

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4196779号
(P4196779)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int. Cl.	F 1	
G03G 15/00	(2006.01)	G03G 15/00 550
G03G 15/02	(2006.01)	G03G 15/02 101
G03G 15/08	(2006.01)	G03G 15/08 501A
G03G 15/16	(2006.01)	G03G 15/08 501D
G03G 21/10	(2006.01)	G03G 15/08 504A
請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-292418 (P2003-292418)	(73) 特許権者	000219602 東海ゴム工業株式会社 愛知県小牧市東三丁目1番地
(22) 出願日	平成15年8月12日(2003.8.12)	(74) 代理人	100079382 弁理士 西藤 征彦
(65) 公開番号	特開2005-62474 (P2005-62474A)	(72) 発明者	吉川 均 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
(43) 公開日	平成17年3月10日(2005.3.10)	審査官	中澤 俊彦
審査請求日	平成17年11月17日(2005.11.17)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電子写真機器用導電性組成物の製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記の(A)100重量部に対して下記の(B)を0.2~3重量部配合し、下記の(A)中で下記の(B)を予備分散して、上記(B)が多数凝集してなる凝集物をほぐして伸ばした後、予備分散した(A)と(B)とを混練する工程を備えることを特徴とする電子写真機器用導電性組成物の製法。

(A) 粘度が10,000~80,000 mPa・s (25)の液状ポリマー。

(B) 直径1~50 nmのカーボンナノチューブ。

【請求項2】

上記(A)の液状ポリマーが、液状シリコンゴム、液状ポリオキシアルキレンゴム、液状ポリイソブチレンゴム、液状ブタジエンゴム、液状イソプレンゴム、液状スチレン-ブタジエン系ゴム、液状エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム、および紫外線架橋用バインダーからなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項1記載の電子写真機器用導電性組成物の製法。

【請求項3】

ビーズミルを用いて予備分散する請求項1または2記載の電子写真機器用導電性組成物の製法。

【請求項4】

予備分散した(A)と(B)に、さらに下記の(C)を添加して混練する請求項1~3のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電性組成物の製法。

(C) 架橋剤、反応遅延剤、触媒および光開始剤からなる群から選ばれた少なくとも一つ

【請求項 5】

上記(A)と(B)とを混練する工程の後に、架橋工程を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電性組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真機器用導電性組成物の製法に関するものであり、詳しくは現像ロール、帯電ロール、転写ロール、トナー供給ロール、除電ロール、給紙ロール、搬送ロール、クリーニングロール、現像ブレード、帯電ブレード、クリーニングブレード、転写ベルト等の電子写真機器用部材に用いられる電子写真機器用導電性組成物の製法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、電子写真分野における電気抵抗の制御方法としては、(1)カーボンブラック等の電子導電剤を、マトリックスポリマー中に分散する方法や、(2)第四級アンモニウム塩等のイオン導電剤を、マトリックスポリマー中に分散する方法等があげられる。

【0003】

上記(1)の方法では、マトリックスポリマー中にカーボンブラック等の電子導電剤粒子を分散させ、電子の伝導により導電制御を行うため、温度や湿度による影響は受けにくいものの、電子導電剤粒子の分散状態の影響を受けたり、成形工程での材料流動の影響や、塗布乾燥状態の影響等により、均一な導電制御が困難である。

20

【0004】

一方、上記(2)の方法では、マトリックスポリマー中にイオン導電剤が溶解しているため、均一な導電制御が可能であるが、導電化できたとしても、温度や湿度による影響を受けやすく、通電と共に電気抵抗が上昇する傾向にあり、画質が安定しないという難点がある。また、イオン導電剤との相溶性等の点から、効果を発揮できるマトリックスポリマーが制限される等の問題もある。

【0005】

そこで、これらの問題を解決すべく、カーボンブラック等の電子導電剤や、第四級アンモニウム塩等のイオン導電剤に代えて、カーボンナノチューブを用いた電気抵抗の制御方法が提案されている。例えば、電子写真方式の複写機、プリンター、ファクシミリ等の画像形成装置の接触型帯電器において、感光体と接触する面に離散して配置された樹脂層があり、かつ、この樹脂層によりカーボンナノチューブが保持されている接触型帯電器が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

30

【特許文献1】特開2002-132016号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載の接触型帯電器は、熱可塑性高分子樹脂層等から構成された樹脂層の表面に、カーボンナノチューブが固定保持された構成であるため、後述の理由により、カーボンナノチューブの分散性が劣り、電気抵抗のばらつきが大きいという難点があった。

40

【0007】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、カーボンナノチューブの分散性に優れ、かつ、電気抵抗のばらつきが小さい、電子写真機器用導電性組成物の製法の提供をその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

上記の目的を達成するため、本発明の電子写真機器用導電性組成物の製法は、下記の（A）100重量部に対して下記の（B）を0.2～3重量部配合し、下記の（A）中で下記の（B）を予備分散して、上記（B）が多数凝集してなる凝集物をほぐして伸ばした後、予備分散した（A）と（B）とを混練する工程を備えるという構成をとる。

（A）粘度が10,000～80,000 mPa・s（25）の液状ポリマー。

（B）直径1～50 nmのカーボンナノチューブ。

【0009】

すなわち、この発明者は、カーボンナノチューブの分散性に優れ、かつ、電気抵抗のばらつきが小さい、電子写真機器用導電性組成物を得るべく、鋭意研究を重ねた。そして、上記特許文献1に記載の接触型帯電器における電気抵抗の制御法について研究を続けたところ、この接触型帯電器においては、熱可塑性高分子樹脂層等から構成された樹脂層の表面に、カーボンナノチューブが単に固定保持されているにすぎず、カーボンナノチューブが樹脂層中に混練されていないため、カーボンナノチューブの分散性が劣り、電気抵抗のばらつきが大きいことを突き止めた。そこで、さらに研究を続けたところ、予め、液状ポリマー中で、カーボンナノチューブを予備分散させることにより、カーボンナノチューブの凝集物（塊）をほぐして伸ばした後、液状ポリマーと、カーボンナノチューブとを混練すると、液状ポリマー中でのカーボンナノチューブの分散性に優れ、電気抵抗のばらつきが小さい、電子写真機器用導電性組成物を調製できることを見だし、本発明に到達した。

【発明の効果】

【0010】

本発明の電子写真機器用導電性組成物の製法によると、予め、液状ポリマー中で、カーボンナノチューブを予備分散させることにより、カーボンナノチューブの凝集物（塊）をほぐして伸ばした後、液状ポリマーと、カーボンナノチューブとを混練するため、液状ポリマー中でのカーボンナノチューブの分散性に優れ、電気抵抗のばらつきが小さい、電子写真機器用導電性組成物を作製することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0012】

本発明の電子写真機器用導電性組成物の製法は、液状ポリマー（A成分）中でカーボンナノチューブ（B成分）を予備分散して、上記カーボンナノチューブ（B成分）が多数凝集してなる凝集物をほぐして伸ばした後、予備分散した上記液状ポリマー（A成分）とカーボンナノチューブ（B成分）とを混練する工程を備えている。

【0013】

上記液状ポリマー（A成分）としては、例えば、液状シリコーンゴム、液状ポリオキシアルキレンゴム、液状ポリイソブチレンゴム、液状ブタジエンゴム（BR）、液状イソプレンゴム、液状スチレン-ブタジエン系ゴム、液状エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合ゴム（EPDM）、紫外線架橋用バインダー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、短時間架橋が可能である点で、液状シリコーンゴム、液状ポリオキシアルキレンゴム、液状ブタジエンゴムが好適に用いられる。

【0014】

なお、本発明において液状ゴムとは、室温（約20）で液状を示すゴムであって、自重で塑性変形するものをいう。また、2種以上のブレンド物において、1種以上が液状でなくても、ブレンド物が液状を示すものも含まれる。

【0015】

上記紫外線架橋用バインダーとしては、例えば、分子量500～5500のエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、アクリルアクリレート等のオリゴマーがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0016】

つぎに、上記液状ポリマー（A成分）とともにカーボンナノチューブ（B成分）が用いられる。

【0017】

上記カーボンナノチューブ（B成分）の直径は1～50nmであり、好ましくは直径が25nm以下である。すなわち、直径が50nmを超えると、少量の添加では導電性の制御が難しく、多量の添加では物性への悪影響がでるおそれがあるからである。

【0018】

上記カーボンナノチューブ（B成分）の配合割合は、上記液状ポリマー（A成分）100重量部（以下「部」と略す）に対して、0.2～3部の範囲内である。すなわち、B成分が0.2部未満であると、導電性を付与できなくなり、逆にB成分が3部を超えると、物性への悪影響（へたり、硬度上昇）がでるからである。このように、本発明においては、上記カーボンナノチューブ（B成分）の配合割合を少量にできるため、透明性が現れ、紫外線硬化も可能となる。

10

【0019】

本発明の電子写真機器用導電性組成物の製法は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、上記液状ポリマー（A成分）中に、カーボンナノチューブ（B成分）を配合し、ビーズミル、超音波、攪拌、磨り潰し等の方法により、予備分散する。この場合、液状ポリマー（A成分）は、粘度が10,000～80,000mPa・s（25℃）のものが使用され、好ましくは20,000mPa・s（25℃）未満のものである。すなわち、液状ポリマー（A成分）の粘度が80,000mPa・s（25℃）を超えるものを使用すると、B成分がA成分中に凝集した状態で分散する傾向がみられるからである。

20

【0020】

つぎに、上記液状ポリマー（A成分）と、カーボンナノチューブ（B成分）とを、3本ロール、ニーダー等を用いて混練する。この混練工程は、混合物の粘度を50,000mPa・s（25℃）以上に設定することが好ましく、特に好ましくは100,000mPa・s（25℃）以上である。すなわち、混練工程時の混合物の粘度が50,000mPa・s（25℃）未満であると、B成分の凝集物を細かくするための混練機のパワーが凝集物に伝わらない傾向がみられるからである。

30

【0021】

なお、上記混練工程においては、上記A成分およびB成分とともに、架橋剤、触媒、反応性希釈剤、光開始剤、反応遅延剤、整泡剤、充填剤、可塑剤、老化防止剤、分散剤、消泡剤、カップリング剤、難燃剤等を必要に応じて適宜混練させることも可能である。

【0022】

上記架橋剤は、上記液状ポリマー（A成分）の種類に応じて最適なものを選択すればよく、例えば、ヒドロシリル架橋剤、メラミン等の尿素樹脂、エポキシ硬化剤、ポリアミン硬化剤、パーオキサイド、硫黄、シラノール基含有化合物等があげられる。

【0023】

上記架橋剤の配合割合は、上記液状ポリマー（A成分）100部に対して、0.1～40部の範囲が好ましく、特に好ましくは1～10部である。なかでも、上記ヒドロシリル架橋剤の配合割合は、上記液状ポリマー（A成分）100部に対して、0.5～8部の範囲が好ましく、特に好ましくは1.5～3部である。また、上記パーオキサイドの配合割合は、上記液状ポリマー（A成分）100部に対して、1～10部の範囲が好ましく、特に好ましくは2～5部である。

40

【0024】

上記触媒としては、例えば、ヒドロシリル化触媒、第三級アミン触媒、錫系触媒等があげられる。

【0025】

上記反応性希釈剤としては、例えば、ピアセチル、アセトフェノン等のモノマーがあげられる。

50

【0026】

本発明の製法により得られる電子写真機器用導電性組成物は、例えば、現像ロール、帯電ロール、転写ロール、定着ロール、トナー供給ロール、除電ロール、給紙ロール、搬送ロール、クリーニングロール等のロール部材、現像ブレード、帯電ブレード、クリーニングブレード等のブレード部材、転写ベルト、紙送りベルト等のベルト部材等の電子写真機器用部材に用いられる。これらのなかでも、現像ロール等のロール部材のベース層等として好適に用いられる。

【0027】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【実施例1】

10

【0028】

粘度が10,000 mPa・s (25)のシリコンポリマー(Gelbst社製、DMS-V33)100部に、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)1部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この液状物に、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン(アズマックス社製、HPM502)0.37部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール[3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール(DMHO)]0.03部と、白金触媒(Gelbst社製、SIP6830.0)0.01部とを配合し、これらをニーダーを用いて混練して、導電性組成物(粘度:9850 mPa・s / 25)を調製した。

【実施例2】

20

【0029】

カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)の配合量を0.5部に変更する以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。

【実施例3】

【0030】

カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)の配合量を0.2部に変更する以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。

【実施例4】

【0031】

カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)の配合量を3部に変更する以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。

30

【実施例5】

【0032】

直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)1部に代えて、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(シンセン・ナノテクポート社製、SWCNT-2)1部を用いる以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。

【実施例6】

【0033】

直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)1部に代えて、直径8 nmの複層カーボンナノチューブ(シンセン・ナノテクポート社製、MWCNT-1)3部を用いる以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。

40

【実施例7】

【0034】

直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)1部に代えて、直径20 nmの複層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-1)3部を用いる以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。

【実施例8】

【0035】

直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)1部に代えて、直径50 nmの複層カーボンナノチューブ(シンセン・ナノテクポート社製、MWCNT-5

50

) 3部を用いる以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。

【実施例9】

【0036】

粘度が10,000 mPa・s (25)のシリコンポリマー(Gel est社製、DMS-V33)100部に、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)0.5部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この液状物に、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン(アズマックス社製、HPM502)0.37部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール〔3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール(DMHO)〕0.03部と、白金触媒(Gel est社製、SIP 6830.0)0.01部とを配合し、これらを3本ロールを用いて混練して、導電性組成物(粘度:9600 mPa・s / 25)を調製した。

10

【実施例10】

【0037】

液状ポリオキシアルキレンゴムとして、両末端にビニル基を有するポリアルキレンオキサイド(鐘淵化学社製、サイリルSAT200、粘度:20,000 mPa・s / 25)100部に、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)0.5部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この液状物に、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン(アズマックス社製、HPM502)4.1部と、白金触媒(Gel est社製、SIP 6830.0)0.01部とを配合し、これらを二ローを用いて混練して、導電性組成物(粘度:19,500 mPa・s / 25)を調製した。

20

【実施例11】

【0038】

液状ポリイソブチレンゴムとして、両末端にビニル基を有するイソブチレン(鐘淵化学社製、エピオンEP200A、Mn:約5000、粘度:50,000 mPa・s / 25)100部に、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)0.5部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この液状物に、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン(アズマックス社製、HPM502)7.8部と、白金触媒(Gel est社製、SIP 6830.0)0.01部とを配合し、これらを3本ロールを用いて混練して、導電性組成物(粘度:45,000 mPa・s / 25)を調製した。

30

【実施例12】

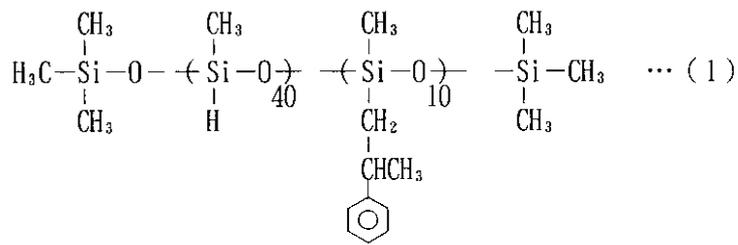
【0039】

粘度が80,000 mPa・s (25)の液状ブタジエンゴム(クラレ社製、クラブレンLIR-30)100部に、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ(MTR社製、NT-5)0.5部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この液状物に、下記の化学式(1)で表されるヒドロシリル架橋剤2.8部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール〔3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール(DMHO)〕0.03部と、白金触媒(Gel est社製、SIP 6830.0)0.01部とを配合し、これらを3本ロールを用いて混練して、導電性組成物(粘度:78,000 mPa・s / 25)を調製した。

40

【0040】

【化 1】



[式中、繰り返し単位は、ランダム重合でもブロック重合でもよい。]

10

【実施例 13】

【0041】

紫外線架橋用マトリックスとして、アクリルオリゴマー（新中村化学社製、NKオリゴU-201PA-60、粘度：15,000 mPa・s / 25）100部に、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ（MTR社製、NT-5）3部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この液状物に、光開始剤（チバスペシャリティケミカルズ社製、ダロキュア1173）5部を配合し、3本ロールを用いて混練して、導電性組成物（粘度：13,500 mPa・s / 25）を調製した。

20

【0042】

〔比較例 1〕

粘度が10,000 mPa・s（25）のシリコンポリマー（Gel est社製、DMS-V33）100部に、直径1 nmの単層カーボンナノチューブ（MTR社製、NT-5）0.5部と、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン（アズマックス社製、HPM502）0.37部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール〔3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール（DMHO）〕0.03部と、白金触媒（Gel est社製、SIP 6830.0）0.01部とを配合し、これらを攪拌して、導電性組成物（粘度：9,890 mPa・s / 25）を調製した。

30

【0043】

〔比較例 2〕

粘度が10,000 mPa・s（25）のシリコンポリマー（Gel est社製、DMS-V33）100部に、ケッチェンブラックEC（ケッチェンブラックインターナショナル社製）7部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この混合物に、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン（アズマックス社製、HPM502）0.37部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール〔3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール（DMHO）〕0.03部と、白金触媒（Gel est社製、SIP 6830.0）0.01部とを配合し、これらをニーダーを用いて混練して、導電性組成物（粘度：45,000 mPa・s / 25）を調製した。

40

【0044】

〔比較例 3〕

粘度が10,000 mPa・s（25）のシリコンポリマー（Gel est社製、DMS-V33）100部に、ケッチェンブラックEC（ケッチェンブラックインターナショナル社製）15部と、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン（アズマックス社製、HPM502）0.37部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール〔3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール（DMHO）〕0.03部と、白金触媒（Gel est社製、SIP 6830.0）0.01部とを配合し、これらを攪拌して、導電性組成物（粘度：89,000 mPa・s / 25）を調製した。

【0045】

〔比較例 4〕

50

粘度が10,000 mPa・s (25)のシリコンポリマー (Gelest社製、DMS-V33) 100部に、チタン酸カリウムウイスキー (大塚化学社製、デントールWK) 8部と、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン (アズマックス社製、HPM502) 0.37部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール〔3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール (DMHO)〕0.03部と、白金触媒 (Gelest社製、SIP 6830.0) 0.01部とを配合し、これらを攪拌して、導電性組成物 (粘度: 58,000 mPa・s / 25)を調製した。

【0046】

〔比較例5〕

粘度が10,000 mPa・s (25)のシリコンポリマー (Gelest社製、DMS-V33) 100部に、チタン酸カリウムウイスキー (大塚化学社製、デントールWK) 15部を加え、ビーズミルを用いて予備分散した。つぎに、この混合物に、ヒドロシリル架橋剤としてフェニル変性メチルHシロキサン (アズマックス社製、HPM502) 0.37部と、反応遅延剤としてアセチレンアルコール〔3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール (DMHO)〕0.03部と、白金触媒 (Gelest社製、SIP 6830.0) 0.01部とを配合し、これらをニーダーを用いて混練して、導電性組成物 (粘度: 54,000 mPa・s / 25)を調製した。

【0047】

〔比較例6〕

紫外線架橋用マトリックスとして、アクリルオリゴマー (新中村化学社製、NKオリゴU-201PA-60、粘度: 15,000 mPa・s / 25) 100部に、直径10 μmのカーボンファイバー (出光興産社製、出光炭素繊維MT) 10部と、光開始剤 (チバスペシャリティケミカルズ社製、ダイロキュア1173) 5部とを配合し、これらを攪拌して、導電性組成物 (粘度: 43,000 mPa・s / 25)を調製した。

【0048】

〔比較例7〕

カーボンファイバー10部に代えて、カーボンブラックグラフトポリマー (日本触媒社製、GLF21) 10部を用いた。それ以外は、比較例6と同様にして、導電性組成物 (粘度: 32,000 mPa・s / 25)を調製した。

【0049】

このようにして得られた実施例品および比較例品を用いて、下記のようにして各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1~表3に併せて示した。

【0050】

〔凝集物の粒度分布〕

各導電性組成物において、カーボンナノファイバーやカーボンブラック等の導電剤の凝集物を、粒度分布計LA500 (堀場製作所社製)を用いて観察した。そして、10 μm以上の凝集物の粒度分布 (%)を求めた。

【0051】

〔架橋速度〕

130において、架橋トルクが90%の時の時間 (t90)と、架橋トルクが10%の時の時間 (t10)を求めた。そして、t90 - t10 (分)を架橋速度とした。

【0052】

〔架橋速度の遅延率〕

導電性組成物の架橋速度 (t1)と、カーボンナノファイバー (比較例品はカーボンブラック等の導電剤)を添加する前の組成物の架橋速度 (t2)を求めた。そして、 $\{(t1 - t2) / t2\} \times 100$ から架橋速度の遅延率 (%)を求めた。

【0053】

〔電気抵抗〕

各導電性組成物を、所定の条件 (150 × 30分)で架橋して、ゴムシートを作製するか、あるいは、各導電性組成物をガラス板上にコーティングして、導電性塗膜 (厚み2

10

20

30

40

50

0 μm) を作製した。そして、20 × 50 % RH の環境下において、1 V の電圧を印加した時のゴムシート等の電気抵抗 (Rv1) を、S R I S 2304 に準じて測定した。また、上記ゴムシート等を100%伸ばした時の電気抵抗 (Rv2) を、S R I S 2304 に準じて測定した。そして、log (Rv2 / Rv1) から、変動桁数を求めた。

【0054】

〔硬度 (JIS タイプA)〕

各導電性組成物を、所定の条件 (150 × 30分) で架橋して、ゴムシートを作製するか、あるいは、各導電性組成物をガラス板上にコーティングして、導電性塗膜 (厚み20 μm) を作製した。そして、このゴムシート等の硬度Aを、JIS K 6253 に準じて測定した。また、カーボンナノファイバー (比較例品はカーボンブラック等の導電剤) を添加する前の組成物を用いて、上記と同様にしてゴムシート等を作製し、このゴムシートの硬度Bを、上記と同様にして測定した。そして、[(硬度A - 硬度B) / 硬度B] × 100 から、硬度の変動率 (%) を求めた。

10

【0055】

〔弾性率〕

各導電性組成物を、所定の条件 (150 × 30分) で架橋して、ゴムシートを作製するか、あるいは、各導電性組成物をガラス板上にコーティングして、導電性塗膜 (厚み20 μm) を作製した。そして、このゴムシート等の弾性率Aを、JIS K 7161 に準じて測定した。また、カーボンナノファイバー (比較例品はカーボンブラック等の導電剤) を添加する前の組成物を用いて、上記と同様にしてゴムシート等を作製し、このゴムシートの弾性率Bを、上記と同様にして測定した。そして、[(弾性率A - 弾性率B) / 弾性率B] × 100 から、弾性率の変動率 (%) を求めた。

20

【0056】

〔圧縮永久歪み (永久伸び)〕

各導電性組成物を、所定の条件 (150 × 30分) で架橋して、ゴムシートを作製した。そして、このゴムシートの圧縮永久歪みを、温度70、試験時間22時間、圧縮率25%の条件下、JIS K 6262 に準じて測定した。なお、ゴムシートが作製できないものについては、25%の延伸を行い、JIS K 6254 に準じて、永久伸びを測定した。

【0057】

30

【表 1】

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
凝集物の粒度分布 (%)		0.5	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.6
架橋速度 (分)		2.93	2.77	2.80	3.12	2.77	3.07	2.93
架橋速度の遅延率 (%)		11.0	4.0	5.0	17.0	4.0	15.0	10.0
電気抵抗	Rv1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.0×10^4	1.5×10^5	3.0×10^7	2.0×10^3	5.0×10^4	8.0×10^4	9.0×10^4
	Rv2 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	7.0×10^4	6.0×10^5	4.0×10^8	1.0×10^4	3.5×10^5	3.5×10^5	6.0×10^5
	変動桁数 (桁)	0.5	0.6	1.1	0.7	0.8	0.6	0.8
硬度A (JIS タイプA)		10.5	10.3	10.1	11.6	10.5	11.4	11.2
硬度B (JIS タイプA)		9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
硬度の変動率 (%)		12.4	10.7	8.9	20.7	12.4	19.3	17.9
圧縮永久歪み (%)		2.0	1.5	0.8	3.0	2.0	3.0	2.5

10

20

【 0 0 5 8 】

【表 2】

		実 施 例					
		8	9	1 0	1 1	1 2	1 3
凝集物の粒度分布 (%)		0. 6	4. 2	0. 5	0. 6	1. 2	3. 2
架橋速度 (分)		2. 8 8	2. 6 9	2. 7 2	2. 7 2	2. 7 5	7. 0 0
架橋速度の遅延率 (%)		8. 0	1. 0	2. 0	2. 0	3. 0	20. 0
電気抵抗	R v 1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2×10^5	2×10^7	8×10^4	2×10^5	4×10^5	6×10^3
	R v 2 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4×10^6	6×10^8	6×10^5	8×10^5	2×10^2	* 1
	変動桁数 (桁)	1. 3	1. 5	0. 9	0. 6	0. 7	—
硬度A (J I S タイプA)		11. 2	10. 3	20. 5	35. 4	12. 3	—
硬度B (J I S タイプA)		9. 2	9. 2	18. 0	33. 0	11. 5	—
硬度の変動率 (%)		17. 9	10. 5	12. 2	6. 8	7. 0	—
弾性率A (MP a)		—	—	—	—	—	870
弾性率B (MP a)		—	—	—	—	—	820
弾性率の変動率 (%)		—	—	—	—	—	5. 7
圧縮永久歪み (%)		2. 0	1. 5	1. 6	0. 8	0. 7	$0. 7$ * 2

* 1 : 100%は伸びないため、測定不可

* 2 : 圧縮永久歪み (%) に代えて、永久伸び (%) を測定した。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

【表 3】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
凝集物の粒度分布 (%)		36.0	0.4	42.0	24.0	2.1	31.0	4.5
架橋速度 (分)		3.33	8.40	10.3	14.5	18.9	72.0	44.8
架橋速度の遅延率 (%)		25.0	215	285	445	645	2570	1580
電気抵抗	Rv1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	8.0×10^{11}	2.0×10^{14}	8.0×10^5	6.0×10^8	2.0×10^{14}	*	8.0×10^8
	Rv2 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	2.0×10^{14}	2.0×10^{14}	9.0×10^{11}	2.0×10^{12}	2.0×10^{14}		—
	変動桁数 (桁)	2.4	絶縁	6.1	3.5	絶縁		—
硬度A (JIS タイプA)		10.3	13.9	14.1	11.5	13.6	—	—
硬度B (JIS タイプA)		9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	—	—
硬度の変動率 (%)		10.2	33.8	34.8	20.0	32.4	—	—
圧縮永久歪み (%)		1.5	7.0	9.0	2.5	8.2	—	—

*: 粘着大のため、測定不可

【0060】

上記結果から、実施例品は、いずれも凝集物の粒度分布が小さく、架橋速度が速く、架橋速度の遅延率も小さかった。

【0061】

これに対して、比較例品は、凝集物の粒度分布が大きい、架橋速度が遅い、電気抵抗の変動が大きい、架橋速度の遅延率が高い、の少なくともいずれかに該当した。

【0062】

つぎに、上記導電性組成物を用いて、つぎのようにして現像ロールを作製した。

【実施例14】

【0063】

まず、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、軸体である芯金（直径10mm、SUS304製）をセットした射出成形用金型内に、上記導電性組成物を注型し、150 × 45分の条件で加熱した後、脱型して、軸体の外周面に沿ってベース層（厚み4mm）が形成されてなる現像ロールを作製した。

【実施例15】

【0064】

実施例2と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例14と同様にして、現像ロールを作製した。

【実施例16】

【0065】

実施例3と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例14と同様にして、現像ロールを作製した。

【実施例17】

【0066】

実施例4と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例14と同様にして、現像ロールを作製した。

【実施例18】

【0067】

実施例5と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形

10

20

30

40

50

成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【実施例 1 9】

【0 0 6 8】

実施例 6 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【実施例 2 0】

【0 0 6 9】

実施例 7 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【実施例 2 1】

【0 0 7 0】

実施例 8 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【実施例 2 2】

【0 0 7 1】

実施例 9 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【0 0 7 2】

〔比較例 8〕

比較例 1 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【0 0 7 3】

〔比較例 9〕

比較例 2 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【0 0 7 4】

〔比較例 1 0〕

比較例 3 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【0 0 7 5】

〔比較例 1 1〕

比較例 4 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【0 0 7 6】

〔比較例 1 2〕

比較例 5 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 1 4 と同様にして、現像ロールを作製した。

【0 0 7 7】

〔比較例 1 3〕

(ベース層用材料の調製)

比較例 3 と同様にして、導電性組成物を調製した。

【0 0 7 8】

(表層用材料の調製)

比較例 6 と同様にして、導電性組成物を調製した。

【0 0 7 9】

(現像ロールの作製)

軸体である芯金(直径 1 0 m m、S U S 3 0 4 製)をセットした射出成形用金型内に、上記導電性組成物を注型し、1 5 0 × 4 5 分の条件で加熱した後、脱型して、軸体の外周面に沿ってベース層を形成した。ついで、上記表層用材料を上記ベースゴム層の外周面に塗布して、表層を形成した。このようにして、軸体の外周面にベースゴム層(厚み 4 m

10

20

30

40

50

m) が形成され、その外周面に表層 (厚み 5 μm) が形成されてなる現像ロールを作製した。

【0080】

このようにして得られた実施例品および比較例品の現像ロールを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表4および表5に併せて示した。

【0081】

〔電気抵抗〕

各現像ロールの電気抵抗の中央値およびばらつき桁 (36点) を、電圧 1 V で、1 mm² の電極を用い、S R I S 2304 に準じて測定した。

【0082】

〔硬度 (JIS タイプ A)〕

各現像ロールの硬度を、JIS K 6253 に準じて測定した。

【0083】

〔圧縮永久歪み〕

各現像ロールの圧縮永久歪みを、温度 70、試験時間 22 時間、圧縮率 25% の条件下、JIS K 6301 に準じて測定した。

【0084】

〔現像特性〕

〔画像むら〕

各現像ロールを市販のカラープリンターに組み込み、画像評価を行った。評価は、ハーフトーン画像での濃度むらがなく、細線のとぎれや色ずれがなかったものを、そうでないものを \times とした。

【0085】

〔圧接痕〕

各現像ロールを市販のカラープリンターに組み込み、画像評価を行った後、現像ロール表面の圧接痕を目視観察した。評価は、圧接痕がないものを、圧接痕があるものを \times とした。

【0086】

【表4】

		実 施 例						
		1 4	1 5	1 6	1 7	1 8	1 9	2 0
電気抵抗中央値 (Ω)		8.0×10^4	1.2×10^5	2.0×10^7	2.0×10^4	2.0×10^5	4.0×10^5	8.0×10^4
電気抵抗ばらつき (桁)		0.7	0.8	0.9	0.7	0.9	0.8	0.8
硬度 (JIS A)		11.1	10.9	10.3	12	10.9	11.7	11.8
圧縮永久歪み (%)		2.1	2	1.8	2.8	2.2	3	2.6
現像特性	画像むら	○	○	○	○	○	○	○
	圧接痕	○	○	○	○	○	○	○

【0087】

【表 5】

	実 施 例		比 較 例						
	2 1	2 2	8	9	1 0	1 1	1 2	1 3	
電気抵抗中央値 (Ω)	1.2 ×10 ⁵	3.0 ×10 ⁵	1.5 ×10 ⁵	1.5 ×10 ¹⁴	2.0 ×10 ⁵	5.0 ×10 ⁵	1.5 ×10 ¹⁴	3.0 ×10 ⁵	
電気抵抗ばらつき (桁)	1.4	1.5	4.2	0.3	3.0	1.9	0.3	2.8	
硬度 (J I S A)	11.8	10.5	10.8	26	14.2	14.3	14.2	15.1	
圧縮永久歪み (%)	1.9	1.4	1.4	6	8.2	9.6	9.4	19.5	
現像特性	画像むら	○	○	×	×	×	×	×	×
	圧接痕	○	○	○	×	×	×	×	×

10

【 0 0 8 8 】

上記表の結果から、実施例品の現像ロールは、いずれも電気抵抗のばらつきが小さく、低硬度で、圧縮永久歪みが小さく、現像特性に優れていた。

【 0 0 8 9 】

これに対して、比較例品の現像ロールは、電気抵抗のばらつきが大きい、硬度が高い、圧縮永久歪みが大きい、の少なくともいずれかに該当し、現像特性に劣っていた。

20

【 0 0 9 0 】

つぎに、上記導電性組成物を用いて、つぎのようにして帯電ロールを作製した。

【実施例 2 3】

【 0 0 9 1 】

まず、実施例 1 1 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、軸体である芯金（直径 10 mm、S U S 3 0 4 製）をセットした射出成形用金型内に、上記導電性組成物を注型し、150 × 45 分の条件で加熱した後、脱型して、軸体の外周面に沿ってベース層（厚み 3 mm）が形成されてなる帯電ロールを作製した。

【実施例 2 4】

30

【 0 0 9 2 】

実施例 1 2 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 2 3 と同様にして、帯電ロールを作製した。

【 0 0 9 3 】

【比較例 1 4】

比較例 3 と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例 2 3 と同様にして、帯電ロールを作製した。

【 0 0 9 4 】

【比較例 1 5】

（ベース層用材料の調製）

比較例 3 と同様にして、導電性組成物を調製した。

40

【 0 0 9 5 】

（表層用材料の調製）

比較例 6 と同様にして、導電性組成物を調製した。

【 0 0 9 6 】

（帯電ロールの作製）

軸体である芯金（直径 10 mm、S U S 3 0 4 製）をセットした射出成形用金型内に、上記導電性組成物を注型し、150 × 45 分の条件で加熱した後、脱型して、軸体の外周面に沿ってベース層を形成した。ついで、上記表層用材料を上記ベースゴム層の外周面に塗布して、表層を形成した。このようにして、軸体の外周面にベースゴム層（厚み 3 m

50

m) が形成され、その外周面に表層（厚み 5 μm ）が形成されてなる帯電ロールを作製した。

【0097】

このようにして得られた実施例品および比較例品の帯電ロールを用いて、前述の現像ロールの評価方法に準じて、各特性の評価を行った。これらの結果を、下記の表 6 に併せて示した。

【0098】

【表 6】

		実 施 例		比 較 例	
		2 3	2 4	1 4	1 5
電気抵抗中央値 (Ω)		1.5×10^5	4.0×10^5	1.5×10^6	2.5×10^6
電気抵抗ばらつき (桁)		1. 1	0. 8	3. 0	2. 8
硬度 (J I S A)		2 1. 5	1 2. 5	1 5. 4	1 5. 5
圧縮永久歪み (%)		1. 8	1. 3	8	10. 5
帯電特性	画像むら	○	○	×	×
	圧接痕	○	○	×	×

10

20

【0099】

上記表の結果から、実施例品の帯電ロールは、いずれも電気抵抗のばらつきが小さく、圧縮永久歪みも小さく、帯電特性に優れていた。

【0100】

これに対して、比較例品の帯電ロールは、電気抵抗のばらつきが大きく、圧縮永久歪みも大きく、帯電特性に劣っていた。

【0101】

つぎに、上記導電性組成物を用いて、つぎのようにして転写ベルトを作製した。

【実施例 25】

【0102】

〔ベース層用材料の調製〕

ポリアミドイミド樹脂（東洋紡績社製、バイロマックス HR 16 NN）100部に、ケッチェンブラック EC（ケッチェンブラックインターナショナル社製）10部を分散することにより、導電性組成物を調製した。

【0103】

〔表層用材料の調製〕

実施例 13 と同様にして、導電性組成物を調製した。

40

【0104】

〔転写ベルトの作製〕

上記ベース層用材料および表層用材料を用いて、ベース層（厚み 200 μm ）の表面に表層（厚み 5 μm ）が形成されてなる 2 層構造の転写ベルトを作製した。

【0105】

〔比較例 16〕

比較例 7 と同様にして、表層用材料となる導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、表層を形成する以外は、実施例 25 と同様にして転写ベルトを作製した。

【0106】

50

このようにして得られた実施例品および比較例品の転写ベルトを用いて、前述の現像ロールの評価方法に準じて、各特性の評価を行った。これらの結果を、下記の表7に併せて示した。

【0107】

【表7】

		実施例	比較例
		2 5	1 6
電気抵抗中央値 (Ω)		1.7×10^7	5.0×10^8
電気抵抗ばらつき (桁)		1. 4	3. 0
弾性率 (MP a)		2980	3050
転写特性	画像むら	○	×
	放置痕	○	×

10

【0108】

上記表の結果から、実施例品の転写ベルトは、電気抵抗のばらつきが小さく、転写特性に優れていた。

【0109】

これに対して、比較例品の転写ベルトは、電気抵抗のばらつきが大きく、転写特性に劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【0110】

本発明の製法により得られる電子写真機器用導電性組成物は、例えば、現像ロール、帯電ロール、転写ロール、定着ロール、トナー供給ロール、除電ロール、給紙ロール、搬送ロール、クリーニングロール等のロール部材、現像ブレード、帯電ブレード、クリーニングブレード等のブレード部材、転写ベルト、紙送りベルト等のベルト部材等の電子写真機器用部材に用いられる。

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
G 0 3 G 21/06 (2006.01) G 0 3 G 15/16
G 0 3 G 15/16 1 0 3
G 0 3 G 21/00 3 1 2
G 0 3 G 21/00 3 1 8
G 0 3 G 21/00 3 4 0

(56) 参考文献 特開平 0 6 - 1 2 4 0 3 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 2 0 6 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 3 7 3 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 3 2 0 1 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 2 4 1 2 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 5 2 5 6 3 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , DB名)
G 0 3 G 1 5 / 0 0
G 0 3 G 1 5 / 0 2
G 0 3 G 1 5 / 0 8
G 0 3 G 1 5 / 1 6
G 0 3 G 2 1 / 0 6
G 0 3 G 2 1 / 1 0