解させた抵抗制御剤溶液を用い、実施例1と同様に導電性ローラを完成させた。

## 【0072】

このようにして作成されたローラを、温度20 $^{\circ}$ C/相対湿度60%の条件下で24時間養生したのちに、ローラの抵抗を測定したところ、 $7.7 \times 10^4$ となった。また、後に示す(比較例1)との対比から、 $\log(R1/R2)$ 値は1.2であった。

40

## 【0073】

(実施例3)

チタン化合物としてジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン3gを200gのメチルエチルケトンに均一溶解させた抵抗制御剤溶液を用い、実施例1と同様に導電性ローラを完成させた。

## 【0074】

このようにして作成されたローラを、温度20 $^{\circ}$ C/相対湿度60%の条件下で24時間養生したのちに、ローラの抵抗を測定したところ、 $1.2 \times 10^6$ となった。また、後に示す(比較例1)との対比から、 $\log(R1/R2)$ 値は2.4であった。

## 【0075】

(比較例1)

50

実施例 1 において、抵抗制御剤による表面処理を行わない点のみで異なる導電性ローラを作成した。このようにして作成されたローラを、温度 20 / 相対湿度 60 % の条件下で 24 時間養生したのちに、ローラの抵抗を測定したところ、 $4.7 \times 10^3$  となった。

【0076】

以上に示したように、本発明により、抵抗制御剤溶液に含有される抵抗制御剤の種類、濃度を変えることで非常に簡便に導電性ローラの抵抗を制御できることは明らかである。

【0077】

【発明の効果】

本発明により、抵抗制御剤により抵抗を制御した導電性ローラを提供することが可能となる。

10

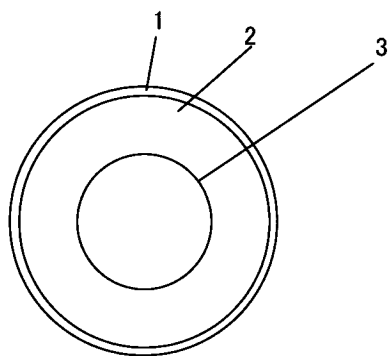
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の導電性ローラを模式的に表した図

【符号の説明】

- 1 表面層
- 2 導電性弾性層
- 3 支持部材

【図 1】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第01/00823(WO, A1)  
特開2002-287471(JP, A)  
特開平07-209957(JP, A)  
特開平09-296118(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03G 15/00~15/08  
F16C 13/00