

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 15/08 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610108771.8

[43] 公开日 2007 年 2 月 14 日

[11] 公开号 CN 1912773A

[22] 申请日 2006.8.3

[21] 申请号 200610108771.8

[30] 优先权

[32] 2005.8.8 [33] JP [31] 2005-229663

[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浜町 3
丁目 6 番 9 号

[72] 发明人 水本善久 人见则明 村上博俊
张亚军

[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

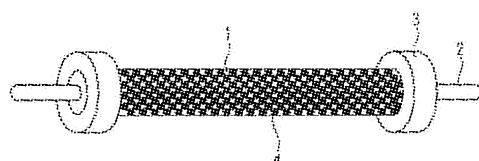
权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 3 页

[54] 发明名称

半导电辊

[57] 摘要

一种包含有色粉传输部的半导电辊，所述色粉传输部的最外层主要由树脂或橡胶形成，其中树脂或橡胶包括含有氯原子的树脂或橡胶，并且以 100 质量份所述树脂或橡胶为基准，还含有 3 ~ 60 质量份的氧化钛。



-
1. 一种含有色粉传输部的半导电辊，所述色粉传输部的最外层主要由树脂或橡胶形成，其特征在于，所述树脂或所述橡胶包括含有氯原子的树脂或橡胶，并且以 100 质量份所述树脂或橡胶为基准，还含有 3~60 质量份的氧化钛。
 2. 如权利要求 1 所述的半导电辊，其特征在于，其具有离子导电性。
 3. 如权利要求 1 所述的半导电辊，其特征在于，组成所述最外层的所述树脂或所述橡胶进一步含有介电损耗正切调节剂，当施以 100 Hz 的 5 V 交流电时，所述半导电辊的介电损耗正切被设为在 0.1~1.8 的范围内。
 4. 如权利要求 2 所述的半导电辊，其特征在于，组成所述最外层的所述树脂或所述橡胶进一步含有介电损耗正切调节剂，当施以 100 Hz 的 5 V 交流电时，所述半导电辊的介电损耗正切被设为在 0.1~1.8 的范围内。
 5. 如权利要求 1 所述的半导电辊，其特征在于，所述色粉传输部最外层的表面上形成有氧化膜。
 6. 如权利要求 2 所述的半导电辊，其特征在于，所述色粉传输部最外层的表面上形成有氧化膜。
 7. 如权利要求 3 所述的半导电辊，其特征在于，所述色粉传输部最外层的表面上形成有氧化膜。
 8. 如权利要求 1 所述的半导电辊，其特征在于，含有所述氯原子的所述树脂或所述橡胶主要包括氯丁橡胶。
 9. 如权利要求 1 所述的半导电辊，其特征在于，含有所述氯原子的所述树脂或所述橡胶主要包括表氯醇共聚物。
 10. 如权利要求 1 所述的半导电辊，其特征在于，其作为安装于电子成像装置的成像装置内的、使用未磁化的单组分色粉的显影装置中的显影辊使用。

半导电辊

技术领域

本发明涉及一种半导电辊，尤其涉及一种具有色粉传输部的半导电辊，该色粉传输部用于安装在电子成像装置上的显影辊、清洁辊、充电辊、转印辊等。

背景技术

近年来，在使用电子成像方法的打印技术方面，高速打印操作、高质量图像成像、彩色图像成像和成像装置小型化已经逐渐普遍使用。对这些改进而言，色粉至关重要。为满足上述需要，需要形成细分散的色粉颗粒，使色粉颗粒直径均一，并且使色粉颗粒呈球形。对于细分散色粉颗粒的形成技术，最近已经开发出了直径不超过 $10 \mu\text{m}$ 并且不超过 $5 \mu\text{m}$ 的色粉。对于球形色粉的制造技术，最近已经开发出了球形偏差小于 99% 的色粉。为了形成高质量图像，聚合色粉得到广泛使用以代替通常使用的研磨色粉。聚合色粉使得在从数字信息获得印张方面的色点的再现变得出色，因而可以得到高质量的印张。

与形成纤细分散的色粉颗粒、使得色粉颗粒直径均一、使得色粉颗粒呈球形、以及从研磨色粉变为聚合色粉的技术改进相一致，在一电子成像装置比如激光打印机及类似物的成像装置中，半导电辊可以作为给予色粉较高的静电特性并且能够有效地将色粉输送到电子成像感光器的显影辊使用。使用者要求半导电辊的高性能维持到产品例如安装有半导电辊的电子成像装置的使用年限。

为了符合这一要求，如日本专利申请 No.2004 - 170845（专利文献 1）所公开的内容，本发明人提出了一种由一种离子导电橡胶组成的导电橡胶辊，其具有均一的电子特征，在其中加入介电损耗正切调节填充料，以使其介电损耗正切调整到 0.1~1.5。导电橡胶辊能够给予色粉适当并且较高的静电性质，从而提供高质量的初始图像。在导电橡胶辊中，甚至在大量印张结束之后，色粉的荷电量也下降很少。因此导电橡胶辊可以长时间保持提供高质量图像。

如专利文献 1 中所公开的内容，将含有氯原子的表氯醇橡胶为代表的橡胶组分用于导电橡胶辊，以使其呈离子导电。在这种情况下，含有氯原子的橡胶组分具有较高的表面自由能。这样添加到色粉中的色粉和添加剂易于附着于含有氯原子的橡胶组分。

当含有氯原子的橡胶组分与离子导电环氧乙烷单体聚合时，具有较大的表面自由能并且容易变湿。因此色粉与半导电元件的粘附性变大。

当通过紫外线照射半导电元件表面或将其暴露于臭氧而在其表面形成氧化膜时，半导电元件表面的氧浓度变高。这样很可能使表面自由能增加，并且因此色粉与半导电元件的粘附性变大。

当导电橡胶辊的介电损耗正切被设为 0.1~1.5 时，可以提高色粉的静电特性，因此可以减少色粉的传输量。这样导电橡胶辊提供高质量的图像，例如一半调色的图像。另一方面，沉积到显影辊上的色粉数量减少。这样色粉与显影辊的粘附性可能变大。

粘附到半导电元件的色粉不会过多影响到早期阶段形成的图像，以及连续打印时的图像。但当图像是在下列条件下打印时，不能忽视已经粘附于半导电元件的色粉的影响。例如，正常情况下，荷电的色粉通过静电力（库仑力）被传输到具有相反电荷的电子成像感光器上。但因为色粉对显影辊的粘附性较高，阻碍了通过静电力的色粉传输。这就带来一个问题，虽然应用于色粉的荷电量没有变化，但打印密度变低。

• 当在相当大数量的纸张上打印，并且因此色粉对显影辊有亲和力时（例如，在大约 2,000 张纸上打印，打印了 1% 的图像）。

- 当色粉平均粒径不超过 8 μm ，并且特别是不超过 6 μm 时。
- 当打印不是连续进行，而是中止一天并且次日进行时。
- 当其中色粉荷电量相对较大的打印机在低温和低湿环境中使用时。
- 当色粉荷电量设置得较大的打印机用于形成高质量图像时。

在日本专利申请 No.2004 - 271757(专利文献 2)中公开的一种显影辊具有鼓风处理表面。氧化物粉末比如氧化钛粉末附着于鼓风处理的表面的顶点部位。

在上述显影辊中，因为氧化物粉末附着于鼓风处理表面顶点部位，表面粗糙度减弱，从而避免了色粉超载。因此，该显影辊的优点在于在操作安装有显影辊的成像装置之后，甚至在早期阶段也不会形成有缺陷的图像例如黑点。

但是如专利文献 2 的权利要求 4 所述，氧化物粉末用于鼓风处理表面并附着于顶点部位。专利文献 2 第 2 页右栏第 41~42 行进一步描写到：“显影套筒的表面一定程度上被截去，不规则的顶点不再粗糙”。因此附着于鼓风处理表面顶点部位的氧化物粉末在显影辊操作的初始阶段后由其上滴落，并且长时间不会显出影响。

在专利文献 2 中，关于减少色粉对于显影辊的粘附性未进行描述或建议。

专利文献 1：日本专利申请 No.2004 - 170845

专利文献 2：日本专利申请 No.2004 - 271757

发明内容

本发明的目的在于提供一种几乎不粘附色粉的半导电辊，结果是可以不阻碍依靠静电力的色粉运动。

为了实现这一目的，本发明提供了一种色粉传输部，其最外层主要由树脂或橡胶形成。上述树脂或橡胶包括含有氯原子的树脂或橡胶，并且以 100 质量份含有的氯原子的树脂或橡胶为基准，还含有 3~60 质量份的氧化钛。

在本发明的半导电辊中，其最外层主要由树脂或橡胶形成。组成最外层的树脂或橡胶包括主要含有氯原子的树脂或橡胶。

而含有氯原子的树脂或橡胶可以使用已知的橡胶，只要它们含有氯原子。例如可以使用非导电树脂比如氯丁橡胶、氯化丁基、氯磺化聚乙烯、氯化聚乙烯、和氯乙烯或橡胶；以及导电性树脂比如表氯醇共聚物或橡胶。

当使用非导电树脂或橡胶作为含有氯原子的树脂或橡胶时，优选将非导电树脂或橡胶与离子导电树脂或橡胶组合使用，以使最外层为离子导电性。含有环氧乙烷的共聚物可以作为离子导电树脂或橡胶使用。而含有环氧乙烷的共聚物，可以使用聚醚共聚物或表氯醇共聚物。

即使当导电树脂或橡胶作为含有氯原子的树脂或橡胶使用时，导电树脂或橡胶可以与不含氯原子的离子导电树脂或橡胶组合使用。

组成最外层的树脂或橡胶可以包括除上述树脂或橡胶之外的树脂或橡胶。例如，丁腈橡胶（NBR）、丙烯腈橡胶、丁二烯橡胶、丁苯橡胶、聚氨酯橡胶、丁基橡胶、氟化橡胶、异戊二烯橡胶、硅橡胶、等等。另外，还可以列举的有低电阻聚合体，比如烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯和环氧丙烷的二聚体，以及不饱和的环氧树脂比如氧化丁二烯。这些物质能单独使用或两个或更多组合使用。

而组成最外层的树脂或橡胶，优选为（1）表氯醇共聚物以及下列组合（2）~（4）：（2）氯丁橡胶、表氯醇共聚物或 / 和聚醚共聚物的组合物，（3）氯丁橡胶、NBR、表氯醇共聚物或 / 和聚醚共聚物的组合物，（4）氯丁橡胶和 NBR 的组合物。特别优选为氯丁橡胶与表氯醇共聚物的组合物，以及氯丁橡胶、表氯醇共聚物和聚醚共聚物的结合物。

当至少两种树脂或橡胶组合使用作为组成色粉传输部的最外层的树脂或橡胶时，它们的混合比率是适当精选的。

例如，当氯丁橡胶与表氯醇共聚物互相组合时，假定橡胶组分的总质量是 100，表氯醇共聚物的含量设为 5~95 质量份，并且优选为 20~80 质量份；而氯丁橡胶（C）的含量设为 5~95 质量份，并且优选为 20~80 质量份。

在氯丁橡胶、表氯醇共聚物和聚醚共聚物互相组合时，假定橡胶组分的总质量是 100，表氯醇共聚物的含量设为 5~90 质量份，并且优选为 10~70 质量份；聚醚共聚物的含量设为 5~40 质量份，并且优选为 5~20 质量份；并且氯丁橡胶的含量设为 5~90 质量份，并且优选为 10~80 质量份。通过选择该混合比，可以较好地分散三种组分，并且改善诸如最外层强度的特性。表氯醇共聚物、氯丁橡胶与聚醚共聚物的质量比优选为 2~5 : 4~7 : 1。

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

表氯醇共聚物优选包含环氧乙烷。优选使用包含的环氧乙烷为不小于 30 mol% 不大于 95 mol% 的表氯醇共聚物，进一步优选为不小于 55 mol% 不大于 95 mol%，并且更进一步优选为不小于 60 mol% 不大于 80 mol%。环氧乙烷有减少共聚物的比体积电阻率的作用。当共聚物中环氧乙烷的含量小于 30 mol% 时，环氧乙烷使聚合体的比体积电阻率减少的程度较低。另一方面，当共聚物中环氧乙烷含量不小于 95 mol% 时，环氧乙烷发生结晶，并且这样会阻碍分子链及其片段发生移动。因此共聚物的比体积电阻率有增加的趋势，硫化橡胶的硬度增加，并且在硫化之前橡胶的粘性增加。

而表氯醇共聚物，尤其优选使用表氯醇 (EP)-环氧乙烷 (EO)-烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 共聚物。而表氯醇共聚物中 EO、EP 和 AGE 间的含量比 EO: EP: AGE 优选为 30~95 mol% : 4.5~65 mol% : 0.5~10 mol%，进一步优选为 60~80 mol% : 15~40 mol% : 2~6 mol%。

而表氯醇共聚物，也有可以使用表氯醇 (EP)-环氧乙烷 (EO) 共聚物。EO 和 EP 的含量比 EO: EP 优选为 30~80 mol% : 20~70 mol%，进一步优选为 50~80 mol% : 20~50 mol%。

当组成最外层的树脂包括表氯醇共聚物作为含有氯原子的树脂时，以 100 质量份的橡胶组分为基准，其混合量优选至少为 5 质量份，进一步优选至少为 15 质量份，并且更进一步优选至少为 20 质量份。

而聚醚共聚物，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、环氧丙烷-烯丙基缩水甘油醚共聚物、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物和聚氨酯橡胶。

聚醚共聚物优选包含环氧乙烷。聚醚共聚物进一步优选包含 50~95 mol% 的环氧乙烷。当聚醚共聚物包含高百分比环氧乙烷时，可以稳定许多离子，如此使半导电橡胶组合物具有低电阻。但当聚醚共聚物含有过高百分率的环氧乙烷时，环氧乙烷会发生结晶，这样阻碍了

分子链及其片段发生移动。因此共聚物的比体积电阻率有可能增加。

除了环氧乙烷以外，聚醚共聚物优选还包含烯丙基缩水甘油醚。通过将烯丙基缩水甘油醚与环氧乙烷共聚，烯丙基缩水甘油醚单元获得一自由体积作为侧链。这样抑制了环氧乙烷的结晶。结果是半导电辊具有比传统半导电辊更低的电阻。通过将烯丙基缩水甘油醚与环氧乙烷共聚，碳-碳双键被引入到共聚物中，使得共聚物可以与其它橡胶交联。由此包含烯丙基缩水甘油醚和环氧乙烷的聚醚共聚物有助于防止电子成像感光器的渗色和沾污。

聚醚共聚物包含的烯丙基缩水甘油醚含量优选为1~10 mol%。当聚醚共聚物中烯丙基缩水甘油醚的含量小于1 mol%时，电子成像感光器容易发生渗色和沾污。另一方面，当聚醚共聚物中烯丙基缩水甘油醚的含量大于10 mol%时，无法增强进一步抑制环氧乙烷结晶的效果，并且硫化后交联点的数量增加。这样无法使半导电辊具有低电阻。此外，降低了其抗拉强度、疲劳特性和抗挠曲阻力。

而本发明中使用的聚醚共聚物，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。通过将环氧丙烷与环氧乙烷和烯丙基缩水甘油醚共聚，可以在很大程度上抑制环氧乙烷的结晶。聚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)之间的含量比优选为EO:PO:AGE=50~95 mol%:1~49 mol%:1~10 mol%。为了有效地防止发生渗色以及因沾污电子成像感光器，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Mn优选为不小于10,000。

当组成最外层的树脂包括聚醚共聚物时，以100质量份的橡胶组分为基准，其混合量优选至少为5质量份，并且进一步优选至少为10质量份。

氯丁橡胶是通过氯丁二烯乳化聚合制得的。根据分子量调节剂的种类，氯丁橡胶分为硫-改性型和硫-未改性型。

硫-改性型的氯丁橡胶是通过将硫和氯丁二烯与二硫化秋兰姆或其类似物的共聚合产生的聚合物塑化而形成的，这样制得的硫-改性型的氯丁橡胶具有预先确定的门尼粘度。硫-未改性型的氯丁橡胶包括硫醇-改性型和黄原-改性型。烷基硫醇比如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、和辛基硫醇作为分子量调节剂用于硫醇-改性型。烷基黄原化合物作为分子量调节剂用于黄原素-改性型。

根据产生的氯丁橡胶的结晶速度，氯丁橡胶分为中等结晶速度型、低结晶速度型和高结晶速度型。

在本发明中，硫-改性型和硫-未改性型氯丁橡胶都可以使用。但优选使用具有较低结晶速度的硫-未改性型的氯丁橡胶。

在本发明中，氯丁橡胶可以使用具有与氯丁橡胶结构相似的橡胶或人造橡胶。例如，可以使用由氯丁二烯和至少一种可与氯丁二烯共聚的单体的混合物聚合制得的共聚物。而可与氯丁二烯共聚的单体，可以使用 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、甲基丙烯酸和它们的酯。当组成最外层的橡胶包括氯丁橡胶作为含有氯原子的橡胶时，以 100 质量份的橡胶组分为基准，氯丁橡胶混合量可以适当地选自 1~100 质量份的范围内。但从给予半导电辊静电特性的效果考虑，以 100 质量份的橡胶组分为基准，氯丁橡胶的混合量优选至少为 5 质量份，并且进一步优选至少为 10 质量份，从而均一地形成橡胶。以 100 质量份的橡胶组分为基准，氯丁橡胶的混合量优选至多 80 质量份，并且进一步优选至多为 60 质量份。

而 NBR 可以使用任何含有至多 25% 丙烯腈的低腈 NBR、含有 25~31% 丙烯腈的中腈 NBR、含有 31~36% 丙烯腈的中高腈 NBR、以及包含至少 36% 丙烯腈的高腈 NBR。

在本发明中，为了降低橡胶的比重，优选使用比重小的低腈 NBR。为了使 NBR 和氯丁橡胶较好地互相混合，优选使用中腈 NBR 和低腈 NBR。更准确地说，为了使氯丁橡胶的溶解度参数与 NBR 的溶解度参数彼此接近，丙烯腈在 NBR 中的含量优选为 15~39%，进一步优选为 17~35%，并且更进一步优选为 20~30%。

当组成最外层的橡胶包括 NBR 作为橡胶时，以 100 质量份的橡胶组分为基准，NBR 的含量优选为在 5~65 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 20~50 质量份的范围内。如果 NBR 的含量大于 65 质量份，色粉荷电量就会减少。这样 NBR 的含量优选为不超过 65 质量份。NBR 的含量优选为不小于 5 质量份以抑制半导电橡胶组合物硬度的增加，并且实质上获得了减少半导电橡胶组合物对温度依赖的效果。

在本发明的半导电辊中，组成最外层的树脂或橡胶组合物，以 100 质量份的含有氯原子的树脂或橡胶为基准，含有 3~60 质量份的氧化钛。

本发明中使用的氧化钛没有具体地限制，已知的氧化钛都能使用。作为晶系，可以使用锐钛矿型、金红石型、这两个类型的混合型、和非晶态型。特别优选使用金红石型的氧化钛。该氧化钛是通过使用硫酸法、氯法、挥发性钛化合物比如羟基钛、卤化钛或乙酰丙酮酸钛的低温氧化法（热解和水解）而获得的。

本发明中使用的氧化钛包括的直径不超过 0.5 μm 的颗粒优选为不少于 50%。在该比率下，二氧化钛的分散度较好。特别优选使用平均粒径为 0.1~0.5 μm 的二氧化钛。

以 100 质量份的含有氯原子的树脂或橡胶为基准，组成最外层的树脂或橡胶包含 3~60 质量份的氧化钛，原因在于：如果氧化钛的混合量小于 3 质量份，难以显示出氧化钛降低色

粉与半导电辊之间粘附性的效果。另一方面，如果氧化钛的混合量大于 60 质量份，色粉传输部 1 最外层的硬度变得过高，或者色粉不能适当地装载。氧化钛的混合量进一步优选为在 5~60 质量份的范围内。

本发明的半导电辊是半导电性的。更具体地讲，当向其应用 100 伏特的电压时，半导电辊的电阻优选为在 $10^5\sim10^8 \Omega$ 范围内，并且进一步优选为在 $10^5\sim10^7 \Omega$ 范围内。

半导电辊的电阻优选为不小于 $10^5 \Omega$ ，通过控制流经的电流以抑制低质量图像的产生，并且防止向电子成像感光器放电。半导电辊的电阻还优选不超过 $10^8 \Omega$ ，以保持有效地色粉供给，并且防止当色粉转移到电子成像感光器时显影辊的电压下降。由此可以防止缺陷图像的产生，因为可以确保色粉从显影辊传输到电子成像感光器。当半导电辊的电阻不超过 $10^7 \Omega$ 时，半导电辊可以在多种条件下使用。半导电辊的电阻通过将在下文中描述的实施例中描述的方法来进行测量。

导电性分为电子导电性和离子导电性。优选色粉传输部的最外层为离子导电性，因为可以使最外层具有均一的电子特性。

当组成色粉传输部最外层的树脂或橡胶中包含离子导电树脂或橡胶时，可以通过调节离子导电树脂或橡胶的混合量，使组成最外层的树脂或橡胶具有离子导电性。如下所述的离子导电剂可以与显示离子导电性的树脂或橡胶组合使用。

当组成色粉传输部最外层的树脂或橡胶中不含有离子导电树脂或橡胶时，将离子导电剂添加到组成色粉传输部最外层的树脂或橡胶中。

可以选择使用多种离子导电剂。例如，可以使用具有氟基 (F^-) 和磺酰基 ($-SO_2-$) 的含有阴离子的盐。更明确地，可以使用双氟烷基磺酰亚胺的盐，三(氟烷基磺酰基)甲烷的盐，和氟烷基磺酸盐。而上述盐中与阴离子配对的阳离子，优选为碱金属、2A 族、以及其它金属的金属离子。进一步优选为锂离子。而离子导电剂，可以列出的有 $LiCF_9SO_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiC(SO_2CF_3)$ 、 $LiCH(SO_2CF_3)_2$ 和 $LiSF_6CF_2SO_3$ 。

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。

电子导电剂可以根据需要加入到橡胶组分中，以使半导电辊具有电子导电性。而电子导电试剂可以使用导电性的炭黑比如草木黑 (Ketchen 黑)、炉黑、乙炔黑；导电金属氧化物比如氧化锌、钛酸钾、掺锑的氧化钛、氧化锡和石墨；以及碳纤维。电子导电剂的混合量可以按照半导电辊的特性比如电阻适当选择。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。

为了使色粉具有较高的静电特性，并长时间保持静电特性，优选当以 100 Hz 的频率对本发明的半导电辊施以 5 V 的交流电时，其介电损耗正切优选为在 0.1~1.8 的范围内。

在半导电辊的电特性中，介电损耗正切是表示电流的流动性（导电性）和电容元件的感应程度（静电容量）的指数。换句话说，介电损耗正切是表示当交流电应用于半导电辊时的相位延迟，即，当电压应用于电容元件时的速度的参数。也就是说，介电损耗正切是被在高电压下色粉接触显影辊时通过数量调节板产生的荷电量，以及在色粉传输到电子成像感光器之前脱离至半导电辊的荷电量所表示的。这样介电损耗正切是一个在色粉接触电子成像感光器以前立即显示出荷电量的指数。

当介电损耗正切较大时，很容易使电流（电荷）穿过辊，使极化进程慢下来。另一方面，当介电损耗正切较小时，不太容易使电流（电荷）穿过辊，使极化进程加快。这样，当介电损耗正切较小时，辊具有较高的类电容特征，并且可以维持色粉上通过摩擦产生的电荷，并且没有使电荷从辊上脱离。也就是说，可以获得给予色粉静电特性以及维持给予的静电效果的效果。为了获得这一效果，介电损耗正切被设为不大于 1.8。为避免打印密度由于将荷电量增加到非常高的程度而变得过低，并且避免半导电橡胶组合物由于添加大量用于调整介电损耗正切的混合物而发硬，介电损耗正切被设为不小于 0.1。

介电损耗正切进一步优选至少为 0.3，并且最更进一步优选至少为 0.5。介电损耗正切优选至多为 1.5，进一步优选至多为 1.0，并且更进一步优选至多为 0.8。

介电损耗正切是通过以下描述的实施例中采用的方法进行测量的。

应用较小的 5V 的电压于半导电辊作为介电损耗正切的测量条件，原因如下：假定当半导电辊作为其上持有色粉的显影辊使用时，或者当色粉传输到电子成像感光器时，会发生微细的电压波动。

鉴于显影辊的旋转次数，以及显影辊与电子成像感光器、刮板和色粉供应辊之间的辊隙，100 Hz 的频率是适当的，该色粉供应辊与显影辊相接触，或者与显影辊相贴近。

为了控制半导电辊的介电损耗正切，从而使半导电辊具有上述预先确定范围的介电损耗正切，将介电损耗正切-调节剂添加到组成最外层的树脂或橡胶中。而介电损耗正切-调节剂，可以使用弱导电性炭黑或用脂肪酸处理过的碳酸钙。优选使用弱导电性炭黑。当使用用脂肪酸处理过的碳酸钙时，因其可与二氧化钛相容，所以碳酸钙部分聚结。因此，碳酸钙可能变为具有较大直径的颗粒，并且其分散度变差。另一方面，弱导电性炭黑在分散度方面对二氧化钛具有亲和力。

弱导电性炭黑具有较大的粒径，结构展开的程度较低，并且对半导电橡胶组合物的导电

性的贡献程度较小。含有弱导电性炭黑的半导电橡胶组合物由于极化作用能够获得类电容的功能，而没有增加其导电性，并且能够控制其静电特性，而不使其电阻的均一性降低。

通过使用初级粒子直径为不小于 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。当初级粒子直径为不大于 500 nm，并且优选为不大于 250 nm 时，可以显著减少最外层的表面粗糙度。弱导电性炭黑优选为球形，或者类似于球形的结构，因为弱导电性炭黑具有较小的表面积。

可以选用多种弱导电性炭黑。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生产的炭黑。就炭黑的分类而言，优选为 SRF 炭黑、FT 炭黑和 MT 炭黑。可以使用颜料用炭黑。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，优选使用不少于 5 质量份的弱导电性炭黑，以便弱导电性炭黑确实显示出减少半导电的橡胶组合物介电损耗正切的效果。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电橡胶组合物的硬度的增加，这样由半导电橡胶组合物组成的半导电辊不会损害其它接触半导电辊的部件，从而防止其耐磨性的下降。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，使得当电压应用于其上时，半导电辊具有较小的电压波动，即，使半导电辊具有离子导电性。

从弱导电性炭黑与其它组分的混合特性考虑，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 10~60 质量份，并且进一步优选为 25~55 质量份。

脂肪酸处理的碳酸钙比普通的碳酸钙更活泼，因为脂肪酸存在于碳酸钙的接触面并且是润滑剂。这样脂肪酸处理的碳酸钙可以易于可靠地实现较高的分散度。当极化行为被脂肪酸对碳酸钙的处理促进后，由于上述两种作用，橡胶中的类电容功能得到增加。这样，半导电性橡胶组合物的介电损耗正切可以有效地降低。优选脂肪酸处理的碳酸钙粒子的表面完全被脂肪酸比如硬脂酸包裹。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，脂肪酸处理的碳酸钙的混合量优选为 30~80 质量份，并且进一步优选为 40~70 质量份。以 100 质量份的橡胶组分为基准，脂肪酸处理的碳酸钙的混合量优选至少为 30 质量份，这样可以基本显示出降低半导电性橡胶组合物的介电损耗正切的效果。为了防止半导电的橡胶组合物的硬度增大以及其电阻的波动，以 100 质量份的橡胶组分为基准，脂肪酸处理的碳酸钙的混合量优选为不大于 80 质量份。

优选在本发明的半导电辊的最外层表面形成氧化膜。氧化膜起到了介电层的作用，并且能够降低半导电辊的介电损耗正切。因此介电损耗正切可以被控制在一个预先确定的范围内。

氧化膜也起到了低摩擦层的作用。因此色粉容易从最外层分离。因此可以获得高质量的图像。

优选氧化膜具有大量的 C=O 为基团或 C-O 基团。氧化膜是通过紫外线和/或臭氧照射最外层表面并氧化最外层表面而形成的。优选通过紫外线照射最外层表面而形成氧化膜，因为使用紫外线可以缩短处理周期，并且降低形成氧化膜的成本。

形成氧化膜的处理可以根据已知的方法进行。例如，通过波长为 100 nm~400 nm 并且优选为 100 nm~300 nm 的紫外线照射最外层表面 30 秒~30 分钟，并且优选为 1~10 分钟，期间旋转半导电辊，尽管紫外线强度可以根据橡胶辊表面和紫外线照射灯之间的距离以及橡胶种类而变化。需要挑选紫外线照射强度和照射条件（时间、柜内温度和距离），以符合可以将介电损耗正切调节到本发明中指定的范围内的条件。

当用紫外线照射最外层的表面时，以 100 质量份的橡胶组分为基准，容易因紫外线而变质的橡胶的含量优选至多为 50 质量份。当最外层的表面用紫外线照射时，将氯丁二烯和氯丁橡胶加入到橡胶组分中是非常有效的。

假设在氧化膜形成前，向其应用 50 V 的电压时，半导电辊的电阻为 R50，并且在氧化膜形成后，向其应用 50V 的电压时，其电阻为 R50a，优选 $\log(R50a)-\log(R50) = 0.2 \sim 1.5$ 。通过将半导电辊的电阻设为上述范围，可以使半导电辊具有更好的耐久度，减少操作时电阻的变化，减少对色粉的压力，并且防止污染或损害电子成像感光器。因为半导电辊的电阻系数被设为 50 伏特的低电压，该电压稳定地应用于半导电辊，所以可以捕获到由形成氧化膜造成的轻微的电阻上升。 $\log(R50a)-\log(R50)$ 的下限值进一步优选为 0.3，并且更进一步优选为 0.5。 $\log(R50a)-\log(R50)$ 的上限值进一步优选为 1.2，并且更进一步优选为 1.0。

半导电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。在这一范围内，可以改善色粉的静电特性，并且防止色粉粘附于半导电辊的表面。假如半导电辊的摩擦系数大于 1.0，会有较大的压力比如较大的剪力作用于色粉。此外，与成像装置的其它部件滑动接触的一部分半导电辊具有较高的发热值并且由于其间的摩擦会产生大量的磨损。另一方面，如果半导电辊的摩擦系数小于 0.1，色粉会发生滑动从而难以传输足够量的色粉以及使色粉充分荷电。

参照附图 4，半导电辊 43 的摩擦系数是通过将由装置中的数字测力计 41 测量的数值代入欧拉等式来进行测量的。该装置具有一个由 IMADA 有限公司制造的数字测力计（PPX - 2T 型）41、一个摩擦件（商品 OHP 薄膜，由聚酯组成，与半导电辊 43 的外围表面相接触，轴向长度为 50 mm）42、一个重 20 g 的砝码 44 和半导电辊 43。

本发明的半导电辊的表面粗糙度 Rz 优选至多为 10 μm ，并且进一步优选至多为 8 μm 。

通过将半导电辊的表面粗糙度 R_z 设置到在范围内，其表面凹和凸的部分的直径小于色粉颗粒的直径。这样可以传输具有统一直径的色粉，并且色粉的流动性较好。因而可以有效地给予色粉静电特性。优选表面粗糙度 R_z 较小，但是通常不小于 $1 \mu\text{m}$ 。当表面粗糙度 R_z 小于 $1 \mu\text{m}$ 时，色粉很难传输。

表面粗糙度 R_z 的测量符合日本工业标准 JIS B 0601 (1994)。

本发明的半导电辊具有色粉传输部，该色粉传输部具有传输位于其表面上色粉的功能。通过本发明的半导电辊传输的色粉数量没有具体限定，但是半导电辊传输的色粉量优选为 $0.01 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ 。

色粉传输部的结构没有具体限定，只要其具有满足上述条件的最外层。色粉传输部根据需要的特性可以具有多层结构，比如双层结构。但色粉传输部优选仅具有一层最外层。因此具有单层的色粉传输部的特性几乎不会发生变化，并且可以以很低的成本制造。

本发明的半导电辊优选具有一密封件以防止色粉渗漏。“密封件”不仅包括一个防止色粉渗漏的部件，而且还包括一些与半导电辊外围表面滑动接触的部件。

色粉密封部分优选包含介电损耗正切调节剂以使介电损耗正切被设定为 $0.1 \sim 1.8$ 。

本发明的半导电辊优选用于办公自动化用具比如激光束打印机、喷墨打印机、复印机、传真机等等或 ATM 机的电子成像装置的成像装置。

其中，本发明的半导电辊优选作为用于将非磁性单组分色粉传输到电子成像感光器的显影辊使用。用于电子成像装置的成像装置的显影方法中，电子成像感光器和显影辊之间关系的粗略分类，已知的有接触型和非接触型。本发明的半导电辊在两种类型中都可以使用。本发明的作为显影辊使用的半导电辊优选与电子成像感光器相接触。

除显影辊之外，本发明的半导电辊还能作为用于均一地使电子成像鼓充电的充电辊使用，作为用于将色粉图像从电子成像感光器传送至传送带和纸张的转印辊使用，作为用于传输色粉的色粉供应辊，以及作为用于除去残余色粉的清洁辊使用。

在本发明中，即使当使用具有高表面自由能的含有氯原子的橡胶组分使半导电辊为离子导电性时，通过将预定数量的氧化钛添加到橡胶组分中，可以减少色粉与本发明的半导电辊的粘附性。

通过将氧化钛添加到橡胶组分中而带来的减少色粉粘附于半导电辊的效果，不受橡胶组分的种类和组合物、是否在最外层表面上形成氧化膜、半导电辊的特性（特别是介电损耗正切）、环境、以及打印情况的影响，即使在色粉与半导电辊相对兼容时也能够长时间地保持。

因此当本发明的半导电辊作为电子成像装置的成像装置的显影辊使用时，显影辊使得印

张具有稳定的量，而不降低打印密度。

附图说明

图 1 所示是本发明的半导电辊的示意图；

图 2 所示是本发明的半导电辊的电阻的一种测量方法；

图 3 所示是本发明的半导电辊的介电损耗正切的一种测量方法；以及

图 4 所示是本发明的半导电辊的摩擦系数的一种测量方法。

具体实施方式

本发明的实施方式将结合附图描述如下。

如图 1 所示，作为显影辊使用的半导电辊 10 具有厚度为 0.5 mm~15 mm，优选为 3~8 mm 的圆筒状色粉传输部 1，通过压合被插入半导电辊 10 的空心部分中的圆柱状金属轴 2，以及用于防止色粉 4 渗漏的一副环状密封部分 3。使用导电粘合剂将色粉传输部 1 和金属轴 2 彼此粘合。色粉传输部 1 的厚度被设为 0.5 mm~15 mm 的原因如下：如果色粉传输部 1 的厚度小于 0.5 mm，难以获得适当的夹持。假如色粉传输部 1 的厚度大于 15 mm，色粉传输部 1 过大，以至于难以减少安装有显影辊 10 的仪器尺寸和重量。氧化膜形成于色粉传输部 1 的最外层。

金属轴 2 由金属比如铝、铝合金、SUS 不锈钢和铁或陶瓷制成。

密封部分 3 由无纺布比如特氟隆（注册商标）或纸张制成。

本发明的半导电辊可以通过常规方法生产。

如图 1 所示的半导电辊 10 的生产方法描述如下。

使用班伯里混合器捏合组成色粉传输部 1 的组分后，使用橡胶挤出机将所得的混合物制成管状。制成的管状体在 160 °C 下硫化 15~70 分钟后，将金属轴 2 插入管状体的中空部分，与其粘合，并且将其表面抛光。在管状体截成预先确定的大小，适当地抛光以形成辊状。使用硫化试验流速计（例如 Curelastmeter）设定最佳的硫化时间。硫化温度可以根据需要设为 160 °C 左右。为了抑制电子成像感光器等的污染并且减少半导电橡胶组合物压缩形变，优选将条件设为能够尽可能高地获得硫化量。可以通过将起泡剂添加到橡胶组分中形成导电发泡辊。

用水清洗辊后，在最外层表面上形成氧化膜。更具体地讲，通过使用紫外线照射灯，用紫外线（波长：184.9 nm 和 253.7 nm）照射最外层表面，沿圆周方向每隔 90 度照射五分钟，

并且紫外线照射灯与半导电辊 10 间隔 10 cm。将辊旋转 90 度四次，使其全部外周表面（360 度）形成氧化膜。

而组成色粉传输部 1 的组分，使用含有氯原子的树脂或橡胶、氧化钛、介电损耗正切调节剂、硫化剂和酸性接受剂。根据需要可以将不含氯原子的树脂或橡胶加入到橡胶组分中。

而含有氯原子的树脂或橡胶，可以将表氯醇共聚物和氯丁橡胶组合使用。假定橡胶组分总质量为 100 质量份，表氯醇共聚物的含量为 25~50 质量份，而氯丁橡胶的含量为 50~75 质量份。

而表氯醇共聚物，使用环氧乙烷-表氯醇-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物。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% : 2~6 mol%。

而氯丁橡胶，使用不包含硫的氯丁橡胶。

依照树脂或橡胶不含氯原子的要求，向橡胶组分中添加聚醚共聚物。

而聚醚共聚物，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 优选至少为 10,000，进一步优选至少为 30,000，并且更进一步优选至少为 50,000。

当聚醚共聚物被添加到橡胶组分中时，表氯醇共聚物、聚醚共聚物和氯丁橡胶之间的混合比对于橡胶组分的总质量而言，即以 100 质量份的橡胶组分为基准，分别为 15~40 质量份、5~20 质量份和 40~80 质量份。

而氧化钛使用金红石型的氧化钛。优选使用主要由具有粒径为 0.3~0.5 μm 并且平均粒径为 0.3~0.5 μm 的颗粒组成的二氧化钛。

100 质量份的含有氯原子的树脂或橡胶中使用 5~60 质量份的二氧化钛。

弱导电性炭黑作为介电损耗正切调节剂使用。优选使用的弱导电性炭黑的初级粒子直径为 100~250 nm 并且呈球形或接近球形。优选使用的弱导电性炭黑的碘吸收量为 10~40 mg/g，并且进一步优选为 10~30 mg/g，并且 DBP 油吸收量为 25~90 ml/100g，并且优选为 25~55 ml/100 g。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。

而硫化剂可以使用硫基硫化剂、硫脲基硫化剂、三嗪衍生物、过氧化物和单体。这些硫化剂能单独使用或者两个或更多组合使用。而硫基硫化剂可以使用硫粉末、含硫有机化合物比如四甲基秋兰姆二硫化物、N,N-二硫代双吗啉等。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、以及由 $(C_nH_{2n+1}NH)_2C=S$ (n 为 1~10 的整数) 所示的硫脲。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，也不大于 5 质量份，并且优选为不小于 1 质量份也不大于 3 质量份。

在本发明中，优选组合使用硫和硫脲作为硫化剂。

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 质量份不大于 5.0 质量份，并且进一步优选为不小于 0.2 质量份不大于 2 质量份。以 100 质量份的橡胶组分为基准，当硫的混合量小于 0.1 质量份时，整体橡胶组合物的硫化速度缓慢，如此生产力低下。另一方面，以 100 质量份的橡胶组分为基准，当硫的混合量大于 5.0 质量份时，橡胶组合物的压缩形变可能过高，并且硫和硫化促进剂会霜化。

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 不大于 0.0800 mol，并且进一步优选为不小于 0.0015 mol 不大于 0.0400 mol。通过在上述范围内将硫脲与橡胶组分混合，霜化以及电子成像感光器的污染几乎不会发生，并且进一步地，橡胶的分子运动几乎不受干扰。这样使得橡胶组分具有较低的电阻。由于增加硫脲的添加量会增加交联密度，橡胶组合物的电阻可以减小。也就是说，以 100 g 的橡胶组分为基准，当硫脲的混合量小于 0.0009 mol 时，很难改善橡胶组合物的压缩形变并减少其电阻。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表面霜化，并且污染电子成像感光器，而且使橡胶组合物的机械性能比如断裂伸长有变差的趋势。

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助剂。

而硫化促进剂可以使用无机促进剂比如消石灰、氧化镁 (MgO) 和氧化铅 (PbO)；和如下所示的有机促进剂。有机促进剂包括胍比如二邻甲苯基胍、1,3-二苯胍、1-邻甲苯基胍、二邻甲苯基胍-二儿茶酚硼酸盐；噻唑比如 2-巯基苯并噻唑、二苯并噻唑二硫化物；亚磺酰胺比如 N-环己基-2-苯并噻唑亚磺酰胺；秋兰姆比如四甲基秋兰姆一硫化物、四甲基秋兰姆二硫化物、四乙基秋兰姆二硫化物、以及双五亚甲基秋兰姆四硫化物；和硫脲。上述物质可以单独或组合使用。

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 不大于 5 质量份，并且进一步优选为不小于 0.5 不大于 2 质量份。

可以使用下列硫化促进助剂：金属氧化物比如锌白；脂肪酸比如硬脂酸、油酸、棉籽脂酸等等；以及已知的硫化促进助剂。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，硫化促进剂的添加量优选为不小于 0.5 不大于 10 质量份，并且进一步优选为不小于 2 不大于 8 质量份。

本发明的半导电橡胶组合物包含一种酸接受剂，因为半导电橡胶组合物包含含有氯原子的树脂或橡胶。通过使用包含酸接受剂的半导电橡胶组合物，可以防止硫化操作中产生的氯气残留，并且防止电子成像感光器被污染。

而酸接受剂可以使用多种物质作为酸受体。而酸接受剂，可以优选使用水滑石或氧化镁，因为它们具有很好的分散度。进一步优选为水滑石。通过将水滑石与氧化镁或氧化钾组合使用，可以获得较高的酸性接受的效果。因此可以确保防止电子成像感光器受到污染。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，酸接受剂的混合量优选为不小于 1 不大于 10 质量份，并且进一步优选为不小于 1 不大于 10 质量份。以 100 质量份的橡胶组分为基准，酸接受剂的混合量优选至少为 1 重量份，以使酸接受剂有效地显示出防止抑制硫化操作的效果，和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，酸接受剂的混合量优选至多为 10 质量份，以防止半导电橡胶组合物的硬度增加。

除了上述组分之外，色粉传输部 1 优选包含氧化铝。通过将具有高导热率的氧化铝用于色粉传输部 1，可以将在密封部分 3 和色粉传输部 1 的外周表面之间摩擦产生的热量很快地分散到整个色粉传输部 1。这样传输到色粉传输部 1 内部的热量可以通过由金属制成的金属轴 2 向外发散，并且自包含氧化铝的色粉传输部 1 的表面消散。因此可以抑制密封部分 3 由于密封部分 3 和色粉传输部 1 之间的滑动摩擦产生的热量而受到促进的磨损。因此可以长时间有效地防止色粉的渗漏。此外，因为色粉传输部 1 没有被在滑动接触部分产生的热量加热到较高温度，可以防止组成聚合色粉的热塑树脂熔化，以及防止其颗粒直径或边缘变大，因而彼此粘接并且变成角状的颗粒。因此可以将密封部分 3 和色粉传输部 1 的耐久度提高到很高的程度。通过在橡胶组分中添加氧化铝，进一步提高了氧化钛的混合效率。例如，氧化钛几乎不会在橡胶表面上被作为外来物质发现。

氧化铝是铝的氧化物 (Al_2O_3)。加入到 100 质量份橡胶组分中的氧化铝的加入量优选为 3~50 质量份。加入到 100 质量份橡胶组分中的氧化铝的加入量进一步优选为 5~30 质量份，并且加入到 100 质量份橡胶组分中的氧化铝的加入量更进一步优选为 8~25 质量份。氧化铝的含量为 3~50 质量份的原因如下：如果氧化铝的含量小于 3 质量份，很难获得使由密封部分 3 和色粉传输部 1 之间的滑动摩擦产生的热量扩散的效果。另一方面，如果氧化铝的含量大于 50 质量份，由于其硬度增加，色粉传输部 1 变得太硬，并且促进色粉的变质。此外，用于打磨色粉传输部 1 表面的磨料的耐久度下降。这样就需要重新涂上磨料。通过将氧化铝的含量设为不大于 30 质量份，氧化铝可以与用于调整介电损耗正切的填料较好地混合。

优选不小于 80% 的本发明中使用的氧化铝颗粒的直径为不大于 $1 \mu m$ 。进一步优选不小于

50%的颗粒直径为不大于 $0.5 \mu\text{m}$ 。通过使用粒径较小的氧化铝，可以使它们均匀地分散并由此改善散热效果，并且易于确保色粉传输部 1 表面的均一性。

除了上述组分之外，半导电橡胶组合物还可以包含下列添加剂，除非其使用不符合本发明的目：塑化剂、操作助剂、抗降解剂、填充料、防焦剂、紫外线吸收剂、润滑剂、颜料、抗静电剂、阻燃剂、中和剂、成核剂、消沫剂和交联剂。

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）、三甲苯磷酸酯和石蜡。而工艺助剂可以使用脂肪酸比如硬脂酸。以 100 质量份的橡胶组分为基准，塑化剂的混合量优选为不超过 5 质量份，以防止当色粉传输部最外层形成氧化膜时发生渗漏，并且防止当半导电辊被安装于打印机等时以及操作打印机时电子成像感光器被污染。在这方面，使用极性蜡作为塑化剂效果最好。

而抗降解剂能够使用多种抗老化剂和抗氧化剂。当抗氧化剂作为抗降解剂使用时，优选适当地选择其混合量，以有效地在色粉传输部最外层形成氧化膜。

可以使用下面的粉状填充料：氧化锌、二氧化硅、炭、炭黑、粘土、滑石、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化铝和氧化铝。包含填充剂的橡胶组合物会具有更高的机械强度等。

以 100 质量份的橡胶组分为基准，填充剂的混合量优选至多为 60 质量份并且进一步优选至多为 50 质量份。除了上述作用以外，弱导电炭黑和氧化铝也可以作为填充剂使用。

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-4-甲基-1-戊烯。优选使用 N-（环己基硫代）邻苯二甲酰亚胺。这些防焦剂能够单独或两个或更多组合使用。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 不大于 5 质量份，并且进一步优选为不小于 0.1 不大于 1 质量份。

当以 100 Hz 的频率应用电压为 5 V 的交流电时，本发明的半导电辊的介电损耗正切为 0.1~1.8。可以给予色粉较高的静电特性，并且维持给予的静电特性。

假定对其应用 100 V 的电压，本发明的半导电辊的电阻为 $10^5 \sim 10^7 \Omega$ 。

在本发明中，色粉对半导电辊的粘附性非常低，并且色粉可以通过静电力（库仑力）有效地移动。因此当将本发明的半导电辊加入打印机作为显影辊时，印张传输密度不会下降，即使将 5% 的印字图像印刷了 2000 页后。更具体地讲，假定纯黑色图像的第一印张的传输密度是 C0，并且用 5% 印字印刷了 2,000 张纸后，纯黑色图像印张的传输密度为 C2000，那么 $C2000 / C01 \geq 1$ 。

• 实施例 1~8 和对照例 1~33

使用班伯里混合器捏合如表 1 所示的组分（表 1 中所示数值代表质量份）。然后将捏合

的组分通过橡胶挤压机挤压获得管状体，该管状体的外径为 ϕ 22 mm 而内径为 ϕ 9 mm~ ϕ 9.5 mm。将该管状体安装到 ϕ 8 mm 的用于硫化的轴上。在硫化器中将橡胶组分在 160 °C 下硫化 1 小时后，将该管状体安装到一直径 ϕ 10 mm 并且涂有导电粘合剂的轴上。该管状体和轴在 160 °C 的烘箱里彼此粘合。截去管状体两端后，在圆柱状打磨机上进行来回研磨。此后将该管状体的表面进行镜面抛光，将其表面粗糙度 Rz 设为在 3~5 μm 的范围内。按照日本工业标准 JIS B 0601 (1994) 测量表面粗糙度 Rz。结果制得直径为 ϕ 20 mm (公差: 0.05 mm) 的各个实施例和对照例的半导电辊。

将各个半导电辊的表面进行清洗后，用紫外线照射其表面以在其上形成氧化层。通过使用紫外线照射灯 (Sen Lights 公司制造的“PL21-200”)，用紫外线 (波长: 184.9 nm 和 253.7 nm) 照射各个半导电辊的表面，在其圆周方向每隔 90 度照射 5 分钟，并且紫外线照射灯与半导电辊的距离为 10 cm。将各个半导电辊旋转 4 次，每次 90 度，从而在整个外周表面 (360 度) 形成氧化膜。

表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
氯丁橡胶	65	65	65	65	65
表氯醇共聚物	35	35	35	35	35
聚醚共聚物					
氧化钛	5	10	20	30	50
弱导电性炭黑	40	40	40	40	40
水滑石	3	3	3	3	3
硫粉末	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
亚乙基硫脲	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
最外层氧化膜	已形成	已形成	已形成	已形成	已形成
介电损耗正切	0.49	0.63	0.64	0.74	0.90
辊电阻 log 100 R	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
印张传输密度	C0	1.8	1.79	1.71	1.72
	C2000	1.8	1.89	1.85	1.82
	密度变化率	100%	106%	108%	106%
色粉荷电量	T0 ($\mu\text{C/g}$)	43.0	43.2	47.9	57.1
	T2000 ($\mu\text{C/g}$)	38.2	39.1	37.9	40.0

	实施例 6	实施例 7	对照例 3	对照例 4
氯丁橡胶	65	65	65	65
表氯醇共聚物	35	25	35	25
聚醚共聚物		10		10
氧化钛	60	20	-	-
弱导电性炭黑	40	40	40	40
水滑石	3	3	3	3
硫粉末	0.5	0.5	0.5	0.5
亚乙基硫脲	1.4	1.4	1.4	1.4
最外层氧化膜	已形成	已形成	已形成	已形成
介电损耗正切	0.96	0.67	0.40	0.50
辊电阻 log 100 R	6.4	6.0	6.4	6.0
印张传输密度	C0	1.90	1.81	1.81
	C2000	1.91	1.88	1.71
	密度变化率	101%	104%	94%
色粉荷电量	T0 ($\mu\text{C/g}$)	48.5	40.7	40.2
	T2000 ($\mu\text{C/g}$)	38.5	37.2	37.2

而各个实施例和各个对照例的半导电辊的组分，使用下列物质：

(a) 橡胶组分

- 氯丁橡胶：“Shoprene WRT”，购自 Showa Denko K.K
- 表氯醇共聚物：“Epion ON301”，购自 Daiso 有限公司
EO (环氧乙烷) /EP (表氯醇) /AGE (烯丙基缩水甘油醚) =73 mol% / 23 mol% / 4 mol%
- 聚醚共聚物：“Zeospan ZSN8030”，购自 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%

(b) 其它组分

- 氧化钛：“Kurunos KR310”，购自 Titanium Kogyo 公司
比重：4.2，主要由直径为 0.3~0.5 μm 的粒子组成
- 弱导电性炭黑：“Asahi #15”，购自 Asahi Carbon 有限公司
平均初级粒子直径：120 nm
DBP 油吸收量：29 ml/100 g
碘吸收量：14 mg/g

- 水滑石（酸性接受剂）：“DHT-4H-2”，购自 Kyowa 化学工业有限公司
- 硫粉末（硫化剂）
- 亚乙基硫脲（硫化剂）：“Accel 22-S”，购自 Kawaguchi 化学工业有限公司

根据下述方法测量实施例和对照例的半导电辊的特性。结果如表 1 所示。

• 测定辊的电阻

为了测定各个辊的电阻，如图 2 所示，将穿插了金属轴 2 的色粉传输部 1 安装于铝鼓 13 上，使色粉传输部 1 与铝鼓 13 相接触。将与电源 14 的正极一侧相连的内阻为 r (100 Ω) 的导线的一端与铝鼓 13 一端的表面连接。将与电源 14 的负极一侧相连的导线的另一端与色粉传输部 1 的另一端的表面连接。

检测应用于内阻为 r 的导线的电压 V 。假定应用于装置的电压为 E ，那么辊的电阻 R 为：

$$R = r \times E / (V - r)$$
。但由于 $-r$ 一项极小，故 $R = r \times E / V$ 。在金属轴 2 的两端加上 500 g 的负荷 F 。在辊上应用 100 V 的电压 E ，同时使辊在 30 rpm 下旋转。在 4 秒钟内测量 100 次可检测到的电压 V 。用上述公式计算电阻 R 。该测量是在 23 °C 的恒温和 55% 的恒湿下进行的。

在表 1 中，电阻显示为 $\log 100R$ 。

• 测定辊的介电损耗正切

如图 3 所示，将色粉传输部 1 置于分别充当电极的金属轴 2 和金属板 53 上，将 100Hz~

100 kHz 的交流电压应用于色粉传输部 1。用 LCR 三用表 (AG-4311B, 由 Ando Electric 有限公司制造) 在 23 °C 的恒温和 55 % 的恒湿下分别测量 R (电阻) 和 C (电容)。使用下列等式通过 R 和 C 值计算介电损耗正切。

$$\text{介电损耗正切} (\tan\delta) = G / (\omega C), \quad G = 1/R$$

当把辊的电性能设计成辊电阻的并联等效电路和辊电容的并联等效电路时, 介电损耗正切计算为 $G / \omega C$ 。该实施例中, 当 5 V 的交流电压以 100 Hz 的频率应用于半导电辊时, 设定介电损耗正切值。以 5 V 的低电压应用于半导电辊的原因在于色粉显示出接近于在色粉从显影辊转移到其次的工序, 即电子成像感光器时产生的电压波动的行为。

该实施例中, 介电损耗正切被调节为 0.5~1.0。

• 色粉与半导电辊的粘附性评估

为了测定色粉与半导电辊的粘附性, 将各个实施例和对照例的半导电辊作为显影辊安装到激光打印机 (商品打印机, 使用无磁单组分色粉) 上。通过设定输出为图像的色粉变化量, 即以色粉沉积到印张上的数量变化作为指标, 评估各个半导电辊的性能。色粉沉积到印张上的数量可以通过检测如下所示的传输密度来测量。

更具体地讲, 在打印了纯黑色图像后, 传输密度是使用反射透射光密度计 (TECHKON 公司生产的 “Techkon densitometer RT120/light tablé LP20”), 以每个得到的印张上特定的 5 个点来检测的。测量的传输密度的平均值被设为评估值 (表 1 中表示为 “C0”)。

类似于上述方式, 也测量了在 2,000 份印张上打印 5% 的纯黑色图像后的传输密度。测量的传输密度的平均值被设为评估值 (表 1 中表示为 “C2000”)。在打印了 2,000 份纸张后测量传输密度的原因在于在 2,000 份纸张打印时, 磨合已经完成。

$$\text{由获得的数值算出比率的变化 (\%)} = C2000 / C0.$$

• 色粉荷电量的评估

如下所述地进行色粉荷电量的评估, 以检查色粉荷电量的变化是否影响了按照上述方式测量的印张传输密度的变化。

更具体地讲, 在打印了纯白色图像 (白纸) 后, 将墨盒从激光打印机中取出。此后使用吸收型荷电量测量机 (Treck 公司生产的 “Q/M METER Model 21OHS-2”) 在上面从安装于滤筒的显影辊上吸收色粉, 以测量荷电量 (μC) 和色粉重量 (g)。计算出单位重量的静电量 (表 1 中表示为 “T0”) 作为色粉的荷电量 ($\mu C/g$)。也就是说, 色粉荷电量 ($\mu C/g$) = 荷电量 (μC) / 色粉重量 (g)。

打印 2,000 张纯白色图像 (白纸)。此后根据与上述方式类似的方式测量色粉荷电量 (表

1 中表示为“T2000”）。

众所周知，色粉使用越多，色粉荷电量就越低，并且色粉在印张上沉积量就越高，换言之，印张上的传输密度就越高。发生这一现象的原因如下：显影辊的电位和电子成像感光器的电位之间的电位差被色粉的荷电量所补偿，并且上述电位差与色粉的荷电量成正比，即，色粉荷电量 ($\mu\text{C/g}$) \times 色粉重量 (g)。因此只要显影辊和电子成像感光器间的电位差恒定，当色粉的荷电量减少时，色粉重量就增加。

在对照例 1 和 2 中，虽然色粉荷电量减少到一定程度，印张的传输密度并没有增加反而减少。这是因为一部分色粉粘附到了显影辊上。

另一方面，在实施例 1 至 7 中，印张的传输密度增加了。这可以证明，与对照例 1 和 2 不同，没有发生色粉粘附于显影辊的现象。

10

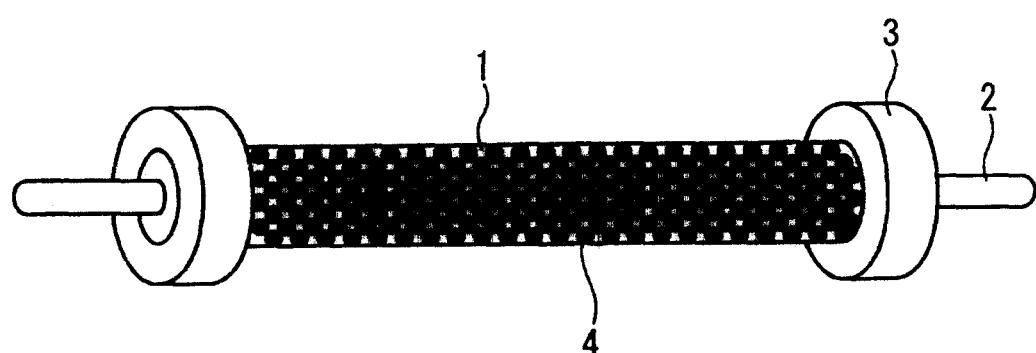


图 1

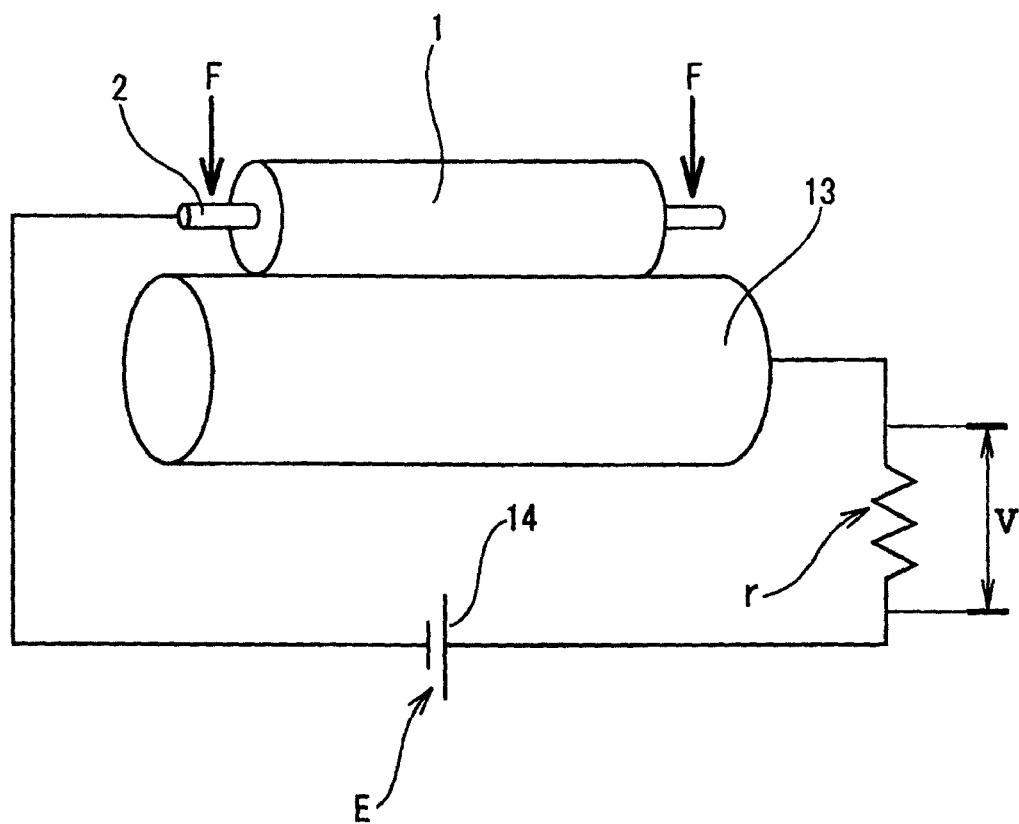


图 2

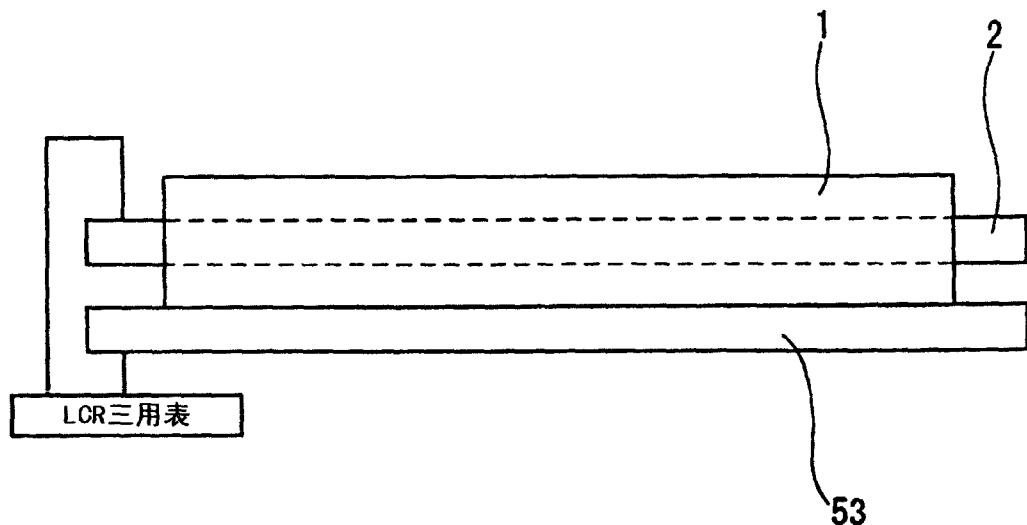


图 3

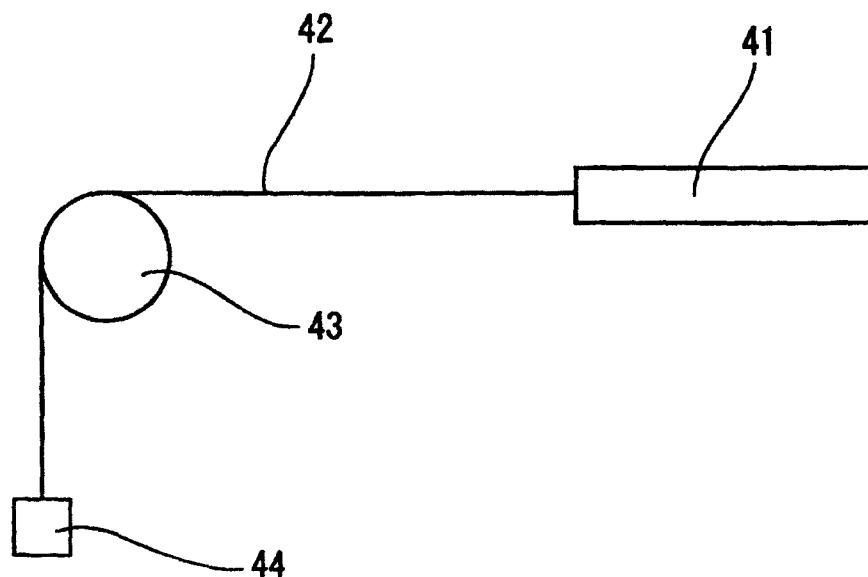


图 4