

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5421452号  
(P5421452)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl. F I  
C O 8 J 7/12 (2006.01) C O 8 J 7/12 C E Q Z

請求項の数 6 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2012-502336 (P2012-502336)	(73) 特許権者	000219602 東海ゴム工業株式会社
(86) (22) 出願日	平成23年8月16日(2011.8.16)		愛知県小牧市東三丁目1番地
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/068537	(74) 代理人	100095669 弁理士 上野 登
(87) 国際公開番号	W02012/023547	(72) 発明者	林 洋介 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成24年2月23日(2012.2.23)	(72) 発明者	江川 秀一 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内
審査請求日	平成24年1月23日(2012.1.23)		審査官 岩田 行剛
(31) 優先権主張番号	特願2010-183871 (P2010-183871)		
(32) 優先日	平成22年8月19日(2010.8.19)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2010-279996 (P2010-279996)		
(32) 優先日	平成22年12月16日(2010.12.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質ポリマー基材およびその製造方法ならびに表面処理剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材の表面に、C - N結合を形成してイソシアヌル酸骨格が結合し、該イソシアヌル酸骨格にN - C結合を形成して有機基が結合し、該有機基に、シリコン基、フッ素含有基、パーフルオロアルキル基、エステル基、アミド基、イミド基、エーテル基、アリール基、アゾ基、ジアゾ基、ニトロ基、エポキシ基、カルボニル基、ヘテロ環基、メソイオン基、ハロゲン基、イミノ基、アルキル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アシル基、ホルミル基、カルボン酸基、ウレア基、ウレタン基、シアノ基から選択された1種または2種以上の官能基を有することを特徴とする改質ポリマー基材。

【請求項2】

前記有機基は、イソシアヌル酸骨格のN - C1基が不飽和炭素 - 炭素二重結合および前記官能基を持つ有機化合物の不飽和炭素 - 炭素二重結合に付加することにより前記イソシアヌル酸骨格にN - C結合を形成して結合していること特徴とする請求項1に記載の改質ポリマー基材。

【請求項3】

請求項1または2に記載の改質ポリマー基材からなる表層を有することを特徴とする電子写真機器用導電性部材。

【請求項4】

前記ポリマー基材の内部に表面粗さを形成する粗さ形成用粒子が含まれることにより、

あるいは、型成形においてポリマー基材の表面が接触する型内面に凹凸形状に対応する複数の凹部を備えた成形型を用いてポリマー基材を型成形することにより、前記表層の表面には凹凸形状が付与されていることを特徴とする請求項3に記載の電子写真機器用導電性部材。

【請求項5】

不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材の表面に、下記の (a) 成分および (b) 成分を含有する処理液を接触させる工程を有することを特徴とする改質ポリマー基材の製造方法。

(a) トリクロロイソシアヌル酸

(b) 不飽和炭素 - 炭素二重結合と、前記ポリマー基材の表面に機能を付与するための官能基としての、シリコーン基、フッ素含有基、パーフルオロアルキル基、エステル基、アミド基、イミド基、エーテル基、アリール基、アゾ基、ジアゾ基、ニトロ基、エポキシ基、カルボニル基、ヘテロ環基、メソイオン基、ハロゲン基、イミノ基、アルキル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アシル基、ホルミル基、カルボン酸基、ウレア基、ウレタン基、シアノ基から選択された1種または2種以上の官能基を有する有機基とを持つ化合物

10

【請求項6】

不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材の表面に接触させる表面処理剤であって、

下記の (a) 成分および (b) 成分を含有することを特徴とする表面処理剤。

(a) トリクロロイソシアヌル酸

(b) 不飽和炭素 - 炭素二重結合と、前記ポリマー基材の表面に機能を付与するための官能基としての、シリコーン基、フッ素含有基、パーフルオロアルキル基、エステル基、アミド基、イミド基、エーテル基、アリール基、アゾ基、ジアゾ基、ニトロ基、エポキシ基、カルボニル基、ヘテロ環基、メソイオン基、ハロゲン基、イミノ基、アルキル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アシル基、ホルミル基、カルボン酸基、ウレア基、ウレタン基、シアノ基から選択された1種または2種以上の官能基を有する有機基とを持つ化合物

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、改質ポリマー基材およびその製造方法ならびに表面処理剤に関し、さらに詳しくは、電子写真機器用導電性部材や自動車のワイパー等の表面を構成するポリマー基材として好適な改質ポリマー基材およびその製造方法ならびに表面処理剤に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

従来より、様々な分野において、樹脂やゴム、エラストマーなどのポリマーを用いたポリマー製品が製造されている。ポリマー製品のポリマー基材には、その表面に、用途に応じた機能を有することが求められている。この際、ポリマー基材の表面には、単独の機能ではなく、複数の機能が求められることがある。

【0003】

例えば、電子写真機器に用いられる現像ロールなどの電子写真機器用導電性部材の表面には、使用時にトナーなどが付着するが、長期放置において、トナーなどが固着しない事が求められている。また、使用を続けるとフィルミングと呼ばれるトナーがロール表面に堆積する現象が起こりやすく、これを抑制する為に、摩擦係数が小さい事も求められる。また、トナーとの摩擦で、トナーを適正に帯電させることも求められる。

40

【0004】

そこで、通常は、ポリマー基材の表面に、用途に応じた機能を付与する方法が採られることが多い。このような方法としては、例えば、所定の機能を付与するための化合物を含有する塗料等により、ポリマー基材の表面に機能層を形成する方法がある。この方法の場合、ポリマー基材の材料と機能層を形成する材料の物性が大きく異なると、ポリマー基材

50

の表面の硬度等の物性が大きく変わることがあるため、調整が難しいことがある。

【 0 0 0 5 】

この方法に対し、例えば、表面処理剤を用いてポリマー基材の表面を改質する方法がある。例えば特許文献 1 などには、イソシアネートを含む表面処理剤を用いてウレタンゴムやシリコンゴムを主材料とするポリマー基材の表面を改質する方法が開示されている。しかしながら、この特許文献 1 の方法は、反応基としてイソシアネート基を利用していることから、イソシアネート基と反応できるヒドロキシ基やアミノ基などの特定の官能基を持つポリマー基材においては効果があるが、特定の官能基を持たない、例えば不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つポリマー基材においては表面の改質効果が得られない場合がある。したがって、特許文献 1 の方法は、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つポリマー基材の表面の改質には適していない。

10

【 0 0 0 6 】

不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つポリマー基材の表面の改質方法については、例えば特許文献 2、3 に開示されている。特許文献 2 には、電子写真機器用ロールのロール最外周に位置し、不飽和結合を有するゴムを含むゴム層の表面に、(A) 分子中に - C O N X - 結合 (X はハロゲン原子) を有する化合物と (B) B F<sub>3</sub> とを接触させて、(A) 化合物に由来するハロゲン原子と (B) 化合物に由来するフッ素原子とを導入することが開示されている。また、特許文献 3 には、示性式 - C O N X - (X はハロゲン原子) で示される官能基を有する有機活性ハロゲン化合物を溶質とする溶液でゴム加硫物の表面処理を行う方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特許第 3 4 4 4 3 9 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 2 5 6 7 0 9 号公報

【特許文献 3】特開昭 6 0 - 1 0 8 4 3 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、特許文献 2 に記載の方法は、ゴム層の表面に付着するトナーの外添剤に対する離型性を良好にできるものの、摩擦係数の低減効果は小さく、ゴム層の表面に特定の機能を限定的に付与できるに留まっていた。また、例えば特許文献 3 に記載の方法を電子写真機器用導電性部材のポリマー基材に適用した場合には、ポリマー基材の表面に付着するトナーに対する離型性を良好にできるものの、摩擦係数の低減効果は十分ではなく、同様に、ゴム層の表面に特定の機能を限定的に付与できるに留まる。

30

【 0 0 0 9 】

このように、従来の表面処理方法では、複数の機能を同時に付与することができなかった。そのため、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つポリマー基材に対しては、用途に応じた所望の機能を付与することが難しかった。

【 0 0 1 0 】

本発明が解決しようとする課題は、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せ持つことが可能な改質ポリマー基材およびその製造方法を提供することにある。また、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つポリマー基材に対して、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せて付与可能な表面処理剤を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

上記課題を解決するために本発明に係る改質ポリマー基材は、ポリマー基材の表面に、前記ポリマー基材の表面に機能を付与するための官能基を有する有機基がイソシアヌル酸骨格を介して結合されていることを要旨とするものである。

50

## 【0012】

この際、官能基としては、シリコン基、フッ素含有基、パーフルオロアルキル基、エステル基、アミド基、イミド基、エーテル基、アリール基、アゾ基、ジアゾ基、ニトロ基、エポキシ基、カルボニル基、ヘテロ環基、メソイオン基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アルキル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アシル基、ホルミル基、カルボン酸基、ウレア基、ウレタン基、シアノ基から選択された1種または2種以上の官能基であることが好ましい。

## 【0013】

そして、前記有機基は、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機化合物に由来する基であることが好ましい。

10

## 【0014】

ここで、前記ポリマー基材の表面には凹凸形状が付与されていることが好ましい。

## 【0015】

そして、本発明に係る改質ポリマー基材の製造方法は、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材の表面に、(a)トリクロロイソシアヌル酸および(b)不飽和炭素 - 炭素二重結合と前記ポリマー基材の表面に機能を付与するための官能基を有する有機基とを持つ化合物を含有する処理液を接触させる工程を有することを要旨とするものである。

## 【0016】

また、本発明に係る表面処理剤は、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材の表面に接触させる表面処理剤であって、(a)トリクロロイソシアヌル酸および(b)不飽和炭素 - 炭素二重結合と前記ポリマー基材の表面に機能を付与するための官能基を有する有機基とを持つ化合物を含有することを要旨とするものである。

20

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明に係る改質ポリマー基材によれば、ポリマー基材の表面に、該ポリマー基材の表面に機能を付与するための官能基を有する有機基がイソシアヌル酸骨格を介して結合されていることから、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せ持つことができる。

## 【0018】

そして、本発明に係る改質ポリマー基材の製造方法によれば、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材の表面に、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せて付与できるため、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せ持つ改質ポリマー基材を提供できる。

30

## 【0019】

また、本発明に係る表面処理剤によれば、(a)トリクロロイソシアヌル酸および(b)不飽和炭素 - 炭素二重結合と前記ポリマー基材の表面に機能を付与するための官能基を有する有機基とを持つ化合物を含有することから、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材の表面に、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せて付与できる。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0020】

【図1】本発明の改質ポリマー基材の一例として示す電子写真機器用導電性ロールの周方向断面図であり、図1(a)は単層構造のものであり、図1(b)は二層構造のものである。

【図2】本発明の改質ポリマー基材の一例として示す電子写真機器用導電性ベルトの断面図である。

【図3】本発明の改質ポリマー基材の表面状態の一例を模式的に示した図である。

【図4】ポリマー基材の表面処理工程を示す模式図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

本発明に係る改質ポリマー基材について詳細に説明する。本発明の改質ポリマー基材は、ポリマー基材の表面に、特定の官能基を有する有機基がイソシアヌル酸骨格を介して結合されている構造を有するものからなる。

## 【0022】

本発明の改質ポリマー基材は、種々のポリマー製品のポリマー基材として用いることができる。特に、ポリマー基材の表面に、単独の機能ではなく、複数の機能が求められるポリマー製品のポリマー基材として好適であり、その用途としては、例えば、電子写真機器の導電性ロール（現像ロール、帯電ロール、転写ロール、トナー供給ロールなど）や導電性ベルト（転写ベルトなど）、導電性ブレード（クリーニングブレード）などの電子写真機器用導電性部材や、自動車のワイパーなどを挙げることができる。また、印刷用ロール、製紙用ロール、搬送ロール、ラミネートロールなども挙げることができる。

10

## 【0023】

例えば電子写真機器用導電性ロールの場合には、本発明の改質ポリマー基材は、その最表層として好適である。電子写真機器用導電性ロールの構成としては、図1(a)に示すように、軸体12の外周に弾性層14を1層形成した構成の導電性ロール10や、図1(b)に示すように、軸体22の外周に弾性層24、26を2層形成した導電性ロール20などを挙げることができる。また、軸体の外周に弾性層を3層以上形成したのもであっても良い。図1(b)に示す構成においては、内側の弾性層24はベース層であり、外側の弾性層26は、抵抗調整層などである。図1(a)に示す構成の場合、弾性層14がロールの最表層となるので、弾性層14に本発明の改質ポリマー基材を適用すると良い。一方、図1(b)に示す構成の場合、外側の弾性層26がロールの最表層となるので、外側の弾性層26に本発明の改質ポリマー基材を適用すると良い。

20

## 【0024】

また例えば電子写真機器用導電性ベルトの場合には、図2に示すように、基層となる内側の弾性層32の外周に、表層となる外側の弾性層34が形成された構成の導電性ベルト30が挙げられ、この外側の弾性層34に本発明の改質ポリマー基材を適用すると良い。

## 【0025】

ポリマー基材としては、ゴム、樹脂、エラストマーのいずれであっても良い。より具体的には、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレンジエンゴム(EPDM)、アクリルゴム(ACM)、フッ素ゴム(FKM)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、ヒドリンゴム(CO、ECO等)、シリコーン(Q)、ウレタン(U)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミドなどを挙げることができる。

30

## 【0026】

特定の官能基とは、ポリマー基材の表面に特定の機能を付与するための官能基である。官能基としては、シリコーン基、フッ素含有基、パーフルオロアルキル基、エステル基、アミド基、イミド基、エーテル基、アリール基、アゾ基、ジアゾ基、ニトロ基、エポキシ基、カルボニル基、ヘテロ環基、メソイオン基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アルキル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アシル基、ホルミル基、カルボン酸基、ウレア基、ウレタン基、シアノ基などを挙げることができる。有機基中に、これらの官能基のうち1種の官能基のみが含まれていても良いし、2種以上の官能基が含まれていても良い。

40

## 【0027】

ヘテロ環基としては、ピリジル基、イミダゾール基、オキサゾール基などを挙げることができる。また、メソイオン基としては、シドノン基、ミュンヘノン基などを挙げることができる。

## 【0028】

50

官能基としてシリコン基やフッ素含有基（とりわけ、パーフルオロアルキル基）が含まれている場合には、例えば電子写真機器用導電性部材においては、基材表面に付着するトナーやトナー外添剤などの付着物に対する優れた離型性と、摩擦係数の低減機能とを併せ持つことができる。また、表面の粘着性や、部材中の成分のブリードアウトなどが抑制できる。

【0029】

官能基としてアミド基やエステル基が含まれている場合には、例えば電子写真機器用導電性部材においては、基材表面に付着するトナーやトナー外添剤などの付着物に対する優れた離型性と、高いトナー荷電性とを併せ持つことができる。

【0030】

官能基として、プロピレングリコールのようなアルキルエーテルが含まれる場合には、例えば電子写真機器用導電性部材においては、基材表面に付着するトナーやトナー外添剤などの付着物に対する優れた離型性と、表面の電気抵抗を下げる帯電防止性を併せ持つ事が出来る。

【0031】

これら以外の官能基が含まれている場合についても、例えば電子写真機器用導電性部材においては、それぞれの官能基に基づく特有の機能を、基材表面に付着するトナーやトナー外添剤などの付着物に対する優れた離型性ととも併せ持つことができる。

【0032】

ここで、特定の官能基を有する有機基は、イソシアヌル酸骨格のN原子に結合している。また、イソシアヌル酸骨格は、N原子でポリマー基材に結合している。1つのイソシアヌル酸骨格中にはN原子は3つ存在していることから、特定の官能基を有する有機基は、1つのイソシアヌル酸骨格に対して、1つ結合していても良いし、2つ結合していても良い。特定の官能基を有する有機基が2つ結合している場合には、イソシアヌル酸骨格は、1つのN原子でポリマー基材に結合している。これに対し、特定の官能基を有する有機基が1つの場合には、イソシアヌル酸骨格は、ポリマー基材に対し、1つのN原子で結合していても良いし、2つのN原子で結合していても良い。

【0033】

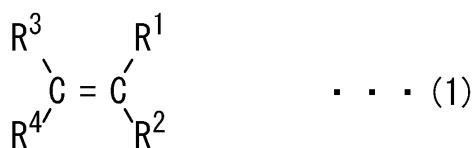
特定の官能基を有する有機基は、特定の官能基を有するとともに不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機化合物に由来する基とすることができる。上記有機化合物において、特定の官能基は、不飽和炭素 - 炭素二重結合の炭素原子に直接結合されていても良いし、炭素鎖などの他の構造部位を介して間接的に結合されていても良い。上記有機化合物の不飽和炭素 - 炭素二重結合に由来する炭素 - 炭素単結合の一方の炭素原子には、直接あるいは間接的に特定の官能基が結合され、その他方の炭素原子には、上述するように、イソシアヌル酸骨格のN原子が結合される。

【0034】

上記有機化合物の好適なものとしては、例えば下記の式1～4に示すものなどを挙げる事ができる。

【0035】

【化1】



式1において、R<sup>1</sup>は、-X<sup>2</sup>-X<sup>1</sup>または-X<sup>1</sup>であり、X<sup>1</sup>は、特定の官能基で、好ましくはシリコン基またはフッ素含有基であり、X<sup>2</sup>は、エステル基(-C(O)O-)、エーテル基(-O-)、カルボニル基(-CO-)、ウレタン基(-NH-C(O)O-)、アミド基(-NH-CO-)のいずれかで、好ましくはエステル基である。R

10

20

30

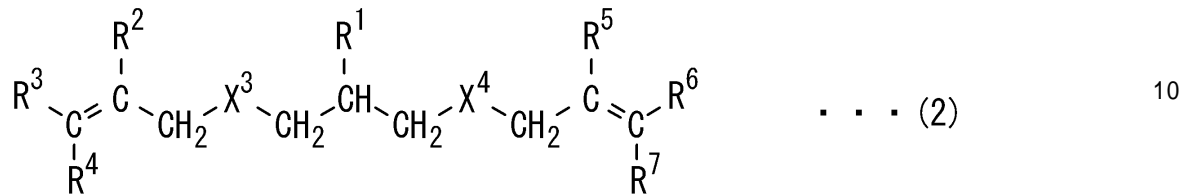
40

50

$R^2 \sim R^4$  は、水素基あるいはアルキル基であっても良いし、 $R^1$  と同じ基であっても良いし、 $R^1$  とは異なる特定の官能基を有する基であっても良い。 $R^2 \sim R^4$  は、安定性などの観点から、好ましくは水素基、アルキル基であり、より好ましくは水素基である。また、 $R^1 \sim R^4$  同士は互いに異なる基であっても良いし、 $R^1 \sim R^4$  のうちの一部または全部が同じ基であっても良い。

【0036】

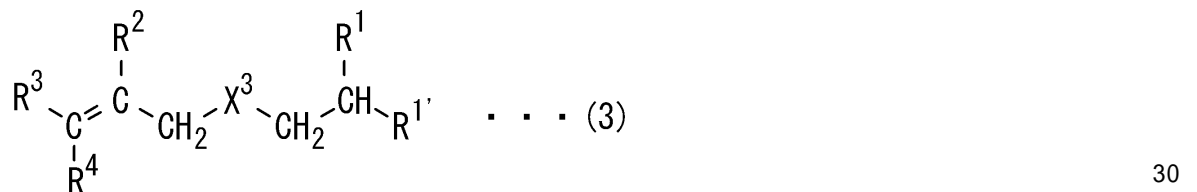
【化2】



式2において、 $R^1$  は、 $-X^2 - X^1$  または  $-X^1$  であり、 $X^1$  は、特定の官能基で、好ましくはシリコン基またはフッ素含有基であり、 $X^2$  は、エステル基、エーテル基、カルボニル基、ウレタン基、アミド基のいずれかで、好ましくはエステル基である。 $R^2 \sim R^7$  は、水素基あるいはアルキル基であっても良いし、 $R^1$  と同じ基であっても良いし、 $R^1$  とは異なる特定の官能基を有する基であっても良い。 $R^2 \sim R^7$  は、安定性などの観点から、好ましくは水素基、アルキル基であり、より好ましくは水素基である。また、 $R^1 \sim R^7$  同士は互いに異なる基であっても良いし、 $R^1 \sim R^7$  のうちの一部または全部が同じ基であっても良い。 $X^3 \sim X^4$  は、エステル基、エーテル基、カルボニル基、ウレタン基、アミド基のいずれかで、好ましくはエステル基である。 $X^3 \sim X^4$  同士は互いに異なる構造であっても良いし、同じ構造であっても良い。

【0037】

【化3】



式3において、 $R^1$ 、 $R^{1'}$  は、 $-X^2 - X^1$  または  $-X^1$  であり、 $X^1$  は、特定の官能基で、好ましくはシリコン基またはフッ素含有基であり、 $X^2$  は、エステル基、エーテル基、カルボニル基、ウレタン基、アミド基のいずれかで、好ましくはエステル基である。 $R^2 \sim R^4$  は、水素基あるいはアルキル基であっても良いし、 $R^1$  と同じ基であっても良いし、 $R^1$  とは異なる特定の官能基を有する基であっても良い。 $R^2 \sim R^4$  は、安定性などの観点から、好ましくは水素基、アルキル基であり、より好ましくは水素基である。また、 $R^1 \sim R^4$  同士は互いに異なる基であっても良いし、 $R^1 \sim R^4$  のうちの一部または全部が同じ基であっても良い。 $X^3$  は、エステル基、エーテル基、カルボニル基、ウレタン基、アミド基のいずれかで、好ましくはエステル基である。

【0038】

10

20

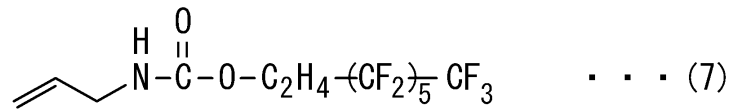
30

40

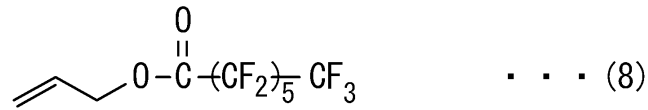




【化 7】

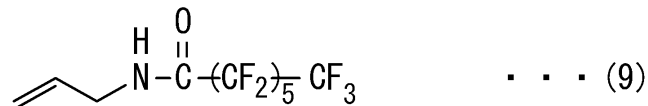


【化 8】



10

【化 9】

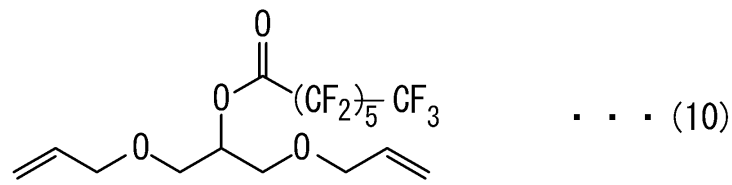


【0041】

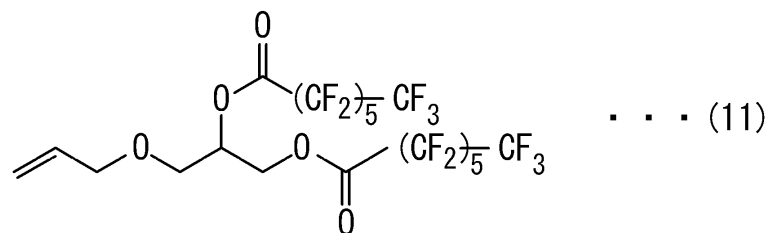
また、式 2 ~ 4 に記載の有機化合物のうちでは、安定性などの観点から、下記の式 10 ~ 13 に挙げるものが特に好ましい（特定の官能基としてシリコン基を有するものやフッ素含有基を有するものが特に好ましい）。

【化 10】

20

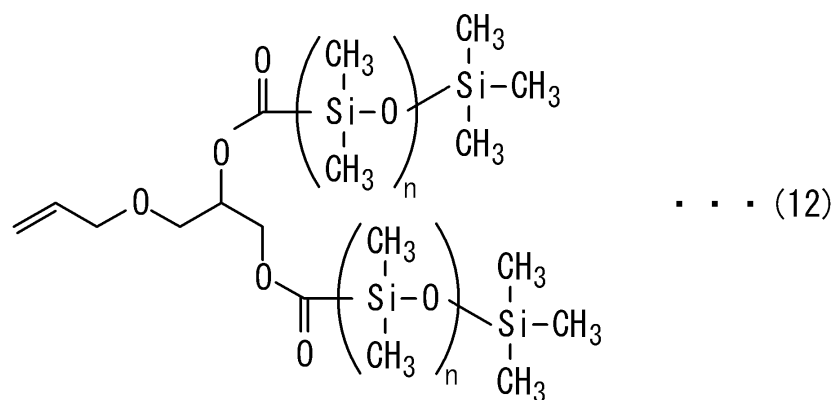


【化 11】



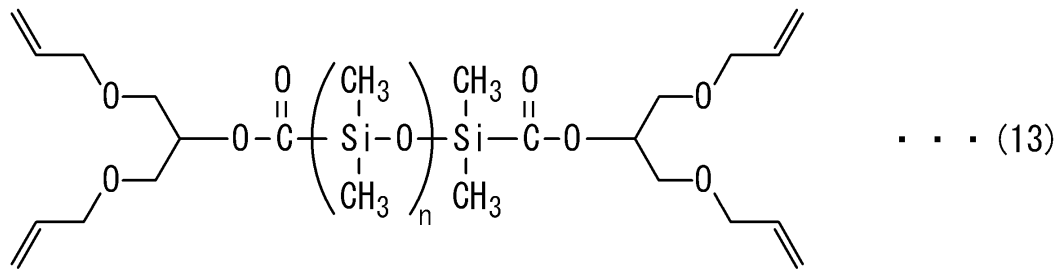
30

【化 12】



40

## 【化 1 3】



10

式 10 ~ 13 において、n は、正の整数である。

## 【0042】

従来より知られるように、エステル基は、例えばカルボン酸基を有する化合物と水酸基を有する化合物との縮合反応により得られる。アミド基は、例えばカルボン酸基を有する化合物とアミノ基を有する化合物との縮合反応により得られる。ウレタン基は、例えばイソシアネート基を有する化合物と水酸基を有する化合物との縮合反応により得られる。

## 【0043】

そして、このような本発明の改質ポリマー基材の表面状態の一例を模式的に示すと、図 3 (a) ~ (c) に示す通りである。いずれにおいても、改質ポリマー基材 1 は、ポリマー基材 2 の表面に、特定の官能基 R<sup>1</sup> を有する有機基がイソシアヌル酸骨格を介して結合されている。

20

## 【0044】

図 3 (a) では、ポリマー基材 2 に対し、イソシアヌル酸骨格は 2 つの N 原子で結合し、1 つのイソシアヌル酸骨格に対して 1 つの有機基が結合している構成を示している。図 3 (b) では、ポリマー基材 2 に対し、イソシアヌル酸骨格は 1 つの N 原子で結合し、1 つのイソシアヌル酸骨格に対して 1 つの有機基が結合している構成を示している。図 3 (c) では、ポリマー基材 2 に対し、イソシアヌル酸骨格は 1 つの N 原子で結合し、1 つのイソシアヌル酸骨格に対して 2 つの有機基が結合している構成を示している。図 3 (c) の構成においては、2 つの有機基は、互いに異なる官能基を有するものであっても良いし、同一の官能基を有するものであっても良い。

30

## 【0045】

なお、このポリマー基材 2 の表面には、塩素原子も結合されている。本発明の改質ポリマー基材 1 においては、表面だけでなく内部にも塩素原子が存在しているが、内部から表面に向けて塩素原子の存在量が傾斜して増大している。

## 【0046】

本発明の改質ポリマー基材は、図 3 (a) ~ (c) に示す構造のうちの一部を有するものであっても良いし、これらの構造の全部を有するものであっても良い。

## 【0047】

本発明の改質ポリマー基材 1 において、ポリマー基材 2 の表面に、イソシアヌル酸骨格が結合されている点、特定の官能基を有する有機基がイソシアヌル酸骨格を介して結合されている点、塩素原子が結合している点、内部から表面に向けて塩素原子の存在量が傾斜して増大している点については、後述する改質ポリマー基材の製造方法において表面処理剤により表面処理することから十分に推測可能であるが、例えば XPS や NMR などにより検出することができる。

40

## 【0048】

より具体的には、XPS においては、改質ポリマー基材 1 の表面の塩素原子やシリコン原子、フッ素原子の量などを分析することができる。シリコン原子、フッ素原子の量などを分析することにより、特定の官能基の量を分析することができる。また、NMR においては、例えば改質ポリマー基材 1 の表面部分の材料を削り取り、必要に応じて化学分解処

50

理を行って、 $^{13}\text{C}$ -NMRや $^1\text{H}$ -NMRで分析することができる。この分析により、イソシアヌル骨格の有無、その結合位置、その量などや、シリコン原子、フッ素原子の有無、その結合位置、その量などを求めることができる。この結果により、改質ポリマー基材1の表面構成を検出することができる。

【0049】

以上の構成の本発明の改質ポリマー基材1によれば、ポリマー基材2の表面に、ポリマー基材2の表面に機能を付与するための官能基 $\text{R}^1$ を有する有機基がイソシアヌル酸骨格を介して結合されていることから、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せ持つことができる。そして、ポリマー基材2の表面に機能を付与する官能基 $\text{R}^1$ やイソシアヌル酸骨格は、ポリマー基材2の表面に共有結合しているため、ポリマー基材2の表面から容易に外れるものではない。したがって、これらの機能の耐久性にも優れる。

10

【0050】

次に、本発明に係る改質ポリマー基材を得るのに好適な、本発明に係る表面処理剤について説明する。

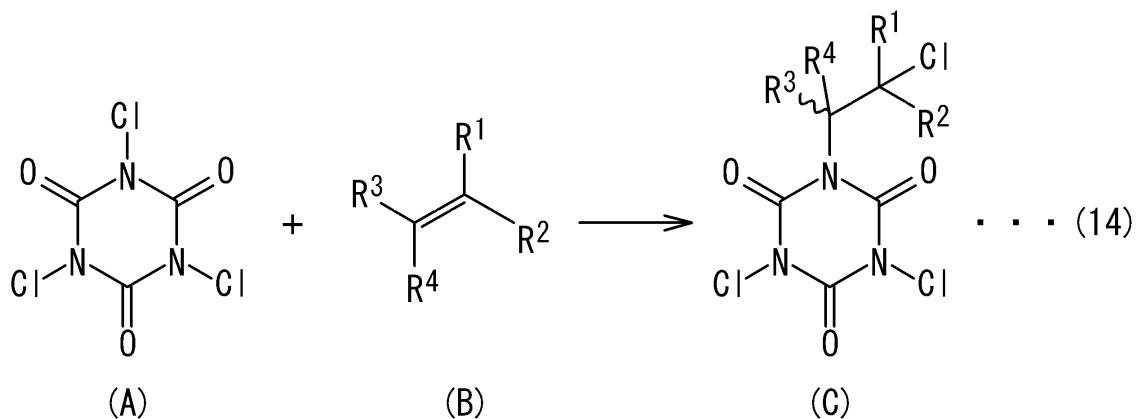
【0051】

本発明に係る表面処理剤は、(a)トリクロロイソシアヌル酸と、(b)不飽和炭素-炭素二重結合および特定の官能基を有する有機基を持つ化合物と、を含有するものからなる。(a)成分のトリクロロイソシアヌル酸は、式(14)の構造式(A)で表わされる。(b)成分は、式(14)の構造式(B)で表わされる。構造式(B)において、 $\text{R}^1$ は、特定の官能基を有する置換基である。式(14)に示すように、本発明に係る表面処理剤においては、(b)成分の不飽和炭素-炭素二重結合に(a)成分が1, 2付加して構造式(C)に示される新たな化合物が形成されている。この反応は、室温で十分に進行する。

20

【0052】

【化14】



30

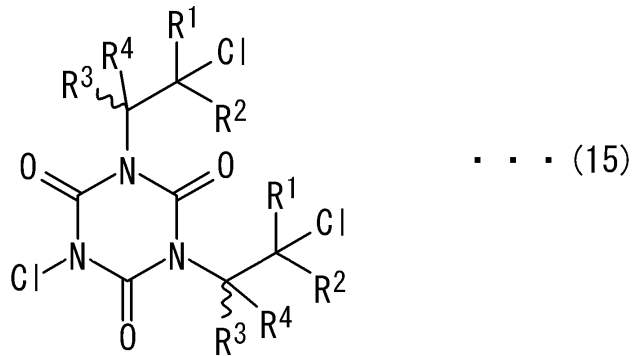
【0053】

また、構造式(C)に示される化合物は、不飽和炭素-炭素二重結合に付加反応するN-Cl結合を有している。そのため、(a)成分と(b)成分の割合などの条件によって、本発明に係る表面処理剤においては、構造式(C)に示される化合物がさらに(b)成分の不飽和炭素-炭素二重結合に1, 2付加して、式(15)に示される新たな化合物も形成されているものと推測される。すなわち、本発明に係る表面処理剤においては、構造式(C)に示される化合物および式(15)に示される化合物が所定の比率で存在していると推測される。

40

【0054】

## 【化15】



10

## 【0055】

特定の官能基とは、ポリマー基材の表面に特定の機能を付与するための官能基である。官能基としては、シリコン基、フッ素含有基、パーフルオロアルキル基、エステル基、アミド基、イミド基、エーテル基、アリール基、アゾ基、ジアゾ基、ニトロ基、エポキシ基、カルボニル基、ヘテロ環基、メソイオン基、ハロゲン基、アミノ基、イミノ基、アルキル基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、アシル基、ホルミル基、カルボン酸基、ウレア基、ウレタン基、シアノ基などを挙げることができる。有機基中に、これらの官能基のうち1種の官能基のみが含まれていても良いし、2種以上の官能基が含まれていても良い。

## 【0056】

構造式(B)において、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、 $R^1$ と同じ置換基であっても良いし、 $R^1$ とは異なる特定の官能基を有する置換基であっても良いし、水素基あるいはアルキル基であっても良い。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 同士が互いに異なる特定の官能基を有する置換基であっても良いし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ のうちの一部が同じ置換基であっても良い。より好ましくは、安定性などの観点から、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は水素基が良い。

20

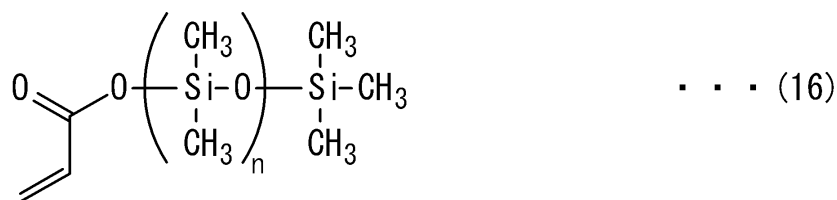
## 【0057】

(b)成分として好適な例を式(16)~(19)に示す。式(16)、(17)は、有機基がシリコン基とエステル基とを有する例である。式(18)は、有機基がアルキル基とエステル基とを有する例である。式(19)は、有機基がアルキル基を有する例である。

30

## 【0058】

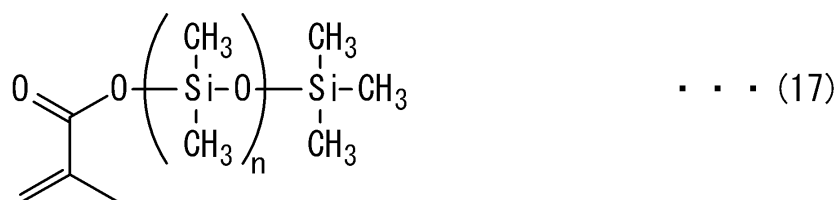
## 【化16】



40

## 【0059】

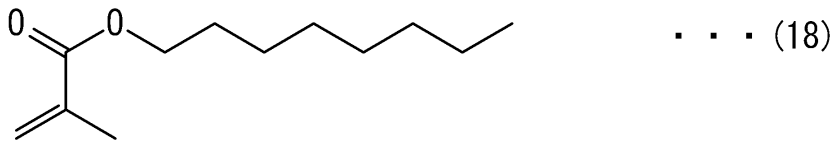
## 【化17】



50

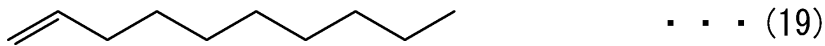
【0060】

【化18】



【0061】

【化19】



【0062】

本発明に係る表面処理剤は、1種の(b)成分を含有していても良いし、2種以上の(b)成分を含有していても良い。

【0063】

(b)成分の分子量としては、50~10000の範囲内であることが好ましい。より好ましくは70~5000の範囲内である。分子量が50より小さいと(b)成分の揮発性が大きくなりやすいため、取り扱い難くなりやすい。一方、分子量が10000より大きいと、(a)成分との反応性が低下しやすいため、ポリマー基材に所望の機能を付与し難い。

【0064】

(a)成分の配合量をa、(b)成分の配合量をbとしたときに、(a)成分と(b)成分の配合比は、mol比で、 $a/b = 1/2 \sim 1/0.01$ の範囲内であることが好ましい。(b)成分の配合量が少なすぎて上記範囲外となる場合には、(b)成分の特定の官能基に基づく特有の機能をポリマー基材に付与する効果が低下しやすいため、ポリマー基材に対する反応性が低下しやすいため、ポリマー基材に所望の機能を十分には付与でき難い。または、耐久性が得られない。

【0065】

本発明に係る表面処理剤は、(a)成分および(b)成分を溶解あるいは分散させる溶剤を含有することができる。溶剤としては、特に限定されるものではないが、エーテル系溶剤(THF、ジエチルエーテル、ジオキサンなど)、エステル系溶剤(酢酸エチル、酢酸ブチルなど)、ケトン系溶剤(アセトン、MEKなど)、アミド系溶剤(DMF、DMAC、NMPなど)、第3級アルコール(tert-ブチルアルコールなど)、水などを挙げることができる。これらは、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。溶剤としては、例えば、(a)成分を溶解あるいは分散させる溶剤と、(b)成分を溶解あるいは分散させる溶剤の2種類の溶剤を用いても良い。

【0066】

溶剤に対する(a)成分の濃度としては、溶剤100質量部に対して、1~10質量部の範囲内であることが好ましい。より好ましくは、2~5質量部の範囲内である。(a)成分の濃度が低すぎて上記範囲外となる場合には、ポリマー基材に対する反応性が低下しやすいため、ポリマー基材に所望の機能を十分には付与でき難い。一方、(a)成分の濃度が高すぎて上記範囲外となる場合には、ポリマー基材に対する処理ムラが大きくなりやすい。

【0067】

本発明に係る表面処理剤は、(a)成分および(b)成分以外に、他の成分を含有して

10

20

30

40

50

いても良い。他の成分としては、酸や塩基、金属塩などの触媒、界面活性剤などを挙げる  
ことができる。

【0068】

以上の構成の本発明に係る表面処理剤は、表面処理剤中で構造式(C)に示す化合物ある  
いは式(15)に示す化合物などが形成されており、不飽和炭素-炭素二重結合を持つ  
有機成分を含有するポリマー基材の表面に本発明に係る表面処理剤を接触させることによ  
り、ポリマー基材の不飽和炭素-炭素二重結合に、構造式(C)に示す化合物あるいは式  
(15)に示す化合物などがトリクロロイソシアヌル酸に起因するN-C1結合部分で1  
, 2付加して、ポリマー基材の表面に、特定の官能基を有する有機基がイソシアヌル酸骨  
格を介して結合された、本発明の改質ポリマー基材が得られる。

10

【0069】

次に、本発明に係る改質ポリマー基材の製造方法(以下、本製造方法ということがある  
。)について説明する。

【0070】

本製造方法は、特定のポリマー基材の表面に特定の処理液を接触させる工程を有する。  
特定の処理液には、本発明に係る表面処理剤を用いることができる。

【0071】

特定のポリマー基材は、不飽和炭素-炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー  
基材である。有機成分は、ポリマー基材のポリマー成分であっても良いし、ポリマー成分  
に混合される低分子量成分やオリゴマー成分などであっても良い。すなわち、ポリマー成  
分自身が不飽和炭素-炭素二重結合を持っていても良いし、ポリマー成分に混合される低  
分子量成分やオリゴマー成分などが不飽和炭素-炭素二重結合を持っていても良い。なお  
、ポリマー成分としては、ゴム、樹脂、エラストマーのいずれであっても良い。

20

【0072】

不飽和炭素-炭素二重結合を持つポリマー成分としては、天然ゴム(NR)、イソブレ  
ンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)  
、スチレンブタジエンゴム(SBR)、クロロプレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)  
)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)などを挙げるができる。

【0073】

また、本来であれば不飽和炭素-炭素二重結合を持たないポリマー成分であっても、不  
飽和炭素-炭素二重結合を持つモノマー成分との共重合により不飽和炭素-炭素二重結合  
が導入されたポリマー成分とすることができる。このような、本来であれば不飽和炭素-  
炭素二重結合を持たないポリマー成分としては、アクリルゴム(ACM)、フッ素ゴム(  
FKM)、クロロスルホン化ポリエチレン(CSM)、ヒドリンゴム(CO、ECO等)  
、シリコン(Q)、ウレタン(U)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリ  
エチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミドなどを挙げるができる。

30

【0074】

不飽和炭素-炭素二重結合を持つモノマー成分としては、液状ゴム、ブタジエンジオ  
ールなどを挙げるができる。

【0075】

例えばウレタンの場合には、2液性ウレタン塗料に液状のブタジエンジオールを添加す  
ることにより、不飽和炭素-炭素二重結合をウレタン中に導入できる。

40

【0076】

不飽和炭素-炭素二重結合を持つ低分子量成分や不飽和炭素-炭素二重結合を持つオリ  
ゴマー成分を混合する際、ポリマー成分に混合されただけのこれらの成分がポリマー基  
材からブリードするのを防止するには、例えば、ポリマー成分とSP値(溶解度パラメータ  
)の近い材料を選択するか、あるいは、これらの成分の分子量を極力大きくする(例えば  
、分子量2000以上のものを用いるなど)ことが好ましい。

【0077】

特定のポリマー基材の表面に特定の処理液を接触させる方法としては、例えば、図4(

50

a) ~ (c) に示すように、処理液 3 中にポリマー基材 2 を直接浸漬する方法を挙げることができる。なお、図 4 では、処理液中の基質として、構造式 (C) に示す化合物を例に挙げて示しているが、構造式 (C) に示す化合物は処理液中の基質として存在している化合物の一例であり、これに限定されず、式 (15) に示す化合物などが含まれているものであっても良い。

【0078】

処理液 3 の温度としては、常温で十分であるが、好ましくは 20 ~ 100 の範囲内、より好ましくは 25 ~ 70 の範囲内である。処理液 3 の温度が 20 未満では、処理液中の基質（構造式 (C) に示す化合物など）と、ポリマー基材 2 の表面に存在する不飽和炭素 - 炭素二重結合との反応性が低下しやすい。一方、処理液 3 の温度が 100 を超える場合には、処理ムラが発生しやすい。

10

【0079】

浸漬時間としては、長時間を要しない。例えば 10 秒 ~ 1 時間程度であれば十分である。より好ましくは 30 秒 ~ 5 分の範囲内である。浸漬時間が 10 秒未満では、接触時間が短すぎて、十分な表面処理効果が得られ難い。一方、浸漬時間が 1 時間を超えても、表面処理効果の向上は期待できなく、生産性が低下する。

【0080】

処理液 3 中にポリマー基材 2 を浸漬した後は、図 4 (c) に示すように、処理液 3 からポリマー基材 2 を引き上げ、洗浄、乾燥を行うと良い。

【0081】

洗浄液としては、処理液 3 の溶剤と混ざりやすく、また、未反応の基質を洗い流すことが可能な溶剤であれば、特に限定されるものではない。例えば、処理液 3 中の溶剤の 1 種または 2 種以上と同じ溶剤を用いることができる。

20

【0082】

洗浄時間としては、長時間を要しない。例えば 10 秒 ~ 10 分程度であれば十分である。洗浄時間が 10 秒未満では、短すぎて、十分な洗浄効果が得られ難い。そのため、未反応の基質がポリマー基材 2 の表面に残存しやすい。一方、洗浄時間が 10 分を超えても、洗浄効果の向上は期待できなく、生産性が低下する。

【0083】

乾燥温度としては、常温（室温）で十分であるが、好ましくは常温 ~ 250 の範囲内、より好ましくは常温 ~ 100 の範囲内である。乾燥温度が常温より低いと、溶剤が揮発し難く、乾燥に長時間を有する。一方、乾燥温度が 250 より高温であると、ポリマー基材 2 の劣化が生じやすい。また、乾燥に要するエネルギーが大きくなりすぎる。

30

【0084】

本製造方法によれば、不飽和炭素 - 炭素二重結合を持つ有機成分を含有するポリマー基材 2 の表面に、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せて付与できるため、基材表面に付着する付着物に対する優れた離型性と、それ以外の、用途に応じた機能とを併せ持つ改質ポリマー基材 1 を提供できる。

【0085】

本製造方法は、種々のポリマー製品のポリマー基材の製造において適用できるが、特に、ポリマー基材の表面に、単独の機能ではなく、複数の機能が求められるポリマー製品のポリマー基材の製造において好適であり、例えば、電子写真機器用導電性部材や自動車のワイパー等の表面を構成するポリマー基材の製造において好適に適用できる。また、印刷用ロール、製紙用ロール、搬送ロール、ラミネートロールなどの製造においても好適に適用できる。電子写真機器用導電性部材としては、導電性ロール（現像ロール、帯電ロール、転写ロール、トナー供給ロールなど）や導電性ベルト（転写ベルトなど）、導電性ブレード（クリーニングブレード）などを挙げることができる。

40

【0086】

導電性ロールは、例えば次のようにして製造できる。まず、軸体をロール成形金型の中空部に同軸的に設置する。次いで、金型内に導電性組成物を注入する。次いで、導電性組

50

成物を加熱・硬化させた後、脱型する。これにより、軸体の外周に弾性層（基層）を1層形成した構成の単層導電性ロールが製造できる。

【0087】

また、軸体の外周に弾性層（基層）を1層形成した状態で、ロール成形金型の中空部に同軸的に設置し、金型内に導電性組成物を注入する。次いで、導電性組成物を加熱・硬化させた後、脱型することにより、軸体の外周に弾性層を2層形成した構成の2層導電性ロールが製造できる。

【0088】

また、導電性ベルトは、例えば次のようにして製造できる。まず、円筒形金型の表面に導電性組成物をスプレーコーティングする。次いで、導電性組成物を加熱・硬化させる。これにより、導電性ベルトの基層を形成する。次いで、基層の表面に導電性組成物をスプレーコーティングする。次いで、導電性組成物を加熱・硬化させる。これにより、導電性ベルトの基層の表面に弾性層を形成する。次いで、基層と円筒形金型との間にエアを吹き付けて円筒形金型を抜き取ることにより、導電性ベルトが製造できる。

【0089】

単層導電性ロールの弾性層、2層導電性ロールの外側の弾性層、導電性ベルトの外側の弾性層は、導電性ロールあるいは導電性ベルトの表面に位置する層である。各部材の表面に位置する層の導電性組成物には、上記不飽和炭素-炭素二重結合を持つポリマー成分、あるいは、上記不飽和炭素-炭素二重結合を持つモノマー成分との共重合により不飽和炭素-炭素二重結合が導入されたポリマー成分で示される特定のポリマー成分が含まれていると良い。

【0090】

特定のポリマー成分以外には、必要に応じて、導電剤（カーボンブラックなどの電子導電剤や、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤などのイオン導電剤）、他のポリマー成分、各種添加剤などが含まれていても良い。添加剤としては、増量剤、補強剤、加工助剤、硬化剤、架橋剤、架橋促進剤、発泡剤、酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、シリコンオイル、滑剤、助剤、界面活性剤などを挙げることができる。

【0091】

2層導電性ロールの基層、導電性ベルトの基層の導電性組成物には、上記特定のポリマー成分が含まれていても良いし、含まれていなくても良い。基層の導電性組成物のポリマー成分としては、天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ブチルゴム（IIR）、エチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）、アクリルゴム（ACM）、フッ素ゴム（FKM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、ヒドリンゴム（CO、ECO等）、シリコーン（Q）、ウレタン（U）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミドなどを挙げることができる。基層の導電性組成物には、必要に応じて、導電剤、各種添加剤などが含まれていても良い。

【0092】

軸体は、導電性を有するものであれば特に限定されない。具体的には、鉄、ステンレス、アルミニウムなどの金属製の中空体、中空体からなる芯金などを例示することができる。軸体の表面には、必要に応じて、接着剤、プライマーなどを塗布しても良い。接着剤、プライマーなどには、必要に応じて導電化を行っても良い。

【0093】

そして、本発明に係る改質ポリマー基材は、ポリマー基材の表面に凹凸形状が付与されているものであっても良い。ポリマー基材の表面に凹凸形状が付与されていると、例えば現像ロールの最表層に適用したときには、トナー搬送性をより高めることができる。また、トナーフィルミングをより抑えることができる。

【0094】

10

20

30

40

50



凹凸形状は、例えば、1) 表面粗さを形成する粗さ形成用粒子がポリマー基材の内部に含まれることにより付与されても良いし、2) 型成形においてポリマー基材の表面が接触する型内面に、凹凸形状に対応する複数の凹部を備えた成形型を用いてポリマー基材を型成形することにより付与されても良い。後者の2) 型成形による場合、型内面の複数の凹部は、例えば、2-1) 型内面をブラスト処理することにより形成されたものであっても良いし、2-2) 型内面に金属めっきを施した際のめっきの欠陥によって形成されたものであっても良いし、2-3) 型内面に形成された樹脂粒子を含むめっき層から樹脂粒子を除去することにより形成されたものであっても良い。

【0095】

1) において、粗さ形成用粒子としては、例えば、アクリル粒子、シリカ粒子、ウレタン粒子、架橋ポリメタクリル酸メチル粒子、尿素樹脂粒子などを用いることができる。これらは1種または2種以上混合されていても良い。粗さ形成用粒子の平均粒径は、特に限定されるものではないが、トナーの粒子径との関係でトナー搬送量に優れる、適度な凹凸が形成されるなどの観点から、6 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。なお、粗さ形成用粒子の平均粒径は、例えば、粒度測定器マイクロトラックUPA-ST150(日機装(株)製)などにより測定することができる。

10

【0096】

2-2) において、めっきの欠陥は、意図的に不良の無電解めっきを行ったものであり、めっき反応中に発生する水素ガスが、析出しためっきの表面に吸着し、その吸着した部分で、めっきのさらなる析出が阻害されることによって形成される。めっき浴には、めっき反応中に発生する水素ガスをより表面吸着しやすくし、めっきの欠陥の形成をより簡単にできる観点から、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの炭化水素系のカチオン性界面活性剤やラウリルベタインなどの両性界面活性剤を含有させることが好ましい。めっき金属としては、ニッケル、コバルト、銅、錫、パラジウム、金等を挙げることができる。めっき浴には、これらの他、通常は無電解複合めっき用のめっき浴に用いられる還元剤、錯化剤等を適宜配合することができる。

20

【0097】

2-3) において、めっき層は、樹脂粒子を含むめっき液を用いて無電解めっきを行うことにより形成される。めっき層から、溶媒を用いて樹脂粒子を溶解除去するなどにより、樹脂粒子が存在していた部分に凹部が形成される。樹脂粒子には、溶媒に可溶性樹脂粒子を用いる。このような樹脂粒子としては、アクリル粒子、スチレン粒子、ウレタン粒子、ナイロン粒子、シリコーン粒子、セルロース粒子などを挙げることができる。めっき液には、金属イオン、還元剤、錯化剤、pH緩衝剤、上記樹脂粒子などが含まれる。金属イオンは、めっき金属のイオンである。めっき金属としては、ニッケル、コバルト、銅、金、銀などを挙げることができる。錯化剤としては、カルボン酸やアミン化合物を挙げることができる。カルボン酸とアミン化合物とを併用する場合には、めっき金属とともに樹脂粒子を高密度に共析させることができる。アミン化合物を用いる場合には、めっき金属を柱状に結晶成長させることができる。これにより、凹部の深さを樹脂粒子の粒子径よりも大きくすることができる。

30

【実施例】

40

【0098】

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。なお、実施例は、電子写真機器用導電性部材を例に挙げるものであるが、本発明はこの構成に限定されるものではない。

【0099】

(被処理材A1の作製)

軸体となる芯金として直径12mmの中実円柱状鉄棒を準備し、芯金の外周面に接着剤を塗布した。接着剤を塗布した芯金を成形用金型内にセットした後、導電剤が配合された液状シリコーンゴム(信越化学工業社製、X-34-264A/B、混合比A/B=70/30)を金型内に射出し、190℃で30分加熱し硬化させた後、脱型した。これにより、芯金の外周に、C=C結合を表面に残したシリコーンゴムを含むゴム弾性層(厚み

50

2 mm) を 1 層有する単層導電性ロールを作製した。これを被処理材 A 1 とした。

【 0 1 0 0 】

( 被処理材 A 2 の作製 )

NBR ( JSR 社製、N222L ) 100 質量部と、酸化亜鉛 5 質量部と、ステアリン酸 2 質量部と、テトラブチルアンモニウムパークロレート ( 試薬 ) 1 質量部と、粉末硫黄 0.8 質量部と、ポリエステル可塑剤 ( DIC 社製、ポリサイザー W - 4000 ) 10 質量部と、を 50 に温度調節した密閉型ミキサーにて 10 分間混練して、原料コンパウンドを調製した。ゴム弾性層の形成材料として、この原料コンパウンドを用いた以外は被処理材 A 1 と同様にして、芯金の外周に、NBR を含むゴム弾性層 ( 厚み 2 mm ) を 1 層有する単層導電性ロールを作製した。これを被処理材 A 2 とした。

10

【 0 1 0 1 】

( 被処理材 A 3 の作製 )

注型する金型を下記の金型にした以外は被処理剤 A 2 と同様にして単層導電性ロールを作製した。これを被処理材 A 3 とした。

< 表面粗さを付与した成形型の作製 >

内径 16 mm の円筒形の金型基材の型内面に、下記のめっき液を用いて、めっき液 pH 8、めっき液温度 80、めっき時間 120 分の条件で、無電解めっきを行い、アクリル粒子を含んだ無電解めっき層を形成した。(めっき厚さ 16 μm)。その後、無電解めっき層に取り込まれたアクリル粒子をアセトンにて溶解除去することにより、型内面に多数の凹部を有する成形型を得た。

20

【 0 1 0 2 】

[ めっき液の調製 ]

カチオン性界面活性剤 ( ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド ) を用いてアクリル粒子 < 1 > ( 根上工業製、アートパール GR600、平均粒子径 10 μm ) を水中に分散させた樹脂粒子分散液を基本めっき液に添加することにより、下記の組成のめっき液を調製した。

【 0 1 0 3 】

[ めっき液の組成 ]

硫酸ニッケル六水和物 26 g / L  
 次亜リン酸ナトリウム一水和物 ( 還元剤 ) 32 g / L  
 グリシン ( 錯化剤 ) 7.5 g / L  
 クエン酸ナトリウム二水和物 ( 錯化剤 ) 30 g / L  
 アクリル粒子 < 1 > 20 g / L  
 カチオン性界面活性剤 0.1 g / L

30

【 0 1 0 4 】

( 被処理材 A 4 の作製 )

ゴム弾性層の形成材料として、導電剤が配合された液状シリコーンゴム ( 信越化学工業社製、X - 34 - 264A / B、混合比 A / B = 50 / 50 ) を用いた以外は被処理材 A 1 と同様にして、芯金の外周に、シリコーンゴムを含むゴム弾性層 ( 厚み 2 mm ) を形成した。次いで、このゴム弾性層の外周面に、ロールコート法により、下記の樹脂層形成用組成物 ( 1 ) を塗工した後、乾燥処理 ( 180 × 60 分 ) を行うことにより、ベースロールの外周面に厚さ 10 μm の樹脂層を形成した。これにより、二層導電性ロールを作製した。これを被処理材 A 4 とした。

40

< 樹脂層形成用組成物 ( 1 ) の調製 >

バインダー樹脂としてウレタン樹脂 ( 日本ポリウレタン工業社製「ニッポラン 5199」 ) 90 質量部と、C=C 結合含有ポリオール ( 出光石油化学社製「Poly b d R - 45HT」 ) 10 質量部と、架橋剤としてイソシアネート MDI ( 日本ポリウレタン工業社製「コロネート L」 ) 40 質量部と、導電剤としてカーボンブラック ( 三菱化学社製「ダイアブラック 3030」 ) 30 質量部と、を十分に混合し、有機溶剤 ( メチルエチルケトン ) に溶解させて濃度 20 質量 % のコーティング液とした。

50

## 【0105】

(被処理材 B 1 の作製)

樹脂層形成用組成物(1)に代えて、下記の樹脂層形成用組成物(2)を用いた以外は被処理材 A 4 と同様にして、二層導電性ロールを作製した。これを被処理材 B 1 とした。

<樹脂層形成用組成物(2)の調製>

バインダー樹脂としてウレタン樹脂(日本ポリウレタン工業社製「ニッポラン5199」)100質量部と、架橋剤としてイソシアネートMDI(日本ポリウレタン工業社製「コロネートL」)40質量部と、導電剤としてカーボンブラック(三菱化学社製「ダイアブラック 3030」)30質量部と、を十分に混合し、有機溶剤(メチルエチルケトン)に溶解させて濃度20質量%のコーティング液とした。樹脂層形成用組成物(2)は、樹脂層形成用組成物(1)と比較して、C=C結合含有ポリオールを含有していない点が異なる。

10

## 【0106】

(被処理材 A 5 の作製)

樹脂層形成用組成物(1)に代えて、下記の樹脂層形成用組成物(3)を用いた以外は被処理材 A 4 と同様にして、二層導電性ロールを作製した。これを被処理材 A 5 とした。

<樹脂層形成用組成物(3)の調製>

バインダー樹脂としてウレタン樹脂(日本ポリウレタン工業社製「ニッポラン5199」)90質量部と、C=C結合含有ポリオール(出光石油化学社製「Poly bdR-45HT」)10質量部と、架橋剤としてイソシアネートMDI(日本ポリウレタン工業社製「コロネートL」)40質量部と、導電剤としてカーボンブラック(三菱化学社製「ダイアブラック 3030」)30質量部と、C=C結合含有シリコンオイル(信越シリコン社製、X-22-174DX)1質量部とを十分に混合し、有機溶剤(メチルエチルケトン)に溶解させて濃度20質量%のコーティング液とした。樹脂層形成用組成物(3)は、樹脂層形成用組成物(1)と比較して、C=C結合含有シリコンオイルをさらに含有している点が異なる。

20

## 【0107】

(被処理材 A 6 の作製)

樹脂層形成用組成物(1)に代えて、下記の樹脂層形成用組成物(4)を用いた以外は被処理材 A 4 と同様にして、二層導電性ロールを作製した。これを被処理材 A 6 とした。

<樹脂層形成用組成物(4)の調製>

バインダー樹脂としてウレタン樹脂(日本ポリウレタン工業社製「ニッポラン5199」)90質量部と、C=C結合含有ポリオール(出光石油化学社製「Poly bdR-45HT」)10質量部と、架橋剤としてイソシアネートMDI(日本ポリウレタン工業社製「コロネートL」)40質量部と、導電剤としてカーボンブラック(三菱化学社製「ダイアブラック 3030」)30質量部と、粗さ粒子として、ウレタン粒子(根上工業社製「アートパールC800透明」)15重量部を十分に混合し、有機溶剤(メチルエチルケトン)に溶解させて濃度20質量%のコーティング液とした。

30

## 【0108】

(被処理材 A 7 の作製)

ポリアミドイミド樹脂(東洋紡績社製、「HR-16NN」)100質量部と、カーボンブラック(電気化学工業社製、「デンカブラックHS-100」)10質量部と、NMP(溶剤)800質量部とを混合することにより、ポリアミドイミド樹脂分散溶液を調製した。次いで、円筒形金型の表面にポリアミドイミド樹脂分散溶液をスプレーコーティングして、常温~250℃まで2時間かけて昇温させた後、250℃で1時間保持することにより加熱処理を行った。これにより、導電性ベルトの基層(厚さ80μm)を形成した。

40

## 【0109】

次いで、基層の表面に、下記の弾性層形成用組成物(1)をスプレーコーティングして、常温~170℃まで5分かけて昇温させた後、170℃で30分間保持することにより

50

加熱処理を行った。これにより、基層の表面に弾性層（厚さ170 μm）を形成した。次いで、基層と円筒形金型との間にエアを吹き付けて円筒形金型を抜き取ることにより導電性ベルトを作製した。これを被処理材A7とした。

<弾性層形成用組成物(1)の調製>

液状NBR（NH<sub>2</sub>変性NBR、エメラルド・パフォーマンス・マテリアルズ社製、「ATBN1300×45」と、架橋剤としてのブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業社製「コロネート2507」）35質量部と、溶剤としてのシクロヘキサノン（溶剤比率30質量%）とを混合することにより、弾性層形成用組成物(1)を調製した。

【0110】

（被処理材A8の作製）

弾性層形成用組成物(1)に代えて、下記の弾性層形成用組成物(2)を用いた以外は被処理材A7と同様にして、導電性ベルトを作製した。これを被処理材A8とした。

<弾性層形成用組成物(2)の調製>

液状NBR（NH<sub>2</sub>変性NBR、エメラルド・パフォーマンス・マテリアルズ社製、「ATBN1300×45」）100質量部と、C=C結合含有シリコンオイル（信越シリコン社製、X-22-174DX）1質量部と、架橋剤としてのブロックイソシアネート（日本ポリウレタン工業社製「コロネート2507」）35質量部と、溶剤としてのシクロヘキサノン（溶剤比率30質量%）とを混合することにより、弾性層形成用組成物(2)を調製した。弾性層形成用組成物(2)は、弾性層形成用組成物(1)と比較して、C=C結合含有シリコンオイルをさらに含有している点が異なる。

【0111】

<表面処理剤A1の調製>

トリクロロイソシアヌル酸（東京化成工業社製）5質量部と、C=C結合含有シリコンオイル（信越シリコン社製、X-22-174DX）1質量部と、tert-ブチルアルコール80質量部と、酢酸エチル20質量部とを混合することにより、表面処理剤A1を調製した。

【0112】

<表面処理剤A2の調製>

トリクロロイソシアヌル酸（東京化成工業社製）2.5質量部と、C=C結合含有シリコンオイル（信越シリコン社製、X-22-174DX）0.2質量部と、ブチルアクリレート2質量部と、tert-ブチルアルコール80質量部と、酢酸エチル20質量部とを混合することにより、表面処理剤A2を調製した。

【0113】

<表面処理剤A3の調製>

トリクロロイソシアヌル酸（東京化成工業社製）5質量部と、パーフルオロヘキシルエチレン0.5質量部と、tert-ブチルアルコール80質量部と、酢酸エチル20質量部とを混合することにより、表面処理剤A3を調製した。

【0114】

<表面処理剤B1の調製>

トリクロロイソシアヌル酸（東京化成工業社製）5質量部と、tert-ブチルアルコール80質量部と、酢酸エチル20質量部とを混合することにより、表面処理剤B1を調製した。

【0115】

<表面処理剤B2の調製>

C=C結合含有シリコンオイル（信越シリコン社製、X-22-174DX）を表面処理剤B2とした。

【0116】

<表面処理剤B3の調製>

ジフェニルメタンジイソシアネート5質量部と、OH基含有アクリルシリコン樹脂（日油社製、「モディパーFS700」）2質量部と、酢酸エチル100質量部とを混合す

10

20

30

40

50

ることにより、表面処理剤 B 3 を調製した。

【 0 1 1 7 】

< 表面処理剤 B 4 の調製 >

トリクロロイソシアヌル酸（東京化成工業社製）2 質量部と、三フッ化ホウ素 - ジエチルエーテル錯体（関東化学社製、 $\text{BF}_3$  を 4 8 質量 % 含有）2 質量部と、tert - ブチルアルコール 8 0 質量部と、酢酸エチル 2 0 質量部とを混合することにより、表面処理剤 B 4 を調製した。

【 0 1 1 8 】

（実施例 1）

被処理材 A 1 を用い、表面処理剤 A 1 中にロール表面が浸るように 2 5 で 3 0 秒間浸漬し、酢酸エチルでロール表面を 2 5 で 3 0 秒間洗浄した後、1 0 0 で 1 0 分間乾燥した。これにより、実施例 1 の単層導電性ロールを得た。

10

【 0 1 1 9 】

（比較例 1）

被処理材 A 1 について、表面処理剤による表面処理を行わなかった。

【 0 1 2 0 】

（比較例 2 ~ 3）

被処理材 A 1 を用い、表面処理剤 A 1 に代えて、表面処理剤 B 1 ~ B 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして表面処理を行った。これにより、比較例 2 ~ 3 の単層導電性ロールを得た。

20

【 0 1 2 1 】

（比較例 4）

被処理材 A 1 を用い、表面処理剤 B 3 中にロール表面が浸るように 2 5 で 3 0 秒間浸漬した後、1 2 0 で 6 0 分間加熱した。これにより、比較例 4 の単層導電性ロールを得た。

【 0 1 2 2 】

（実施例 2）

被処理材 A 2 を用い、表面処理剤 A 1 中にロール表面が浸るように 2 5 で 3 0 秒間浸漬し、酢酸エチルでロール表面を 2 5 で 3 0 秒間洗浄した後、1 0 0 で 1 0 分間乾燥した。これにより、実施例 2 の単層導電性ロールを得た。

30

【 0 1 2 3 】

（実施例 3）

被処理材 A 2 を用い、表面処理剤 A 1 に代えて表面処理剤 A 2 を用いた以外は実施例 2 と同様にして実施例 3 の単層導電性ロールを得た。

【 0 1 2 4 】

（比較例 5）

被処理材 A 2 について、表面処理剤による表面処理を行わなかった。

【 0 1 2 5 】

（実施例 4）

被処理材 A 3 を用いた以外は実施例 2 と同様にして実施例 4 の単層導電性ロールを得た。

40

【 0 1 2 6 】

（実施例 5）

被処理材 A 4 を用い、表面処理剤 A 1 中にロール表面が浸るように 2 5 で 3 0 秒間浸漬し、酢酸エチルでロール表面を 2 5 で 3 0 秒間洗浄した後、1 0 0 で 1 0 分間乾燥した。これにより、実施例 5 の二層導電性ロールを得た。

【 0 1 2 7 】

（比較例 6）

被処理材 A 4 について、表面処理剤による表面処理を行わなかった。

【 0 1 2 8 】

50

(比較例 7)

被処理材 A 4 に代えて、被処理材 B 1 を用いた以外は実施例 5 と同様にして、比較例 7 の二層導電性ロールを得た。

【0129】

(比較例 8)

被処理材 A 4 に代えて被処理材 A 5 を用い、被処理材 A 5 について表面処理剤による表面処理を行わなかった。

【0130】

(実施例 6)

被処理材 A 4 に代えて、被処理材 A 6 を用いた以外は実施例 5 と同様にして、実施例 6 の二層導電性ロールを得た。

【0131】

(実施例 7)

被処理材 A 7 を用い、表面処理剤 A 1 中にベルト表面が浸るように 25 で 30 秒間浸漬し、酢酸エチルでロール表面を 25 で 30 秒間洗浄した後、100 で 10 分間乾燥した。これにより、実施例 7 の導電性ベルトを得た。

【0132】

(実施例 8)

被処理材 A 7 を用い、表面処理剤 A 1 に代えて表面処理剤 A 3 を用いた以外は実施例 7 と同様にして実施例 8 の導電性ベルトを得た。

【0133】

(比較例 9)

被処理材 A 7 について、表面処理剤による表面処理を行わなかった。

【0134】

(比較例 10、11)

被処理材 A 7 を用い、表面処理剤 A 1 に代えて表面処理剤 B 1、B 4 を用いた以外は実施例 7 と同様にして比較例 10、11 の導電性ベルトを得た。

【0135】

(比較例 12)

被処理材 A 7 に代えて被処理材 A 8 を用い、被処理材 A 8 について表面処理剤による表面処理を行わなかった。

【0136】

作製した各導電性ロールおよび各導電性ベルトを用いて特性評価を行った。測定方法および評価方法を以下に示す。

【0137】

(初期摩擦係数)

静動摩擦係数計(協和界面科学社製)を用い、鋼球(直径 3 mm)圧子、移動速度 1 cm/秒、荷重 100 g の条件下で、導電性ロールまたは導電性ベルトの表面の初期摩擦係数を測定した。

【0138】

(トナー固着)

キヤノン LBP 5050 のイエロートナーをロール表面またはベルト表面に均一にまぶした状態で、導電性ロールまたは導電性ベルトを、50、95%湿度の条件下で湿熱槽に 1 週間投入した。その後、導電性ロールまたは導電性ベルトを取り出し、室温まで冷却した後、ロール表面またはベルト表面をエアブローした。表面にまぶしたトナーがほぼ全量取り除かれた場合を「○」とし、表面にまぶしたトナーが取り除かれなかった場合を「×」とした。

【0139】

(固着試験後の摩擦係数)

トナー固着試験を行った導電性ロールまたは導電性ベルトの表面を不織布で丁寧に拭き

10

20

30

40

50

取った後、初期摩擦係数の測定条件と同条件で、この表面の摩擦係数を測定した。

【0140】

(トナーフィルミング)

各導電性ロールを現像ロールとして市販のカラープリンター(日本HP社製、Color Laser Jet 4700dn)に組み込み、2万枚印字後のロール表面へのトナーの付着状態を目視評価した。ロール表面へのトナーの付着がないものを「○」とし、トナーの付着があるものを「×」とした。

【0141】

(クラック)

各導電性ベルトを中間転写ベルトとして市販のフルカラーデジタル複合機(コニカミノルタビジネステクノロジーズ社製、bizhab C550)に組み込み、23.5 × 53%RHの環境下で10万枚の画像出力(テストパターン印刷)を行った。その後、ベルト表面を目視で観察し、クラックが全く認められないものを「○」とし、クラックは認められるものの非常に微細であって画質に悪影響を与えるほどのものではないものを「△」とし、画質に悪影響を与えるほどのクラックが認められるものを「×」とした。

【0142】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例2	実施例3	比較例5	実施例4
部材構成	単層導電性ロール								
被処理材の構成	A1					A2			A3
表面処理剤の種類	A1	-	B1	B2	B3	A1	A2	-	A1
初期摩擦係数	0.2	0.6	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	1.3	0.1
トナー固着	○	×	○	×	○	○	○	×	◎
固着試験後摩擦係数	0.2	1.0	0.5	0.9	0.5	0.2	0.2	1.4	0.1
フィルミング	○	×	×	×	×	○	○	×	◎

【0143】

【表2】

	実施例5	比較例6	比較例7	比較例8	実施例6
部材構成	二層導電性ロール				
被処理材の構成	A4	A4	B1	A5	A6
表面処理剤の種類	A1	-	A1	-	A1
初期摩擦係数	0.2	0.8	0.4	0.2	0.1
トナー固着	○	×	×	×	◎
固着試験後摩擦係数	0.2	1.2	0.8	0.5	0.1
フィルミング	○	×	×	×	◎

【0144】

【表3】

	実施例7	実施例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
部材構成	導電性ベルト					
被処理材の構成	A7					A8
表面処理剤の種類	A1	A3	-	B1	B4	-
摩擦係数	0.4	0.7	1.9	1.2	0.8	0.3
トナー固着	○	○	×	○	○	×
固着後摩擦係数	0.4	0.7	1.8	1.6	1.0	1
クラック	○	○	×	×	△	×

【0145】

実施例1では、単層導電性ロールの表面にC=C結合を残したシリコーンゴムを有する被処理材A1を、トリクロロイソシアヌル酸およびC=C結合含有シリコーンオイルを含有する表面処理剤A1により表面処理しており、ロール表面には、イソシアヌル酸骨格を

介してシリコン基が結合されている。そして、実施例 1 では、初期および固着試験後の摩擦係数が低く抑えられているとともに、トナーの固着およびフィルミングが抑えられていることが確認できた。

【0146】

これに対し、比較例 1 では、表面処理剤により被処理材 A 1 を表面処理していない。比較例 2 では、溶剤以外ではイソシアヌル酸のみからなる表面処理剤 B 1 により被処理材 A 1 を表面処理している。比較例 3 では、シリコンオイルのみからなる表面処理剤 B 2 により被処理材 A 1 を表面処理している。比較例 4 では、イソシアネートを含む表面処理剤 B 3 により被処理材 A 1 を表面処理している。その結果、初期あるいは固着試験後の摩擦係数が高かったり、トナーの固着あるいはフィルミングが抑えられていないことが分かる。

10

【0147】

実施例 2 では、単層導電性ロールの表面に NBR を有する被処理材 A 2 を、実施例 1 と同様、表面処理剤 A 1 により表面処理している。また、実施例 3 では、被処理材 A 2 を、トリクロロイソシアヌル酸、C=C 結合含有シリコンオイル、および、ブチルアクリレートを含む表面処理剤 A 2 により表面処理している。そして、実施例 2 ~ 3 では、初期および固着試験後の摩擦係数が低く抑えられているとともに、トナーの固着およびフィルミングが抑えられていることが確認できた。

【0148】

実施例 4 では、表面に多数の凹形状のある金型を使用することで、凸形状のある被処理材 A 3 を成型している。これにより、初期および固着試験後の摩擦係数が低く抑えられているとともに、トナーの固着およびフィルミングが抑えられていることが確認できた。また、トナーの固着およびフィルミングを抑える効果に一段と優れていることも確認できた。

20

【0149】

これに対し、比較例 5 では、表面処理剤により被処理材 A 2 を表面処理していない。その結果、初期あるいは固着試験後の摩擦係数が高かったり、トナーの固着やフィルミングが抑えられていないことが分かる。

【0150】

実施例 5 では、二層導電性ロール表面の樹脂層に C=C 結合を有している被処理材 A 4 を、実施例 1 と同様、表面処理剤 A 1 により表面処理している。そして、実施例 5 では、実施例 1 と同様、初期および固着試験後の摩擦係数が低く抑えられているとともに、トナーの固着およびフィルミングが抑えられていることが確認できた。

30

【0151】

実施例 6 では、二層導電性ロール表面の樹脂層に C=C 結合を有している被処理材 A 4 に対し、さらに粗さ形成用粒子を添加することにより、表面に凹凸形状を付与した被処理材 A 6 を、実施例 5 と同様、表面処理剤 A 1 により表面処理している。そして、実施例 6 では、実施例 5 と同様、初期および固着試験後の摩擦係数が低く抑えられているとともに、トナーの固着およびフィルミングが抑えられていることが確認できた。また、トナーの固着およびフィルミングを抑える効果に一段と優れていることも確認できた。

40

【0152】

これに対し、比較例 6 では、表面処理剤により被処理材 A 4 を表面処理していない。比較例 7 では、表面処理剤 A 1 により C=C 結合を含有していない被処理材 B 1 を表面処理している。比較例 8 では、C=C 結合含有シリコンオイルを含有する表面処理剤 A 1 により表面処理する代わりに、被処理材 A 5 中に C=C 結合含有シリコンオイルを含有させている。その結果、初期あるいは固着試験後の摩擦係数が高かったり、トナーの固着あるいはフィルミングが抑えられていないことが分かる。

【0153】

実施例 7 では、導電性ベルト表面の弾性層に C=C 結合を有している被処理材 A 7 を、実施例 1 と同様、表面処理剤 A 1 により表面処理している。そして、実施例 7 では、実施

50



例 1 と同様、初期および固着試験後の摩擦係数が低く抑えられているとともに、トナーの固着およびフィルミングが抑えられていることが確認できた。また、実施例 8 では、被処理材 A 7 を、トリクロロイソシアヌル酸とパーフルオロヘキシルエチレンとを含有する表面処理剤 A 2 により表面処理している。そして、実施例 8 では、実施例 7 と同様、初期および固着試験後の摩擦係数が低く抑えられているとともに、トナーの固着およびフィルミングが抑えられていることが確認できた。

【 0 1 5 4 】

これに対し、比較例 9 では、表面処理剤により被処理材 A 7 を表面処理していない。比較例 1 0 では、溶剤以外ではイソシアヌル酸のみからなる表面処理剤 B 1 により被処理材 A 7 を表面処理している。比較例 1 1 では、溶剤以外ではイソシアヌル酸と三フッ化ホウ素錯体とからなる表面処理剤 B 4 により被処理材 A 7 を表面処理している。比較例 1 2 では、C = C 結合含有シリコンオイルを含有する表面処理剤 A 1 により表面処理する代わりに、被処理材 A 8 中に C = C 結合含有シリコンオイルを含有させている。その結果、初期あるいは固着試験後の摩擦係数が高かったり、トナーの固着あるいはフィルミングが抑えられていないことが分かる。

10

【 0 1 5 5 】

以上、本発明の実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。

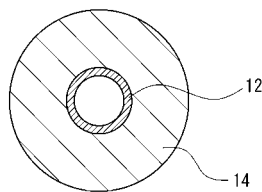
【 0 1 5 6 】

例えば、上記実施例では、特定の官能基としてシリコン基を導入する例を示しているが、これ以外の官能基であっても、その官能基に基づく特有の機能を付与できることは勿論である。

20

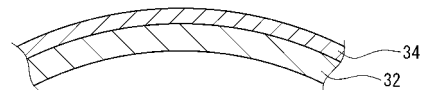
【 図 1 】

(a)



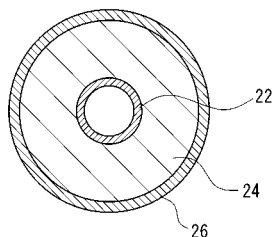
10

【 図 2 】



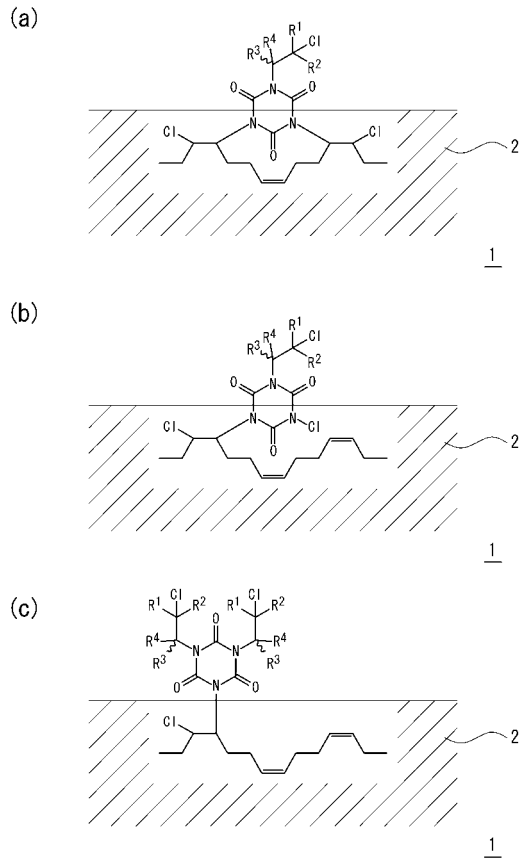
30

(b)

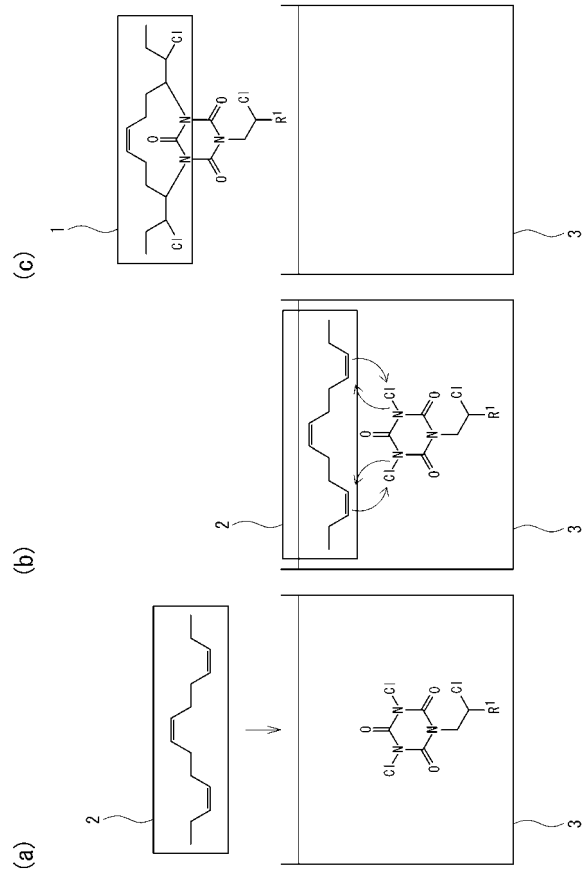


20

【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2002-539279(JP,A)  
特表2003-512490(JP,A)  
特表2008-528247(JP,A)  
特開2010-156760(JP,A)  
特開平02-251536(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 7/12 - 7/18