

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 15/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510075454.6

[43] 公开日 2006年12月6日

[11] 公开号 CN 1873547A

[22] 申请日 2005.5.31

[21] 申请号 200510075454.6

[71] 申请人 住友橡胶工业株式会社

地址 日本国兵库县

[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

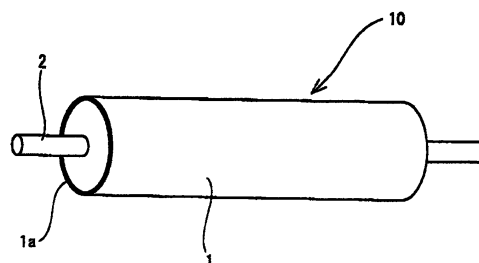
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称

电子照相用半导电橡胶构件

[57] 摘要

本发明提供一种用于显影辊的半导电性构件，所述半导电性构件电阻均一、能使调色剂均匀无偏差地附着，同时能赋予调色剂等附着物以带电性，并使其具有带电性的优异的持续性。本发明系这样一种导电性橡胶辊筒，最外层设有含有氯丁橡胶的导电性橡胶层，其特征在于，在外加电压5V、频率100Hz的交流电压时的介质损耗角正切为0.1~1.8。



1. 一种电子照相用的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述半导电性橡胶构件在最外层设有含有氯丁橡胶的导电性橡胶层，在外加电压 5V、频率 100Hz 的交流电压时的介质损耗角正切为 0.1~1.8。

2. 如权利要求 1 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述导电性橡胶层相对于 100 重量份的橡胶成分，含有 5~70 重量份的炭黑。

3. 如权利要求 1 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述导电性橡胶层的橡胶成分具有离子导电性。

4. 如权利要求 1 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述半导电性橡胶构件仅由所述导电性橡胶层的单层构成，该导电性橡胶层的最表面藉由紫外线照射或/及臭氧照射形成氧化膜。

5. 如权利要求 1 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述导电性橡胶层相对于 100 重量份的橡胶成分，含有 1~10 重量份的水滑石。

6. 如权利要求 1 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述导电性橡胶层的橡胶含有构成单体的氧化乙烯的同时，还含有选择性配合的环氧氯丙烷。

7. 如权利要求 1 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述半导电性橡胶构件的电阻值为 $10^5 \sim 10^8 \Omega$ 。

8. 如权利要求 1 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述半导电性橡胶构件可作成显影辊、清洗辊、带电辊、转印辊、清洗刮板或转印滚筒。

9. 如权利要求 8 所述的半导电性橡胶构件，其特征在于，所述显影辊使具有带正电性的非磁性单组份调色剂附着在感光体上。

电子照相用半导体橡胶构件

技术领域

本发明涉及一种作为安装在电子照相装置上的显影辊、清洗辊、带电辊、转印辊等使用的半导体橡胶构件，本发明尤其涉及一种半导体橡胶构件，所述半导体橡胶构件适合用于在激光打印机等的电子照相装置的图像形成机构中，使用非磁性单组份调色剂、并赋予该调色剂以高的带电性使其附着在感光体上的显影辊。

背景技术

近几年，激光打印机等的电子照相装置急速向高速化、高品质化发展。为了配合这种情况，球状、可小直径化的聚合调色剂被广泛使用。

作为聚合调色剂，取代因为调色剂的配合设计容易而用由铁氧化物粉或铁粉等组成的载体和调色剂两种构成的双组份系调色剂，不使用载体的单组份调色剂被广泛应用起来。随之，接受调色剂、并将调色剂忠实地向描绘在感光体上的潜像供给的显影辊，正在从以前主流的磁铁方式向具有弹性的半导体的橡胶辊转换。

在使用具有载体的双组份系调色剂的场合，利用电及磁气的作用向感光体上输送调色剂是比较容易的，但在使用非磁性单组份调色剂的场合，则不能利用磁气的作用进行调色剂的输送。因此，作为电极端面的显影辊的表面必须均一地形成。再有，为了使粒径为精密级的细小调色剂无偏差、均一地附着，要求由电阻值所代表的电气特性在辊内是极为均一的，以在对显影辊加上偏压电位的场合，电位分布极为均一。

还有，因为单组份调色剂不含有载体，所以要求显影辊具有控制调色剂的带电性的功能。也就是说，在显影辊中，要求赋予调色剂带电性，且同时要求对赋予的带电性进行维持。调色剂的带电量不充分时，静电力不足，调色剂不能被忠实地输送到感光体的潜像上。由此，会产生例如由于显影辊的旋转次数引起的浓度变化及显影重影、模糊等的种种不良图像。

根据上述的要求，以往提出各种显影辊方案。例如，在日本专利公开 特开 2002-194203 号公报（专利文献 1）中提出了一种电子照相用橡胶构件，其由在离子导电性橡胶的表氯醇橡胶中分散有粒径限定的碳酸钙的橡胶材料构成。上述橡胶材料，不是通过导电性填充

剂的电子导电，而是通过离子导电来控制电阻，由此提高均一性，再藉由填充剂提高加工精度。然而，不能说其赋予调色剂的带电性和带电性的持续性良好，在作为显影辊使用的场合，存在不能得到良好的图像的问题。

还有，在日本专利公开 特开 2001-357735 号（专利文献 2）中提出为了控制赋予调色剂的带电性，在导电性构件的表面涂敷含有胺化合物的处理剂。可是，在像显影辊之类要求极高的尺寸精度的场合，不仅为了进行精度高的表面处理需要特殊的装置，而且制造时的合格率极低，这影响到制造成本的上升。还因为基材和表面处理的涂敷剂材料不同，所以存在制造及使用涂敷剂发生剥离的问题。

如上所述，为赋予非磁性单组份调色剂以高的带电性，首先，需要显影辊具有赋予调色剂电荷的能力和维持所赋予的电荷。但是，设置涂敷层的多层化及高成本化，实现起来困难，且产生涂敷层发生剥离的问题。

（专利文献 1）日本专利公开 特开 2002-194203 号公报

（专利文献 2）日本专利公开 特开 2001-357735 号公报

发明内容

本发明的目的在于提供一种廉价的半导体性橡胶构件，所述半导体性橡胶构件无设置涂敷层而形成的多层化，能够使电阻均一、无偏差的使调色剂均匀附着，且对于调色剂带电性的赋予及其带电性的持续性极其优良，合适地使用于显影辊。

本发明人对各种材料进行研究时，发现：通过将含有氯丁橡胶的橡胶材料用在最外层，能够赋予调色剂等附着物以极高的电荷，且通过将用电压 5V、频率 100Hz 的交流电压时的介质损耗角正切调整为大约 0.1~1.8，能够防止附于调色剂上的电荷漏泄。

作为介质损耗角正切的测定条件外加 5V 的微小电压，是因为在上述半导体性橡胶构件做成显影辊的场合，显影辊保持调色剂时，或将调色剂输送到感光体上时，会产生极微小的电压变动。

还有，频率设定为 100Hz，是因为考虑到显影辊的回转次数、与显影辊接触或接近的感光体及刮板与调色剂供给辊的钳持，100Hz 程度的低频率与此极其配合。

通过将上述导电性橡胶层用作为橡胶成分的氯丁橡胶的使用，能够赋予调色剂以极高的电荷。

氯丁橡胶是用氯丁二烯的聚合物通过乳液聚合制造而成的，根据分子量调节剂的种类分为硫黄改性类型和非硫黄改性类型。

硫黄改性类型是用秋兰姆二硫化物（日文：チウラムジスルフィド）等将由硫黄和氯丁二烯共聚的共聚物增塑化，调整到所定的门尼粘度。

作为非硫黄改性类型，举例有硫醇改性类型或黄原改性类型等。硫醇改性类型是使用正十二烷硫醇、叔十二烷基硫醇或辛基硫醇等烷基硫醇作为分子量调节剂。又，黄原改性类型是使用烷基黄原化合物作为分子量调节剂。

还有，氯丁橡胶根据生成氯丁橡胶的结晶加速度，分为结晶化中速度的类型、结晶化慢速度的类型以及结晶化快速度的类型。

本发明可以用任一种类型，理想的是非硫黄改性、结晶化慢速度的类型。

还有，在本发明中，也可以使用与氯丁橡胶具有类似结构的橡胶或弹性体作为氯丁橡胶。例如，也可以使用使氯丁二烯和其他可共聚的1种单体以上的混合物共聚所得到的共聚物。作为可与氯丁二烯共聚的单体，举例有2,3-二氯-1,3-丁二烯、1-氯-1,3-丁二烯、硫黄、苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、异戊二烯、丁二烯和丙烯酸、甲基丙烯酸及它们的脂类等。

在将使用上述氯丁橡胶为橡胶成分的本发明的导电性橡胶构件作为显影辊使用的场合，能够高水准地保持与感光体接触前的显影辊表面上的调色剂的带电量，能够形成高品质的图像。还有，该导电性橡胶辊无需设置表面涂敷层而多层化，因此，不需要特别的设备，且能够不降低产品的合格率而廉价地制造。

氯丁橡胶的含量可在相对于100重量份的橡胶成分的大约1~100重量份的范围内进行适宜地选择。可是，考虑到带电性赋予的效果，理想的是，相对于100重量份的橡胶成分含有大约5重量份以上的氯丁橡胶。还有，从橡胶均一性的角度，更理想的是含有大约10重量份以上的氯丁橡胶。

导电性橡胶是氯丁橡胶和其他橡胶的掺合橡胶时，作为所述的其他橡胶，举例有环氧卤丙烷（表卤醇）橡胶（尤其是表氯醇）、聚氨酯橡胶、丁腈橡胶、丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶（NBR）、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、异戊橡胶、硅橡胶、含有氧化乙烯的聚醚聚合物等的橡胶单体或它们的掺合橡胶。其中，从抑制硬度上升及降低温度依赖性的角度，以混合加入极性橡胶、尤其是NBR为宜。

还有，从控制所定的电阻值的角度，混合加入电传导性高、具有离子导电性的环氧卤丙烷橡胶和含有氧化乙烯的聚醚聚合物是极理想的。

在氯丁橡胶中混入NBR作为橡胶成分的场合，NBR的含量相对于100重量份的全橡胶成分为大约5~50重量份。因为降低了调色剂的带电量，理想的是，NBR的含量大约在

50 重量份以下，为了得到抑制硬度上升和温度依赖性降低的实质性效果，理想的是，NBR 的含量大约在 5~20 重量份。

特别地，合适地作为显影辊使用的本发明半导电性橡胶构件，如上所述，将用电压 5V、频率 100Hz 的交流电压时的介质损耗角正切调整为大约 0.1~1.8。

在橡胶辊的电气特性中，介质损耗角正切是表示电气流动的难易（导电率）和电容成分（静电容量）的影响度的指标，也是表示外加交流电流时的相位滞后的参数，表示加电压时的电容成分比例的大小。

。也就是，介质损耗角正切是表示与感光体接触之前的带电量的指标，该指标藉由在高压下与显影辊接触时，调色剂由限量刮板而产生的带电量和调色剂输送至感光体时止逃逸至辊上的带电量表示。

介质损耗角正切大，则电气（电荷）容易通过而分极难以进行。相反，介质损耗角正切小，则电气（电荷）难以通过而分极容易进行。因此，介质损耗角正切小时辊的电容（器）特性高，调色剂上的由摩擦起电产生的电荷不会从辊上逃散而能够维持。也就是，能赋予调色剂带电性，并能够维持所赋予的带电性。为得到这样的效果，介质损耗角正切设定在大约 1.8 以下。还有，为防止带电量过高而使印刷浓度过于降低，介质损耗角正切设定在大约 0.1 以上。

更理想的是，介质损耗角正切在 0.3 以上，最理想的是在 0.5 以上；还有，理想的介质损耗角正切上限是 1.5 以下，更理想的是在 1.0 以下，最理想的是在 0.8 以下。

另外，介质损耗角正切用后述的实施例所述的方法测定。

为了将导电性橡胶辊的介质损耗角正切控制在上述规定的范围内，理想的是，该导电性橡胶层相对于 100 重量份的橡胶成分混合加入 5~70 重量份的炭黑。

作为炭黑可以使用已知的炭黑，但从得到离子导电性的观点来看，特别理想的是使用弱导电性炭黑。

上述所谓弱导电性炭黑是粒径大、结构不发达、对导电性的贡献小的炭黑。通过将这一些弱导电性炭黑混合，可以不提高导电性而得到来自于极化作用的电容器式的作用，可以不损害电阻的均一化而实现带电性的控制。

作为上述弱导电性炭黑，如果使用一次粒径约 80nm 以上，理想的是约 100nm 以上的弱导电性炭黑，就可以更有效地得到上述效果。另外，若一次粒径为约 500nm 以下，理想的是约 250nm 以下，则可以使表面粗度极其小。由于表面积小，所述弱导电性炭黑的形状最好是球形或近似于球形的性状。

作为弱导电性碳黑虽然可以有种种选择，但尤其理想的是根据容易得到大粒径的炉法或热法制造的弱导电性碳黑，更理想的是炉法碳黑。以碳的分类来说理想的是SRF、FT、MT。另外也可以使用在颜料中使用的碳黑。

如上所述，为了实质性地发挥降低介质损耗角正切的效果，碳黑的配合量理想的是相对于橡胶成分100重量份约为5重量份以上；如上所述，为了避免硬度上升，损伤与其接触的其他构件的危害，且避免耐磨耗性的降低，理想的是碳黑的配合量约为70重量份以下。

另外，为了得到辊电阻对于外加电压的电压变动小的、所谓离子导电特性，理想的碳黑配合量为约70重量份以下。

在作为本发明的显影辊的橡胶辊，作为电子导电剂，除了上述的碳黑之外，可以举例有粒径较该碳黑小的碳黑、氧化锌、钛酸钾、铋掺杂氧化钛、氧化锡或石墨等的导电性金属氧化物或碳纤维等。

为了使本发明的橡胶辊得到电子导电性，因其导电性极低，使用上述的弱导电性碳黑并不是理想的。但是，出于进一步降低介质损耗角正切的目的，及为提高研磨性、挤压性，也可将所述碳黑与上述的电子导电剂同时使用。

为了谋求导电性橡胶层的电阻值的均一化，最好是作成具有离子导电性的橡胶成分，此时，将弱导电性碳黑作为碳黑使用，其配合量相对橡胶成分100重量份约为10~70重量份，理想的是约20~65重量份，更理想的是将炉法碳黑相对于橡胶成分100重量份混合约25~60重量份。

此类碳黑，由于粒径比较大、球形，在橡胶内部中均匀地内分散。因此，橡胶即使不进行涂层等也可以做到均一、且高介质化。

另一方面，当导电性橡胶未形成离子导电性的场合，理想的是将科琴炭黑（日文：ケッチエンブラック）、炉法碳黑或乙炔黑等的已知的导电性碳黑与上述的弱导电性碳黑同时使用。其中，导电性碳黑的配合量理想的是相对于橡胶成分100重量份约为10~20重量份。

藉由在导电性橡胶层中加入经脂肪酸处理的碳酸钙，也可以将介质损耗角正切控制在上述规定的范围内。经脂肪酸处理的碳酸钙，藉由使脂肪酸存在于碳酸钙的界面上，可以比通常的碳酸钙活性高、另外具有易滑性，因此容易形成高分散化，且可稳定实现。若由于脂肪酸处理促使极化作用，则由于以上述2个作用，橡胶内的电容器式的作用得以增强，可以有效地降低介质损耗角正切。作为经脂肪酸处理的碳酸钙，理想的是在碳酸钙的粒子

表面上全面涂上硬脂酸酯等的脂肪酸的碳酸钙。被脂肪酸处理的碳酸钙的配合量为相对于橡胶成分 100 重量份约 30~80 重量份，理想的是约 40~70 重量份。为实质性地发挥降低介质损耗角正切的效果，理想的是约 30 重量份以上，为了避免硬度的上升及电阻的变动，理想的是约 80 重量份以下。

如上所述，本发明的导电性橡胶层，可以具有离子导电性或电子导电性，或两者同时具有也可。从可以得到更均一的电气特性的观点出发，在外加 500V 时的电阻值设为 R500、外加 100V 时的电阻值设为 R100 的时候，本发明的导电性橡胶层的橡胶成分作为离子导电性，更理想的是 $\log(R100) - \log(R500) < 0.5$ 左右。这是将外加接近显像偏压的 500V 的电压时的电阻值为基准，与外加 100V 的电压时的电阻值之间的差为指标，更明确了导电性橡胶层的电气特性的均一性。如此，本发明的导电性橡胶层理想的是具有电压依赖性小的离子导电性。

通常，在依赖碳黑等的电子导电的场合，上述式的值成为 1 以上。还有，电阻值的测定方法如下述实施例所记载。

欲将导电性橡胶层的橡胶成分作成离子导电性时，可使用例如将离子导电性橡胶进行混和的方法或添加离子导电剂的方法等的已知方法。作为离子导电性橡胶，可以举出在混合物中具有极性基团的橡胶材料，具体地，可以举出上述的环氧氯丙烷橡胶（尤其环氧氯丙烷（表氯醇）橡胶）、及具有氧化乙烯的弹性材料。更具体地，可以举出，环氧氯丙烷（EP）单独聚合橡胶、环氧氯丙烷-环氧丙烷（PO）共聚物、环氧氯丙烷-烯丙基缩水甘油醚（AGE）共聚物、环氧氯丙烷-氧化乙烯-烯丙基缩水甘油醚共聚物、环氧氯丙烷-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物、环氧氯丙烷-氧化乙烯-环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物等。

在混合这样的离子导电性橡胶的场合，相对于橡胶成分 100 重量份，氯丁二烯橡胶的含量理想的是在约 90 重量份以下，更理想的是在约 75 重量份以下，进一步理想的是在约 60 重量份以下。另外，从赋予带电性效果的观点来看，相对于橡胶成分 100 重量份，氯丁二烯橡胶的含量约在 5 重量份以上，理想的是约 10 重量份以上，调色剂的带电能力小的场合，理想的是在 20 重量份以上。

如上所述，导电性橡胶层理想的是其所构成的单体具有氧化乙烯的同时具有选择性地混合有表氯醇（环氧氯丙烷）橡胶的橡胶。

此时，理想的是将构成上述氯丁橡胶的氯丁二烯单体与环氧氯丙烷的合计摩尔%数设成大于氧化乙烯的摩尔%数。

另外，理想的是，将构成上述氯丁橡胶的氯丁二烯单体的摩尔%数设成大于环氧氯丙烷的摩尔%数。

再有，理想的是将构成上述氯丁橡胶的氯丁二烯单体的摩尔%数设成大于氧化乙烯的摩尔%数。

另外，作为本发明的显像辊的半导体性橡胶构件，只要至少在最外层具有导电性橡胶层，则其构造无特别要求，也可根据要求性能做成2层等的多层构造，但是若作为由导电性橡胶层的一层构层形成的构造，则由于物性偏差小，可以廉价制造，所以理想。

因此，作为本发明的显像辊等的半导体性橡胶构件，理想的是，所述半导体性橡胶构件仅由上述导电性橡胶层的单层构成，该导电性橡胶层的最表面由紫外线照射或/及臭氧照射而成氧化膜。

由于氧化膜成为介质层可以降低橡胶辊的介质损耗角正切，所以很容易将介质损耗角正切控制在规定范围内。进而，凭借氧化膜成为低摩擦层，调色剂脱离现象改善、图像形成容易进行，其结果得到效果更好的图像。

作为氧化膜理想的是具有多个C=O基或C-O基等的氧化膜。如上所述，氧化膜由在导电性橡胶层的表面上实施紫外线照射或/及臭氧照射等的处理、氧化导电性橡胶层的表层部分来形成。尤其通过紫外线照射形成氧化膜，由于处理时间快，成本低，所以理想。

用于形成上述氧化膜的处理可以按照已知的方法进行。例如，在进行紫外线照射的场合，虽然因橡胶层的表面与紫外线灯的距离及橡胶的种类等而不同，但理想的是波长为约100~400nm，更理想的是约100~200nm的紫外线，边旋转橡胶辊边照射约30秒~30分钟、理想的是约1~10分钟左右。但是紫外线的强度及照射条件（时间、槽内温度、距离）需要以能够在本发明所规定的范围内控制介质损耗角正切的条件来选定。

另外，在实施紫外线照射的场合，对于NBR等在紫外线中易老化的橡胶，理想的是混合50重量份以下。氯丁橡胶及氯丁类橡胶的添加在照射紫外线的场合也极其有效。

从耐久性的提高、辊使用时的电阻变化的降低、对调色剂的压力的降低及感光体破坏对策的观点来看，理想的是，在氧化膜形成前的导电性橡胶辊上外加电压50V的时候的辊电阻设为R50、在氧化膜形成后的外加电压50V的辊电阻设为R50a，此时， $\text{Log}(R50a) - \text{Log}(R50) = 0.2 \sim 1.5$ 左右。由于将如此稳定、可以负荷电压的所谓50V的低电压时的辊电阻作为指标值，所以可以精确地捕捉因氧化覆膜形成而产生细微的电阻的上升。还有，上述值的更理想的下限为0.3、尤其理想的是0.5，上限理想的是1.2，尤其理想的是1.0。

在本发明的导电性橡胶层中，为了不使橡胶硫化时发生的HCl等的氯类气体残留、防

止感光体等的污染，理想的是加入受酸剂。作为受酸剂虽然可以使用作为酸受体作用的各种物质，但是因具有优越的分散性，理想的是水滑石（日文：ハイドロタルサイト）。再有，通过同时使用氧化镁及氧化钾，得到更高的受酸效果，可以更确实地防止感光体污染。

上述水滑石理想的是以相对于橡胶成分 100 重量份约 1 重量份以上、10 重量份以下的比例进行混合。为了有效发挥上述效果，受酸剂的配合量理想的是约 1 重量份以上，为了防止硬度的提高、避免氯类气体与未反应的受酸剂残留很多，理想的是约 10 重量份以下。

只要不违反本发明的目的，也可以含有各种添加剂。作为所述添加剂，举例有硫化剂、加工助剂、增塑剂、防老化剂等防劣化剂和离子导电剂。

作为所述硫化剂，可以使用硫黄类、硫脲类、三嗪衍生物类、过氧化物、各种单体等。这些可以单独使用，也可以两种以上组合使用。作为硫黄类硫化剂，举例有粉末硫黄、四甲基秋兰姆二硫化物或 N, N-二硫代二吗啉等有机含硫化合物等。作为硫脲类硫化剂，可以使用选自四甲基硫脲、三甲基硫脲、乙烯硫脲以及用 $(C_nH_{2n+1}NH)_2C=S$ （式中 n 表示 1~10 的整数）表示的硫脲等的 1 种或多种的硫脲。作为过氧化物，举例有过氧化苯甲酰等。硫化剂的添加量，相对于 100 重量份的橡胶成分，理想的是大约在 0.2 重量份以上、5 重量份以下，更理想的是大约在 1 重量份以上、3 重量份以下。

在本发明中，作为硫化剂，理想的是使用硫脲类硫化剂，更理想的是使用乙烯硫脲。用硫脲类硫化剂，尤其用乙烯硫脲进行硫化，通过将压缩永久变形调整为大约 10% 以下，理想的是大约 5% 以下，能够容易地确保研磨加工时的精度，且能得到输送时不易扁塌、也经得起在高温环境下保管的产品。另外，该硫脲类硫化剂的使用还具有通过紫外线容易进行氧化膜形成的优点。这种场合，硫脲类硫化剂和三嗪类硫化剂相对于 100 重量份的橡胶成分的配合，理想的是大约在 0.2 重量份以上、3 重量份以下，更理想的是在大约 1 重量份以上、2 重量份以下。

作为上述增塑剂，举例有邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、磷酸三甲苯酯等各种增塑剂和蜡，作为加工助剂，举例有硬脂酸等的脂肪酸等。

理想的是这些增塑成分，相对于 100 重量份的橡胶成分，按大约 5 重量份以下的比例配合。这是为了防止在形成氧化膜时发生析出、在安装和运送印刷机时污染感光体。因此，最理想的是使用极性蜡。

作为上述防劣化剂举例有各种防老化剂。尤其在为了调整橡胶的硬度和提高加工性而添加 NBR 橡胶等的场合，理想的是根据其添加量，添加作为防老化剂的抗氧化剂。在使用防老化剂的场合，理想的是，根据所期望，为了在所实施的表层部分更有效地进行氧化

膜的形成, 适宜地选择其配合量。

对于这些添加剂的添加, UV 照射等的表面处理有效地防止添加的各种添加剂渗出。

还有, 为了调整电阻值, 除了添加所述的电子导电剂和掺合离子导电橡胶, 也可以添加离子导电剂。

离子导电剂可以进行各种选择, 理想的是添加 0.1~5 重量份, 例如, 作为具备含有氟基 (F-) 以及磺酰基 (-SO₂-) 的阴离子的盐, 理想的是含有选自双氟代烷基磺酰亚胺的盐、三(氟代烷基磺酰基) 甲烷的盐或氟代烷基磺酸的盐的至少一种盐。

上述盐, 因为通过强电子吸引效果使电荷非定域化, 可在稳定阴离子用的聚氧化乙烯中显示高离解度, 尤其能够实现高的离子导电性。这样, 因为配合具备含有氟基 (F-) 以及磺酰基 (-SO₂-) 的阴离子的盐, 可高效率地实现低电阻, 所以适宜地调整聚合物成份的配合, 能够在维持低电阻的同时, 抑制感光体污染的问题。

还有, 作为具备含有氟基 (F-) 以及磺酰基 (-SO₂-) 的阴离子的盐, 理想的是锂盐, 也可以是碱金属、2A 族或其他金属等的盐, 也可以是用下述化学式 (化 1、化 2) 表示的具有阴离子的盐。

下式中 R₁~R₆ 是各种碳原子数为 1~20 的烷基或其衍生物, R₁~R₄ 以及 R₅ 和 R₆ 可以是相同, 也可以是不同的。其中, R₁~R₄ 中的其中三个是甲基, 另一个是碳原子数为 4~20, 理想的是由 8~20 的烷基或其衍生物组成, 由三甲基型的季铵盐阳离子组成的盐, 因其 3 个电子给予性强的甲基, 能够使氮原子上的正电荷稳定, 藉由其他烷基或其衍生物能够提高与聚合物的相容性, 而特别理想。还有, 在化学式 2 这种形式的阳离子中, 因为同样地 R₅ 或 R₆ 电子给予性相同, 从容易使氮原子上的正电荷稳定考虑, 理想的是是甲基或乙基。这样, 通过使氮原子上的正电荷稳定, 提高阳离子的稳定性, 进一步提高离解度, 因此能够成为导电性赋予性能优良的盐。



具体来说, 作为具备含有氟基 (F-) 以及磺酰基 (-SO₂-) 的阴离子的盐, 举例有 LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)、LiCH(SO₂CF₃)₂、LiSF₆CF₂SO₃ 等。

另外，理想的是具备含有氟基（F-）以及磺酰基（-SO₂-）的阴离子的盐均一地分散于导电性弹性体组合物中。还有，在上述盐中，LiN（SO₂CF₃）₂等、双氟代烷基磺酰亚胺的盐在聚乙烯链等的溶解性极其良好，再因为能增塑聚乙烯链等，通过添加能够降低硬度，或降低体积固有电阻值的环境依赖性，非常理想。尤其双（三氟甲磺酰亚胺基）锂（LiN（SO₂CF₃）₂），通过将其直接添加到以表卤醇橡胶为代表的离子导电性橡胶里，能容易均一地分散，改善压缩永久变形特性，且几乎不影响硬度，因而非常理想。

另外，也可以添加硼酸盐、锂盐、铵盐等。尤其使用氯丁二烯，因为其具有与氯类、卤素类的盐相容性好，例如与高氯酸铵盐、硼酸类盐、亚胺基锂盐极为稳定，能够抑制连续使用时渗出，能够防止污染感光体等。总之，因为，用UV照射等对橡胶表层进行表面处理，提高表层的硬度，还用氧化等提高密度，还能防止这些添加剂的渗出，能够形成很好的橡胶辊。

将本发明的半导体性橡胶构件做成显影辊的场合，在外加电压500V下辊的电阻值大约为10⁵~10⁸Ω，理想的是大约为10⁵~10⁷Ω。

控制流过的电流而抑制不良图像的产生、为了防止对感光体放电，理想的是，辊电阻在大约10⁵Ω以上。在维持调色剂供给等的效率、调色剂向感光体转移时，发生显影辊的电压下降之后，不能将调色剂可靠地从显影辊输送向感光体而产生不良图像。为了防止这种情况，理想的是辊电阻值在大约10⁸Ω以下。还有，若在10⁷Ω以下，则在更宽的环境下也能使用而非常有用。

将本发明的半导体性橡胶构件做成显影辊的场合，理想的是JISA（K-6253）硬度大约在75度以下，更理想的是大约在70度以下。上述硬度以低硬度为宜，但是因为未进行涂敷（层）等原因，从耐磨损性和确保研磨精度的角度考虑，理想的硬度是50度以上。但是在进行UV照射等表面处理的场合，该硬度可更低，在耐磨损性方面，40度以上的硬度也能得到良好的特性。

又，在50℃高温环境下的放置实验中的压缩永久变形以大约在10%以下为理想，更理想的是大约在5%以下。压缩永久变形在上述范围内，限量刮板和显影辊的钳持部分不易残留钳持痕迹。

还有，理想的是，后述测定的带电量为20μC/g以上，更理想的是在28.5μC/g以上。

又，在将本发明的半导体性橡胶构件做成显影辊、清洗辊、带电辊、转印辊等的场合，安装芯轴使用。该芯轴举例有铝、铝合金、SUS或铁等金属或陶瓷等的芯轴。在显影辊中，理想的是，导电性橡胶层厚度大约为0.5~10mm，更理想的是大约为1~7mm。为得到合适

的辊距和橡胶弹性，理想的是厚度大约在 0.5mm 以上，为得到小型、轻量化，理想的是厚度大约在 10mm 以下。

本发明的显影辊用于激光打印机、喷墨打印机、照相转印机或 ATM 等 OA 机器上的电子照相装置的图像形成机构。

具体来说，作为用于将具有带正电性的非磁性单组份类调色剂附着在感光体上的显影辊合适地被使用。

本发明的显影辊的导电性橡胶层所含的氯丁橡胶，因为该橡胶结构有极高的带正电赋予性，所以对于具有带正电性的调色剂的使用很合适。作为电子照相装置的图像形成机构的显影方式，根据感光体和显影辊的关系来分类的话，分为接触式和非接触式，可任一种方式都可以利用本发明的导电性辊。其中理想的是本发明的显影辊基本与感光体接触的方式。

另外，除上述显影辊之外，也能作为一样用于使感光滚筒带电的带电辊、将调色剂像从感光体上转印到转印带和纸上用的转印辊、输送调色剂用的调色剂供给辊、从内侧驱动转印带用的驱动辊使用。

若使用在清洗感光体和转印带上的调色剂的清洗辊上，能够用静电吸着、排出清洗的调色剂，尤其适用于使用静电回收调色剂的回收机的机构上。

甚至，本发明的橡胶构件也可合适地使用清洗刮板、转印滚筒。

本发明的作为显影辊等使用的半导电性橡胶构件中，通过将含有氯丁橡胶的橡胶材料用在最外层，可以将极高的电荷赋予到调色剂等附着物上，且通过将用电压 5V、频率 100Hz 的交流电压时的介质损耗角正切调整为大约 0.1~1.8，能够防止赋予在调色剂上的电荷漏泄。由此，能够高水准地保持调色剂等附着物的带电量，具有本发明显影辊等半导电性橡胶构件的电子照相装置能够形成高品质的图像。还有，上述显影辊不像表面涂敷等的表面多层化技术之类的需要特别的设备，且能够不降低产品的合格率而廉价地制造。

附图说明

图 1 是本发明导电性橡胶辊的示意图。

图 2 是表示导电性橡胶辊的电阻的测定方法的图。

图 3 是表示导电性橡胶辊的介质损耗角正切的测定方法的图。

图中，1 导电性橡胶层，2 芯轴，10 导电性橡胶辊。

具体实施方式

以下，参照附图对本发明的实施形态进行说明。

作为显影辊使用的导电性橡胶辊 10，如图 1 所示，具有圆筒形状的 10mm 厚的单层橡胶层 1 和压入其中空部的直径 10mm 的圆柱形状的芯轴（轴）2。

橡胶层 1 和芯轴 2 用导电性粘接剂接合。用紫外线照射橡胶而在上述橡胶层 1 的表层部分形成氧化膜 1a。

橡胶层 1 作为橡胶成分，相对于 100 重量份的全橡胶成分，含有大约 10~90 重量份的氯丁橡胶，配合有具有导电性的表氯醇橡胶。

为将介质损耗角正切调整在所定的范围内而配合炭黑，该配合量相对于 100 重量份的橡胶成分为 20~70 重量份。

作为硫化剂，配合硫脲类硫化剂（乙烯硫脲），且使用水滑石作为受酸剂，其配合量相对于 100 重量份的橡胶成分为 1~10 重量份，以防止污染感光体。

本发明的作为显影辊使用的导电性橡胶辊，按以下方法制造。将上述橡胶组合物混炼后，用挤压机挤压成圆筒状预成形，将其按所定尺寸剪断得到预成形体。将该预成形体投入硫化罐里，在橡胶成分交联的温度下硫化。硫化后，成为其圆筒状的橡胶层内安装有将芯轴的辊筒状态。

又，在上述导电性橡胶层的表层部分形成有氧化膜 1a。另外，也可以不设置该氧化膜。

上述氧化膜 1a 是这样形成：通过圆筒研磨机对辊表面进行研磨，进行镜面加工使得辊表面粗糙度 Rz 大约为 6、5 μm 以下，理想的是大约在 3~5 μm ，水洗后用紫外线照射机照射紫外线（184.9nm），形成氧化膜。

具体来说，对辊的周方向每 90 度，用紫外线照射所定时间，理想的是大约为 1~15 分钟，更理想的是大约为 5~10 分钟，共计沿周方向转动 4 次，在辊全周形成氧化膜。

按照以上步骤得到的本发明的由导电性橡胶辊构成的显影辊，外加电压 5V、频率 100Hz 的交流电压时的介质损耗角正切大约为 0.1~1.8 范围内。

在外加电压 500V 时，辊电阻大约为 $10^5\sim 10^8 \Omega$ ，JISA 硬度大约在 65 度以下。还有，在 50℃高温环境下的放置实验中，压缩永久变形大约在 10%以下，且用下述实施例所述的方法测定的带电量大约在 20 $\mu\text{C/g}$ 以上。

实施例 1~8，比较例 1~3

用班伯里混炼机混炼下述及表 1 所述的配合材料（表中的数值表示重量份），用挤压机挤压加工，挤压成外径为 $\phi 22\text{mm}$ 、内径为 $\phi 9.5\text{mm}$ 的圆筒状。将该圆筒状安装在硫化

用轴上，在硫化罐里 160℃下，硫化 1 小时后，安装在涂敷导电性粘接剂的 10mm 轴上，在 160℃的炉内粘接。然后，端部成型，用圆筒研磨机纵磨，接着作为加工研磨实施镜面研磨，得到 $\phi 20\text{mm}$ （公差为 0.05）的导电性橡胶辊。得到的导电性橡胶辊的表面粗糙度 Rz 为 3~5 μm 。另外，表面粗糙度 Rz 用 JISB0601（1994）测定。

辊表面用水洗后，在实施例 2、3、5、6、7 及比较例 1、3 中，进行紫外线照射，在表层部分形成氧化层。这是通过用紫外线照射机（セン特殊光源株式会社制造的“PL21-200”），将辊与紫外线灯之间的距离定为 10cm，对周方向的每 90 度用紫外线（波长为 184.9nm 和 253.7nm）照射所定时间进行的，每次转动 90 度转动四次辊，在辊全周（360 度）形成氧化膜。表 1、表 2 中的照射时间是指每一面（90 度范围）的照射时间。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
氯丁橡胶	75	20	50	50	30	80	50	70
GEEO(EO/EP/ACE=56:40:4)		80	50	50	50		40	25
ECO(EO/EP=61:39)					20	20	10	5
NBR	25							
聚酯聚合物								
粉末硫黄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.4	0.5	1.4
乙烯硫脲	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0.3	1.4	0.3
水滑石	3	3	3	3	3	5	5	5
导电性炭黑	15							
弱电性炭黑		50	50	50	40	40	40	50
碳酸钙						2		
亚胺基锂盐								
酸化膜的形成方法	无	紫外线 5 分	紫外线 5 分	无	紫外线 10 分	紫外线 10 分	紫外线 10 分	无
介质损耗角正切	0.35	0.5	0.65	1.48	0.73	0.65	0.55	1.7
电阻 (500v:Log 值)	5.6	5.8	6.2	6.2	6.2	5.4	6.0	6.1
电阻 (100v:Log 值)	7.5	6.0	6.4	6.4	6.5	5.6	6.3	6.3
导电性	电子导电	离子导电	离子导电	离子导电	离子导电	离子导电	离子导电	
带电量 ($\mu\text{C/g}$)	40.5	31.9	39.7	28.9	33.5	36.5	35.0	34.5
图像评价	稍有	无	无	有若干	无	无	无	无
半色调图像的浓淡斑纹	稍有	无	无	无	无	无	无	无
由辊旋转次数引起的浓度降低								
综合评价	○	○~◎	◎	○	◎	◎	◎	○~◎

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3
氯丁C橡胶 GECO ECO NBR	100	100	100
粉末硫黄 乙烯硫脲	0.5 1.4	0.5 1.4	0.5 1.4
水滑石	3	3	3
导电性炭黑 弱导电性炭黑 碳酸钙	40	75	20
酸化膜的形成方法	紫外线 5分	无	紫外线 5分
介质损耗角正切	0.95	1.70	0.48
电阻 (500v:Log 值)	5.8	6.1	5.0 以下
电阻 (100v:Log 值)	6	6	5.5
导电性	离子导电	离子导电	电子导电
带电量 ($\mu\text{C/g}$)	27.5	15.0	27.5
图像评价 半色调图像的浓淡斑纹 由辊旋转次数引起的浓度降低	无 无	无 有	极不好 无
综合评价	O~Δ	×	Δ

作为各实施例及比较例的导电性橡胶辊的构成成分，使用如下成分。

(a) 橡胶成分

氯丁橡胶：昭和电工株式会社制造的“ショープレレン WRT”；

表氯醇橡胶 (GECO)：ダイソー株式会社制造的“表色品-CG102” (涉及橡胶成分是氧化乙烯 (EO) /环氧氯丙烷 (EP) /烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 的共聚比率为 56 摩尔%/40 摩尔%/4 摩尔%的表氯醇橡胶类共聚体。);

表氯醇橡胶 (ECO)：ダイソー株式会社制造的“表色品-D”；

EO (氧化乙烯) /EP (环氧氯丙烷) = 61 摩尔%/39 摩尔%；

丁腈橡胶 (NBR)：日本ゼオン株式会社制造的“ニッポール 401LL”；

聚醚聚合物：日本ゼオン株式会社制造的“ゼオスパン ZSN8030”；

EO (氧化乙烯) /PO (环氧丙烷) /AGE (烯丙基缩水甘油醚) = 90 摩尔%/4 摩尔%/6 摩尔%。

(b) 其他成分

粉末硫黄 (硫化剂)

乙烯硫尿（硫化剂）：川口化学工业株式会社制造的“アクセル22-S”；

水滑石（受酸剂）：协和化学工业株式会社制造的“DHT-4A-2”；

导电性碳黑：东海碳株式会社制造的“シート3”（实施例1）；

电气化学工业株式会社制造的“デンカブラック”（比较例3）；

弱电性碳黑：旭碳株式会社制造的“旭#15（平均1次粒径122nm）”；

碳酸钙：丸尾钙株式会社制造的“スーパーS”。

对于上述各实施例及比较例的导电性橡胶辊进行下述特性测定。其结果表示于表1、表2中。

辊电阻的测定

如图2所示，将有芯轴2通过的橡胶层1与铝滚筒接触搭载，与电源4的+侧连接的内部电阻 r （100 Ω ）导线的一端连接在铝滚筒3的一端面上，且与电源4的一侧连接的导线的一端连接在导电性辊1的另一端面上，进行测定。

检测出加于上述电线的内部电阻 r 的电压，作为检出电压 V 。在该装置中，外加电压如果设为 E ，则辊电阻 R 为 $R=r \times E / (V-r)$ ，这里 $-r$ 项可视为极微小，则变成 $R=r \times E / V$ 。在芯轴2的两端各加上500g的荷重 F 、以30rpm回转的状态下，在4秒内测定100个外加电压 E 为500V或100V时的检出电压 V ，通过上式算出 R 。另外，上述测定系在温度23 $^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度55%的恒温恒湿条件下进行。

介质损耗角正切的测定

如图3所示，将载置有橡胶辊51的金属板53和轴52作为电极，在橡胶辊51上外加电压5V、频率100Hz的交流电压，用LCR仪（安藤电气株式会社制造的“AG-4311B”）将 R （电阻）成分和 C （电容器）分离测定。将该 R 和 C 值代入以下式中求得介质损耗角正切。在测定温度为23 $^{\circ}\text{C}$ ~24 $^{\circ}\text{C}$ （室温）下进行。

$$\text{介质损耗角正切} (\tan \delta) = G / (\omega C)$$

$$G = 1/R$$

这样，介质损耗角正切是在将一个辊筒的电气特性取为辊的电阻成分和电容器成分的两种并列等价电路，使之模型化，作成此时的 $G / (\omega C)$ 所求得的值。

调色剂带电性等的评价

为了调查调色剂脱离、调色剂带电的均一性以及经时稳定性（耐久性），在市售的激光打印机（使用非磁性单组份的调色剂的市售打印机）上，安装实施例及比较例的各橡胶辊作为显影辊，通过确认图像进行性能评价。具体来说，在打印100张印刷有5%的文字

之后，再印刷以 25%的半色调图像，观察此时的浓淡均匀度。也观察因辊筒的回转而引起的浓度降低。

印刷 25%的半色调图像后，测定该阶段的调色剂的带电量，作为评价参数。具体地，印刷 25%的半色调图像后，从激光打印机上拆下感光鼓组件盒，对于安装在感光鼓组件盒里的显影辊，用吸引型带电量测定仪（トレック公司制“Q/m METER Model” 210HS-2）从上方吸引调色剂，测定带电量（ μC ）和调色剂重量（g）。将每单位重量的静电量作为调色剂带电量（ $\mu\text{C/g}$ ）算出。也就是，调色剂带电量（ $\mu\text{C/g}$ ）=带电量（ μC ）/调色剂重量（g）。

如表 1 所示，实施例 1~8 的橡胶辊的介质损耗角正切的值在 0.1~1.8 范围内，非常小。因此，图像评价的结果没有问题，带电量的值也大，能够确认作为显影辊表现出良好的带电特性，其实用性优良。

另一方面，因为比较例 1~3 作为橡胶成分没用氯丁橡胶，而只用表氯醇橡胶（ECO），所以调色剂的带电性降低。还有，由于比较例 2 使用通常的碳酸钙作为填充剂，调色剂带电量变小，结果发生辊筒第一周绕周向回转的浓度极高，但随着以后的周向回转，其浓度降低幅度极大。另外，比较例 2 虽然其介质损耗角正切为 1.7，在本发明的范围内，可是因为没有配合氯丁橡胶，所以调色剂带电性降低。

比较例 3 中，作为导电剂只使用炭黑作成电子导电性的，其介质损耗角正切小到 0.48，，其结果，虽然调色剂的带电量，但是印刷面内的产生浓淡不匀，图像评价不良。

从上述结果，可以确认氯丁二烯的含量增大则能够提高调色剂带电量。另一方面，可以确认混合表氯醇橡胶能使橡胶的电阻值均质化而浓度不匀降低。尤其，在离子导电性的场合，浓淡不匀能够几乎消失掉，能够作成极其良好的显影辊。

拉伸强度

关于实施例 2~4 以及比较例 1 的导电性橡胶材料，用 JISK6251 测定拉伸强度。其结果，相对于比较例 1 的导电性橡胶材料的拉伸强度是 9MPa，实施例 2~4、6、7 的导电性橡胶材料的拉伸强度是 12~17MPa 的极高的强度，可以确认对于强度的耐久性使用氯丁二烯也是非常有用的。

还有，根据将构成氯丁橡胶的氯丁橡胶，表氯醇橡胶（ECO）和聚醚聚合物的实施例 7、8，混合上述三元成分，比较混合例如氯丁橡胶和表氯醇橡胶的二元混合，成为岛状的橡胶的分散状态良好，均匀。

根据混合的橡胶种类，填充物、尤其是介质损耗角正切调整材料的混合度相互不同。

即，通过改善橡胶的分散性，即使所述介质损耗角正切调整材料混合于橡胶，也能均一地分散于橡胶整体中，能够赋予橡胶辊以均一、且如同预先设计的高感应性。还有，因能够降低橡胶粘度，能够确认其加工性能优异。

又，在配合氯丁橡胶、表氯醇橡胶（GECO）和 NBR 的实施例 5 中，因为对于氯丁二烯和表氯醇橡胶掺入了具有同样极性的 NBR，所以三者极容易掺混组合在一起，能够实现均一的橡胶分散状态，得到如同、或优于实施例 7、8 的耐磨损性。还有，可以确认因为能够降低橡胶的粘度而使加工性也变得优良。

又，在实施例 2、3、7、8 中，构成氯丁橡胶的氯丁二烯单体和环氧氯丙烷合计摩尔%数比氧化乙烯的摩尔%大。

在实施例 3、7、8 中，构成氯丁橡胶的氯丁二烯单体摩尔%数比环氧氯丙烷的摩尔%大。

在实施例 3、8 中，构成氯丁橡胶的氯丁二烯单体摩尔%数比氧化乙烯的摩尔%大。

在实施例 2、3、7、8 中，藉由上述构成，可确认分别增加了调色剂的带电量。

具体地说，在实施例 2 中，添加氯丁橡胶的量至少能得到充分的带电性。

根据实施例 3 的施加 UV 照射的例子，能够得到极高的带电性。

在实施例 7 中容易得到比实施例 3 高的带电性。

在实施例 8 中，不施加 UV 照射能得到像实施例 7 那样高的带电性。

还有，没有作为实施例例示，但在配合液状 NBR（例如：日本ゼオン制“ニッポール DN223”）和聚醚聚合物的场合，在添加盐的实施例 6 中，拉伸极度上升等，具有由于液状 NBR 的添加而低硬化化和由于密度小的聚醚聚合物而低密度化的效果，可以明白密封部的耐久性变得极高。在本实验中，理想的是分别添加 3~25 重量份，更理想的是 5~20 重量份，最理想的是添加 5~15 重量份，发现，由此能够最合适地平衡耐久性和带电性。

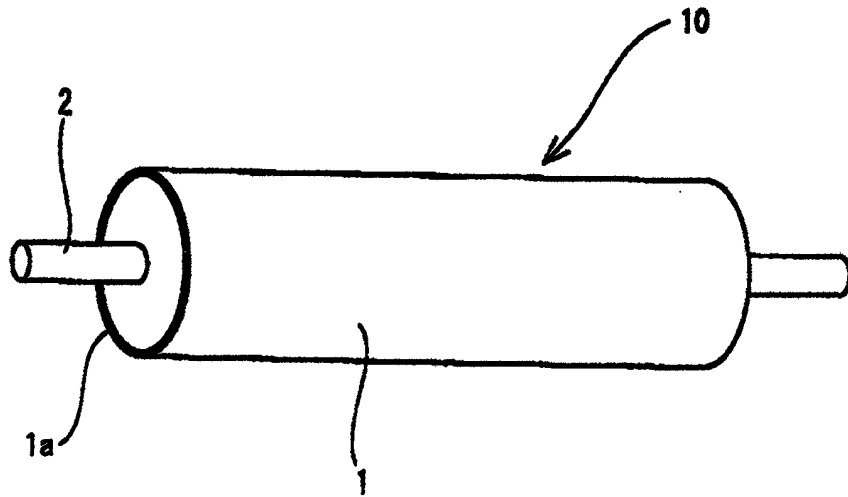


图 1

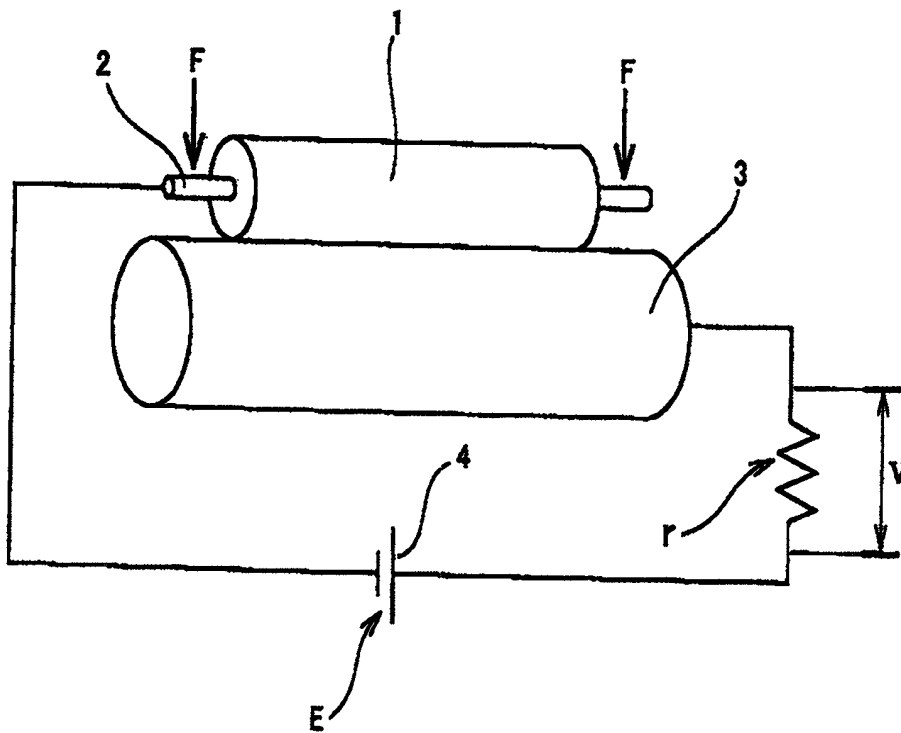


图 2

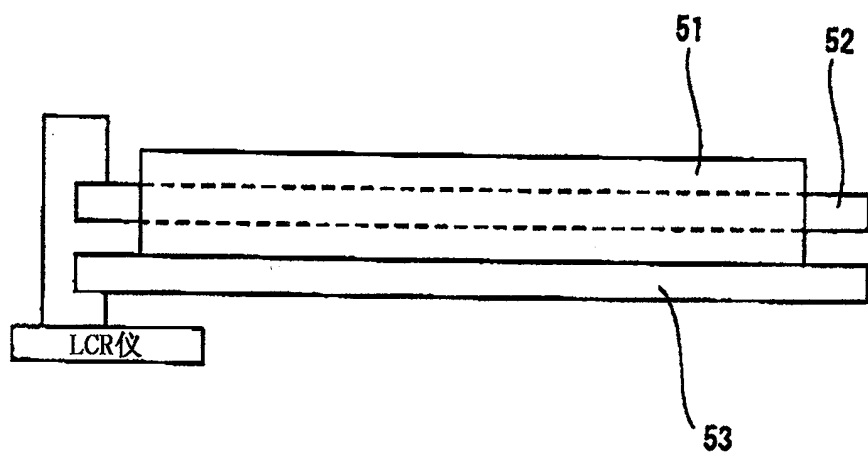


图 3