



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109952540 B

(45) 授权公告日 2021.10.26

(21) 申请号 201780023630.2

(22) 申请日 2017.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109952540 A

(43) 申请公布日 2019.06.28

(30) 优先权数据
2016-193020 2016.09.30 JP
2017-035833 2017.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.10.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/027144 2017.07.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/061441 JA 2018.04.05

(73) 专利权人 住友理工株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 佐藤正则 渡边泰秀 石田政典
鹈饲浩 斋藤仁宏

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限公司 11372

代理人 吴大建 霍玉娟

(51) Int.Cl.
G03G 15/02 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101315525 A, 2008.12.03
CN 101846925 A, 2010.09.29
US 2010215400 A1, 2010.08.26
JP 2015121769 A, 2015.07.02

审查员 倪绿汀

权利要求书1页 说明书14页 附图2页

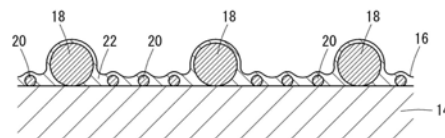
(54) 发明名称

电子照相设备用带电辊

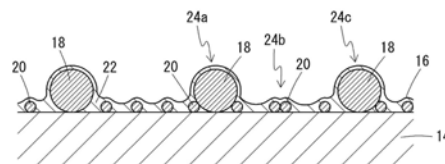
(57) 摘要

本发明提供一种提高带电性能并且还可满足带电的均匀性的电子照相设备用带电辊。电子照相设备用带电辊10具备轴体12、在轴体12的外周形成的弹性体层14以及在弹性体层14的外周形成的表层16,表层16含有粘合剂树脂、平均粒径为15 μm以上50 μm以下的大径颗粒18以及平均粒径为3 μm以上且不足15 μm的小径颗粒20,以粘合剂树脂为100质量份计,小径颗粒20的含量在5-50质量份的范围内,表层16中所含有的包含小径颗粒20的颗粒的凝集体的大小为6 μm以上50 μm以下。

(a)



(b)



1. 一种电子照相设备用带电辊,其特征在于,具备轴体、在所述轴体的外周形成的弹性体层以及在所述弹性体层的外周形成的表层,

所述表层含有粘合剂树脂、平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下的大径颗粒、平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 以上且不足 $15\mu\text{m}$ 的小径颗粒以及有机酸,

以所述粘合剂树脂为100质量份计,所述小径颗粒的含量在5-50质量份的范围内,

以所述粘合剂树脂为100质量份计,所述有机酸的含量在0.1-10质量份的范围内,

所述表层中所含有的包含所述小径颗粒的颗粒的凝集体的大小为 $6\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下。

2. 根据权利要求1所述的电子照相设备用带电辊,其特征在于,所述有机酸为具有羟基的有机酸。

3. 根据权利要求1或2所述的电子照相设备用带电辊,其特征在于,所述大径颗粒和所述小径颗粒的平均粒径之差为 $10\mu\text{m}$ 以上。

4. 根据权利要求1或2所述的电子照相设备用带电辊,其特征在于,所述小径颗粒之间的平均距离为 $40\mu\text{m}$ 以下。

5. 根据权利要求1或2所述的电子照相设备用带电辊,其特征在于,所述大径颗粒之间的平均距离为 $60\mu\text{m}$ 以上。

6. 根据权利要求1或2所述的电子照相设备用带电辊,其特征在于,所述大径颗粒的硬度小于所述小径颗粒的硬度。

7. 根据权利要求1或2所述的电子照相设备用带电辊,其特征在于,所述小径颗粒为二氧化硅颗粒。

电子照相设备用带电辊

技术领域

[0001] 本发明涉及适合使用在采用电子照相方式的复印机、打印机、传真机等电子照相设备中的电子照相设备用带电辊。

背景技术

[0002] 在电子照相设备中,作为使感光鼓的表面带电的方式,已知有使带电辊与感光鼓的表面直接接触的接触带电方式。在接触带电方式中,若放电区域较小,则在局部集中带电而有可能产生图像缺陷。因此,例如专利文献1所记载的那样,进行了如下处理:通过在带电辊的表层中添加颗粒而在表面设置凹凸来确保放电区域并维持带电量。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2009-175427号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 作为使带电辊带电的方式,从装置的紧凑化、低成本化等角度考虑,已知有直流(DC)电压外加方式。近年来,在高速机、高功能机中也进行了采用直流(DC)电压外加方式的尝试。但是,直流(DC)电压外加方式与交流/直流(AC/DC)重叠外加方式相比带电性较差。由于高速机的带电辊和感光鼓的接地时间较短,因此带电性会变差。另外,由于对高功能机要求高画质,因此要求带电的均匀性。因此,现有的技术变得不足以应对上述要求。

[0008] 本发明想要解决的问题在于提供一种提高带电性能并且还可满足带电的均匀性的电子照相设备用带电辊。

[0009] 用于解决问题的方法

[0010] 为了解决上述问题,本发明的电子照相设备用带电辊的要点在于,具备轴体、在上述轴体的外周形成的弹性体层以及在上述弹性体层的外周形成的表层,上述表层含有粘合剂树脂、平均粒径为15 μm 以上50 μm 以下的大径颗粒以及平均粒径为3 μm 以上且不足15 μm 的小径颗粒,以上述粘合剂树脂为100质量份计,上述小径颗粒的含量在5-50质量份的范围内,上述表层中所含有的包含上述小径颗粒的颗粒的凝集体的大小为6 μm 以上50 μm 以下。

[0011] 以上述粘合剂树脂为100质量份计,上述表层优选含有0.1-10质量份的有机酸。上述有机酸优选为具有羟基的有机酸。上述大径颗粒和上述小径颗粒的平均粒径之差优选为10 μm 以上。上述小径颗粒之间的平均距离优选为40 μm 以下。上述大径颗粒之间的平均距离优选为60 μm 以上。上述大径颗粒的硬度优选为小于上述小径颗粒的硬度。上述小径颗粒优选为二氧化硅颗粒。

[0012] 发明效果

[0013] 根据本发明所涉及的电子照相设备用带电辊,由于表层含有特定的大径颗粒和特定的小径颗粒,小径颗粒的含量为特定量,包含小径颗粒的颗粒凝集体的大小在特定范围

内,因此能够充分地确保与感光鼓之间的间隙,并且能够均匀地确保放电的起点。由此,能够提高带电性能,并且还能够满足带电的均匀性。

[0014] 若表层进一步含有有机酸,抑制大径颗粒之间的凝集的效果更加优异。另外,能够高效地在大径颗粒的周围配置小径颗粒。由此,能够将包含小径颗粒的颗粒凝集体的大小抑制得较小。若有机酸是具有羟基的有机酸,则能够提高表层的耐磨损性、耐放电性、电荷性。若大径颗粒和小径颗粒的平均粒径之差为 $10\mu\text{m}$ 以上,则能够高水平地兼顾带电性和均匀性。而且,若小径颗粒之间的平均距离为 $40\mu\text{m}$ 以下,则带电的均匀性更加优异。而且,若大径颗粒之间的平均距离为 $60\mu\text{m}$ 以上,则带电的均匀性更加优异。而且,若大径颗粒的硬度小于小径颗粒的硬度,则耐久时的污染进一步降低。而且,若小径颗粒是二氧化硅颗粒,则耐久时的污染进一步降低。

附图说明

[0015] 图1中的(a)是本发明的一个实施方式所涉及的电子照相设备用带电辊的外观示意图,图1中的(b)是其A-A线剖面图。

[0016] 图2是图1所示的电子照相设备用带电辊的表面附近的放大示意图。

具体实施方式

[0017] 对本发明所涉及的电子照相设备用带电辊(以下,有时简称为带电辊。)进行详细说明。图1中的(a)是本发明的一个实施方式所涉及的电子照相设备用带电辊的外观示意图,图1中的(b)是其A-A线剖面图。图2是图1所示的电子照相设备用带电辊的表面附近的放大示意图。

[0018] 带电辊10具备轴体12、在轴体12的外周形成的弹性体层14、以及在弹性体层14的外周形成的表层16。弹性体层14是作为带电辊10的基底的层。表层16是出现在带电辊10的表面的层。

[0019] 表层16含有粘合剂树脂22、大径颗粒18以及小径颗粒20。通过大径颗粒18以及小径颗粒20在表层16的表面形成有凹凸。大径颗粒18所在的部分是较大的凸部,小径颗粒20所在的部分是较小的凸部。在较大的凸部与较大的凸部之间配置有一个或两个以上的较小的凸部。大径颗粒18所在的较大凸部是与感光鼓接触的部分,小径颗粒20所在的较小凸部是不与感光鼓接触的部分。大径颗粒18和小径颗粒20的形状没有特别限定,优选为球形、正球形等。

[0020] 大径颗粒18是平均粒径为 $15\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下的颗粒。通过含有这样的大径颗粒18,能够使表层16的表面凹凸变得足够大,从而能够充分地确保表层16与感光鼓之间的间隙。由此,放电性能提高,因此能够确保较高的带电性。若大径颗粒18的平均粒径不足 $15\mu\text{m}$,则不能充分地确保表层16与感光鼓之间的间隙,从而不能确保较高的带电性。另外,若大径颗粒18的平均粒径超过 $50\mu\text{m}$,则不能满足带电的均匀性。从能够增大与感光鼓之间的间隙等观点出发,大径颗粒18的平均粒径更优选为 $20\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $25\mu\text{m}$ 以上。另外,从容易提高带电的均匀性等观点出发,大径颗粒18的平均粒径更优选为 $45\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $40\mu\text{m}$ 以下。大径颗粒18的平均粒径是通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定的中值粒径。

[0021] 大径颗粒18没有特别限定,从容易确保与感光鼓之间的接触部的柔软性等观点出发,优选为树脂颗粒。作为树脂颗粒,可列举为丙烯酸颗粒、聚氨酯颗粒、聚酰胺颗粒等。大径颗粒18可以由其中的一种树脂颗粒构成,也可以由两种以上的树脂颗粒构成。其中,从基于低变形率的低老化性等观点出发,优选为丙烯酸颗粒。另外,从对电阻的影响程度较小等观点出发,优选为聚酰胺颗粒(尼龙颗粒)。

[0022] 从容易维持与感光鼓之间的间隙等观点出发,优选大径颗粒18相对于载荷的变形量较小。例如,在施加有50mN的载荷时,其变形量优选为80%以下。更优选为70%以下,进一步优选为60%以下。另一方面,从确保柔软性等观点出发,其变形量优选为10%以上。更优选为20%以上。

[0023] 大径颗粒18的含量没有特别限制,从容易适度地确保大径颗粒18的颗粒间距离、容易提高带电的均匀性等观点出发,以粘合剂树脂22为100质量份计,优选为5-40质量份的范围内。更优选为5-35质量份的范围内,进一步优选10-30质量份的范围内。

[0024] 大径颗粒18之间的平均距离优选为60 μm 以上。大径颗粒18的量适度,容易提高带电的均匀性。另外,从该观点出发,大径颗粒18之间的平均距离更优选为80 μm 以上,进一步优选为100 μm 以上。另外,从大径颗粒18的量适度、容易提高带电的均匀性等观点出发,大径颗粒18之间的平均距离优选为300 μm 以下。更优选为250 μm 以下,进一步优选为200 μm 以下。通过拍摄表层16的表面照片并在任意的五处位置分别测定三次大径颗粒18之间的距离,由总计15次测定的平均值来表示大径颗粒18之间的平均距离。大径颗粒18之间的距离由彼此相对的外周间距离来表示。

[0025] 从容易均匀地维持与感光体之间的间隙等观点出发,优选以大径颗粒18与大径颗粒18不会形成凝集体的形式存在。

[0026] 小径颗粒20是平均粒径为3 μm 以上且不足15 μm 的颗粒。小径颗粒20所在的部分的凸部成为放电的起点。通过含有小径颗粒20,能够使表层16确保放电的起点,通过使小径颗粒20分散,能够满足带电的均匀性。若小径颗粒20的平均粒径不足3 μm ,则小径颗粒20所在的部分的凸部变得过小而难以成为放电的起点,不能满足带电的均匀性。另外,若小径颗粒20的平均粒径超过15 μm ,则小径颗粒20所在的部分的凸部变得过大而难以成为放电的起点,不能满足带电的均匀性。从提高带电的均匀性等观点出发,小径颗粒20的平均粒径更优选为4 μm 以上,进一步优选为5 μm 以上。另外,更优选为10 μm 以下,进一步优选为7 μm 以下。小径颗粒20的平均粒径是通过激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定的中值粒径。

[0027] 小径颗粒20配置于与感光鼓的非接触部,因此可以是柔软性优异的树脂颗粒,也可以是较硬的无机颗粒。其中,从增大与大径颗粒18之间的硬度差而容易减少耐久时的污染等观点出发,优选为较硬的无机颗粒。在无机颗粒中,从进一步减少耐久时的污染等观点出发,特别优选为二氧化硅颗粒。

[0028] 以粘合剂树脂22为100质量份计,小径颗粒20的含量在5-50质量份的范围内。若小径颗粒20的含量不足5质量份,则放电的起点较少而不能确保带电的均匀性。若小径颗粒20的含量超过50质量份,则小径颗粒20过多而无法抑制包含小径颗粒20的颗粒的凝集,包含小径颗粒20的颗粒的凝集体变得过大而不能确保带电的均匀性。从上述观点出发,以粘合剂树脂22为100质量份计,小径颗粒20的含量更优选为10质量份以上,进一步优选为15质量份以上。另外,从上述观点出发,以粘合剂树脂22为100质量份计,更优选为40质量份以下,

进一步优选为30质量份以下。

[0029] 小径颗粒20之间的平均距离优选为40 μm 以下。小径颗粒20之间的平均距离越小,越容易提高带电的均匀性。从该观点出发,小径颗粒20之间的平均距离更优选为30 μm 以下,进一步优选为20 μm 以下。通过拍摄表层16的表面照片并在任意的五处位置分别测定三次小径颗粒20之间的距离,由总计15次测定的平均值来表示小径颗粒20之间的平均距离。小径颗粒20之间的距离由彼此相对的外周间距离来表示。

[0030] 在表层16中,可以如图2中的(a)所示那样不存在包含小径颗粒20的颗粒的凝集体,也可以如图2(b)所示那样具有包含小径颗粒20的颗粒的凝集体。作为包含小径颗粒20的颗粒的凝集体,存在包含小径颗粒20和大径颗粒18的双方的颗粒的凝集体、仅由小径颗粒20构成的颗粒的凝集体。例如在图2中的(b)中分别示出了由两个小径颗粒20和一个大径颗粒18构成的颗粒的凝集体24a、由两个小径颗粒20构成的颗粒的凝集体24b、以及由一个小径颗粒20和一个大径颗粒18构成的颗粒的凝集体24c。当存在包含小径颗粒20和大径颗粒18的双方的颗粒的凝集体时,小径颗粒20彼此的凝集、大径颗粒18彼此的凝集受到抑制而容易使小径颗粒20以及大径颗粒18适度地分散。当存在仅由小径颗粒20构成的颗粒的凝集体时,在放电控制的方面较为理想。

[0031] 包含小径颗粒20的颗粒的凝集体的大小为6 μm 以上50 μm 以下。颗粒的分散性优异,因此能够满足带电的均匀性。若凝集体的大小超过50 μm ,则颗粒的分散性变差而不能满足带电的均匀性。另外,从该观点出发,凝集体的大小优选为45 μm 以下,进一步优选为40 μm 以下。包含小径颗粒20的颗粒的凝集体是在沿着弹性体层14的表面的面内聚集的颗粒的集合体,根据粘合剂树脂22的量、厚度等,向厚度方向的累积较少。通过拍摄表层16的表面照片并在任意的五处位置分别测定三次包含小径颗粒20的颗粒的凝集体的最大距离,由总计15次测定的平均值来表示包含小径颗粒20的颗粒的凝集体的大小。

[0032] 大径颗粒18和小径颗粒20的平均粒径之差优选为10 μm 以上。平均粒径之差越大,表层16的表面凹凸变得越大,容易确保表层16与感光鼓之间的间隙。从该观点出发,平均粒径之差更优选为15 μm 以上,进一步优选为20 μm 以上。

[0033] 大径颗粒18的硬度优选为小于小径颗粒20的硬度。硬度差越大,越容易减少耐久时的污染。从该观点出发,大径颗粒18的硬度a与小径颗粒20的硬度b的关系优选为 $a/b < 1$ 。更优选为 $a/b \leq 0.7$,进一步优选为 $a/b \leq 0.6$,特别优选为 $a/b \leq 0.5$ 。

[0034] 在表层16中,大径颗粒18所在的部分的凸部的高度优选为10 μm 以上。更优选为15 μm 以上,进一步优选为20 μm 以上。若该凸部的高度为10 μm 以上,则容易确保与感光鼓之间的间隙。另外,小径颗粒20所在的部分的凸部的高度优选为2.0 μm 以上。更优选为2.5 μm 以上,进一步优选为3.0 μm 以上。若该凸部的高度为2.0 μm 以上,则容易确保放电的起点。凸部的高度,通过从不存在颗粒的部分(例如小径颗粒20与小径颗粒20之间的部分等)的表层16的表面起的高度来表示。可以使用激光显微镜(例如基恩士制造的“VK-9510”等)通过对截面进行观察来测定凸部的高度。例如,可以对任意位置的五处部位分别测定凸部的高度并通过其平均值来表示。

[0035] 粘合剂树脂22没有特别限定,可以根据要求的特性等选择适合的材料。作为粘合剂,可列举为丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、氟系树脂、硅系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚氨酯系树脂、聚酰胺系树脂等。上述树脂作为表层16的粘合剂树脂22可以单独使用一种,也

可以两种以上组合使用。其中,从电阻控制、柔软性等观点出发,更优选为聚酰胺系树脂、丙烯酸系树脂。另外,从与颗粒的粘附性等观点出发,粘合剂树脂22优选为与颗粒相同的材质。

[0036] 表层16可以在粘合剂树脂22、大径颗粒18、小径颗粒20的基础上还含有有机酸。在表层形成用组合中,有机酸被离子化。通过使离子化的有机酸存在于颗粒的周围,能够使颗粒带有有机酸所带的负电荷。表面积更大的大径颗粒18比小径颗粒20带有更多的负电荷,因此大径颗粒18彼此容易产生静电排斥。因此,推测当表层16进一步含有有机酸时抑制大径颗粒18彼此的凝集的效果更加优异。另一方面,小径颗粒20与大径颗粒18相比负电荷较小,因此大径颗粒18与小径颗粒20之间的静电排斥较小,在范德华力差的作用下大径颗粒18和小径颗粒20可以凝集。因此,推测当表层16进一步含有有机酸时能够高效地在大径颗粒18的周围配置小径颗粒20。另外,在小径颗粒20彼此之间的静电排斥的作用下,配置于大径颗粒18的周围的小径颗粒20的数目变少。由此,若表层16进一步含有有机酸,则能够将包含小径颗粒20的颗粒的凝集体的大小抑制得较小。

[0037] 作为有机酸,可列举为羧酸、磺酸等。作为羧酸,可列举为柠檬酸、草酸、乙酸、甲酸等。这些作为在表层16中添加的有机酸可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。其中,优选为羧酸,并且,特别优选为柠檬酸、草酸等具有羟基的有机酸。若有机酸是具有羟基的有机酸,则能够提高表层16的耐磨损性、耐放电性、电荷性。推测其原因在于,有机酸的羟基容易与作为粘合剂树脂的尼龙的酰胺基、丙烯酸树脂的羰基等发生氢键键合,在基于氢键的相互作用下,使得表层16的耐磨损性、耐放电性提高。另外,推测其原因在于,在有机酸的羟基的作用下,表层16的静电容量变大,从而提高电荷性。

[0038] 从抑制大径颗粒18彼此的凝集的效果优异、高效地在大径颗粒18的周围配置小径颗粒20、将包含小径颗粒20的颗粒的凝集体的大小抑制得较小等观点出发,以粘合剂树脂为100质量份计,有机酸的含量优选为0.1质量份以上。更优选为0.5质量份以上。另外,从表层形成用组合中的有机酸或有机酸的稀释液的相溶性的观点出发,以粘合剂树脂为100质量份计,有机酸的含量优选为10质量份以下。更优选为7质量份以下。

[0039] 表层16可以在粘合剂树脂22、大径颗粒18、小径颗粒20的基础上还含有添加剂,也可以不含有。作为添加剂,可列举为导电剂、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂、脱模剂、染料、颜料、阻燃剂等。作为导电剂,可列举为离子导电剂(季铵盐等)、电子导电剂(炭黑等)等。

[0040] 可以通过材料的种类、导电剂的配合等将表层16调整为规定的体积电阻率。表层16的体积电阻率根据用途等适当地设定为 $10^5-10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $10^8-10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 的范围等即可。

[0041] 表层16的厚度由不存在颗粒的部分(例如小径颗粒20与小径颗粒20之间的部分等)的厚度来表示。从容易将大径颗粒18、小径颗粒20充分地固定在表层中等观点出发,表层16的厚度优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上。更优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上。另一方面,从确保小径颗粒20所在的部分的凸部的大小从而容易确保放电的起点等观点出发,表层16的厚度优选为 $3.0\mu\text{m}$ 以下。更优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以下。可以使用激光显微镜(例如基恩士制造的“VK-9510”等)通过对截面进行观察来测定表层16的厚度。例如,可以对任意位置的五处部位分别测定从弹性体层14的表面到表层16的表面的距离并通过其平均值来表示表层16的厚度。

[0042] 表层16可以通过使用含有粘合剂树脂22、大径颗粒18、小径颗粒20的表层形成用组合,将其涂布在弹性体层14的外周面上并适当地进行干燥处理等来形成。在表层形成

用组合物中,粘合剂树脂22、大径颗粒18、小径颗粒20可以使用分散介质作为分散液来进行制备。作为分散介质,可列举为甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮等酮系溶剂、异丙醇(IPA)、甲醇、乙醇等醇系溶剂、己烷、甲苯等烃系溶剂、乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸系溶剂、二乙醚、四氢呋喃等醚系溶剂、水等。

[0043] 表层形成用组合物优选为在涂布之前使颗粒充分地分散。例如,通过对表层形成用组合物照射超声波,能够在涂布之前使颗粒充分地分散。另外,含有有机酸的表层形成用组合物,在其静电相互作用下,能够在涂布之前使颗粒充分地分散。含有有机酸的表层形成用组合物,可以削减或者减少照射超声波的工序。

[0044] 弹性体层14含有交联橡胶。弹性体层14由含有未交联橡胶的导电性橡胶组合物形成。交联橡胶通过使未交联橡胶进行交联而得到。未交联橡胶可以是极性橡胶也可以是非极性橡胶。从导电性优异等观点出发,未交联橡胶更优选为极性橡胶。

[0045] 极性橡胶是具有极性基团的橡胶,作为极性基团,可列举为氯基、硝基、羧基、环氧基等。作为极性橡胶,具体而言,可列举为氯醇橡胶、丁腈橡胶(NBR)、聚氨酯橡胶(U)、丙烯酸橡胶(丙烯酸酯和2-氯乙基乙烯基醚的共聚物,ACM)、氯丁橡胶(CR)、环氧化天然橡胶(ENR)等。在极性橡胶中,从容易使得体积电阻率特别低等观点出发,更优选为氯醇橡胶、丁腈橡胶(NBR)。

[0046] 作为氯醇橡胶,可列举为包括表氯醇的均聚物(CO)、表氯醇-环氧乙烷二元共聚物(ECO)、表氯醇-烯丙基缩水甘油醚二元共聚物(GCO)、表氯醇-环氧乙烷-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物(GECO)等。

[0047] 作为聚氨酯橡胶,可列举为分子内具有醚键的聚醚型的聚氨酯橡胶。聚醚型的聚氨酯橡胶,可以通过在两末端具有羟基的聚醚和二异氰酸酯的反应来制备。作为聚醚,没有特别限定,可列举为聚乙二醇、聚丙二醇等。作为二异氰酸酯,没有特别限定,可列举为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等。

[0048] 作为非极性橡胶,可列举为异戊二烯橡胶(IR)、天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、丁二烯橡胶(BR)等。

[0049] 作为交联剂,可列举为硫磺交联剂、过氧化物交联剂、脱氯交联剂。上述交联剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0050] 作为硫磺交联剂,可列举为粉末硫磺、沉淀硫磺、胶体硫磺、表面处理硫磺、不溶性硫磺、氯化硫、秋兰姆系硫化促进剂、高分子多硫化物等以往已知的硫磺交联剂。

[0051] 作为过氧化物交联剂,可列举为过氧化缩酮、二烷基过氧化物、过氧化酯、过氧化酮、过氧化二碳酸酯、二酰基过氧化物、氢过氧化物等以往已知的过氧化物交联剂。

[0052] 作为脱氯交联剂,可列举为二硫代碳酸酯化合物。更具体而言,可列举为喹啉-2,3-二硫代碳酸酯、6-甲基喹啉-2,3-二硫代碳酸酯、6-异丙基喹啉-2,3-二硫代碳酸酯、5,8-二甲基喹啉-2,3-二硫代碳酸酯等。

[0053] 作为交联剂的配合量,从不易渗出等观点出发,以未交联橡胶为100质量份计,优选为0.1-2质量份的范围内,更优选为0.3-1.8质量份的范围内,进一步优选为0.5-1.5质量份的范围内。

[0054] 在使用脱氯交联剂作为交联剂的情况下,可以并用脱氯交联促进剂。作为脱氯交联促进剂,可列举为1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳-7-烯(以下简称为DBU)或其弱酸盐。

脱氯交联促进剂,可以以DBU的形式来使用,但从其操作性方面考虑,优选以其弱酸盐的形式来使用。作为DBU的弱酸盐,可列举为碳酸盐、硬脂酸盐、2-乙基己酸盐、苯甲酸盐、水杨酸盐、3-羟基-2-萘甲酸盐、酚醛树脂盐、2-巯基苯并噻唑盐、2-巯基苯并咪唑盐等。

[0055] 作为脱氯交联促进剂的含量,从不易渗出等观点出发,以未交联橡胶为100质量份计,优选为0.1-2质量份的范围内。更优选为0.3-1.8质量份的范围内,进一步优选为0.5-1.5质量份的范围内。

[0056] 在弹性体层14中,为了赋予导电性,可以适当添加炭黑、石墨、c-TiO₂、c-ZnO、c-SnO₂(c-表示导电性。)、离子导电剂(季铵盐、硼酸盐、表面活性剂等)等以往已知的导电剂。另外,可以根据需要适当添加各种添加剂。作为添加剂,可列举为润滑剂、硫化促进剂、防老化剂、光稳定剂、粘度调节剂、加工助剂、阻燃剂、增塑剂、发泡剂、填充剂、分散剂、消泡剂、颜料、脱模剂等。

[0057] 可以通过交联橡胶的种类、离子导电剂的配合量、电子导电剂的配比等将弹性体层14调整为规定的体积电阻率。弹性体层14的体积电阻率根据用途等适当设定为10²-10¹⁰Ω·cm、10³-10⁹Ω·cm、10⁴-10⁸Ω·cm的范围等即可。

[0058] 弹性体层14的厚度没有特别限定,根据用途等适当设定为0.1-10mm的范围内等即可。

[0059] 弹性体层14例如通过如下方法来制得。首先,将轴体12同轴地设置于辊成形模具的中空部,注入未交联的导电橡胶组合物,加热、固化(交联)后脱模,或者将未交联的导电性橡胶组合物挤出成形在轴体12的表面等,由此在轴体12的外周形成弹性体层14。

[0060] 只要轴体12具有导电性,就没有特别限定。具体而言,可举例说明为由铁、不锈钢、铝等金属制成的实心体、中空体构成的芯棒等。可以根据需要在轴体12的表面涂布粘合剂、底涂剂等。即,弹性体层14可以经由粘合剂层(底涂剂层)与轴体12粘合。可以根据需要对粘合剂、底涂剂等实施导电化。

[0061] 根据以上构成的带电辊10,由于表层16含有特定的大径颗粒18和特定的小颗粒20,小径颗粒20的含量为特定量,包含小径颗粒20的颗粒的凝集体的大小在特定范围内,因此能够充分地确保与感光鼓之间的间隙,并且能够均匀地确保放电的起点。由此,能够提高带电性能,并且还能够满足带电的均匀性。

[0062] 作为本发明所涉及的带电辊的构成,并不限于图1所示的构成。例如,在图1所示的带电辊10中,还可以是在轴体12与弹性体层14之间具备其他弹性体层的构成。在该情况下,其他弹性体层是成为带电辊的基底的层,弹性体层14作为进行带电辊的电阻调整层的电阻调整层等而发挥功能。其他弹性体层,例如,可以由作为构成弹性体层14的材料而列举的材料中的任意一种构成。另外,例如,在图1所示的带电辊10中,可以在弹性体层14与表层16之间具备其他弹性体层的构成。在该情况下,弹性体层14是成为带电辊的基底的层,其他弹性体层作为进行带电辊的电阻调整层的电阻调整层等而发挥功能。

[0063] 实施例

[0064] 以下,使用实施例以及对比例对本发明进行详细说明。

[0065] (实施例1-11、对比例1-8)

[0066] <导电性橡胶组合物的制备>

[0067] 以异戊二烯橡胶为100质量份计,配合炭黑30质量份、氧化锌6质量份、硬脂酸2质

量份、硫磺1质量份、噻唑系硫化促进剂0.5质量份、秋兰姆系硫化促进剂0.5质量份、重质碳酸钙50质量份,使用温度调节为50℃的密闭型混合机混炼10分钟,制备导电性橡胶组合物。

[0068] 准备以下材料作为导电性橡胶组合物的材料。

[0069] • 橡胶成分

[0070] 异戊二烯橡胶(IR) (JSR(株)制造,“JSR IR2200”]

[0071] • 导电剂

[0072] 炭黑(电子导电剂) [Cabot Japan(株)制造,“SHOW BLACK N762”]

[0073] • 氧化锌[堺化学工业(株)制造,“氧化锌2种”]

[0074] • 硬脂酸(日本油脂(株)制造,“硬脂酸SAKURA”]

[0075] • 硫磺[鹤见化学工业(株)制造,“粉末硫磺”]

[0076] • 硫化促进剂

[0077] • 噻唑系硫化促进剂[大内新兴化学工业(株)制造,“NOCCELER DM”]

[0078] • 秋兰姆系硫化促进剂[大内新兴化学工业(株)制造,“NOCCELER TRA”]

[0079] • 无机填料颗粒

[0080] 重质碳酸钙[白石钙(株)制造,“Whiton B”,平均粒径3.6 μ m]

[0081] <弹性体层的制备>

[0082] 在直径为6mm、快削钢(SUM)制成的芯棒的外周,使用挤出成形装置将制备的导电性橡胶组合物挤出成形成冠(crown)状。具体而言,一边使上述芯棒穿过挤压成形装置的模具的圆形口部,一边向模具与芯棒之间的间隙供给导电性橡胶组合物,由此在芯棒的外周挤出成形弹性体层。在该挤出成形时,通过改变芯棒的穿过速度对导电性橡胶组合物相对于芯棒的长度方向的附着量进行控制,能够将弹性体层前驱体的形状设为冠状。接着,以180℃对其进行加热处理30分钟。由此,在芯棒的外周形成规定的弹性体层(厚度为1.5mm)。

[0083] <表层的制备>

[0084] 以表1、表2中记载的配合量(质量份)配合颗粒和粘合剂树脂,并添加甲基乙基酮(MEK)200质量份,以规定时间施加超声波进行混合搅拌,由此制备表层形成用的液态组合物。接着,将该液态组合物辊涂于弹性体层的外周面,并实施热处理,由此在弹性体层的外周形成表层。由此,制备带电辊。

[0085] (实施例12-18)

[0086] 以表3中记载的配合量(质量份)配合颗粒、粘合剂树脂和有机酸溶液,并添加甲基乙基酮(MEK)200质量份,以规定时间(10分钟)进行混合搅拌,由此制备表层形成用的液态组合物。此时,未施加超声波。除了使用所得到的表层形成用组合物以外,按照与其他实施例同样的方式制备带电辊。

[0087] 作为表层材料使用的材料如下所述。

[0088] • 粘合剂树脂(尼龙):铅市制造的“FINE RESIN FR-104”

[0089] • 粘合剂树脂(丙烯酸):根上工业社制造的“Paracron W197C”

[0090] • 尼龙颗粒<1>:平均粒径为30 μ m, Daicel-Hüls制造的“Diamide 1118”

[0091] • 尼龙颗粒<2>:平均粒径为20 μ m, Daicel-Hüls制造的“Diamide 2158”

[0092] • 尼龙颗粒<3>:平均粒径为50 μ m,阿科玛制造的“Olgasol 2002ES5NAT1”

[0093] • 尼龙颗粒<4>:平均粒径为5.0 μ m, Daicel-Hüls制造的“Diamide2070”

- [0094] • 尼龙颗粒<5>:平均粒径为10 μm ,Daicel-Hüls制造的“Diamide2159”
- [0095] • 尼龙颗粒<6>:平均粒径为60 μm ,阿科玛制造的“Olgasol 2002ES6NAT1”
- [0096] • 二氧化硅颗粒<1>:平均粒径为5.0 μm ,富士硅化学株式会社制造的
- [0097] “SYLYSIA450”
- [0098] • 二氧化硅颗粒<2>:平均粒径为3.0 μm ,AGC SI-TECH制造的“SUNSPHERE L-31”
- [0099] • 二氧化硅颗粒<3>:平均粒径为12 μm ,AGC SI-TECH制造的“SUNSPHERE H-122”
- [0100] • 二氧化硅颗粒<4>:平均粒径为2.0 μm ,富士硅化学株式会社制造的“SYLYSIA436”
- [0101] • 有机酸<1>:柠檬酸,使用5质量%的柠檬酸水溶液
- [0102] • 有机酸<2>:草酸,使用5质量%的草酸水溶液
- [0103] • 有机酸<3>:甲酸,使用5质量%的甲酸水溶液
- [0104] • 有机酸<4>:乙酸,使用5质量%的乙酸水溶液
- [0105] 其中,表中的配合量是去除水后的量。
- [0106] 对所使用的颗粒进行各测定。另外,对所制备的各带电辊的表层进行各测定。并且,对所制备的各带电辊进行与带电性有关的图像评价。另外,一并评价耐久性。对于实施例1、7、12-18,调查大径颗粒彼此的凝集体的个数并进一步进行耐久后的图像评价。将评价结果以及表层形成用组合物的配比组成示于以下的表中。
- [0107] (颗粒的硬度比)
- [0108] 使用Fischer公司制造的“FISCHER SCOPE HM2000LT”或者相当的测定器,触芯使用平面压头,将相对于颗粒压入1mN时的万能硬度(HU)作为测定值。
- [0109] (颗粒的变形量)
- [0110] 通过万能硬度计进行测定。通过施加了50mN的压入载荷时的粒径和施加载荷之前的粒径算出。
- [0111] (颗粒的凝集体的大小)
- [0112] 通过拍摄表层的表面照片并在任意的五处位置分别测定三次包含小径颗粒的颗粒的凝集体的最大距离,由总计15次测定的平均值来表示包含小径颗粒的颗粒的凝集体的大小。
- [0113] (颗粒之间的平均距离)
- [0114] 通过拍摄表层的表面照片并在任意的五处位置分别测定三次大径颗粒之间的距离,由总计15次测定的平均值来表示大径颗粒之间的平均距离。对于小径颗粒之间的平均距离以及其他颗粒之间的平均距离也同样地进行测定。
- [0115] (颗粒部的凸部高度)
- [0116] 使用激光显微镜(基恩士制造的“VK-9510”)通过对截面进行观察来测定颗粒部的凸部高度。大径颗粒部的凸部高度,由从不存在颗粒的部分的表层的表面起至存在大径颗粒的部分的顶部的表层的表面为止的高度来表示。对任意位置的五处部位分别测定大径颗粒部的凸部高度,并由其平均值来表示。对于小径颗粒部的凸部高度以及其他颗粒部的凸部高度也同样地进行测定。
- [0117] (图像评价:水平条纹)
- [0118] 将制备的带电辊安装在实机(HP制造的“CLJ4525dn”)的墨盒(黑)中,在15 $^{\circ}\text{C}$ ×

10%RH的环境下,以25%浓度半色调进行图像输出。进行初期或2万张耐久后的评价。将图像中没有水平条纹的情况评价为特别良好“◎”,将图像中几乎没有水平条纹的情况评价为良好“○”,将图像中出现水平条纹、调色剂的附着对图像的影响较大的情况评价为不良“×”。

[0119] (图像评价:均匀性)

[0120] 将制备的带电辊安装在实机(HP制造的“CLJ4525dn”)的墨盒(黑)中,在15℃×10%RH的环境下,以25%浓度半色调进行图像输出。进行初期或2万张耐久后的评价。将图像中没有出现不均匀的情况评价为良好“○”,将图像中出现不均匀的情况评价为不良“×”。

[0121] (耐久性评价:辊污染)

[0122] 将制备的带电辊安装在实机(HP制造的“CLJ4525dn”)的墨盒(黑)中,在15℃×10%RH的环境下进行2万张耐久后,以目视对辊的外观进行观察。此时,将辊的整个面附着有白色的外添加剂、且是为明显产生图像不良的量的情况评价为不良“×”,将辊的表面微量地附着有条纹状的污物、但是为白色的外添加剂轻微地附着的污染而不会产生图像不良的量的情况评价为良好“○”,将辊的表面没有产生条纹状的污物的情况评价为最为良好“◎”。

[0123] (大径颗粒彼此的凝集体的个数)

[0124] 拍摄表层的表面照片,在任意的五处位置分别测量大径颗粒彼此的凝集体的个数(个/mm²),并通过其平均值来进行表示。

[0125]

表 1

		粒径 (μm)	实施例																		
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11								
配比组成 (质量份)	粘合剂树脂	尼龙 丙烯酸	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -			
	大径颗粒	尼龙<1>	25	25	-	15	5	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
		尼龙<2>	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-		
		尼龙<3>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35	-	-	-	-		
	小径颗粒	尼龙<4>	25	-	25	25	25	25	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	25		
		尼龙<5>	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25		
		二氧化硅<1>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-		
		二氧化硅<2>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-		
		二氧化硅<3>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-		
	超声波条件 (min.)			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	5	10	10	
凝集体的大小 (μm)			40	40	30	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	6	50	30	40	
粒径之差 (μm)			25	20	15	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	17	35	10	25	
颗粒的硬度比 (大径/小径)			0.6	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.2	0.9	0.6	
变形量 (%)			50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	85	
大径颗粒之间的距离 (μm)			60	60	60	150	300	60	60	60	60	60	60	60	60	60	120	120	60	60	
小径颗粒之间的距离 (μm)			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	7	40	20	20	
大径颗粒部的凸部高度 (μm)			23	23	13	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	13	44	13	23	
小径颗粒部的凸部高度 (μm)			3	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	12	7	3	
评价	图像质量	水平条纹	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		均匀性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		辊污染	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎

[0126] 表2

[0127]

			粒径 (μm)	对比例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
配比组成 (质量份)	粘合剂树脂	尼龙		100	100	100	100	100	-	100	-
		丙烯酸		-	-	-	-	-	100	-	100
	大径颗粒	尼龙<1>	30	25	-	-	25	-	25	25	25
		尼龙<2>	20	-	45	-	-	35	-	-	-
		尼龙<3>	50	-	-	-	-	-	-	-	-
	小径颗粒	尼龙<4>	5	-	-	-	3	-	-	60	-
		尼龙<5>	10	-	-	45	-	-	-	-	-
		二氧化硅<1>	5	-	-	-	-	-	-	-	25
		二氧化硅<2>	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	其他颗粒	二氧化硅<3>	12	-	-	-	-	-	-	-	-
		尼龙<6>	60	-	-	-	-	53	-	-	-
		二氧化硅<4>	2	-	-	-	-	-	15	-	-
超声波条件 (min.)				10	10	10	10	10	10	10	2
	凝集体的大小 (μm)			40	30	20	40	80	35	60	60
	粒径之差 (μm)			-	-	-	25	40	28	25	25
	颗粒的硬度比 (大径/小径)			-	-	-	0.6	0.7	0.2	0.6	0.3
	变形量 (%)			50	50	50	50	50	50	50	50
	大径颗粒之间的距离 (μm)			60	40	-	60	40	60	60	60
	小径颗粒之间的距离 (μm)			-	-	20	60	-	-	20	20
	其他颗粒之间的距离 (μm)			-	-	-	-	60	3	-	-
	大径颗粒部的凸部高度 (μm)			23	13	-	23	13	23	23	23
	小径颗粒部的凸部高度 (μm)			-	-	7	3	-	-	3	3
	其他颗粒部的凸部高度 (μm)			-	-	-	-	53	1.5	-	-
评价	图像质量	水平条纹		◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
		均匀性		×	×	○	×	×	×	×	×
	耐久性	辊污染		○	○	○	○	○	○	○	○

[0128] 表3

[0129]

			粒径 (μm)	实施例									
				1	12	13	14	15	16	17	7	18	
配比组成 (质量份)	粘合剂树脂	尼龙		100	100	100	100	100	100	100	100	-	-
		丙烯酸		-	-	-	-	-	-	-	-	100	100
	大径颗粒	尼龙<1>	30	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
		尼龙<2>	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		尼龙<3>	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	小径颗粒	尼龙<4>	5	25	25	25	25	25	25	25	25	-	-
		尼龙<5>	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		二氧化硅<1>	5	-	-	-	-	-	-	-	-	25	25
		二氧化硅<2>	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	有机酸	二氧化硅<3>	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		柠檬酸		-	3	-	-	-	-	0.1	10	-	3
		草酸		-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
		甲酸		-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
	乙酸		-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	
超声波条件 (min.)				10	0	0	0	0	0	0	0	10	0
	凝集体的大小 (μm)			40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	大径颗粒彼此的凝集体的个数 (个/ mm^2)			4	0	0	0	0	0	0	0	4	0
	粒径之差 (μm)			25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	颗粒的硬度比 (大径/小径)			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.3	0.3
	变形量 (%)			50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	大径颗粒之间的距离 (μm)			60	120	120	120	120	100	150	60	60	60
	小径颗粒之间的距离 (μm)			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	大径颗粒部的凸部高度 (μm)			23	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	小径颗粒部的凸部高度 (μm)			3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
评价	图像质量	水平条纹	初期	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
			耐久后	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	均匀性	初期	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
		耐久后	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
耐久性	辊污染		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0130] 对比例1、2虽然含有规定的大径颗粒,但是不含有规定的小径颗粒,因此带电均匀性不足,图像的均匀性较差。对比例3虽然含有规定的小径颗粒,但是不含有规定的大径颗粒,因此与感光鼓之间的间隙不足,图像中产生了水平条纹。对比例4虽然含有规定的大径颗粒以及规定的小径颗粒,但是规定的小径颗粒的含量过少,因此带电均匀性不足,图像的均匀性较差。对比例5虽然含有规定的大径颗粒以及粒径进一步大于该大径颗粒的颗粒,但是不含有规定的小径颗粒,因此带电均匀性不足,图像的均匀性较差。对比例6虽然含有粒径小于规定的小径颗粒的颗粒和规定的大径颗粒,但是不含有规定的小径颗粒,因此带电均匀性不足,图像的均匀性较差。对比例7虽然含有规定的大径颗粒以及规定的小径颗粒,但是规定的小径颗粒的含量过多,因此包含小径颗粒的凝集体的大小过大,带电均匀性不足,图像的均匀性较差。对比例8虽然含有规定的大径颗粒以及规定的小径颗粒,但是基于超声波的分散不足,包含小径颗粒的凝集体的大小过大,带电均匀性不足,图像的均匀性较差。

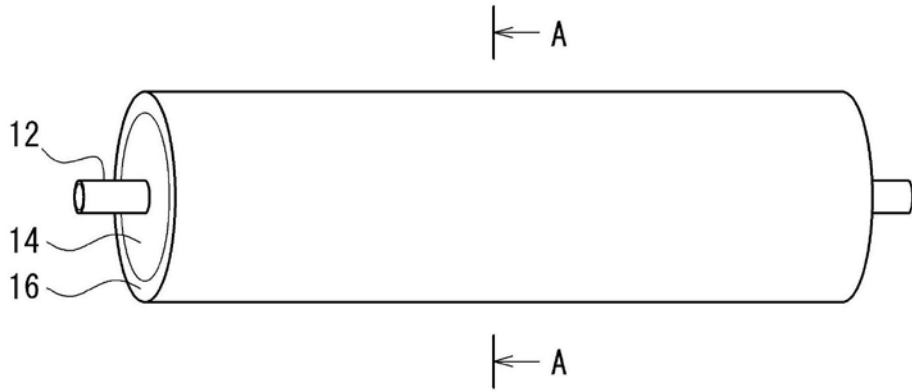
[0131] 与此相对,实施例含有规定的大径颗粒以及规定的小径颗粒,规定的小径颗粒的含量在规定的范围内,包含小径颗粒的凝集体的大小在规定的范围内,因此在充分地确保与感光鼓之间的间隙的同时还可满足带电均匀性,图像中不会产生水平条纹,图像的均匀性也很优异。另外,耐久性也很优异。而且,通过实施例之间的对比可知,若大径颗粒和小径颗粒的硬度比为0.5以下,则耐久时的污染进一步减少,耐久性特别优异。

[0132] 由实施例1和实施例12-17、实施例7和实施例18以及对比例8的对比可知,若表层

进一步含有有机酸,则即使不施加超声波也能够将包含小径颗粒的颗粒的凝集体的大小抑制得较小。另外,能够抑制大径颗粒彼此的凝集。另外,能够进一步增大大径颗粒之间的距离。并且,由此可确认图像质量的提高以及辊污染的降低。

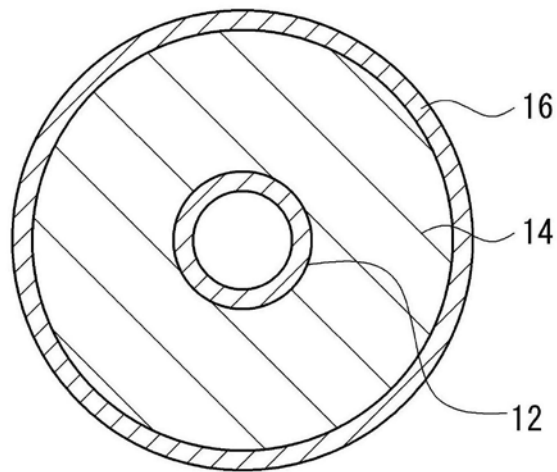
[0133] 以上,对本发明的实施方式、实施例进行了说明,但本发明不受上述实施方式、实施例的任何限定,可以在不脱离本发明的主旨的范围内进行各种改变。

(a)



10

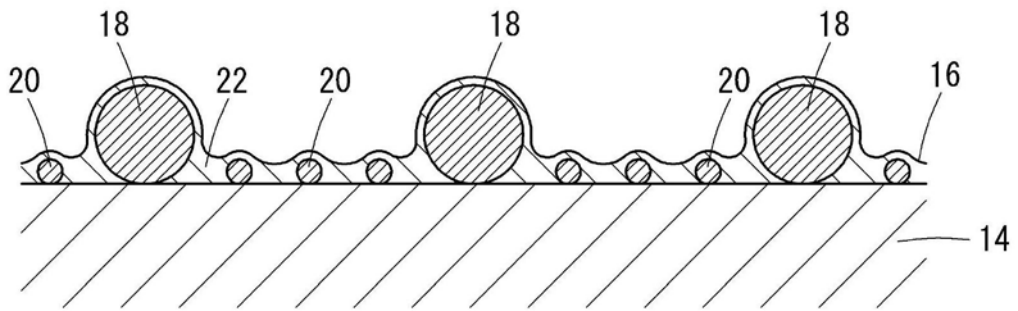
(b)



10

图1

(a)



(b)

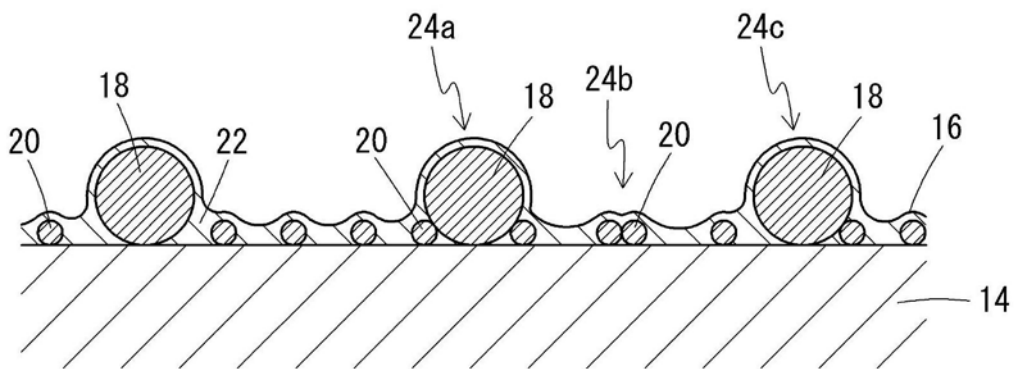


图2