

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610091520.3

[51] Int. Cl.

C08L 63/00 (2006.01)

C08L 11/00 (2006.01)

C08L 9/02 (2006.01)

G03G 15/08 (2006.01)

[43] 公开日 2006年12月27日

[11] 公开号 CN 1884370A

[22] 申请日 2006.6.6

[21] 申请号 200610091520.3

[30] 优先权

[32] 2005.6.20 [33] JP [31] 2005-179694

[71] 申请人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县神户市中央区胁滨町3  
丁目6番9号

[72] 发明人 水本善久

[74] 专利代理机构 上海市华诚律师事务所

代理人 徐申民 董红曼

权利要求书2页 说明书22页 附图1页

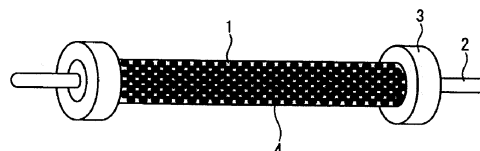
[54] 发明名称

半导体橡胶组合物及导电橡胶辊

[57] 摘要

一种半导体橡胶组合物，其包含：含有环氧乙烷的共聚橡胶；氯丁橡胶；以及丙烯腈-丁二烯橡胶。一种导电橡胶辊，在其最外层上具有由该半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层。

10



1. 一种半导体橡胶组合物，其包含：含有环氧乙烷的共聚橡胶；氯丁橡胶；以及丙烯腈-丁二烯橡胶。

2. 如权利要求1所述的半导体橡胶组合物，其特征在于，其中含有所述环氧乙烷的所述共聚橡胶主要包含表氯醇共聚物。

3. 如权利要求1所述的半导体橡胶组合物，其特征在于，显示离子导电性。

4. 如权利要求2所述的半导体橡胶组合物，其特征在于，显示离子导电性。

5. 如权利要求1所述的半导体橡胶组合物，其特征在于，其中含有环氧乙烷的共聚橡胶的混合量小于丙烯腈-丁二烯橡胶的混合量；并且氯丁橡胶的混合量小于丙烯腈-丁二烯橡胶的混合量。

6. 如权利要求1所述的半导体橡胶组合物，其特征在于，其压缩形变为不小于1%并且不大于10%；根据JIS A测得的硬度为不小于50度并且不大于63度；并且最大延伸为不小于260%。

7. 一种导电橡胶辊，在其最外层上具有由权利要求1所述的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层。

8. 如权利要求7所述的导电橡胶辊，其特征在于，在其表面形成有氧化膜；并且所述表面的摩擦系数为在0.1~1.5的范围内。

9. 如权利要求7所述的导电橡胶辊，其特征在于，作为显影辊被用于电子照相装置的成像装置。

10. 如权利要求 8 所述的导电橡胶辊，其特征在于，作为显影辊被用于电子照相装置的成像装置。

## 半导体橡胶组合物及导电橡胶辊

### 技术领域

本发明涉及一种半导体橡胶组合物以及由该半导体橡胶组合物组成的导电橡胶辊。更具体地，该导电橡胶辊是作为显影辊或类似物安装在成像装置例如复印机、打印机等中。

### 背景技术

近年来，在使用电子成像方法的打印技术中，高速打印操作、高质量图像成像、彩色图像成像、以及成像装置小型化已取得进展并广泛应用。色粉是这些改进的关键。为了满足上述要求，需要形成精细分离的色粉颗粒，使色粉颗粒的直径均一，并且使色粉颗粒为球形。关于形成精细分离色粉颗粒的技术，近来已经研制出了具有直径不大于  $10\mu\text{m}$  的色粉和不大于  $5\mu\text{m}$  的色粉。关于使色粉颗粒为球形的技术，已经研制出了球度不小于 99% 的色粉。为了形成高质量图像，聚合色粉已经代替传统使用的粉状色粉开始被广泛使用。聚合色粉使得由数字信息获得印刷品时像素点能出色地再现，并且因此能获得高质量的印刷品。

与在形成精细分离色粉颗粒、使色粉颗粒直径均一、使色粉颗粒为球形、以及由传统使用的粉状色粉向聚合色粉转变的技术中的改进相对应，构成采用电子成像方法的成像装置的导电橡胶部件例如导电橡胶辊需要具有更高的性能。例如，导电橡胶部件在其内周表面(inner peripheral surface)或其内平面(in-plane)上需要具有均一的电气特性。导电橡胶部件还需要具有长时间不会改变的机械性能。即，当色粉与导电橡胶部件接触或流入成像装置部件的滑动接触部分时，导电橡胶部件需要能够长时间既不磨损也不变性。当导电橡胶部件表面粘附了物质时，还需要具有长时间不会改变其电特性。

为了满足这些要求，本发明者们已研制出了多种导电组合物，并且提出了在下列专利文献 1、2 和 3 中公开的发明。

在日本专利申请 No. 2003-183494 中，在权利要求 2 和实施例 4 中公开了包含表氯醇-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物以及作为其主要组分的氯丁橡胶以及硫和硫脲的聚合组合物。

但该聚合组合物具有相对较高的硬度并且延伸率不足。于是在这些方面该聚合组合物还有改进的空间。因此由上述聚合组合物组成的显影辊还有改进的空间，从而使色粉具有充足

的带电量以获得高质量图像。此外，该聚合组合物在其耐磨性方面还有改进的空间，从而防止长时间发生由于显影辊与色粉盒密封部件之间的摩擦使显影辊磨损造成的色粉由色粉盒密封部件处渗漏的缺点。

在专利文献 1 中，虽然需要在显影辊表面形成一层氧化膜以形成高质量的图像，并且降低其表面的摩擦系数，但是说明书中没有提及。因此在专利文献 1 中没有考虑到形成氧化膜的功效。

在专利文献 2 的日本专利申请 No. 2004-176056 中，权利要求 1、7 和实施例 13、15 公开了一种导电弹性组合物。该导电弹性组合物包含表氯醇-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物与氯丁橡胶混合。该导电弹性组合物进一步包含用于偶联而组合使用的硫和硫脲。该导电弹性组合物进一步包含具有氟原子和磺酰基的含阴离子的盐。该导电弹性组合物具有特定的体积电阻率、压缩形变、以及硬度。

在专利文献 2 中公开的导电弹性组合物在其延伸率方面还有改进的空间。因此由上述导电弹性组合物组成的显影辊在其耐磨性方面还有改进的空间，从而防止长时间发生由于显影辊与色粉盒密封部件之间的摩擦使显影辊磨损造成的色粉由色粉盒密封部件处渗漏的缺点。

在专利文献 2 中，在段落[0037]和实施例 12、14 中公开了包含丙烯腈-丁二烯橡胶（在下文中用 NBR 表示）以代替氯丁橡胶的导电弹性体。

表氯醇-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物和 NBR 分别具有较高的极性，并且相对易于互相混合。表氯醇-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物是亲水的，并且含氯，而 NBR 稍显亲水，并且不含氯。因此三元共聚物与 NBR 不能互相混合，也不能很好地分散。因此该导电弹性组合物的强度和延伸率不足。该导电弹性组合物在其耐磨性方面还有改进的空间，从而该导电弹性组合物能够用于组成导电部件，例如，与其他部件滑动接触的显影辊。更具体地，显影辊在色粉盒的密封部件上摩擦。

在专利文献 2 中描述的两种模式的导电弹性组合物中，难以通过用臭氧或紫外线照射其表面以稳定地形成氧化膜。因此该导电弹性组合物还有改进的空间，从而能够稳定形成氧化膜，并且实现大量生产。

在日本专利申请 No. 2002-121376（专利文献 3）中公开了一种导电橡胶组合物。该导电橡胶组合物包含具有特定单体比例和分子量的环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物。该导电橡胶组合物进一步包含预定比例的 NBR 和表氯醇橡胶。

与对专利文献 2 中描述的导电弹性组合物描述的理由相似，专利文献 3 的导电橡胶组合物的组分不能很好地分散。因此该导电橡胶组合物的强度和延伸率不足。由该导电橡胶组合

物组成的部件在其耐磨性方面还有改进的空间。

在专利文献 3 中，虽然需要在显影辊表面形成一层氧化膜以形成高质量图像，但在说明书中没有提及。因此在专利文献 3 中没有考虑到形成氧化膜的功效。

专利文献 1：日本专利申请公开号 No. 2003-183494

专利文献 2：日本专利申请公开号 No. 2004-176056

专利文献 3：日本专利申请公开号 No. 2002-121376

### 发明内容

本发明的目的在于提供一种具有低压缩形变、低硬度、以及高延伸率的橡胶组合物。本发明的另一个目的在于提供一种导电橡胶辊，其具有出色的耐磨性，并且不易产生由磨损造成的问题，即使该导电橡胶辊长时间与其他部件滑动接触。

为了达到上述目的，本发明提供了一种半导体橡胶组合物，其包含：含有环氧乙烷的共聚橡胶、氯丁橡胶、以及丙烯腈-丁二烯橡胶。本发明还提供了一种导电橡胶辊，在其最外层上具有由该半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层。

本发明者还发现当半导体橡胶组合物是由含有环氧乙烷的共聚橡胶、含有氯丁橡胶的橡胶组合物、以及 NBR 的混合物组成时，可以显著改进半导体橡胶组合物的压缩形变、硬度、以及延伸率。

由于 NBR 中不含氯，所以 NBR 具有比氯丁橡胶更低的比重和硬度。当氯丁橡胶与 NBR 混合并较好地分散时，将 NBR 和氯丁橡胶的混合物与含有环氧乙烷的共聚橡胶混合。结果是虽然 NBR 的官能团与氯丁橡胶的官能团不同，但 NBR 和氯丁橡胶能较好地互相分散。这是因为氯丁橡胶的溶解参数与 NBR 的溶解参数相对接近，并且因为氯丁橡胶和 NBR 的电性互不相斥。结果是分散较好的氯丁橡胶和分散较好的 NBR 与含有环氧乙烷的共聚橡胶混合。这样，三个组分，即氯丁橡胶、NBR、以及共聚橡胶能够互较好地分散。而三个组分较好分散的效果是能够使所得的橡胶组合物具有的压缩形变和硬度下降，以及延伸率提高。此外，由于由三个组分较好分散的效果以及降低其比重的效果获得的协同效应，使该橡胶组合物的耐磨性提高。

而本发明的半导体橡胶组合物中包含的含有环氧乙烷的共聚橡胶，能够使用已知的共聚橡胶，只要其含有向半导体橡胶组合物赋予导电性的环氧乙烷。例如，可以使用多醚共聚物或表氯醇共聚物。

而多醚共聚物，可以使用环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物、环氧乙烷-烯丙

基缩水甘油醚共聚物、以及环氧乙烷-环氧丙烷共聚物。

而表氯醇共聚物，可以使用表氯醇-环氧乙烷共聚物、表氯醇-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物、以及表氯醇-环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物。

本发明的半导体橡胶组合物中包含的氯丁橡胶是通过氯丁二烯的乳液聚合获得。依据分子量调节剂的种类，氯丁橡胶被分为硫调节型和非硫调节型。

硫调节型氯丁橡胶是通过使用二硫化秋兰姆或类似物使硫与氯丁二烯聚合而成的聚合物塑化形成的，从而使制得的硫调节型氯丁橡胶具有预定的门尼粘度。非硫调节型氯丁橡胶包含硫醇调节型和黄原调节型。可以使用烷基硫醇例如正十二硫醇、叔十二硫醇、以及辛硫醇作为用于硫醇调节型的分子量调节剂。可以使用烷基黄原化合物作为用于黄原调节型的分子量调节剂。

依据产生氯丁橡胶的结晶速度，氯丁橡胶被分为中速结晶型、慢速结晶型、以及快速结晶型。

硫调节型和非硫调节型的氯丁橡胶都能够被用于本发明。但优选使用具有较慢结晶速度的非硫调节型氯丁橡胶。

在本发明中，可以使用具有与氯丁橡胶相似结构的橡胶或弹性体代替氯丁橡胶。例如，可以使用通过聚合氯丁二烯与至少一种能够与氯丁二烯共聚的单体的混合物获得的共聚物。而能够与氯丁二烯共聚的单体，可以列举有 2,3-二氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯、硫、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、异戊二烯、丁二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、及其酯类。

而本发明的半导体橡胶组合物中包含的 NBR，可以任意使用包含的丙烯腈为不大于 25% 的低腈 NBR、包含的丙烯腈为在 25~31% 范围内的中腈 NBR、包含的丙烯腈为在 31~36% 范围内的中/高腈 NBR、以及包含的丙烯腈为不小于 36% 的高腈 NBR。

为了降低本发明的半导体橡胶组合物的比重，优选使用具有较小比重的低腈 NBR。为了更好地使 NBR 与氯丁橡胶互相混合，优选使用中腈 NBR 或低腈 NBR。更具体地，为了使氯丁橡胶的溶解参数与 NBR 的溶解参数互相接近，本发明中使用的 NBR 中的丙烯腈含量优选为 15~39%，进一步优选为 17~35%，更进一步优选为 20~30%。

本发明的半导体橡胶组合物中包含的含有环氧乙烷的共聚橡胶优选主要包含表氯醇共聚物。

如上所述，当与 NBR 混合的氯丁橡胶分散较好时，使 NBR 与氯丁橡胶的混合物与含有环氧乙烷的共聚橡胶混合。结果是 NBR 与氯丁橡胶分散得非常好。使用表氯醇共聚物作为含有环氧乙烷的共聚橡胶的优点在于氯丁橡胶和表氯醇共聚物能够较好地互相分散。这是因为

表氯醇共聚物含有氯，与氯丁橡胶类似，并且表氯醇共聚物的官能团与氯丁橡胶相同。

而表氯醇共聚物，可以使用主要包含环氧乙烷和表氯醇的化合物。但优选使用的表氯醇共聚物所含的环氧乙烷为不小于 30mol% 并且不大于 95mol%，进一步优选为不小于 55mol% 并且不大于 95mol%，更进一步优选为不小于 60mol% 并且不大于 80mol%。环氧乙烷的作用在于降低共聚物的比容电阻率。当共聚物中所含的环氧乙烷为不大于 30mol% 时，环氧乙烷降低共聚物比容电阻率的程度较低。另一方面，当共聚物中所含的环氧乙烷为不小于 95mol% 时，环氧乙烷发生结晶，并且这样会阻碍其分子链发生链段运动。因此比容电阻率会有上升的趋势，硫化橡胶的硬度增大，并且橡胶硫化前其粘滞性增大。

而表氯醇共聚物，特别优选使用表氯醇(EP)-环氧乙烷(EO)-烯丙基缩水甘油醚(AGE)共聚物。而在表氯醇共聚物中 EO、EP 和 AGE 的含量比，EO:EP:AGE 优选为 30~95 mol%:4.5~65 mol%:0~10 mol%，并且进一步优选为 60~80 mol%:15~40 mol%:1~6 mol%。

而表氯醇共聚物，特别优选使用表氯醇(EP)-环氧乙烷(EO)共聚物。而 EO 和 EP 的含量比，EO:EP 优选为 30~80 mol%:20~70 mol%，并且进一步优选为 50~80 mol%:20~50 mol%。

而含有环氧乙烷的共聚橡胶，优选使用由表氯醇共聚物组成的共聚橡胶。但可以使用表氯醇共聚物和含有环氧乙烷的共聚橡胶的混合橡胶。这样，从耐水性考虑，以 100 质量份的橡胶组分为基准，表氯醇共聚物的混合量优选为不小于 50 质量份，并且进一步优选为不小于 70 质量份。

而与表氯醇共聚物混合的其他橡胶组分，优选为含有环氧乙烷的多醚共聚物，并且进一步优选为环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物。

在本发明的半导体橡胶组合物中可以只使用多醚共聚物作为含有环氧乙烷的共聚橡胶。

多醚共聚物优选包含 50~95 mol% 的环氧乙烷。当多醚共聚物包含高比例的环氧乙烷单元时，可以充分地稳定离子，并且这样会使半导体橡胶组合物具有较低的电阻。但当多醚共聚物包含非常高比例的环氧乙烷单元时，环氧乙烷发生结晶，并且这样会阻碍其分子链发生链段运动。因此共聚物的比容电阻率会有上升的可能。

多醚共聚物优选包含烯丙基缩水甘油醚。通过使烯丙基缩水甘油醚与环氧乙烷或类似物共聚，烯丙基缩水甘油醚单元作为侧链获得自由体积。这样能抑制环氧乙烷的结晶。结果是该半导体橡胶组合物比传统的半导体橡胶组合物具有更低的电阻。通过使烯丙基缩水甘油醚与环氧乙烷或类似物共聚，在共聚物中引入了碳碳双键，可以使其与其他橡胶交联。因此，多醚共聚物包含烯丙基缩水甘油醚的作用在于防止渗出，以及对电子成像感光器的污染。

多醚共聚物优选包含 1~10 mol% 的烯丙基缩水甘油醚。当多醚共聚物包含小于 1 mol%



的烯丙基缩水甘油醚时, 会有发生渗出和污染电子成像感光器的趋势。另一方面, 当多醚共聚物包含大于 10 mol%的烯丙基缩水甘油醚时, 不能提高抑制结晶的效果, 并且硫化后交联点的数量增加。这样不能使半导体橡胶组合物具有较低的电阻值。此外, 半导体橡胶组合物的拉伸强度、疲劳特性、以及抗挠性会变差。

而用于本发明的多醚共聚物, 优选使用环氧乙烷(EO)-环氧丙烷(PO)-烯丙基缩水甘油醚(AGE)三元共聚物。通过共聚环氧丙烷, 可以更好地抑制环氧乙烷的结晶。在多醚共聚物中环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和烯丙基缩水甘油醚(AGE)的含量比优选为 EO:PO:AGE=50~95 mol%:1~49 mol%:1~10 mol%。为了有效地防止发生渗出和对电子成像感光器的污染, 环氧乙烷(EO)-环氧丙烷(PO)-烯丙基缩水甘油醚(AGE)三元共聚物的数均分子量  $M_n$  优选为不小于 10,000。

本发明的半导体橡胶组合物的各个橡胶组分的比例并无特别限制, 但可以适当地选择。通过改变氯丁橡胶和 NBR 之间的混合比, 可以向带负电荷的色粉和带正电荷的色粉赋予适当的带电量。

当共聚橡胶中包含的环氧乙烷的含量小于丙烯腈-丁二烯橡胶的含量, 并且氯丁橡胶的含量小于丙烯腈-丁二烯橡胶的含量时, 可以优选使用该半导体橡胶组合物作为使用带负电荷的非磁性单组分色粉的成像装置的导电橡胶部件。

更具体地, 以 100 质量份的橡胶组分为基准, 含有环氧乙烷的共聚橡胶的混合量优选为不小于 5 质量份, 以分散氯丁橡胶和 NBR。为了使半导体橡胶组合物具有离子导电性, 以 100 质量份的橡胶组分为基准, 含有环氧乙烷的共聚橡胶的混合量进一步优选为不小于 15 质量份。

当 NBR 与氯丁橡胶混合时, 为了使 NBR 更好地分散, 以 100 质量份的橡胶组分为基准, NBR 的混合量优选为不小于 5 质量份。为了提高本发明的半导体橡胶组合物的延伸率, 以 100 质量份的橡胶组分为基准, NBR 的混合量进一步优选为不小于 10 质量份, 并且更进一步优选为不小于 20 质量份。而 NBR 混合量的上限值, 为了降低压缩形变, 以 100 质量份的橡胶组分为基准, 优选使用不大于 65 质量份的 NBR, 进一步优选为不大于 50 质量份。

当氯丁橡胶与 NBR 混合时, 为了使氯丁橡胶更好地分散, 以 100 质量份的橡胶组分为基准, 氯丁橡胶的混合量优选为不小于 5 质量份。为了使半导体橡胶组合物的各种属性保持较好的平衡, 以 100 质量份的橡胶组分为基准, 氯丁橡胶的混合量优选为在 5~75 质量份的范围内, 进一步优选为在 10~65 质量份的范围内, 并且更进一步优选为在 10~40 质量份的范围内。

本发明的半导体橡胶组合物为离子导电性。因此该半导体橡胶组合物具有均一的电气特性。

通过调整含有环氧乙烷的共聚橡胶的混合量，可以使半导体橡胶组合物具有离子导电性。也可以向橡胶组分内加入离子导电剂作为代替。可以选用各种离子导电剂。例如，可以使用具有氟原子和磺酰基的含阴离子的盐。更具体地，可以使用二氟代烷基磺酰亚胺盐（bisfluoroalkylsulfonylimide）、三（氟代烷基磺酰）甲烷盐、以及氟代烷基磺酸盐。而在上述盐中与阴离子配对的阳离子，优选为碱金属、2A族金属、以及其他金属的金属离子。进一步优选为锂离子。而具有氟原子和磺酰基的含阴离子的盐，可以使用  $\text{LiCF}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiCH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、以及  $\text{LiSF}_6\text{CF}_2\text{SO}_3$ 。

离子导电剂的混合量可以根据其种类适当选择。例如，以100质量份的橡胶组分为基准，离子导电剂的混合量优选为0.1~5质量份。

为了使半导体橡胶组合物具有所需的电子导电性，可以向橡胶组分内加入电子导电剂。而电子导电剂，可以使用导电性炭黑例如科琴黑（Ketchen black）、炉黑、乙炔黑；导电性金属氧化物例如氧化锌、钛酸钾、铋掺杂氧化钛、氧化锡、以及石墨；以及碳纤维。考虑到半导体橡胶组合物的属性例如电阻值，可以适当地选择电子导电剂的混合量。例如，以100质量份的橡胶组分为基准，电子导电剂的混合量优选为5~20质量份。

本发明的半导体橡胶组合物能够包含除了上述橡胶组分以外的其他组分，只要加入到橡胶组分的添加剂与本发明的目的不冲突。

优选在橡胶组分中加入弱导电性炭黑以降低由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶辊的介电损耗因数。

弱导电性炭黑的颗粒直径较大，在其结构中具有较低程度的发展(development)，并且对半导体橡胶组合物的导电性有少量的贡献。含有弱导电性炭黑的半导体橡胶组合物由于极化作用能够获得类似电容的功能，而且不增加其导电性，并且能够控制半导体橡胶组合物的电气特性而不破坏其电阻的均一性。

通过使用一次颗粒直径为不小于80 nm并且优选为不小于100 nm的弱导电性炭黑，可以有效地获得上述效果。当一次颗粒直径为不大于500 nm并且优选为不大于250 nm时，可以显著降低半导体橡胶组合物的表面粗糙程度。弱导电性炭黑优选为球形或具有与球形类似的形状，因为弱导电性炭黑具有较小的表面积。

能够选用各种弱导电性炭黑。例如，优选使用通过炉法或热法制得的具有较大颗粒直径的炭黑。进一步优选使用通过炉法制得的炭黑。根据炭黑的分类优选SRF碳、FT碳、以及

MT 碳。可以使用用于颜料的炭黑。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，优选使用不小于 5 质量份的弱导电性炭黑，从而使弱导电性炭黑能够充分显示出降低半导体橡胶组合物介电损耗因数的效果。以 100 质量份的橡胶组分为基准，优选使用不大于 70 质量份的弱导电性炭黑，以防止半导体橡胶组合物的硬度增大，从而使由该半导体橡胶组合物组成的导电橡胶辊不会损坏与导电橡胶辊接触的其他部件，并且防止其耐磨性下降。以 100 质量份的橡胶组分为基准，弱导电性炭黑的混合量优选为不大于 70 质量份，以使导电橡胶辊对于向其施加的电压具有较小的电压波动，即，使导电橡胶辊具有离子导电性。

通过向橡胶组分中加入用脂肪酸处理的碳酸钙以代替弱导电性炭黑，可以降低导电橡胶辊的介电损耗因数。用脂肪酸处理的碳酸钙比普通碳酸钙活性更大，并且因为在碳酸钙的介面上存在脂肪酸，所以是润滑的。这样，能够使得用脂肪酸处理的碳酸钙易于可靠地实现较高程度的分散。当极化作用通过用脂肪酸处理碳酸钙而被加速时，由于上述的两个作用，橡胶中的类似电容的功能会增大。这样，能够有效地降低半导体橡胶组合物的介电损耗因数。优选使用被脂肪酸例如硬脂酸完全包覆的裹用脂肪酸处理的碳酸钙颗粒的表面。以 100 质量份的橡胶组分为基准，用脂肪酸处理的碳酸钙的混合量为 30~80 质量份，并且优选为 40~70 质量份。以 100 质量份的橡胶组分为基准，用脂肪酸处理的碳酸钙的混合量优选为不小于 30 质量份，从而能够充分显示出降低半导体橡胶组合物介电损耗因数的效果。为了防止半导体橡胶组合物的硬度增大及其电阻的波动，以 100 质量份的橡胶组分为基准，用脂肪酸处理的碳酸钙的混合量优选为不大于 80 质量份。

本发明的半导体橡胶组合物包含用于硫化上述橡胶组分的硫化剂。

而硫化剂，可以使用硫基硫化剂、硫脲基硫化剂、三嗪衍生物、过氧化物、以及单体。这些硫化剂可以单独使用或两种或两种以上组合使用。而硫基硫化剂，可以使用硫粉末、含硫的有机化合物例如四甲基秋兰姆二硫化物、N,N-二硫代双吗啉、及类似物。而硫脲基硫化剂，可以使用四甲基硫脲、三甲基硫脲、亚乙基硫脲、以及用 $(C_nH_{2n+1}NH)_2C=S$  ( $n=1\sim 10$  的整数) 表示的硫脲。而过氧化物的例子有过氧化苯甲酰。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，硫化剂的混合量优选为不小于 0.2 质量份并且不大于 5 质量份，并且进一步优选为不小于 1 质量份并且不大于 3 质量份。

在本发明中，优选组合使用硫和硫脲作为硫化剂。使用不含 AGF 的表氯醇橡胶可以使半导体橡胶组合物的压缩变形显著下降。这样，最优选使用含有硫和硫脲的硫化剂。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，硫的混合量优选为不小于 0.1 质量份并且不大于 5.0 质

量份，并且进一步优选为不小于 0.2 质量份并且不大于 2 质量份。以 100 质量份的橡胶组分为基准，当硫的混合量为小于 0.1 质量份时，全部橡胶组合物的硫化速度较慢，并且这样其生产力较低。另一方面，以 100 质量份的橡胶组分为基准，当硫的混合量为大于 5.0 质量份时，可能会使橡胶组合物的压缩形变增大，并且硫和促进剂会析出。

以 100 g 的橡胶组分为基准，硫脲的混合量优选为不小于 0.0009 mol 并且不大于 0.0800 mol，并且进一步优选为不小于 0.0015 mol 并且不大于 0.0400 mol。当混入橡胶组分的硫脲在上述范围内时，几乎不会发生析出以及对电子成像感光器的污染，并且进一步使橡胶的分子运动几乎不受阻碍。因此会使橡胶组合物具有较高的性能。即，橡胶组合物具有低电阻值以及出色的机械性能例如低压缩形变。而随着增大硫脲的加入量以提高交联密度，能够降低橡胶组合物的电阻值。以 100 g 的橡胶组分为基准，当硫脲的混合量小于 0.0009 mol 时，难以改善橡胶组合物的压缩形变，并且降低其电阻值。另一方面，以 100 g 的橡胶组分为基准，当硫脲的混合量大于 0.0800 mol 时，硫脲会在橡胶组合物的表面析出，这样会污染电子成像感光器，并且使橡胶组合物的机械性能例如其断裂伸长变差。

根据硫化剂的种类，可以在橡胶组分中加入硫化促进剂或硫化促进辅助剂。

而硫化促进剂，可以使用无机促进剂例如熟石灰、氧化镁 (MgO)、以及一氧化铅 (PdO)；以及如下所示的有机促进剂。有机促进剂包括胍例如二邻甲苯胍、1,3-二苯胍、一邻甲苯二胍、双儿茶酚硼酸盐的二邻甲苯胍盐；噻唑例如 2-巯基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑；亚磺酰胺例如 N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺；秋兰姆例如一硫化四甲基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、以及四硫化双戊撑秋兰姆；以及硫脲。上述物质可以单独使用或组合使用。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，硫化促进剂的混合量优选为不小于 0.5 质量份并且不大于 5 质量份，并且进一步优选为不小于 0.5 质量份并且不大于 2 质量份。

可以使用下列硫化促进辅助剂：金属氧化物例如锌白；脂肪酸例如硬脂酸、油酸、棉籽脂酸及类似物；以及已知的硫化促进辅助剂。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，硫化促进辅助剂的混合量优选为不小于 0.5 质量份并且不大于 10 质量份，并且进一步优选为不小于 2 质量份并且不大于 8 质量份。

除了上述组分以外，导电橡胶辊可以包含下列添加剂（只要对其的使用与本发明的目的不冲突），增塑剂、加工助剂、变质抑制剂、填充剂、防焦剂、紫外线吸收剂、滑润剂、颜料、抗静电剂、阻燃剂、中和剂、成核剂、抗泡沫剂、以及交联剂。

而增塑剂，可以使用邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、磷酸三

甲苯酯、以及蜡。而加工助剂，可以使用脂肪酸例如硬脂酸。以 100 质量份的橡胶组分为基准，这些塑化组分的混合量优选为不大于 5 质量份，从而当在半导体橡胶组合物的表面形成氧化膜时能够防止发生渗出，并且当将导电橡胶辊安装在打印机及类似物上时，以及当操作打印机或类似物时，能够防止对电子成像感光器的污染。在这方面，进一步优选使用极性蜡作为增塑剂。

而变质抑制剂，可以使用各种抗老化剂和抗氧化剂。当使用抗氧化剂作为变质抑制剂时，优选适当地选择其混合量，从而在半导体橡胶组合物的表面上能够有效地形成所需的氧化膜。

可以使用下列填充剂：粉末物质例如氧化锌、二氧化硅、碳、炭黑、粘土、云母、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化铝、以及氧化铝。含有填充剂的橡胶组合物具有增强的机械强度等。由含有氧化铝或氧化钛的橡胶组合物组成的导电橡胶辊具有较高的导热性。这样可以释放在导电橡胶辊的密封部件处产生的热量，并且因此提高其耐磨性。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，填充剂的混合量优选为不大于 60 质量份，并且进一步优选为不大于 50 质量份。弱导电性炭黑除了上述作用以外，也能够作为填充剂使用。

而防焦剂，可以使用 N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺；邻苯二甲酸酐、N-亚硝基二苯胺、2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。优选使用 N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺。这些防焦剂可以单独使用或组合使用。以 100 质量份的橡胶组分为基准，防焦剂的混合量优选为不小于 0.1 质量份并且不大于 5 质量份，并且进一步优选为不小于 0.1 质量份并且不大于 1 质量份。

当本发明的半导体橡胶组合物包含表氯醇共聚物时，该半导体橡胶组合物优选包含酸接受剂。通过使用含有酸接受剂的半导体橡胶组合物，可以防止在硫化过程中产生的氯气之后有残留，以及防止电子成像感光器被污染。

而酸接受剂，可以使用各种具有酸受体作用的物质。而酸接受剂，水滑石或 magsarat 由于具有较好的分散性而优选使用。特别优选为水滑石。通过将水滑石与氧化镁或氧化钾组合使用可以获得较好的中和酸性的效果。因此可以确保防止电子成像感光器被污染。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，酸性中和剂的混合量优选为不小于 1 质量份并且不大于 10 质量份，并且进一步优选为不小于 1 质量份并且不大于 5 质量份。以 100 质量份的橡胶组分为基准，酸性中和剂的混合量优选为不小于 1 质量份，以使酸性中和剂充分显示出防止抑制硫化过程以及防止污染电子成像感光器的效果。以 100 质量份的橡胶组分为基准，酸性中和剂的混合量优选为不大于 10 质量份，以防止半导体橡胶组合物的硬度增大。

本发明的半导体橡胶组合物以较好的平衡的方式具有低压缩形变、低硬度、以及高延伸率。

当根据 JIS K6262 中指定的方法测定压缩形变时,本发明的半导体橡胶组合物具有的压缩形变为不大于 10%,并且优选为不大于 9.5%。当压缩形变大于 10%时,由该半导体橡胶组合物组成的辊或带(belt)具有较小的尺寸变化并且较为耐用。因此该辊或带使得电子照相装置能够长时间的保持较高的准确度。半导体橡胶组合物的压缩形变优选为不小于 1%,以使硫化条件最优化,并且使半导体橡胶组合物能够稳定地大批量生产。

而压缩形变的测定条件,将温度、时间段、以及压缩率分别设为 70℃、24 小时、以及 25%。

当采用 JIS K 6253 中指定的硬度测试类型 A 的硬度计测定其硬度时,本发明的半导体橡胶组合物具有的硬度为不大于 70 度,并且优选为不大于 63 度。这是因为导电橡胶辊越软,则辊隙越大。因此可以有效地实现转印、充电、以及显影,并且此外还能减少对其他部件例如电子成像感光器的机械磨损。导电橡胶辊优选为软的。但从耐磨性考虑,半导体橡胶组合物硬度的下限优选为不小于 40 度,并且进一步优选为不小于 50 度。

本发明的半导体橡胶组合物的最大延伸优选为不小于 230%,并且进一步优选为不小于 260%。而最大延伸变得越大,半导体橡胶组合物变得愈加能够耐受断裂和磨损。

本发明的半导体橡胶组合物具有的在 JIS K 6300-1 中规定的门尼粘度(中间值)优选为不大于 85。通过将门尼粘度设为不大于 85,能够提高半导体橡胶组合物的揉合加工性和模塑成型性。因此半导体橡胶组合物具有更好的尺寸准确度以及其表面的特性。从半导体橡胶组合物模塑成型后的稳定性考虑,门尼粘度(中间值)优选为不小于 20。考虑到加工准确度,门尼粘度(中间值)优选为在 30~80 的范围内,并且进一步优选为在 40~70 的范围内。

本发明的橡胶组合物为半导体性。半导体橡胶组合物的比容电阻率优选为  $10^{5.5} \Omega \cdot \text{cm}$  并且不大于  $10^{9.0} \Omega \cdot \text{cm}$ ,并且进一步优选为  $10^{7.0} \Omega \cdot \text{cm}$  并且不大于  $10^{8.0} \Omega \cdot \text{cm}$ 。当比容电阻率小于  $10^{5.5} \Omega \cdot \text{cm}$  时,由本发明的橡胶组合物组成的橡胶部件不能具有适当的导电性。另一方面,当半导体橡胶组合物的比容电阻率大于  $10^{9.0} \Omega \cdot \text{cm}$  时,施加在色粉上的电量过大,并且当色粉从橡胶部件表面分离时的电压降落过大。因此系统可能会运作不稳定。此外在由该橡胶组合物组成的辊或带中,转印功能、充电功能、以及色粉供给功能的执行效率较低。因此该辊或带不适合实际应用。比容电阻率的测量是在恒定温度为 23℃、恒定湿度为 55%、以及施加 200 V 电压的条件下进行的。

本发明的半导体橡胶组合物被模塑成型为辊状或带状,从而作为导电橡胶部件用于成像装置。

而本发明的导电橡胶部件,作为例子的导电橡胶辊在其最外层上具有由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层。导电橡胶辊的结构并无特别限制,只要导电橡胶辊在其最外

层上具有由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层。根据需要的功能，导电橡胶辊可以是多层结构例如两层结构。但由于具有单层结构的导电橡胶辊的属性几乎不会发生变化，并且能够以较低的成本进行生产，导电橡胶辊优选具有单层结构。

优选通过使用紫外线和/或臭氧照射导电橡胶层最外层的表面，使导电橡胶层最外层的表面形成一层具有较低摩擦系数的氧化膜。因此色粉能够易于从导电橡胶层最外层分离。所以能够易于形成图像。从而能够获得高质量的图像。

氧化膜优选具有大量的 C=O 基或 C-O 基。如上所述，氧化膜是通过使用紫外线和/或臭氧照射导电橡胶层表面并且氧化导电橡胶层表面形成的。优选通过使用紫外线照射导电橡胶层表面形成氧化膜，因为使用紫外线可以使处理时间较短，并且形成氧化膜的成本较低。

可以根据已知的方法进行形成氧化膜的处理。例如，根据橡胶辊表面与紫外线照射灯之间的距离以及橡胶的种类，随着导电橡胶辊的转动，使用紫外线照射导电橡胶层表面，其中紫外线具有的波长为 100 nm~400 nm，并且优选为 100 nm~300 nm；照射时间为 30 秒~30 分钟，并且优选为 1~10 分钟。优选输出 500~4000 mJ/cm<sup>2</sup> 的能量。

通过使用本发明的半导体橡胶组合物，可以稳定地形成氧化膜，并且降低形成氧化膜所需的能量。因此可以提高生产效率。所以当使用具有波长为 100~400 nm 的紫外线时，紫外线照射时间优选为 3~8 分钟。

在导电橡胶辊上形成氧化膜之前，当向其施加 50 V 的电压时，将导电橡胶辊的电阻设为 R50，并且在其上形成氧化膜之后，当向其施加 50 V 的电压时，将其电阻设为 R50a，优选使  $\log(R50a) - \log(R50) = 0.2 \sim 1.5$ 。通过将导电橡胶辊的电阻设置在上述范围内，可以使导电橡胶辊具有更高的耐久度，在使用时减小电阻的变化，降低在色粉上的应力，以及防止污染或损坏电子成像感光器。由于导电橡胶辊的电阻值的指数值被设为向其稳定施加的 50 V 的较低的电压，可以吸收由形成氧化膜造成的微小的电阻增加。 $\log(R50a) - \log(R50)$  值的下限进一步优选为 0.3，并且更进一步优选为 0.5。 $\log(R50a) - \log(R50)$  值的上限进一步优选为 1.2，并且更进一步优选为 1.0。

导电橡胶辊表面的摩擦系数优选为在 0.1~1.0 的范围内，进一步优选为在 0.1~0.8 的范围内，并且更进一步优选为在 0.1~0.6 的范围内。在这个范围内，可以提高色粉的充电率，并且防止色粉粘附在导电橡胶辊的表面。如果导电橡胶辊表面的摩擦系数大于 1.0，会向色粉施加较大的应力例如较大的剪切力。此外半导体橡胶辊上与成像装置的部件滑动接触的部分由于其间的摩擦而具有较大的发热量和较大的磨损。另一方面，如果导电橡胶层表面的摩擦系数小于 0.1，色粉会滑动，并且因此难以转移充足量的色粉，以及难以充分向色粉充电。

导电橡胶辊的表面粗糙度  $R_z$  优选为不大于  $8\mu\text{m}$ ，并且进一步优选为不大于  $5\mu\text{m}$ 。通过将导电橡胶辊的表面粗糙度  $R_z$  设置在上述范围内，其表面凹凸缺陷的直径比色粉的直径更小。因此能够均一地转移色粉，并且色粉的流动性较好。因此可以有效地向色粉充电。优选表面粗糙度  $R_z$  较低，但通常不小于  $1\mu\text{m}$ 。表面粗糙度  $R_z$  的测定是依照 JIS B 0601(1994) 进行的。

当向其施加频率为 100 Hz 的 5V 的交流电压时，本发明的导电橡胶辊的介电损耗因数优选为在 0.1~1.5 的范围内。在橡胶辊的电气特性中，介电损耗因数指的是显示电子流动性（导电性）以及电容器组件感应强度（静电容量）的指数。也就是说，介电损耗因数是显示当向导电橡胶辊施加交流电时的相位延迟的参数，即当向其施加电压时电容器组件的电容率。当介电损耗因数较大时，比较容易给予橡胶辊能量（充电），使得极化过程较慢。另一方面，当介电损耗因数较小时，难以给予橡胶辊能量，使得极化过程较快。通过设定介电损耗因数在上述 0.1~1.5 的范围内，能够将导电橡胶辊的极化设置在最适宜的范围内。这样可以向色粉赋予电气特性而不降低导电橡胶辊电阻的均一性，并且保持向其赋予的电气特性。通过离子导电难以实现小于 0.1 的介电损耗因数。如果介电损耗因数大于 1.5，则不可能使导电橡胶辊具有上述优选的静电特性。

当向其施加 500 V 的电压时，导电橡胶辊的电阻值优选为在  $10^5\ \Omega\sim 10^8\ \Omega$  的范围内，并且进一步优选为在  $10^{5.5}\ \Omega\sim 10^7\ \Omega$  的范围内。

导电橡胶辊的电阻值优选为不小于  $10^5\ \Omega$ ，从而能够抑制低质量图像的产生，并且通过控制其间通过的电流，防止电子成像感光器放电。导电橡胶辊的电阻值优选为不大于  $10^8\ \Omega$ ，以保持有效的色粉供给，并且防止由于色粉难以从显影辊安全地转移到电子成像感光器，并且结果是当色粉移动到电子成像感光器时造成显影辊上的电压降落，从而产生低质量的图像。当导电橡胶辊的电阻值为不大于  $10^7\ \Omega$  时，可以在各种条件下使用。

在导电橡胶辊施加了 100 V 电压时的电阻  $R_{100}$  与施加了 500 V 电压时的电阻  $R_{500}$  之间优选建立以下关系：

$$\log R_{100} - \log R_{500} < 0.5$$

通过规定导电橡胶辊施加了 100 V 电压时的电阻值与施加了接近于显影偏压的 500 V 电压时的参照电阻值之间的差异，可以使其电气特性例如其电阻比较均一。由于离子导电性的导电橡胶辊对电压的依赖程度较低，导电橡胶辊优选为离子导电性。当含有普通炭黑的导电橡胶辊依靠电子导电时， $(\log R_{100} - \log R_{500})$  的值为不小于 1。

本发明的导电橡胶辊优选用于办公自动化设备例如激光打印机、喷墨打印机、复印机、



传真机及类似物或 ATM 的电子照相装置的成像装置。

首先，本发明的导电橡胶辊优选作为用于转移非磁性单组分色粉的显影辊而用于电子成像感光器。根据电子成像感光器与显影辊之间的关系，将用于电子照相装置的成像装置中的显影方法进行粗略地分类，已知的有接触型和非接触型。本发明的导电橡胶辊对所述两种方法都可以应用。本发明的显影辊优选为与电子成像感光器基本上是接触的。

除了显影辊以外，本发明的导电橡胶辊还能够被用作：用于使电子成像感光鼓 (electrophotographic drum) 均一充电的充电辊、用于使色粉图像由电子成像感光器转印到转印带和纸的转印辊、用于转移色粉的色粉供给辊、以及用于由其内侧驱动转印带的驱动辊。

在本发明的半导体橡胶组合物中，由于含有环氧乙烷的共聚橡胶、氯丁橡胶、以及 NBR 的分散非常好，使半导体橡胶组合物能够以较好的平衡的方式具有低压缩形变、低硬度、以及高延伸率，并且因此具有更好的耐磨性。因此即使由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶辊与其他部件滑动接触，长时间内也几乎不会发生由磨损造成的问题。例如，由本发明的半导体橡胶组合物组成的显影辊几乎不会由于其与色粉盒密封部件之间的摩擦造成的磨损而引起色粉的渗漏。

由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶辊能够具有均一的电气特性和充电特性。当橡胶组合物包含多种混合橡胶组分时，根据橡胶组分的种类，填充剂的混合比例是不同的。这样就难以使半导体橡胶组合物的电气特性均一。当传统的半导体橡胶组合物包含介电损耗因数调节剂例如弱导电性炭黑或经脂肪酸处理的碳酸钙时，由传统的半导体橡胶组合物组成的显影辊不但在其机械特性方面而且在其充电特性方面都会发生变化。但由本发明的半导体橡胶组合物组成的显影辊没有这种变化。

本发明的半导体橡胶组合物中包含的 NBR 易于被氧化。这样在其最外层上具有由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层的半导体橡胶辊的表面易于形成氧化膜。因此可以降低形成氧化膜所需的能量，并且提高生产效率。此外，NBR 与含有环氧乙烷的共聚橡胶混合并且较好地分散。这样即使当 NBR 被过量氧化时，橡胶组分的混合物也能够保持较高的机械强度。即，在本发明的半导体橡胶组合物的表面能够较容易地形成氧化膜。此外该半导体橡胶组合物比传统的半导体橡胶组合物更少受到损坏。

在本发明的半导体橡胶组合物中，通过改变氯丁橡胶和 NBR 之间的比例，可以在较大的范围内控制正/负充电率。因此由本发明的半导体橡胶组合物组成的显影辊能够向带负电荷的色粉和带正电荷的色粉施加入适当的带电量。

### 附图说明

图 1 所示是由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶辊作为显影辊的一个模式的示意图；以及

图 2 所示是本发明的导电橡胶辊的摩擦系数的测试方法。

### 具体实施方式

下面将结合附图对本发明的实施方式进行详细描述。

本发明的半导体橡胶组合物包含：表氯醇橡胶或多醚共聚物作为含有环氧乙烷的共聚橡胶、氯丁橡胶、以及 NBR。

而表氯醇橡胶，使用环氧乙烷-表氯醇-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物或环氧乙烷-表氯醇二元共聚物。三元共聚物中环氧乙烷、表氯醇和烯丙基缩水甘油醚之间的含量比为 60~80 mol%:15~40 mol%:1~6 mol%。环氧乙烷和表氯醇之间的含量比为 50~70 mol%:30~50 mol%。

而多醚共聚物，使用环氧乙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物。环氧乙烷、环氧丙烷和烯丙基缩水甘油醚之间的含量比为 80~95 mol%:1~10 mol%:1~10 mol%。共聚物的数均分子量 Mn 优选为不小于 10,000，进一步优选为不小于 30,000，并且更进一步优选为不小于 50,000。

使用不含硫的氯丁橡胶。

而 NBR，使用包含的丙烯腈为不大于 25%的低腈 NBR。

当使用表氯醇橡胶作为含有环氧乙烷的共聚橡胶时，以 100 质量份的橡胶组分总质量为基准，表氯醇橡胶的含量、氯丁橡胶的含量、以及 NBR 的含量分别为 30~50 质量份、5~40 质量份、以及 10~65 质量份。

当使用多醚共聚物作为含有环氧乙烷的共聚橡胶时，以 100 质量份的橡胶组分总质量为基准，多醚共聚物的含量、氯丁橡胶的含量、以及 NBR 的含量分别为 10~20 质量份、10~75 质量份、以及 10~75 质量份。

除了橡胶组分以外，本发明的半导体橡胶组合物还包含弱导电性炭黑、填充剂、酸性中和剂、以及硫化剂。

使用的弱导电性炭黑的平均一次颗粒直径为 100~250 nm，并且为球形或具有与球形类似的结构。以 100 质量份的橡胶组分为基准，弱导电性炭黑的混合量优选为 20~70 质量份。通过向橡胶组分中加入上述含量的弱导电性炭黑，可以降低本发明的导电橡胶辊的介电损耗因

数。此外，可以降低导电橡胶辊表面的粘性的感觉，并且使色粉易于与其分离。

而填充剂使用氧化锌。上述弱导电性炭黑能够起到填充剂的作用。以 100 质量份的橡胶组分为基准，填充剂的加入量优选为 30~70 质量份，并且进一步优选为 30~50 质量份。

而酸性接受中和剂使用水滑石。以 100 质量份的橡胶组分为基准，酸性中和剂的混合量为不大于 1~5 质量份。

而硫化剂组合使用硫和亚乙基硫脲。以 100 质量份（原文全部用质量份，而这里却用重量份，肯定有误）的橡胶组分为基准，硫化剂的混合量设为不小于 1 质量份并且不大于 3 质量份。硫和亚乙基硫脲之间的重量比（硫:亚乙基硫脲）优选为 1:0.2~8，并且进一步优选为 1:1.5~4。

本发明的半导体橡胶组合物的制造方法并无特别限制。通过使用已知的揉合装置例如班伯里混合器、揉合机、开放式辊炼机及类似物，将半导体橡胶组合物的组分互相混合为片状或带状，从而使揉合的材料在模塑成型步骤中易于模塑成型。揉合操作时的温度以及揉合时间需要适当选择。组分的混合顺序并无特别限制。所有组分可以同时互相混合。或者也可以将一部分组分互相混合形成揉合材料后，再将剩余的组分与揉合材料混合。

更具体地，将组分按照橡胶组分、弱导电性炭黑、以及氧化锌的顺序加入揉合机后，将这些组分在 80~150 °C 的出料温度下进行揉合。将硫化剂、酸性中和剂、以及其他所需的添加剂加入制得的揉合材料中。然后使用辊炼机将所有组分揉合 1~30 分钟，优选为 1~15 分钟，从而制得片状或带状的化合物。

本发明的半导体橡胶组合物以较好的平衡的方式具有低压缩形变、低硬度、以及高延伸率。

本发明的半导体橡胶组合物具有 1~9.5% 的压缩形变，其测定是根据“硫化橡胶或热塑橡胶的永久形变的测试方法”，在温度为 70 °C、时间为 24 小时、以及压缩率为 25% 的条件下进行的。

本发明的半导体橡胶组合物具有 50~63 度的硬度，其测定是使用 JIS K 6253 中指定的硬度测试类型 A 的硬度计进行的。

本发明的半导体橡胶组合物具有的最大延伸为 260~400%。

由上述方法形成的本发明的半导体橡胶组合物被模塑成型为所需的形状以制得导电橡胶部件。

而本发明的一个实施方式，图 1 所示是一个用于将非磁性单组分色粉转移至电子成像感

光器的显影辊。

如图1所示的显影辊10具有：圆筒形辊1，其厚度为0.5 mm~15 mm，优选为3 mm~10 mm；圆柱形金属轴2，通过压入配合使其插入辊1的空心部分；以及一对环状密封部件3，以防止色粉4渗漏。使用导电性粘合剂使辊1和金属轴2互相结合。辊1的厚度被设为0.5 mm~15 mm的原因在于：如果辊1的厚度为不大于0.5 mm，难以获得适当的辊隙。如果辊1的厚度为不小于15 mm，辊1的尺寸太大，从而使安装了该显影辊10的装置的尺寸和重量难以降低。

金属轴2由金属例如铝、铝合金、SUS、以及铁或陶瓷制成。

密封部件3由无纺织物例如特氟隆（注册商标）或片材制成。

辊1在其最外层上具有基本由半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层。根据需要的功能，辊1可以具有多层结构例如两层结构。但辊1优选为具有单层结构的由本发明的半导体橡胶组合物组成的导电橡胶层。因此单层导电橡胶层的属性几乎不会发生变化，并且能够以较低的成本进行生产。

本发明的显影辊10能够通过传统方法进行制造。例如，通过橡胶挤压机使半导体橡胶组合物预成形为管状。将预成形的圆管在160℃下硫化15~120分钟，将金属轴插入圆管的空心部分，使其结合，并且抛光其表面。然后将圆管切割为预定的尺寸。

使用硫化测试流变仪（例如Curast计）设定最佳的硫化时间。根据需要可以将硫化温度设为160℃左右。为了抑制对电子成像感光器及类似物的污染，以及降低半导体橡胶组合物的压缩形变，优选将条件设置为预成形的材料能够被最大程度地硫化。通过向上述揉合材料中加入发泡剂，可以形成导电发泡辊。

使用紫外线照射显影辊10的表面，以在其上形成氧化膜。更具体地，将显影辊10水洗后，将紫外线照射灯置于离显影辊10的距离为10 cm的位置，通过紫外线照射灯，使用紫外线（波长为184.9 nm和253.7 nm）对其进行照射，在其圆周方向以90度为间隔单位照射3~8分钟。使显影辊10旋转四次每次90度，从而在其整个外周表面（360度）形成氧化膜。

以上述方式制造的显影辊10具有出色的耐磨性。更具体地，在多张纸上进行百分之一图像的打印测试，直到百分之一图像打印了超过8,000张纸时，色粉才出现在密封部件的前面。当根据本发明的实施例中所描述的方法测定摩擦系数时，显影辊10的摩擦系数为在0.4~0.53的范围内。

下面将以实施例的方式对本发明进行详细描述。但显然，本发明并不限于这些实施例。

表 1-1

	对 照 例 1	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3
表氯醇橡胶	60	50	50	50
多醚共聚物				
氯丁橡胶	40	40	30	10
丙烯腈-丁二烯橡胶		10	20	40
炭黑	40	40	40	40
氧化锌	5	5	5	5
硫	0.5	0.5	0.5	0.5
亚乙基硫脲	1.4	1.4	1.4	1.4
水滑石	3	3	3	3
橡胶组合物评估				
	11	5.6	6.0	7.0
压缩形变(%)				
硬度	64	61	58	56
最大延伸(%)	260	290	280	260
紫外线照射时间	10分钟	8分钟	7分钟	5分钟
氧化膜	△	△~○	△~○	○
照射效率				
摩擦系数	0.50	0.53	0.45	0.43
耐磨性				
密封部件磨损	7,000	10,000	10,000	9,000
	△	◎	◎	○
综合评估	△	◎~○	◎~○	◎~○

表 1-2

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
表氯醇橡胶	30	30		
多醚共聚物			15	15
氯丁橡胶	20	5	10	75
丙烯腈-丁二烯橡胶	50	65	75	10
炭黑	40	40	40	40
氧化锌	5	5	5	5
硫	0.5	0.5	0.5	0.5
亚乙基硫脲	1.4	1.4	1.4	1.4
水滑石	3	3	3	3
橡胶组合物评估	7.5	8.5	9.2	5.2
压缩形变(%)	55	53	51	59
硬度	300	320	400	320
最大延伸(%)	5分钟	5分钟	3分钟	8分钟
紫外线照射时间	○	○	◎	△~○
照射效率				
摩擦系数	0.41	0.41	0.51	0.53
密封部件磨损	9,000	8,500	8,000	8,000
	○	○	△	△
综合评估	◎~○	◎~○	○	○

而实施例 1~7 和对照例 1 的导电橡胶层的组分，用料如下：

(a) 橡胶组分

- 表氯醇橡胶：“Epichlomer D”，产自 Daiso 有限公司

EO（环氧乙烷）/EP（表氯醇）=61 mol%/39 mol%

- 多醚共聚物：“Zeospan ZSN8030”，产自 Zeon 公司

EO（环氧乙烷）/PO（环氧丙烷）/AGE（烯丙基缩水甘油醚）=90 mol%/4 mol%/6 mol%

数均分子量 Mn=80,000

- 氯丁橡胶：产自 Showa Demko K.K.

- 丙烯腈-丁二烯橡胶（NBR）：“Nippol DN401LL”，产自 Zeon 公司（包含 18%丙烯腈的低腈 NBR）

(b) 填充剂

- 氧化锌：两种氧化锌，产自 Mitsui 矿业及冶炼有限公司

- 炭黑：“Asahi #15”，产自 Asahi Carbon 有限公司（平均一次颗粒直径：122 nm，弱导电性）

(c) 硫化剂

- 硫：硫粉末，产自 Tsurumi 化学工业有限公司

- 亚乙基硫脲：“Accel 22-S”，产自 Kawaguchi 化学工业有限公司

(d) 酸性中和剂

- 水滑石：“DHT-4A-2”，产自 Kyowa 化学工业有限公司

根据如表 1 所示的混合比例，以橡胶组分、炭黑、以及氧化锌的顺序将组分加入 10 L 的揉合机。在 110 °C 的出料温度下将这些组分进行揉合。向制得的揉合材料中加入硫化剂和酸性中和剂。然后使用辊炼机将所有组分揉合 5 分钟，从而制得片状和带状的化合物。

- 压缩形变的测定

使用液压机将片状的化合物在 160 °C 下硫化 60 分钟，以制备用于测定 JIS K 6262 中指定的压缩形变的样品。

根据 JIS K 6262 中指定的“硫化橡胶或热塑橡胶的永久形变的测试方法”，在温度为 70 °C、时间为 24 小时、以及压缩率为 25%的条件下，对用于压缩形变测定的各个样品的压缩形变进行测定。

- 硬度测定

使用 JIS K 6253 中指定的硬度测试类型 A 的硬度计，对制备的用于压缩形变测定的各个样品进行硬度测定。

#### • 最大延伸测定

使用液压机将片状的化合物在 160 °C 下硫化 30 分钟，以制备各自具有的尺寸为 10 cm × 10 cm 以及厚度为 2 mm 的厚片。使用 3 号哑铃冲压厚片制得样品。将样品以 500 mm/分钟的速度牵拉直到其破裂，在其破裂时测定各个样品的最大延伸（最大延伸）。

#### • 形成导电橡胶辊

使用直径为  $\phi 60$  mm 的真空型橡胶挤压机，将带状化合物分别挤压成内径为  $\phi 9$  mm 并且外径为  $\phi 21$  mm 的圆管。筒夹(collet)温度设为 50 °C。在这个过程中，能够以比橡胶分子吸水更快的速度去除气泡和水。在加压环境下将内径为  $\phi 10$  mm 的金属轴插入各个制得的圆管中。然后通过硫化釜在 160 °C 下加热 60 分钟以硫化各个圆管。

将圆管的两端切割以后，使用圆柱形磨耗试验机横向打磨。然后对各个圆管的表面进行镜面抛光，以使 JIS B 0601 中指定的其表面粗糙度 Rz 为在 3~5  $\mu$  m 的范围内。结果制得了直径为  $\phi 20$  mm（公差：0.05 mm）的导电橡胶辊

将各个导电橡胶辊的表面进行水洗后，使用紫外线照射其表面以在其上形成氧化膜。通过使用紫外线照射灯（“PL21-200”，产自 Sen Lights 公司），用紫外线（波长为 184.9 nm 和 253.7 nm）照射各个导电橡胶辊的表面，在其圆周方向以 90 度为间隔单位照射表 1 中所述的时间段。紫外线照射灯置于离导电橡胶辊的距离为 10 cm 的位置。使各个导电橡胶辊旋转四次每次 90 度，从而在其整个外周表面（360 度）形成氧化膜。

#### • 氧化膜形成效率

表面被紫外线照射在其上形成氧化膜的时间为不大于 3 分钟的导电橡胶辊被标记为◎。表面被紫外线照射在其上形成氧化膜的时间为 3~6 分钟的导电橡胶辊被标记为○。表面被紫外线照射在其上形成氧化膜的时间为 6~9 分钟的导电橡胶辊被标记为△—○。表面被紫外线照射在其上形成氧化膜的时间为不小于 9 分钟的导电橡胶辊被标记为△。

当对照例 1 的导电橡胶辊被紫外线照射 5 分钟时，其摩擦系数为 0.95。因此对照例 1 的导电橡胶辊不能被实际使用。

#### • 摩擦系数测定

用上述方法制得的各个导电橡胶辊的摩擦系数的测定方法如下所述。

参考图 2，通过将装置中的数字测力计 41 测得的数值代入欧拉方程，测得导电橡胶辊 43 的摩擦系数。装置包含数字测力计（Model PPX-2T，产自 Imada 有限公司）41、摩擦件（商品 OHP 膜，由聚酯制成，与导电橡胶辊 43 的外周表面相接触，轴向接触长度为 50 mm）42、重量为 20 g 的砝码 44、以及导电橡胶辊 43。



### • 密封部件的耐磨性

将以上述方法制得的各个导电橡胶辊安装在商品激光打印机上作为其显影辊，以评估其密封部件的耐磨性。在激光打印机中，使用带正电荷的单组分非磁性色粉。

在多张纸上进行百分之一图像的打印。每打印 500 张纸后目视检查密封部件的污染程度。当色粉出现在密封部件的前面时，定义显影辊已经被磨损。表 1 显示了当色粉出现在密封部件的前面时的打印的纸张数量。其密封部件的磨损程度非常低并且因此其耐久度出色的显影辊（不小于 10,000 张纸）被标记为◎。其密封部件的磨损程度较低并且因此其耐久度较好的显影辊（8,500~9,500 张纸）被标记为○。其密封部件的磨损程度较高并且因此其耐久度较差的显影辊（7,000~8,000 张纸）被标记为△。商品激光打印机的保证打印张数为 6,500。因此在打印 6,500 张纸之前出现较大程度磨损的显影辊不能实际使用。

### • 综合评估

考虑上述测试的结果进行下列评估。

◎：显影辊实际使用的耐久度出色，并且能够保持长时间形成高质量的图像。

○—◎：显影辊实际使用的耐久度出色，并且能够保持形成高质量的图像。

○：显影辊实际使用的耐久度较好，并且能够保持形成高质量的图像。

△：显影辊实际使用的耐久度较差。当显影辊磨损时，色粉会流入其密封部件。

×：显影辊较差并且不能实际使用。

如表 1 所示，在综合评估一栏中，实施例 1~5 的橡胶组合物被标记为○—◎，并且实施例 6 和 7 的橡胶组合物被标记为○。另一方面，对照例 1 的导电橡胶辊被标记为△。

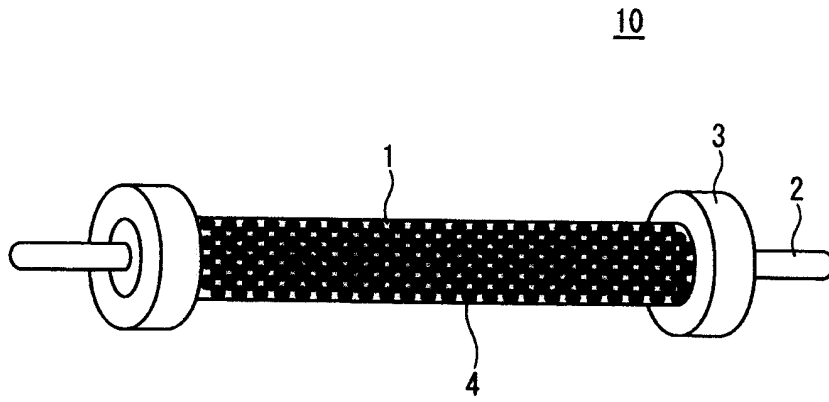


图 1

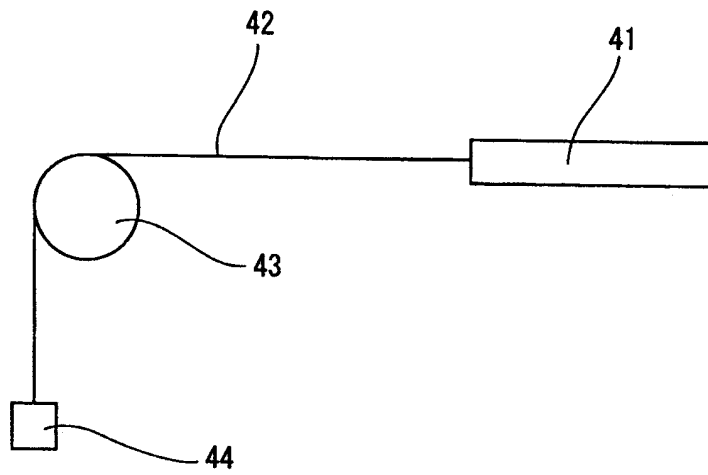


图 2