

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

G03G 15/08

G03G 15/16 C08L 21/00

C08K 3/04



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115403.2

[43] 公开日 2004年8月4日

[11] 公开号 CN 1517810A

[22] 申请日 2003.11.25

[21] 申请号 200310115403.2

[30] 优先权

[32] 2003.1.17 [33] JP [31] 009756/2003

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 原田昌明

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

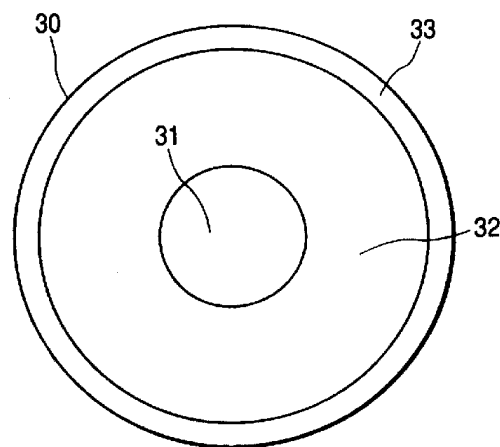
代理人 杨宏军

权利要求书6页 说明书36页 附图5页

[54] 发明名称 弹性部件、弹性部件的制造方法及批量生产方法、成像处理盒及电摄影装置

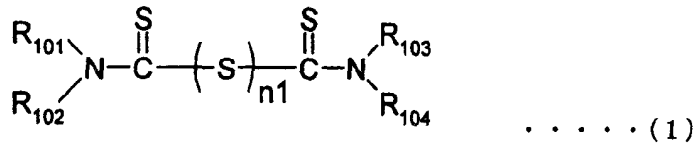
[57] 摘要

本发明的涉及一种高品质且生产率优良的弹性部件，所述弹性部件用于具有导电性或半导体性弹性层的电摄影装置。所述弹性部件的弹性层含有原料橡胶在特定含硫化合物的存在下硫化而成的硫化橡胶。

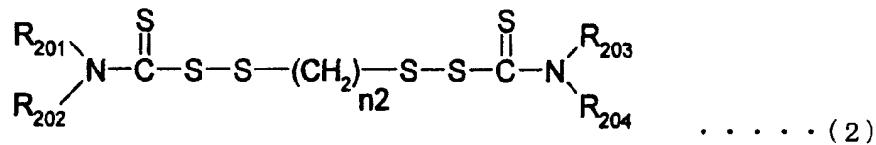


ISSN 1008-4274

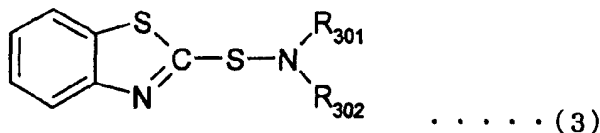
- 1、一种弹性部件，是具有导电性或半导体性弹性层的电摄影用弹性部件，其特征在于，所述弹性层含有使原料橡胶在选自下述式  
5 (1) ~ (4) 的至少 1 个含硫化合物的存在下硫化而成的硫化橡胶：



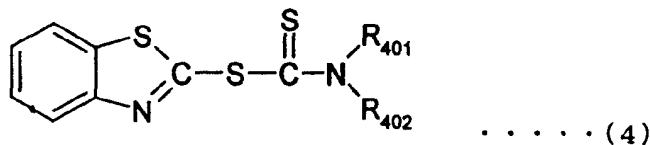
式 (1) 中， $\text{R}_{101} \sim \text{R}_{104}$  分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团， $n1$  为 1 ~ 8 的整数，



- 10 式 (2) 中， $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{204}$  分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团， $n2$  为 1 ~ 20 的整数，

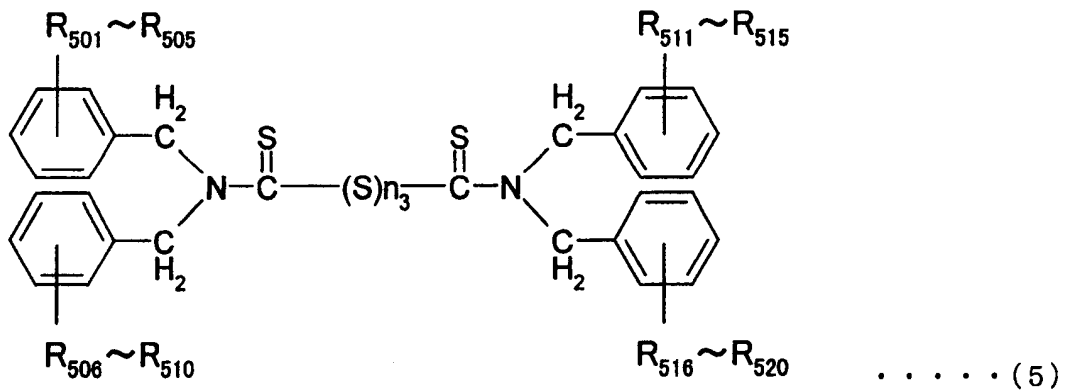


式 (3) 中， $\text{R}_{301}$ 、 $\text{R}_{302}$  分别独立地表示碳原子数 7 或 7 以上的 1 价有机基团，

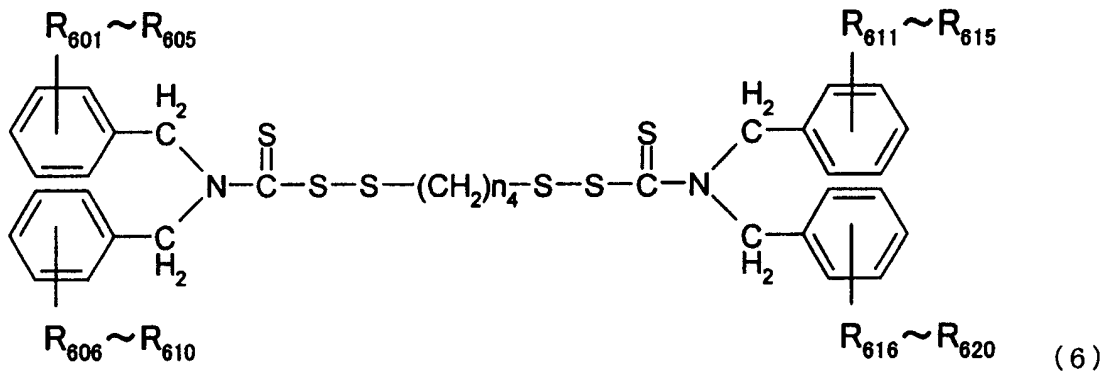


- 15 式 (4) 中， $\text{R}_{401}$ 、 $\text{R}_{402}$  分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团。

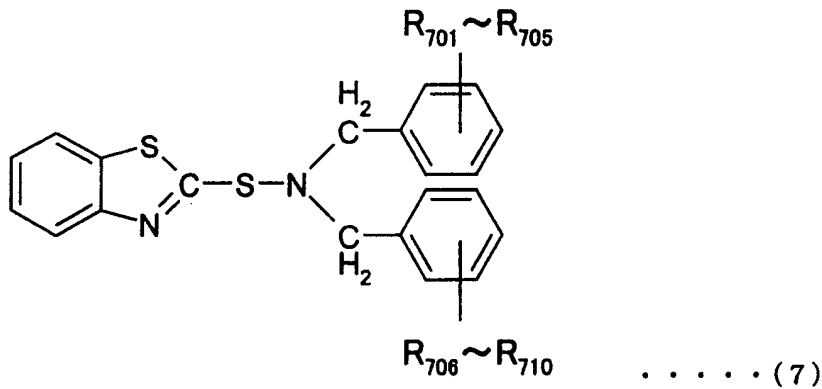
- 2、如权利要求 1 所述的弹性部件，其中，选自上述式 (1) ~ (4) 的至少 1 个含硫化合物为选自下述式 (5) ~ (8) 的至少 1 个含硫化合  
20 物：



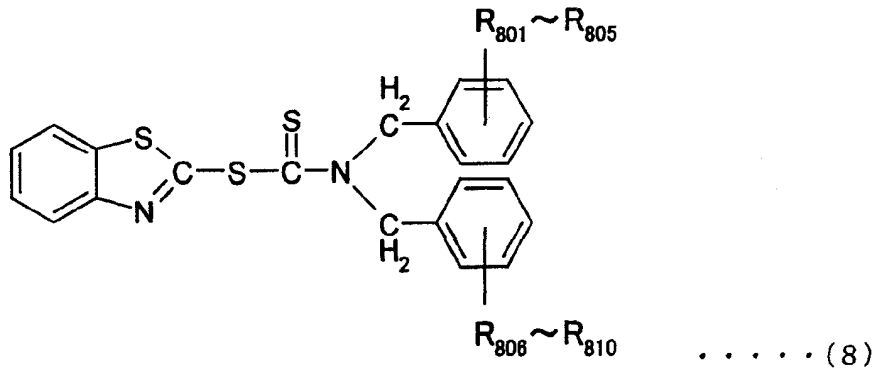
式(5)中,  $R_{501} \sim R_{520}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,  $n_3$  与  $n_1$  同义, 为 1~8 的整数,



5 式(6)中,  $R_{601} \sim R_{620}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,  $n_4$  与  $n_2$  同义, 为 1~20 的整数,



式(7)中,  $R_{701} \sim R_{710}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,



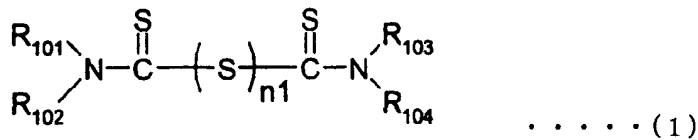
式 (8) 中, R<sub>801</sub> ~ R<sub>810</sub> 分别独立地表示氢原子或 1 价取代基。

3、如权利要求 1 所述的弹性部件, 其中, 所述原料橡胶为表氯醇橡胶。

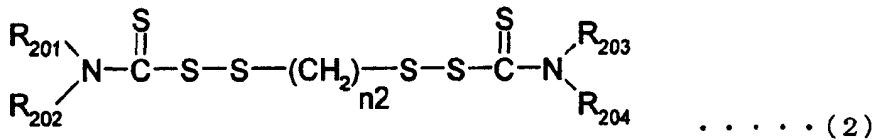
5      4、如权利要求 1 所述的弹性部件, 其中, 所述弹性部件是在金属芯周围覆盖含有所述热固性橡胶组合物的弹性层的辊状部件。

5、如权利要求 1 所述的导电性弹性部件, 其中, 所述弹性部件为用于将电摄影感光体带电的带电部件。

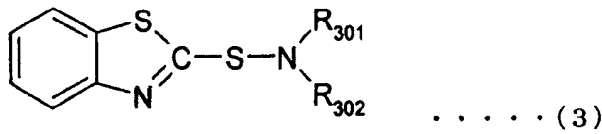
6、一种弹性部件的制造方法, 是具有导电性或半导体性弹性层的电摄影用弹性部件的制造方法, 其特征在于, 包括使原料橡胶在选自下述式 (1) ~ (4) 的至少 1 个含硫化合物的存在下进行硫化的步骤:



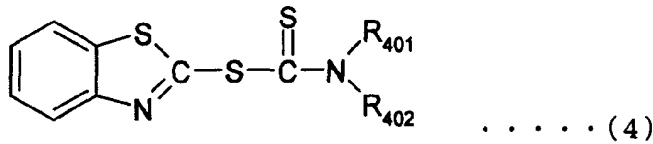
式 (1) 中, R<sub>101</sub> ~ R<sub>104</sub> 分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团, n<sub>1</sub> 为 1 ~ 8 的整数,



式 (2) 中, R<sub>201</sub> ~ R<sub>204</sub> 分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团, n<sub>2</sub> 为 1 ~ 20 的整数,

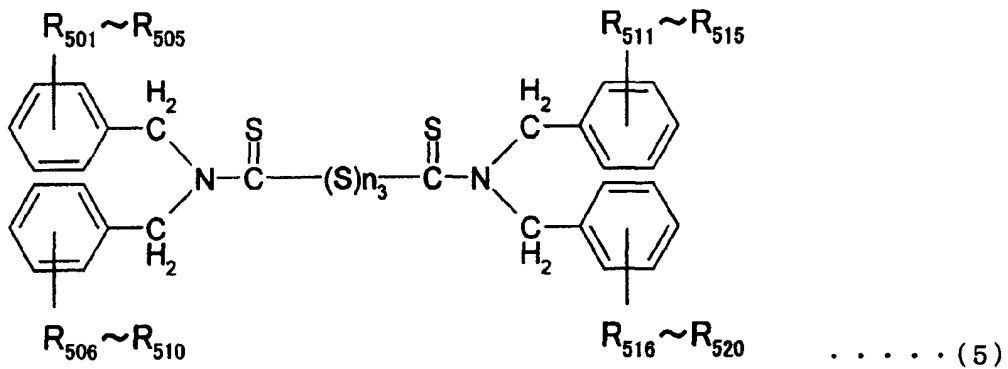


式 (3) 中, R<sub>301</sub>、R<sub>302</sub> 分别独立地表示碳原子数 7 或 7 以上的 1 价有机基团,



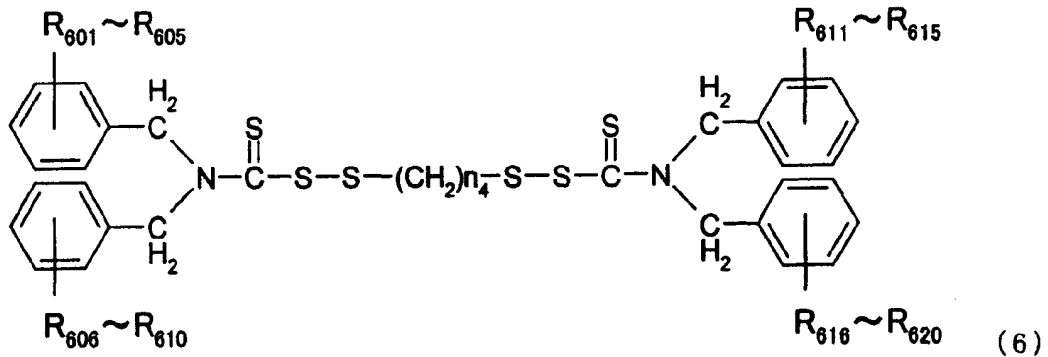
5 式 (4) 中, R<sub>401</sub>、R<sub>402</sub> 分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团。

7、如权利要求 6 所述的弹性部件的制造方法, 其中, 选自上述式 (1) ~ (4) 的至少 1 个含硫化合物为选自下述式 (5) ~ (8) 的至少 1 个含硫化合物:

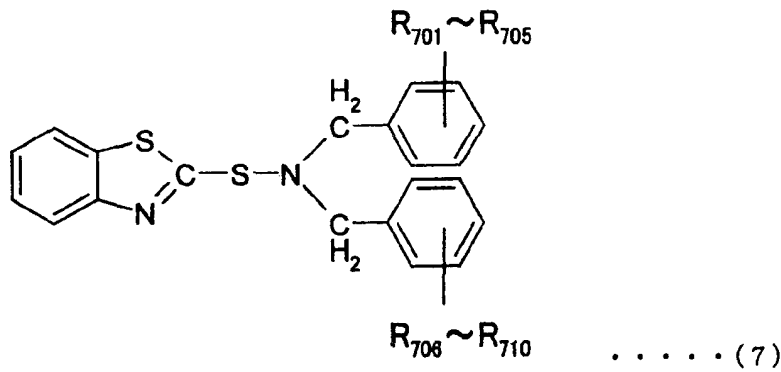


10

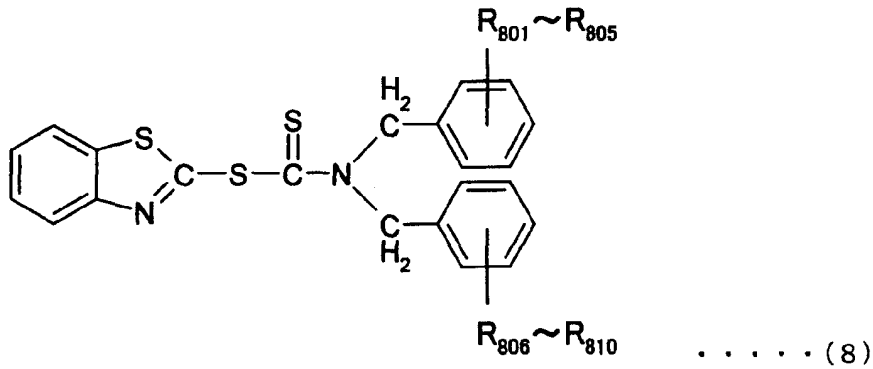
式 (5) 中, R<sub>501</sub> ~ R<sub>520</sub> 分别独立地表示氢原子或 1 价取代基, n<sub>3</sub> 与 n<sub>1</sub> 同义, 为 1 ~ 8 的整数,



15 式 (6) 中, R<sub>601</sub> ~ R<sub>620</sub> 分别独立地表示氢原子或 1 价取代基, n<sub>4</sub> 与 n<sub>2</sub> 同义, 为 1 ~ 20 的整数,



式 (7) 中, R<sub>701</sub> ~ R<sub>710</sub> 分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,



式 (8) 中, R<sub>801</sub> ~ R<sub>810</sub> 分别独立地表示氢原子或 1 价取代基。

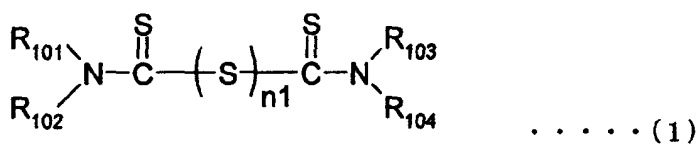
5        8、如权利要求 7 所述的弹性部件的制造方法, 其中, 所述原料橡胶为表氯醇橡胶。

9、如权利要求 8 所述的弹性部件的制造方法, 其中, 所述硫化在 6-甲基喹喔啉-2, 3-二硫代碳酸酯共存下进行。

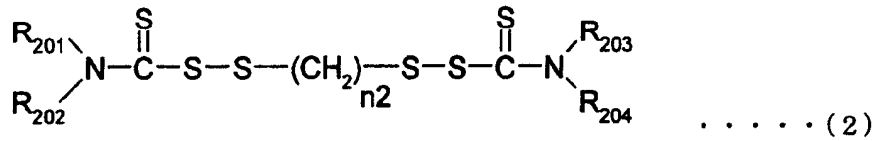
10       10、一种弹性部件的批量生产方法, 是具有导电性或半导电性弹性层的电摄影用弹性部件的批量生产方法, 其特征在于包括下述步骤:

(i) 将含有原料橡胶、硫、选自上述式 (1) ~ (4) 的至少 1 个含硫化合物的未硫化橡胶组合物挤出成形, 连续成形为规定形状的挤出成形物的步骤;

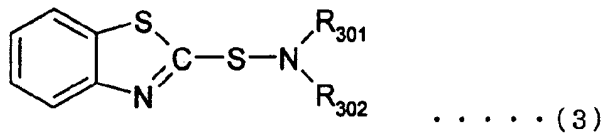
15       (ii) 将由上述步骤 (i) 连续成形的挤出成形物在硫化炉内连续硫化的步骤:



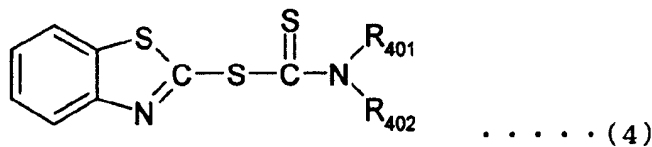
式(1)中,  $R_{101} \sim R_{104}$  分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团,  $n_1$  为 1~8 的整数,



式(2)中,  $R_{201} \sim R_{204}$  分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团,  $n_2$  为 1~20 的整数,



式(3)中,  $R_{301}$ 、 $R_{302}$  分别独立地表示碳原子数 7 或 7 以上的 1 价有机基团,



式(4)中,  $R_{401}$ 、 $R_{402}$  分别独立地表示碳原子数 5 或 5 以上的 1 价有机基团。

11、一种成像处理盒, 其特征在于, 将感光体与权利要求 1~5 任一项中所述的弹性部件支撑为一体, 构成相对于电摄影装置本体可以自由拆装的结构。

12、如权利要求 11 所述的成像处理盒, 其中, 所述弹性部件为用于将所述电摄影感光体带电的带电部件。

13、一种电摄影装置, 其特征在于, 具有感光体和权利要求 1~5 任一项所述的弹性部件。

14、如权利要求 13 所述的电摄影装置, 其中, 所述弹性部件为用于将所述电摄影感光体带电的带电部件。

## 弹性部件、弹性部件的制造方法及批量生产方法、 成像处理盒及电摄影装置

5

### 技术领域

本发明涉及电摄影用的导电性弹性部件特别是辊状的导电性弹性部件、其制造方法及批量生产方法、成像处理盒及电摄影装置。所述导电性弹性部件的具体例包括带电部件、显影部件、转印部件、运

10 送部件等。

下面，列举带电部件特别是辊状的带电部件（带电辊）作为电摄影导电性弹性部件的具体例，详细地说明本发明，但是，本发明的电摄影导电性弹性部件只要是用于电摄影且要求具有导电性及弹性的部件，任何部件均可，除了带电部件之外，例如有显影部件、转印部

15 件、消电部件、或供纸辊等运送部件等。

### 背景技术

在电摄影装置中，接触带电方式是将电摄影感光体表面带电的方式之一。接触带电方式是指使施加了电压的带电部件接近或接触电摄影感光体的表面，将电摄影感光体表面带电的方式。作为带电部件，

20 通常使用金属制的金属芯上形成了导电性（半导体性）弹性层的辊状带电部件（带电辊）。

为了防止电摄影感光体表面的针孔或划伤等引起的泄漏，带电辊的弹性层必须具有适度的导电性。另外，为了使电摄影感光体均匀带电，带电部件的电阻值（用体积固有电阻率表示）为  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  的导电性（半导体性）是很重要的。

25

为了使弹性层具有适当的导电性，可以在作为弹性层构成材料的橡胶中分散导电性粒子，或使用本身具有导电性的导电性橡胶。

但是，带电辊的弹性层是将橡胶组合物例如覆盖在金属芯周面上



成形为辊状后，对橡胶进行硫化处理而制成的，所述橡胶组合物含有分散了导电性粒子的橡胶或导电性橡胶，和硫化剂，根据需要也可以含有硫化促进剂等。但是，由硫化时的热量蒸发了进入橡胶或橡胶组合物中的水分，由此可能在弹性层中产生气泡（以下称为“空隙（void）”）。如果研磨此带电辊的弹性层表面，则空隙露出在弹性层表面，成为表面有凹部的弹性层。

将此带电辊装配在电摄影装置上进行输出图像评价时，此缺陷部分引起带电不良，有可能引起图像不良。无论是否对弹性层表面进行紫外线照射或电子束照射、或实施含浸表面处理溶液等改性处理，此空隙引起的图像不良都可能发生。另外，特别是在弹性层表面涂布表面覆盖层而形成的情况下，即使露出在弹性层表面的空隙是微小的，也由于其存在于弹性体表面，而在其存在位置成核，在表面覆盖层上出现大的弹坑状缺陷。此空隙的发生在使用分子内具有极性基团的离子导电性橡胶的情况下尤其显著。其原因是极性基团容易吸附水分子。

针对这一课题，提出了在橡胶中配合脱水剂例如氧化钙，以除去未硫化橡胶中的水分的方法（例如，特开平 9-297454 号公报，P2~4）。但是，氧化钙等脱水剂在橡胶中的分散性差，另外，与脱水剂配合时，可能使弹性层的硬度升高。

因此，本发明者考虑在用排气式挤出机将硫化前的橡胶组合物挤出成形时，通过将挤出温度设定为高温，而除去未硫化橡胶中的水分或其他挥发成分。但是，在此情况下，因橡胶组合物中硫化促进剂种类的不同，在挤出成形时就已经开始了硫化，橡胶发生固化（以下称为“早期硫化”），有时难以成形。

另一方面，如果成形为辊状的弹性层具有很小的表面粗糙度，则不需要研磨，即使弹性层中存在空隙，此空隙导致弹性层表面形成凹部的可能性也会变小。但是，为了成形此表面粗糙度小的弹性层，例如必须将此未硫化橡胶组合物在高温下挤出成形，无法避免上述挤出成形时开始硫化以及与此相伴的各种不良情况的发生。

如果考虑带电部件的生产率，则为了缩短硫化所必需的时间，硫化促进剂的使用是必不可少的。本发明者认识到为了有效地制造高品质的电摄影用导电性弹性部件，必须开发一种硫化促进剂，所述硫化促进剂高水平地满足了挤出成形时难以发生过早硫化和硫化速度快的特性。

电摄影装置中使用的导电性橡胶材料的硫化中使用的硫化促进剂例如有特开 2000-265008 号公报中列举的各种物质，但是根据本发明者的研究，未发现高温下捏合时难以发生过早硫化、且硫化速度较高、而且能够获得品质优良的硫化橡胶的物质。另外，使用市售的高温下挤出成形时难以发生过早硫化、硫化速度也较高的硫化促进剂，即亚磺酰胺类硫化促进剂，进行硫化，获得的橡胶永久压缩形变降低，难以获得高品质的弹性层。

因此，本发明者经过反复研究开发了一种硫化促进剂，所述硫化促进剂能够高水平地满足如下条件，即在用于除去橡胶或橡胶组合物中的水分的高温捏合或挤出时难以发生过早硫化，硫化速度较高，而且能够获得品质优良的硫化橡胶，从而完成了本发明。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种高品质、且生产率优良的具有导电性或半导电性弹性层的弹性部件。

另外，本发明的其他目的是提供一种低成本地制造高品质的具有导电性或半导电性弹性层的弹性部件的方法。

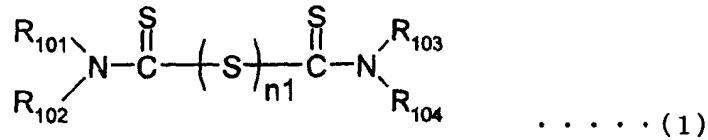
另外，本发明的其他目的是提供一种能够高生产率地制造高品质的具有导电性或半导电性弹性层的弹性部件的批量生产方法。

另外，本发明的其他目的是提供一种带电不均少、能够获得高品质电摄影图像的电摄影装置，及能够用于此电摄影装置的成像处理盒。

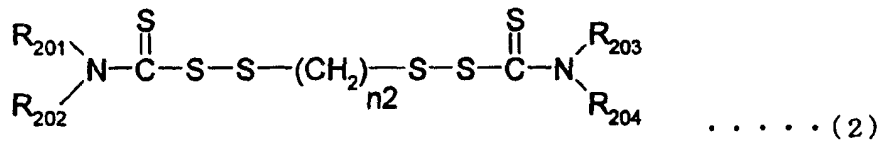
上述目的通过下述各发明而实现。

即，根据本发明的一个实施方案， $\langle 1 \rangle$ 提供一种弹性部件，是电

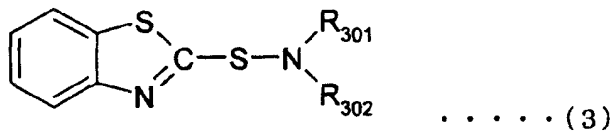
摄影用的具有导电性或半导电性弹性层的弹性部件，其特征在于，所述弹性层含有使原料橡胶在选自下述式(1)~(4)的至少一个含硫化合物的存在下进行硫化形成的硫化橡胶：



- 5 (式(1)中， $R_{101} \sim R_{104}$ 分别独立地表示碳原子数5或5以上的1价有机基团， $n1$ 为1~8的整数)

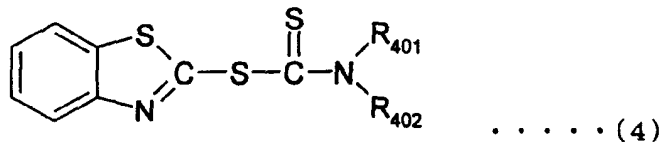


(式(2)中， $R_{201} \sim R_{204}$ 分别独立地表示碳原子数5或5以上的1价有机基团， $n2$ 为1~20的整数)



10

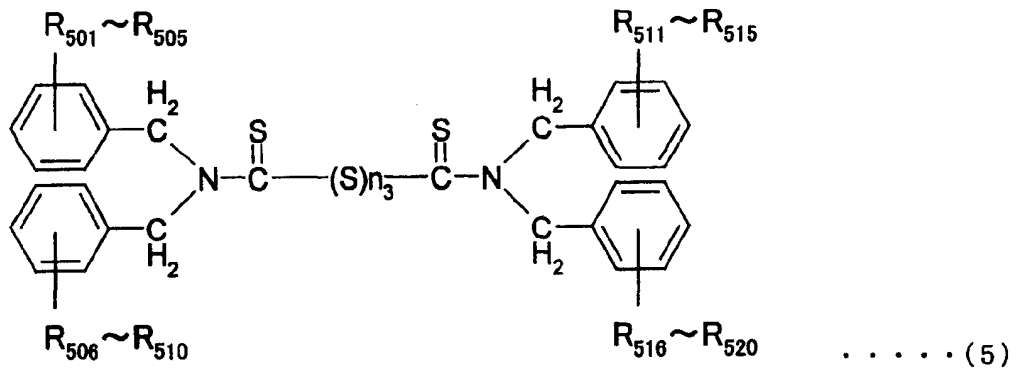
(式(3)中， $R_{301}$ 、 $R_{302}$ 分别独立地表示碳原子数7或7以上的1价有机基团)



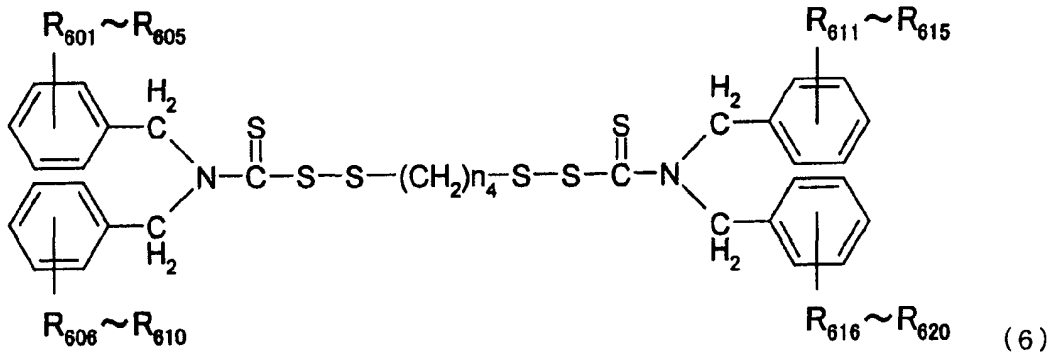
- 15 (式(4)中， $R_{401}$ 、 $R_{402}$ 分别独立地表示碳原子数5或5以上的1价有机基团)

作为上述弹性部件的优选方案可以举出下述<2>~<5>。

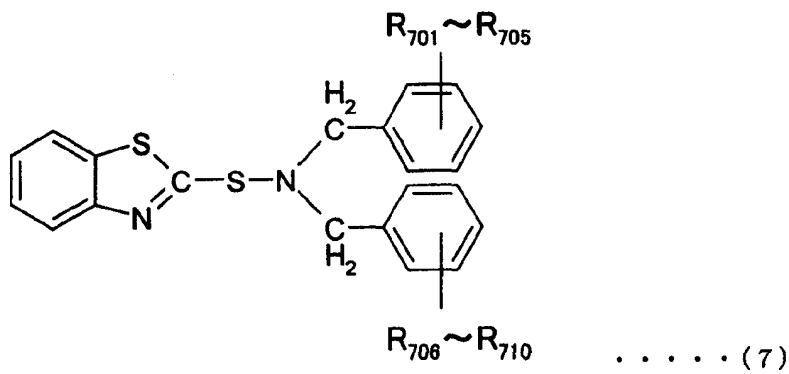
<2>如上述<1>所述的弹性部件，其中，选自上述式(1)~(4)的至少一个含硫化合物为选自下述式(5)~(8)的至少一个含硫化合物：



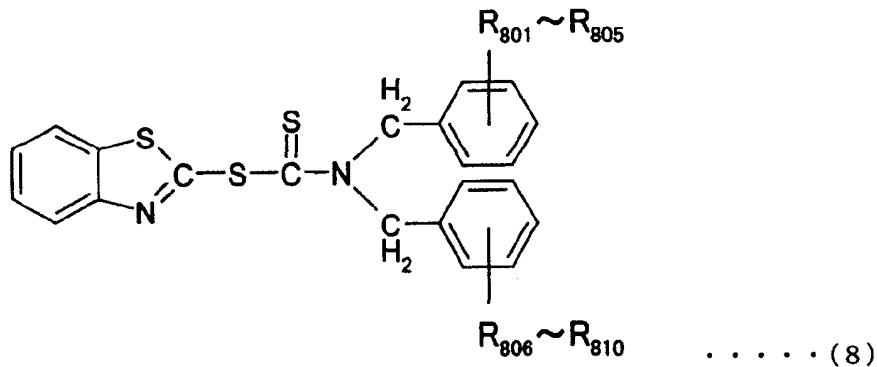
(式(5)中,  $R_{501} \sim R_{520}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,  $n_3$  与  $n_1$  同义, 为 1~8 的整数)



5 (式(6)中,  $R_{601} \sim R_{620}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,  $n_4$  与  $n_2$  同义, 为 1~20 的整数)



(式(7)中,  $R_{701} \sim R_{710}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基)



(式(8)中, R<sub>801</sub> ~ R<sub>810</sub>分别独立地表示氢原子或1价取代基)

<3>如上述<1>或<2>所述的弹性部件, 其中, 所述原料橡胶为表氯醇橡胶。

5      <4>如上述<1> ~ <3>任一项所述的弹性部件, 其中, 所述弹性部件为金属芯周围被含有此热固性橡胶组合物的弹性层覆盖的辊状部件。

<5>如上述<1> ~ <4>任一项所述的弹性部件, 其中, 所述弹性部件为将电摄影感光体带电的带电部件。

10      另外, 根据本发明的其他方案, <6>提供一种弹性部件的制造方法, 是具有导电性或半导体性弹性层的电摄影用弹性部件的制造方法, 其特征在于, 包括使原料橡胶在选自上述式(1) ~ (4)的至少一个含硫化合物的存在下进行硫化的步骤。

15      作为上述弹性部件制造方法的优选方案, 可以举出下述<7> ~ <9>。

<7>如上述<6>所述的弹性部件制造方法, 其中, 选自上述式(1) ~ (4)的至少一个含硫化合物为选自式(5) ~ (8)的至少一个含硫化合物。

20      <8>如上述<7>所述的弹性部件制造方法, 其中, 所述原料橡胶为表氯醇橡胶。

<9>如上述<8>所述的弹性部件制造方法, 其中, 所述硫化在6-甲基喹喔啉-2, 3-二硫代碳酸酯的共存下进行。

而且, 根据本发明的其他方案, <10>提供一种弹性部件的批量生产方法, 是具有导电性或半导体性弹性层的电摄影用弹性部件的批量

生产方法，其特征在于包括下述步骤：

(i) 将含有原料橡胶、硫、选自上述式(1)~(4)的至少一个含硫化合物的未硫化橡胶组合物挤出成形，连续成形为规定形状的挤出成形物的步骤；

- 5 (ii) 将由上述步骤(i)连续成形的挤出成形物在硫化炉内连续硫化的步骤。

根据本发明的其他方案，<11>提供一种成像处理盒，是将感光体和上述<1>~<5>中任一项所述的弹性部件一体地支撑，相对于电摄影装置本体可以自由拆装的成像处理盒。

- 10 作为所述成像处理盒的优选方案可以举出下述<12>。

<12>如<11>所述的成像处理盒，其中，所述弹性部件是用于将所述电摄影感光体带电的带电部件。

根据本发明的实施方案，<13>提供具有上述<1>~<5>中任一项所述的弹性部件的电摄影装置。

- 15 作为上述电摄影装置的优选方案，可以举出下述<14>。

<14>如<13>所述的电摄影装置，其中，所述弹性部件是用于将所述电摄影感光体带电的带电部件。

### 附图说明

- 20 图 1 是作为本发明弹性部件的一个具体例的带电辊构成的示意图。

图 2 示出使用图 1 的带电辊的电摄影装置简要构成图。

图 3 示出安装了丁字头的排气式挤出机的简要构成图。

- 25 图 4 示出由丁字头挤出机挤出成的辊的连续硫化装置的简要构成图。

图 5 示出具有本发明带电辊的成像处理盒的简要构成图。

图 6 示出本发明的弹性部件弹性层的电阻测定器的简要构成图。

图 7 示出安装了直机头的排气式挤出机的简要构成图。

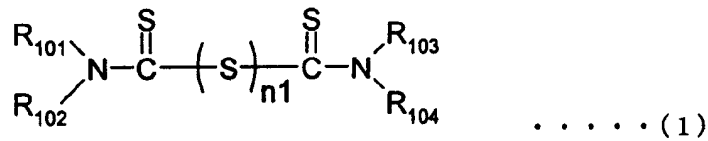
图 8 示出由直机头挤出机挤出成的辊的连续硫化装置的简要构成

图。

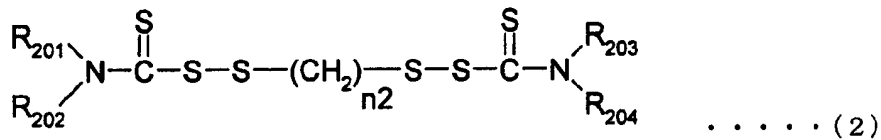
### 具体实施方式

下面，进一步详细说明本发明。

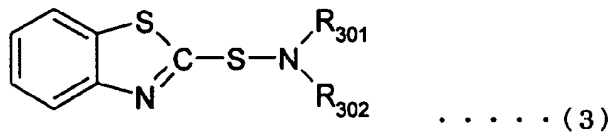
- 5 本发明的电摄影用弹性部件具有导电性的弹性层，所述弹性层含有硫化橡胶，所述硫化橡胶是在选自下述式(1)~(4)的至少1个含硫化合物的存在下硫化而成的：



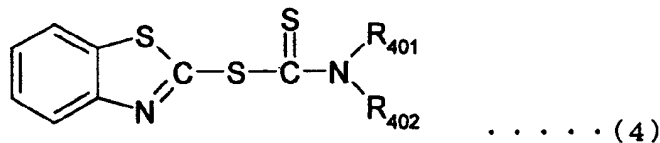
- 10 (式(1)中， $\text{R}_{101} \sim \text{R}_{104}$ 分别独立地表示碳原子数5或5以上的1价有机基团， $n1$ 为1~8的整数)



- (式(2)中， $\text{R}_{201} \sim \text{R}_{204}$ 分别独立地表示碳原子数5或5以上的1价有机基团， $n2$ 为1~20的整数)



- 15 (式(3)中， $\text{R}_{301}$ 、 $\text{R}_{302}$ 分别独立地表示碳原子数7或7以上的1价有机基团)



- (式(4)中， $\text{R}_{401}$ 、 $\text{R}_{402}$ 分别独立地表示碳原子数5或5以上的1价有机基团)

- 20 具有上述式(1)~(4)所示结构的含硫化合物(以下称为特定结构的含硫化合物)具有优良的过早硫化性和硫化生产率的原因还不清楚，但是本发明者对各种化合物研究的结果显示，氨基甲酸盐类化

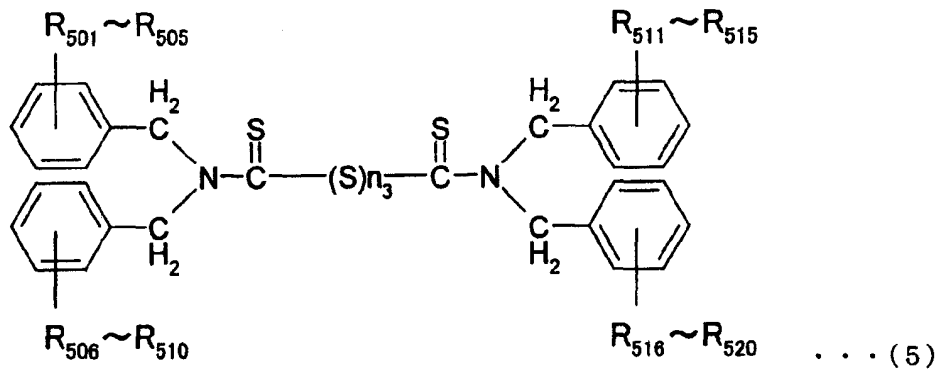
合物中，单独使用过早硫化时间短的市售噻唑类化合物时，硫化时间过长。另外，上述市售的亚磺酰胺类化合物的过早硫化性和硫化生产率平衡性较好，但是硫化速度略慢，硫化物的压缩永久变形趋于降低。

在具有上述式(1)所示结构的化合物(秋兰姆类化合物)中，  
5 可知对于用  $R_{101} \sim R_{104}$  表示的 1 价有机基团分子量较大的物质而言，其过早硫化性和硫化生产率的平衡性特别优良。另外，对于秋兰姆类化合物而言，可知硫原子间具有烷基的化合物，即具有上述式(2)所示结构的化合物也能够发挥同样的效果。

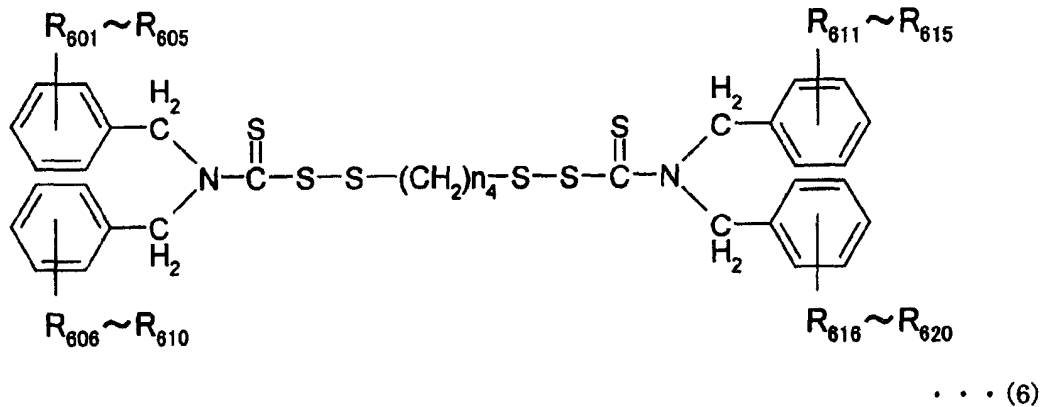
如上所述，上述式(1)中的  $R_{101} \sim R_{104}$ 、上述式(2)中的  $R_{201} \sim$   
10  $R_{204}$  分别独立地表示碳原子数为 5 或 5 以上的 1 价有机基团，优选碳原子数为 5 或 5 以上，10 或 10 以下的 1 价有机基团； $n_1$  为 1~8 的整数； $n_2$  为 1~20 的整数。 $R_{101} \sim R_{104}$ 、 $R_{201} \sim R_{204}$  的碳原子数为 4 或 4 以下的情况下，或  $n_1$  为 9 或 9 以上的情况下，过早硫化时间变短，无法进行高温下的挤出。另外，上述式(1)中的  $n_1$  为 0 或  $n_2$  为 21  
15 或 21 以上的情况下，硫化速度变慢，生产率变差。 $n_1$  更优选为 1~4， $n_2$  更优选为 1~10。

作为上述式(1)中的  $R_{101} \sim R_{104}$ 、上述式(2)中的  $R_{201} \sim R_{204}$  表示的碳原子数为 5 或 5 以上的 1 价有机基团，例如有碳原子数为 5~  
20 10 的直链或支链烷基(例如戊基、己基、庚基、辛基、环己基等)、或芳基(苯基、联苯基等)。上述烷基的至少 1 个氢原子也可以被卤原子(氟原子、氯原子、溴原子等)或芳基(苯基、联苯基等)取代，例如苄基或苯乙基等芳烷基也可以为  $R_{101} \sim R_{104}$ 、 $R_{201} \sim R_{204}$  中的至少  
25 1 个。特别是上述式(1)中的  $R_{101} \sim R_{104}$ 、上述式(2)中的  $R_{201} \sim R_{204}$  为苄基的情况下，由于能够获得交联效率更优良、压缩永久变形更小的弹性层，因此是优选的。换言之，具有上述式(1)所示结构的化合物中，优选具有下述式(5)所示结构的化合物，具有上述式  
(2)所示结构的化合物中，优选具有下述式(6)所示结构的化合物：





(式(5)中,  $R_{501} \sim R_{520}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,  $n_3$  与  $n_1$  同义, 为 1~8 的整数)



5 (式(6)中,  $R_{601} \sim R_{620}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基,  $n_4$  与  $n_2$  同义, 为 1~20 的整数)

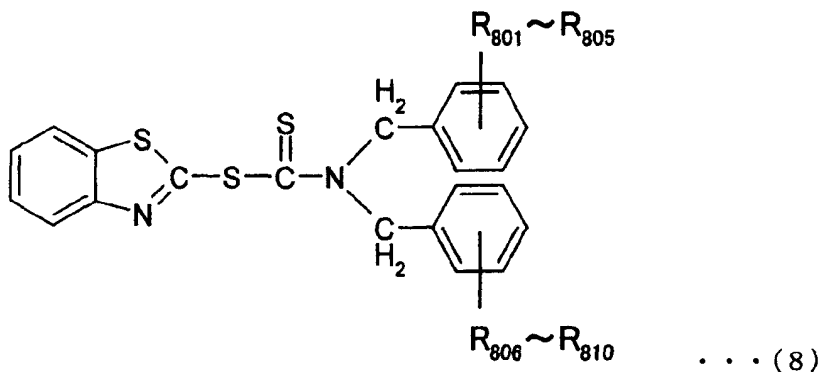
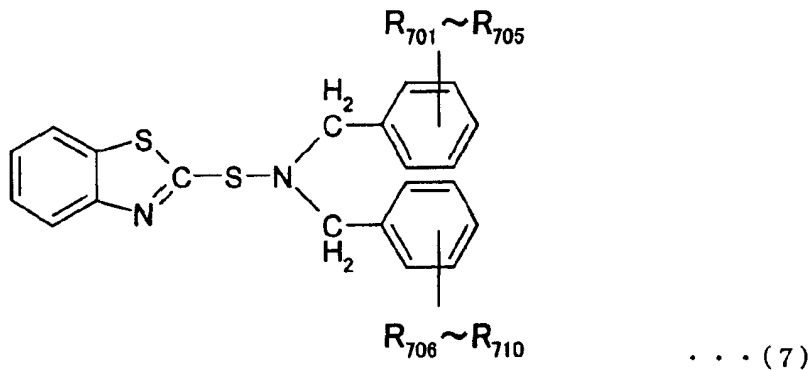
10 作为上述式(5)中的  $R_{501} \sim R_{520}$ 、上述式(6)中的  $R_{601} \sim R_{620}$  表示的 1 价取代基, 例如有碳原子数为 1~3 的直链或支链烷基(例如甲基、乙基、丙基等)、碳原子数为 2~5 的链烯基(例如亚甲基、亚乙基等)、氨基、腈基、羧基、羟基、异氰酸酯基、丙烯酰基、卤原子等, 优选氢原子。

15 更优选的含硫化合物为上述式(5)中  $n_3$  为 2、 $R_{501} \sim R_{520}$  均为氢原子时的二硫化四苄基秋兰姆, 上述式(6)中的  $n_4$  为 6、 $R_{601} \sim R_{620}$  均为氢原子时的 1, 6-二(N, N-二苄基硫代氨基甲酰基二硫基)己烷。这些化合物的过早硫化时间和硫化速度的平衡性非常好。

上述式(3)所示的化合物中,  $R_{301} \sim R_{302}$  分别独立地表示碳原子数 7 或 7 以上的 1 价有机基团。此处,  $R_{301}$ 、 $R_{302}$  的碳原子数如果为 6 或 6 以下, 则过早硫化时间变短。其结果是为了从未硫化的橡胶组合

物中除去水分或挥发性成分等而在高温下进行熔融捏合或在高温下进行挤出时，开始硫化，橡胶发生固化，难以成形为所希望的形状。此处，作为  $R_{301}$ 、 $R_{302}$  的碳原子数为 7 或 7 以上的 1 价有机基团，例如有碳原子数为 7~10 的直链或支链烷基，这些烷基的至少 1 个氢原子被卤原子或芳基（苯基、联苯基等）取代的取代烷基、芳基（可以被碳原子数为 1~4 的直链或支链烷基取代的苯基，可以被碳原子数为 1~4 的直链或支链烷基取代的联苯基等）。

对于上述式 (4) 所示的化合物， $R_{401}$ ~ $R_{402}$  分别独立地表示碳原子数为 5 或 5 以上的 1 价有机基团，具体而言，可以为与上述式 (1) 中的  $R_{101}$ ~ $R_{104}$  相同的基团。在上述式 (3)、(4) 所示的含硫化合物中，作为本发明特别优选的化合物，例如有  $R_{301}$  及  $R_{302}$  均为苄基的化合物， $R_{401}$  及  $R_{402}$  均为苄基的化合物，具体而言为下述式 (7)、(8) 所示的化合物。



15

上述式 (7) 中的  $R_{701}$ ~ $R_{705}$ 、 $R_{706}$ ~ $R_{710}$ ，及上述式 (8) 中的  $R_{801}$ ~ $R_{805}$ 、 $R_{806}$ ~ $R_{810}$  分别独立地表示氢原子或 1 价取代基。具体而言，例如有碳原子数为 1~3 的直链或支链烷基（例如甲基、乙基等）、碳

原子数为 2~5 的链烯基（例如亚甲基、亚乙基等）、氨基、腈基、羧基、羟基、异氰酸酯基、丙烯酰基、卤原子等，优选氢原子。

另外，也可以使用多个上述特定结构的含硫化合物，另外，在不损害本发明效果的情况下，也可以并用上述特定结构的含硫化合物以  
5 外的普通硫化促进剂。但是，上述特定结构的含硫化合物相对于未硫化橡胶组合物中的总硫化促进剂，优选为 20 质量% 或 20 质量% 以上。

另外，未硫化橡胶组合物相对于原料橡胶 100 质量份优选含有 0.1~3.0 质量份的硫。通过使其含硫，能够在不影响过早硫化时间的情况下加快硫化速度。另外，弹性层的断裂拉伸物性变小，特别是由  
10 研磨调整弹性层尺寸时，研磨性变得良好。更优选的硫配合量相对于原料橡胶 100 份为 0.3~1.5 质量份。

构成本发明弹性部件的弹性层的硫化橡胶优选具有  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ （体积固有电阻率）的导电性或半导电性的橡胶，另外，  
15 优选对应于弹性部件的用途，在此范围内进行适当设定。为了制成此半导电性硫化橡胶，通过采用乙烯-丙烯橡胶或丁基橡胶等绝缘性原料橡胶中配合了碳等导电性粒子的电子导电类橡胶、或表氯醇橡胶或丙烯腈-丁二烯共聚物等橡胶本身具有半导电性的离子导电类橡胶作为原料橡胶，能够获得此半导电性弹性层。

作为原料橡胶，优选主链不具有双键、耐臭氧性良好的橡胶。另  
20 外，优选使用能够获得具有均匀电阻的弹性层的离子导电类橡胶。作为离子导电类橡胶，从能够使弹性层低电阻化方面考虑，特别优选表氯醇橡胶。具体而言，表氯醇橡胶可以使用表氯醇均聚物（CHC）、表氯醇-氧化乙烯共聚物（CHR）、表氯醇-氧化乙烯-烯丙基缩水甘油醚 3 元共聚物（CHR-AGE）中的任一个，也可以使用 2 种或 2  
25 种以上的混合物。特别是表氯醇-氧化乙烯-烯丙基缩水甘油醚 3 元共聚物（CHR-AGE），从侧链具有双键、硫化速度快方面考虑，是更优选的。

另外，对原料橡胶而言，也可以在上述表氯醇橡胶中掺合不影响耐臭氧性程度的丙烯腈-丁二烯聚合物（NBR）、丙烯腈-丁二烯共

聚物的氢化物(H-NBR)、氯丁二烯橡胶(CR)、丙烯酸橡胶(ACM、ANM)、聚氨酯橡胶(U)等橡胶而使用。

将表氯醇橡胶作为原料橡胶使用时,为了防止硫化时间缩短导致的压缩永久变形降低,优选配合6-甲基喹啉-2,3-二硫代碳酸酯作为硫化剂。6-甲基喹啉-2,3-二硫代碳酸酯的配合量相对于原料橡胶(表氯醇橡胶)优选为0.3~3.0质量%。

为了调整电阻,可以在原料橡胶组合物中添加离子导电剂。作为离子导电剂,例如有高氯酸锂、高氯酸钠、高氯酸钙等无机离子物质,或月桂基三甲基氯化铵、硬酯酰三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、三辛基丙基氯化铵、改性脂肪族乙磺酸二甲基乙基(dimethyl ethylammonium ethosulfate)等阳离子性表面活性剂,或十二烷基甜菜碱、硬酯酰甜菜碱、二甲基烷基十二烷基甜菜碱等两性离子表面活性剂,或高氯酸四乙基铵、高氯酸四丁基铵、高氯酸三甲基十八烷基铵等季铵盐,或三氟甲烷磺酸锂等有机酸锂盐等。

除此之外,对于原料橡胶组合物,也可以根据需要添加通常作为橡胶配合剂使用的填充剂、软化剂、加工助剂、交联助剂、交联促进剂、交联促进剂、交联延迟剂、增粘剂、分散剂等。

另外,在将弹性层制成海绵状橡胶的情况下,从防止未硫化橡胶中的空隙成核,海绵状橡胶的异常发泡导致泡孔直径不均匀化方面考虑,使用本发明的硫化促进剂是有效的。在将弹性层制成海绵状橡胶的情况下,未硫化的橡胶组合物中,可以配合二亚硝基五亚甲基四胺(DPT)、偶氮二碳酰胺(ADCA)、对甲苯磺酰肼(TSH)、偶氮二异丁腈、4,4'-对氧双苯磺酰肼(OBSH)等有机发泡剂或碳酸氢钠等无机发泡剂。

本发明的弹性部件适用于例如电摄影装置的带电部件,特别是辊状的带电部件(带电辊)。另外,除了带电部件以外,也适用于电摄影装置的显影部件、转印部件、消电部件、供纸部件等运送部件等要求具有导电性和弹性的部件。

下面列举本发明的电摄影用导电性弹性部件用于带电辊的情况进行说明。图1示出作为本发明电摄影用弹性部件的一个具体例的带电辊30的构成。所述带电辊30在金属制的金属芯31外周具有含有硫化橡胶的弹性层32和覆盖在所述弹性层32周围的表面覆盖层33，  
5 所述硫化橡胶通过选自上述(1)~(4)的至少1个含硫化合物的存在下使原料橡胶硫化而形成。此处，为了能将带电电压施加在电摄影感光体上，弹性层的体积固有电阻率优选为 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表面覆盖层的电阻值优选为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{12} \Omega$ 。表面覆盖层33如下构成：通过在丙烯酸树脂、聚氨酯、聚酰胺、聚酯、聚烯烃、有机硅树脂等粘合树脂中分散适量的导电性粒子，或 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等无机离子性电解质，或季铵盐等以使其具有所希望的电阻值，所述导电性粒子通过在粒子表面覆盖炭黑、石墨、氧化钛、氧化锡等氧化物，或铜、银等金属、氧化物而被赋予了导电性。  
10 需要说明的是在带电辊上除了弹性层或表面覆盖层以外，也可以根据需要设置粘合层、防止扩散层、底层、预涂层等功能层。

图2中示出具有此带电辊的电摄影装置的简要构成。41为作为被带电体的电摄影感光体，本例的电摄影感光体是以铝等具有导电性的支撑体41b和形成在支撑体41b上的感光层41a为基本构成层的辊状电摄影感光体。以轴41c为中心，向图中的顺时针方向，按规定的圆  
20 周速度被旋转驱动。

30是接触配置在电摄影感光体51上将电摄影感光体带电(一次带电)为规定的极性·电位的带电辊。带电辊30由金属芯31、形成在金属芯31上的弹性层32、形成在弹性层32上的表面覆盖层33构成，金属芯31的两端由图中未示出的压接装置挤出在电摄影感光体  
25 41上，并伴随电摄影感光体41的旋转驱动而从动旋转。

电源43由滑擦电源43a对金属芯31施加规定的直流(DC)偏压、或直流+交流(DC+AC)偏压，由此将电摄影感光体41接触带电为规定的极性·电位。周面被带电辊30带电的电摄影感光体41接下来由曝光装置44进行目标图像信息的曝光(激光束扫描曝光、原稿图

像狭缝曝光等)，由此在其周面形成对应目标图像信息的静电潜像。

接下来，此静电潜像由显影部件 45 顺次可视图像化为调色剂像。然后，此调色剂像由转印装置 46 顺次转印到转印材料 47 上，所述转印材料 47 由图中未示出的供纸装置部向电摄影感光体 41 和转印装置 5 46 之间与电摄影感光体 41 的旋转同步取出并传送。本例的转印装置 46 为转印辊，通过将转印材料 47 的反面带电为与调色剂相反的极性，而将电摄影感光体 41 侧的调色剂像转印到转印材料 47 上。

表面上转印了调色剂像的转印材料 47 被从电摄影感光体 41 分离，运送至图中未示出的定影装置，接受图像定影，作为图像形成物 10（打印件、复印件）被输出。或作为反面也进行图像形成的材料被运送至通向转印部的再运送装置。

图像转印后的电摄影感光体 41 的周面由清洁部件 48 除去转印残留调色剂等附着污染物，进行表面清洁，重复用于图像形成。

带电辊 30 也可以由被表面移动驱动的电摄影感光体 41 从动驱动，也可以不旋转，也可以朝与电摄影感光体 41 的表面移动方向相同的方向或相反的方向按规定的圆周速度积极地旋转驱动。 15

另外，曝光如下进行：在电摄影装置为复印机或打印机的情况下，通过从原稿发出的反射光、透射光或读取原稿，进行信号化，根据这一信号通过激光束扫描、LED 阵列驱动、或液晶光栅阵列驱动等而进行。 20

作为可以使用本发明的电摄影导电性弹性部件的电摄影装置，例如有复印机、激光打印机、LED 打印机、或电摄影排版系统等电摄影装置等。

本发明的电摄影导电性弹性部件除了带电辊等带电部件以外，也可以用作显影部件、转印部件、消电部件或供纸辊等运送部件。另外，可以为以接触方式使用的部件，也可以为以非接触方式使用的部件。 25

在本发明中，如图 5 所示，电摄影感光体 41、带电部件 30、显影部件 45、清洁部件 48 之类电摄影装置的多个要素也可以一体地装配成成像处理盒。成像处理盒可以构成为相对于电摄影装置本体能够

自由拆装的结构。例如，可以将本发明的带电部件及电摄影感光体、根据需要还可以将显影部件或清洁部件等一体地装配成成像处理盒，使用电摄影装置本体的导轨等导向装置，构成可以自由拆装的结构。

如上所述，本发明的硫化促进剂可以有效地获得高温挤出未硫化橡胶组合物时难以发生过早硫化、且硫化速度高的高品质弹性部件。

(实施例)

下面，通过实施例进一步详细说明本发明，但是本发明并不限定于此。需要说明的是以下无特别说明的情况下“份”表示“质量份”，试剂等未特别指定的情况下，使用市售高纯品。

10 (实施例1) 本发明弹性部件用于带电辊的适用例

(实施例1-1)

· 带电辊1:

用加压式捏合机混合作为原料橡胶的表氯醇-氧化乙烯-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物(商品名: EPICHLOMER CG102, Daiso(株)制) 100份, 作为加工助剂的硬脂酸1份, 作为硫化促进助剂的氧化锌5份, 作为填充剂的碳酸钙(商品名: SILVER W, 白石工业(株)制) 30份、SRF 炭黑(商品名: 旭#35, 旭碳(株)制) 10份, 癸二酸聚酯增塑剂(分子量8000) 5份, 作为离子导电剂的高氯酸四丁基铵1份, 得到A捏合橡胶组合物。

20 相对于此A捏合橡胶组合物152份, 用开放辊混合作为交联剂的硫1.0份, 作为硫化促进剂1的二硫化二苯并噻唑(商品名: NOCCER-DM, 大内振兴化学工业社制) 1份, 作为硫化促进剂2的二硫化四苄基秋兰姆(商品名: PERKACIT-TBzTD, Flexsys社制) 1份, 得到未硫化橡胶组合物。

25 对获得的未硫化橡胶组合物进行门尼过早硫化试验。试验使用(株)岛津制作所门尼粘度仪(型号SMV-200型), 基于JIS-K6300(1974)未硫化橡胶的物理试验法, 使用L转子, 测定100℃的t<sub>5</sub>。结果为过早硫化时间为59分钟。

然后, 在直径6mm、长度256mm的圆柱形导电性金属芯(钢制、

表面镀镍)的圆柱表面轴方向中央部 231mm 处,涂布金属和橡胶的热固性粘合剂(商品名:METALOC U-20),80℃下干燥 30 分钟后,在 120℃下干燥 1 小时。

5 利用安装了丁字头的排气式挤出机(直径 50mm 排气式挤出机, L/D = 16, EM 技研社制)共挤出此金属芯和所述未硫化橡胶组合物,在金属芯的外周形成外径 15mm 的未硫化橡胶。

图 3 示出排气式挤出机的简要构成。挤出机 5 在圆筒 51 内插入可自由旋转的螺杆 52。在螺杆 52 前端的圆筒 51 端部安装丁字头 53。在圆筒 51 中设置排气口 55,排气口 55 连接图中未示出的真空泵,由  
10 所述真空泵将圆筒 51 内抽成真空。由材料投入口 54 投入的未硫化橡胶由挤出螺杆 52 的旋转被运送至丁字头 53。此时,未硫化橡胶经由设置在螺杆 52 处的挡板部 57,被运送至丁字头 53 的过程中,圆筒 51 被抽成真空,除去未硫化橡胶中的挥发成分。运送至丁字头的未硫化橡胶被层合在由图中未示出的金属芯供给装置供给的金属芯 31 的  
15 外周,经由丁字头前端的冲模 56,与金属芯 31 一同被挤出。挤出机 5 的圆筒 51、螺杆 52、丁字头 53 分别由图中未示出的温度控制机保持在指定温度。

本例中挤出机的温度控制将圆筒、螺杆、丁字头均设定为 90℃,螺杆的转速为 16rpm。挤出进行 2 小时,挤出初期目测观察挤出物的  
20 表面粗糙度,粗糙度未发生变化时认为未发生过早硫化。本例中,挤出 2 小时后也未观察到橡胶发生过早硫化。

图 4 示出由挤出机挤出的辊的连续硫化装置的简要构成。由挤出机 5,在金属芯 31 的外周层合未硫化橡胶获得的未硫化橡胶辊由图中未示出的运送链条连续运送至硫化炉 6。硫化炉 6 预先加热并保持在  
25 规定温度,根据运送速度和硫化炉 6 的长度进行规定时间的硫化。本例中,硫化炉温度为 180℃,硫化时间(硫化炉通过时间)为 30 分钟。切断此硫化后辊的橡胶两端,使橡胶部分的长度为 231mm 后,用旋转磨石研磨橡胶部分,得到具有端部直径 12.00mm、中央部直径 12.10mm 的冠状弹性层的橡胶辊。



图 6 示出橡胶辊（电摄影导电性弹性部件的弹性层）的电阻值测定装置的简要构成。橡胶辊 80 的金属芯 31 两端由图中未示出的压力装置压接在圆柱状的铝制鼓 81 上，随着铝制鼓 81 的旋转驱动进行从动旋转。在此状态下，使用电源 82 对橡胶辊 80 的金属芯部分 31 施加直流电压，用电压计 V 测定铝制鼓 81 上串连连接的电阻 83 上的电压，由此值计算橡胶辊 80 的电阻。在常温常湿（N/N: 23℃/50%RH）环境中，使用图 6 的装置，在金属芯和铝制鼓间施加 100V 直流电压，求出此橡胶辊的电阻值。结果为本实施例橡胶辊（弹性层）在 N/N 条件下的电阻值为  $7.2 \times 10^5 \Omega$ 。

在上述弹性层上，覆盖形成如下所示的表面层，制成带电辊 1。在导电性氧化锡粉末（商品名：SN-100P，石原产业（株）制）50 份中，加入三氟丙基三甲氧基硅烷的 1% 异丙醇溶液 500 份和平均粒径 0.8mm 的玻璃珠 300 份，用涂料混合机分散 70 小时后，将分散液用 500 目的网过滤，然后，边用诺塔混合器搅拌此溶液，边用 100℃ 的水浴加热，使醇蒸发而干燥，在表面赋予硅烷偶合剂，得到表面处理导电性氧化锡粉末。

将内酯改性丙烯酸多元醇（商品名：PLACCEL DC2009，Daicel 化学工业（株）制）200 份溶解在 500 份 MIBK（甲基异丁基酮）中，形成多元醇浓度为 20 质量% 的溶液。相对于此丙烯酸多元醇溶液 200 份配合上述表面处理导电性氧化锡粉末 50 份、硅油（商品名：SH-28PA，Dow Corning Toray Silicone（社）制）0.01 份、用六亚甲基二硅氮烷表面处理的微粒子二氧化硅（一次粒径 0.02 $\mu\text{m}$ ）1.2 份，向其中加入直径 0.8mm 的玻璃珠 200 份，放入 450ml 的瓶中，使用涂料混合器分散 10 小时。

在此分散液 370 份中混合异佛尔酮二异氰酸酯的嵌段式异氰脲酸酯型三聚体（商品名：VESTANAT B1370，Degussa Hüls 社制）33.5 份和六亚甲基二异氰酸酯的异氰脲酸酯型三聚体（商品名：DURANATE TPA-B80E，旭化成工业（株）制）21.5 份，用球磨机搅拌 1 小时，最后用 500 目的网过滤溶液，得到表面层形成用涂料。

由浸涂法将此涂料涂布在具有上述弹性层的橡胶辊表面上。按提升速度 320mm/min 进行涂布, 风干 30 分钟后, 反转辊涂布时的轴方向, 再按提升速度 320mm/min 进行涂布, 然后 160℃ 下干燥 100 分钟, 得到带电辊 1。

- 5 由目测对上述获得的带电辊 1 的表面进行缺陷观察。结果为未在带电辊表面观察到缺陷部分。将此带电辊 1 装配到如图 5 所示的成像处理盒中, 用图 2 所示的电摄影装置 (商品名: LASER SHOT LBP - 2510, Canon (株) 制) 进行输出图像的评价。

- 10 对带电辊 1 的金属芯仅施加直流电压, 以使电摄影感光体的表面电位为 -500V, 形成半色调图像, 进行图像评价。结果为获得均质且良好的输出图像。

然后, 将盒在 40℃、95% RH 的环境中放置 30 天, 再装配在电摄影装置中, 进行所谓的苛刻环境放置后的图像形成。结果为未见有因带电辊 1 的永久变形而导致的图像不良现象, 得到了品质良好的图像。

- 15 (实施例 1-2~1-4)

· 带电辊 2~4

用开放辊混合表 1 所示的材料, 获得未硫化橡胶组合物。

与实施例 1-1 同样地对获得的未硫化橡胶组合物进行门尼过早硫化试验, 测定过早硫化时间。

- 20 然后, 在与实施例 1 相同的条件下, 将此未硫化橡胶制成橡胶辊, 测定弹性层的电阻值, 另外观察在挤出步骤中挤出 2 小时后的橡胶有无过早硫化。

- 25 在得到的橡胶辊的周面, 与实施例 1-1 同样地形成表面层, 分别制成带电辊 2~4。与实施例 1-1 同样地对此带电辊的表面进行目测观察和电摄影装置的输出图像评价。结果如表 1 所示。

(比较例 1)

· 带电辊 5

用开放辊混合表 1 所示的材料, 得到未硫化橡胶组合物。

与实施例 1-1 同样地对获得的未硫化橡胶组合物进行门尼过早

硫化试验，测定过早硫化时间。

与实施例 1-1 同样地对获得的未硫化橡胶组合物进行门尼过早硫化试验，结果为过早硫化时间为 22 分钟。在与实施例 1-1 同样的条件下，对未硫化橡胶组合物进行挤出，结果为挤出 50 分钟后，由目测发现挤出物表面粗糙度发生变化，表面粗糙度恶化，发生橡胶的过早硫化。上述结果如表 1 所示。

(比较例 2)

·带电辊 6

除了将挤出机的温度控制设定为圆筒、螺杆、丁字头均为 70℃之外，与比较例 1 同样地对与比较例 1 同样组成的未硫化组合物进行挤出，挤出 2 小时后也未观察到橡胶的过早硫化。

然后，除了使用此未硫化橡胶组合物之外，与实施例 1 同样地进行挤出·硫化·研磨，得到橡胶辊。与实施例 1-1 同样地测定弹性层的电阻值，结果为  $6.9 \times 10^5 \Omega$ 。另外，在挤出步骤中，挤出 2 小时后也未观察到橡胶的过早硫化。

在上述橡胶辊表面与实施例 1-1 同样地形成表面层，得到带电辊 6。与实施例 1 同样地对此带电辊 6 进行表面目测观察和电摄影装置的输出图像评价。结果为在带电辊表面观察到缺陷部分，图像评价中也出现由此缺陷部分的带电不良导致的黑斑点状图像不良。这是由于未硫化树脂的挤出温度降低至 70℃导致挤出时无法充分除去未硫化树脂内的水分等，因此硫化时残留在未硫化橡胶组合物内的水分等因硫化时的热量而蒸发或挥发，由此在弹性层内产生空隙的结果。

(比较例 3)

·带电辊 7

用开放辊混合表 1 所示的材料，得到未硫化橡胶组合物。与实施例 1-1 同样地对获得的未硫化橡胶组合物进行过早硫化试验，结果为即使测定 120 分钟，门尼粘度的升高也不足 5 门尼 (Mooney)，在测定时间内未观察到  $t_5$ 。然后，在与实施例 1 相同的条件下，对此未硫化橡胶组合物进行挤出·硫化·研磨，制成橡胶辊，与实施例 1

同样地进行弹性层电阻值测定，结果为  $7.5 \times 10^5 \Omega$ 。另外，在挤出步骤中，挤出 2 小时后也未观察到橡胶的过早硫化。

5 与实施例 1 同样地在上述橡胶辊的表面形成表面层，得到带电辊 7。与实施例 1-1 同样地对此带电辊 7 进行表面目测观察和电摄影装置的输出图像评价。结果为在带电辊表面未观察到缺陷部分，图像评价中获得均质且良好的图像。

另外，与实施例 1-1 同样地将带电辊 7 在苛刻环境放置后进行图像形成。结果为可见由带电辊 7 永久变形导致的图像不良。这是使用硫化促进剂 7 进行硫化，降低了弹性层的永久压缩形变的结果。

10 (比较例 4)

· 带电辊 8

用开放辊混合表 1 所示的材料，得到未硫化橡胶组合物。与实施例 1-1 同样地对获得的未硫化组合物进行门尼过早硫化试验，结果为过早硫化时间为 45 分钟。

15 在与实施例 1-1 相同的条件下，对未硫化橡胶组合物进行挤出，结果为挤出 100 分钟后目测观察到挤出物表面粗糙度发生变化，表面粗糙度恶化，观察到橡胶的过早硫化。上述评价结果如表 1 所示。

表 1

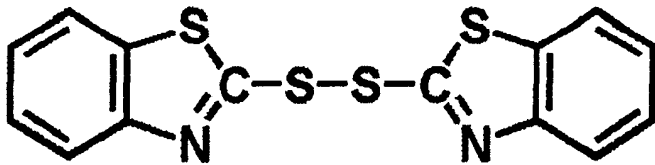
	实施例				比较例			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1	2	3	4
A 捏合橡胶组合物	152	152	152	152	152	152	152	152
硫	1	1	0.3	1	1	1	1	1
硫化促进剂 1: 二硫代二苯并噻唑 (商品名: NOCCELER DM, 大内振兴化学工业社制)	1	1		1	1	1	1	
硫化促进剂 2: 二硫化四苄基秋兰姆 (商品名: PERKACIT-TBzTD, Flexsys 社制)	1		1					
硫化促进剂 3: 二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆 (商品名: NOCCELER TOT-N, 大内振兴化学工业社制)		2						
硫化促进剂 4: 1, 6-二(N,N-二苄基硫代氨基甲酸酯二硫基)己烷				1				
硫化促进剂 5: 二丁基二硫代氨基甲酸酯 (商品名: NOCCELER BZ, 大内振兴化学工业社制)					1	1		
硫化促进剂 6: 6-甲基喹喔啉-2, 3-二硫代碳酸酯 (商品名: DAISONET XL21S, Daiso (株) 制)			1					
硫化促进剂 7: N-环己基-(2-苯并噻唑硫基)胺 (商品名: NOCCELER CZ, 大内振兴化学工业社制)							2	
硫化促进剂 8: 二硫化四甲基秋兰姆 (商品名: NOCCELER TT, 大内振兴化学工业社制)								1
水滑石 (商品名: HDT-4A; 协和化学工业(株)社制)			3					

未硫化橡胶组合物

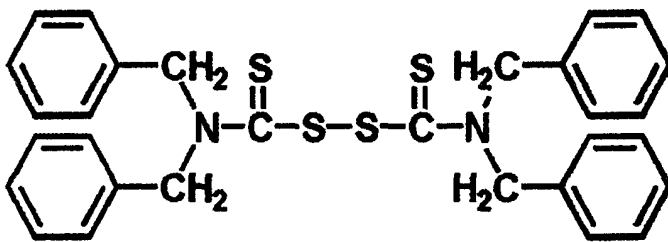
评价结果	过早硫化时间 (分)	59	70	50	62	22	22	22	>120	45
	挤出温度 (°C)	90	90	90	90	70	90	90	90	90
	挤出开始 2 小时后有无过早硫化	无	无	无	无	有 (50分钟后)	有 (50分钟后)	有 (50分钟后)	无	有 (100分钟后)
	橡胶辊 (弹性层) 的电阻值 ( $\times 10^5 \Omega$ )	7.2	6.3	6.2	6.8	6.9	-	-	7.5	-
	初期图像品质	良好	良好	良好	良好	不良	-	-	良好	-
	苛刻放置后图像品质	良好	良好	良好	良好	-	-	-	不良	-

需要说明的是硫化促进剂 1~8 的结构如下所示。

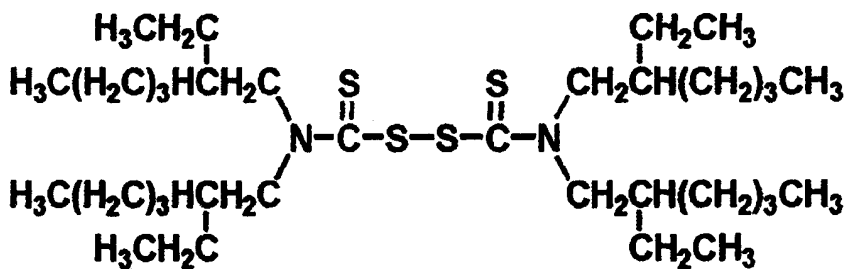
硫化促进剂 - 1: 二硫化二苯并噻唑



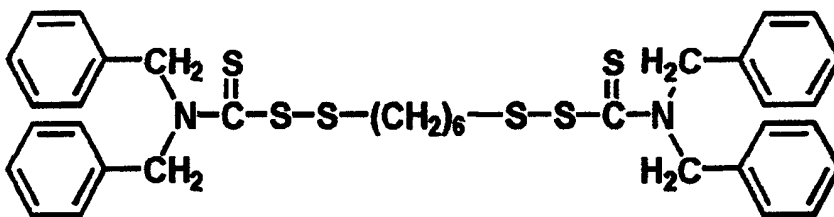
硫化促进剂 2: 二硫化四苄基秋兰姆



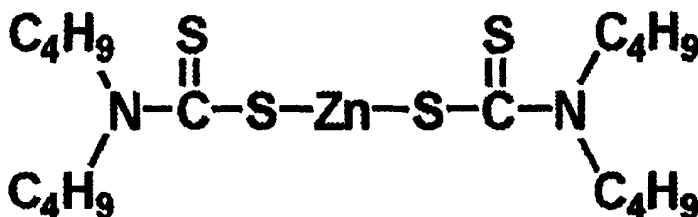
硫化促进剂 3: 二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆



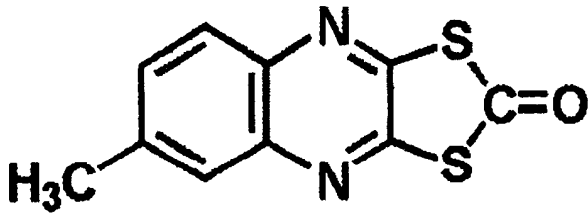
硫化促进剂 4: 1, 6-二(N,N-二苄基硫代氨基甲酸酯基二硫基)己烷



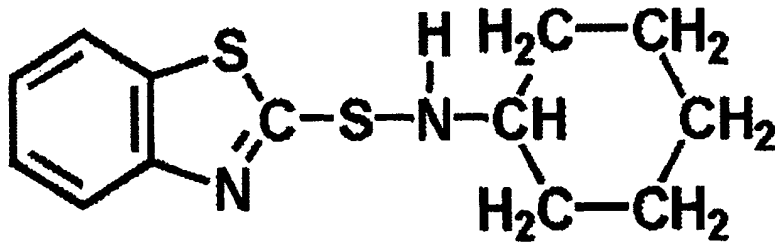
硫化促进剂 5: 二丁基二硫代氨基甲酸酯锌



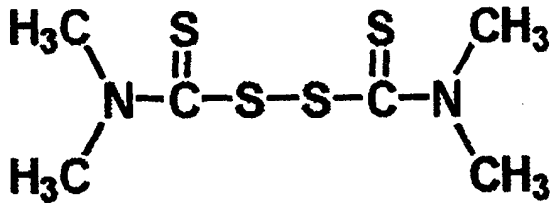
硫化促进剂 6: 6-甲基喹喔啉-2, 3-二硫代碳酸酯



硫化促进剂 7: N-环己基-(2-苯并噻唑硫基)胺



硫化促进剂 8: 二硫化四甲基秋兰姆



在比较例 1、比较例 4 中，由于没有配合本发明特定结构的含硫化合物，在门尼过早硫化试验中的过早硫化时间短，因此在设定为 90℃ 的挤出中发生焦化。

在比较例 2 中，由于将挤出温度设定为较低的 70℃，因此不发生焦化，但是挤出时排气效果小，发生空隙导致的图像不良。

在比较例 3 中，门尼过早硫化试验中的过早硫化时间长，即使在设定为 90℃ 的挤出中，也不发生焦化，不发生空隙导致的图像不良。但是由于没有配合本发明特定结构的含硫化合物，硫化度小，因此长期苛刻条件下放置导致永久变形，发生图像不良。

由表 1 可知，对于本发明的带电辊而言，弹性层的未硫化橡胶的过早硫化时间为 50 分钟或 50 分钟以上，即使在 90℃ 下进行挤出，也不发生焦化，不发生空隙导致的图像不良，也不发生长期苛刻条件下放置导致的图像不良。

(实施例 1-5)

· 带电辊 9



使用与实施例 1-1 相同的未硫化橡胶组合物和与实施例 1-1 相同的经预涂层处理的金属芯，用安装了丁字头的排气式挤出机（直径 40mm 排气式挤出机， $L/D = 20$ ，三叶制作所社制）进行挤出，在金属芯的外周形成未硫化橡胶。此时，使金属芯供给装置供给金属芯的运送速度按在金属芯端部快、在金属芯中央部慢进行变化，由此获得具有端部直径 12.00mm、中央部直径 12.10mm 的冠状弹性层的未硫化橡胶辊。

本例挤出机的温度控制设定为圆筒 80℃、螺杆 80℃、丁字头 95℃，螺杆的转数为 8rpm。挤出进行 2 小时，挤出初期由目测观察挤出物的表面粗糙度，未发现粗糙度变化时，认为未发生过早硫化。本例中，挤出 2 小时后也未观察到橡胶发生过早硫化。

未硫化橡胶辊使用与实施例 1-1 同样的连续硫化装置，在 180℃ 的温度下进行 30 分钟硫化。切断硫化后辊的橡胶两端，得到橡胶部分长度为 231mm 的橡胶辊。得到的橡胶辊的表面性良好。按与实施例 1-1 同样的方法测定此辊的电阻。

而且，在得到的橡胶辊周面与实施例 1-1 同样地形成表面层，制成带电辊 9。对此带电辊 9 与实施例 1-1 同样地进行电摄影装置输出图像的评价。其结果如表 2 所示。

（比较例 5）

· 带电辊 10

使用与比较例 1 相同的未硫化橡胶组合物，按与实施例 1-5 同样的方法进行挤出，结果为挤出 70 分钟后目测观察到挤出物表面粗糙度发生变化，表面粗糙度较大程度地恶化，发生橡胶的过早硫化。

（比较例 6）

· 带电辊 11

除了将挤出机的温度控制设定为圆筒、螺杆、丁字头均为 60℃ 之外，与实施例 1-5 同样地对与比较例 1 相同组成的未硫化橡胶组合物进行挤出，挤出 2 小时后也未观察到橡胶的过早硫化。

然后，与实施例 1-5 同样地进行硫化·端部切断，得到橡胶辊。

得到的辊表面比实施例 1-5 粗糙。测定此辊电阻的同时，与实施例 1-1 同样地形成表面层，得到带电辊 11。与实施例 1-1 同样地对此带电辊 11 进行电摄影装置输出图像的评价。其结果是在图像评价中，观察到由弹性体层的表面粗糙度较粗糙导致部分带电不良引起的带电辊的间距较细的波状浓度不均的图像不良。这是由未硫化树脂的挤出温度下降导致挤出未硫化树脂的表面性恶化，表面粗糙度变粗糙的结果。即，在不发生过早硫化的挤出温度下，无法获得不需要研磨程度的良好表面性的带电辊。

上述结果如表 2 所示。

表 2

		实施例 1-5	比较例	
			5	6
未 硫 化 橡 胶 组 合 物	A 捏合橡胶组合物	152	152	152
	硫	1	1	1
	硫化促进剂 1: 二硫化二苯并噻唑 (商品名: NOCCELER DM, 大内振兴 化学工业社制)	1	1	1
	硫化促进剂 2: 二硫化四苄基秋兰姆 (商品名: PERKACIT-TBzTD, Flexsys 社制)	1		
	硫化促进剂 5: 二丁基二硫代氨基甲酸 锌 (商品名: NOCCELER BZ, 大内振兴 化学工业社制)		1	1
评 价 结 果	过早硫化时间 (分)	59	22	22
	挤出头温度 (°C)	95	95	60
	挤出开始 2 小时后有无过早硫化	无	有 (70 分钟 后)	无
	橡胶辊 (弹性层) 的电阻值 ( $\Omega$ )	$7.3 \times 10^5$	-	$7.6 \times 10^5$
	初期图像品质	良好	-	不良

(实施例 2) 本发明的弹性部件用于显影辊的适用例:

· 显影辊 1

用加压式捏合机混合作为原料橡胶的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (商品名: EPT9070E, 三井化学 (株) 制) 120 份、作为加工助剂的硬脂酸 1 份、作为硫化促进助剂的氧化锌 5 份、作为填充剂的碳酸钙 (商品名: SILVER W, 白石工业 (株) 制) 20 份、SRF 炭黑 (商

品名：旭#35，旭碳（株）制）40份、作为导电剂的Kitchen黑（商品名：KITCHEN BLACK EC600JD，Kitchen Black International（株）制）7份/石蜡油（商品名：PW-380，出光兴产（株）制）50份，得到A捏合橡胶组合物。

相对于此A捏合橡胶组合物243份，用开放辊混合作为交联剂的硫0.5份/作为硫化促进剂的二硫化二苯并噻唑（商品名：NOCCELER DM，大内振兴化学工业社制）1份、二硫化四苄基秋兰姆（商品名：PERKACIT-TBzTD，Flexsys社制）0.5份，得到未硫化橡胶组合物。

与实施例1-1同样地对得到的未硫化橡胶组合物进行门尼过早硫化试验，结果为即使测定120分钟，门尼粘度的升高也不足5门尼，测定时间内未观察到 $t_5$ 。

然后，在直径8mm、长265mm的圆柱形导电性金属芯（钢制，表面镀镍）的圆柱表面轴方向中央部235mm处，涂布金属和橡胶的热固性粘合剂（商品名：METALOC U-20），80℃下干燥30分钟后，120℃下干燥1小时。

将此金属芯和上述未硫化橡胶组合物用与实施例1同样的排气式挤出机挤出，在金属芯的外周形成外径18mm的未硫化橡胶层。

需要说明的是本例的挤出机温度控制设定为圆筒、螺杆、丁字头均为90℃，螺杆转数为24rpm。另外，在挤出步骤中，挤出2小时后也未观察到橡胶的过早硫化。

在与实施例1-1同样的条件下，对未硫化橡胶组合物进行硫化，得到具有半导电性弹性层的橡胶辊。切断此硫化后辊的橡胶两端，将橡胶部分的长度设定为235mm后，用旋转磨石研磨橡胶部分，得到具有直径16.00mm的直线状半导电性弹性层的橡胶辊。

使用与实施例1-1同样的图6所示结构的装置，在常温常湿（N/N: 23℃/50%RH）环境下，对金属芯和铝制鼓之间施加直流50V的电压，求出橡胶辊（弹性层）的电阻值。其结果是电阻值为 $1.1 \times 10^6 \Omega$ 。

然后，用甲基乙基酮稀释，以使聚氨酯涂料（商品名：NIPPOLAN

N5033, 日本聚氨酯工业(株)制)的固形成分浓度为10%, 作为导电剂相对于固形成分添加50份炭黑(商品名: #7360SB, 东海碳(株)制), 作为表面粗糙材料相对于固形成分添加6份平均粒径14 $\mu\text{m}$ 的聚氨酯粒子(商品名: ART PEARL C400, 根上工业(株)制)后, 充分分散, 在分散物中相对于聚氨酯涂料添加10份固化剂(商品名: COLONATE L, 日本聚氨酯工业(株)制), 搅拌制成表面层形成用涂料。将预先成型的橡胶辊浸渍在此涂料中, 使涂料涂布在弹性层上, 在80 $^{\circ}\text{C}$ 的开放环境中干燥15分钟后, 在140 $^{\circ}\text{C}$ 的开放环境中固化4小时, 得到弹性层上具有表面层的显影辊1, 所述表面层的膜厚为20 $\mu\text{m}$ 。对上述获得的显影辊1的表面进行目测缺陷观察。结果为未在显影辊表面观察到缺陷部分。

将此显影辊1装配在图5所示的成像处理盒上, 用图2所示结构的电摄影装置(商品名: LASER SHOT LBP-2510, Canon(株)制)进行图像评价。结果为获得均质且良好的图像。

(比较例7)

·显影辊2

用开放辊混合表2所示的材料, 得到未硫化橡胶组合物。与实施例1同样地对未硫化橡胶组合物进行门尼过早硫化试验, 结果为过早硫化时间为40分钟。

在与实施例2相同的条件下, 对未硫化橡胶组合物进行挤出, 结果为挤出100分钟后由目测观察到挤出物表面粗糙度发生变化, 表面粗糙度恶化, 发生橡胶的过早硫化。

(比较例8)

·显影辊3

除了将挤出机的温度控制设定为圆筒、螺杆、丁字头均为70 $^{\circ}\text{C}$ 之外, 与比较例5同样地进行挤出·硫化·研磨, 得到橡胶辊。

与实施例2同样地测定弹性层的电阻值, 结果为 $9.8 \times 10^5 \Omega$ 。另外, 在挤出步骤中, 挤出2小时后也未观察到橡胶的过早硫化。

与实施例2同样地在橡胶辊表面涂布表面层涂料, 得到显影辊3。

与实施例 2 同样地对获得的显影辊 3 进行表面目测观察和电摄影装置输出图像的评价。结果为在显影辊表面观察到缺陷部分，在图像评价中，也发现由此缺陷部分的显影不良导致的黑斑点状图像不良。

上述评价结果如表 3 所示。

表 3

		实施例 2	比较例	
			7	8
未 硫 化 橡 胶 组 合 物	A 捏合橡胶组合物	243	243	243
	硫	0.5	0.5	0.5
	硫化促进剂 1: 二硫化二苯并噻唑 (商品名: NOCCER DM, 大内振兴 化学工业社制)	1	1	1
	硫化促进剂 2: 二硫化四苄基秋兰姆 (商品名: PERKACIT-TBzTD, Flexsys 社制)	1		
	硫化促进剂 5: 二丁基二硫代氨基甲酸锌 (商品名: NOCCER BZ, 大内振兴化 学工业社制)		1	1
评 价 结 果	过早硫化时间 (分)	>120	40	40
	挤出温度 (°C)	90	90	70
	挤出开始 2 小时后有无过早硫化	无	有 (100 分钟后)	无
	橡胶辊 (弹性层) 的电阻值 ( $\Omega$ )	$1.1 \times 10^6$	-	$9.8 \times 10^5$
	初期图像品质	良好	-	不良

在比较例 7 中，由于未配合本发明特定结构的含硫化合物，门尼过早硫化试验中的过早硫化时间短，因此在 90°C 的挤出中发生焦化。

在比较例 8 中，由于挤出温度设定为较低的 70°C，因此不发生焦化，但是挤出时排气效果小，发生空隙引起的图像不良。

由表3可知,对于本发明实施例2的显影辊而言,弹性层未硫化橡胶的过早硫化时间为50分钟或50分钟以上,即使在90℃下进行挤出,也不发生过早硫化,不发生由空隙引起的图像不良。

(实施例3)本发明的弹性部件用于转印辊的适用例

·转印辊1

用加压式捏合机混合作为原料橡胶的表氯醇-氧化乙烯-烯丙基缩水甘油醚三元共聚物(商品名:EPICHLOMER CG102, Daiso(株)制)40份、丙烯腈-丁二烯共聚物(商品名:NBR-N230SJSR(株)制)60份、作为橡胶加工助剂的硬脂酸1份、作为硫化促进助剂的氧化锌5份、作为填充剂的碳酸钙(商品名:SILVER W,白石工业(株)制)50份、SRF炭黑(商品名:旭#35,旭碳(株)制)10份、液状丙烯腈-丁二烯共聚物(商品名:NBR-N280SJSR(株)制)8份、抗老化剂(商品名:NOCRC NS-5,大内振兴化学工业社制)1份,得到A捏合橡胶组合物。

相对于此A捏合橡胶组合物175份,用开放辊混合作为发泡剂的偶氮二碳酸胺(ADCA,商品名:CELMIC C,三协化成(株)制)2份、4,4'-对氧双苯磺酰肼(OBSH,商品名:NEOCELLBORN #1000S,永和化成工业(株)制)4份、作为交联剂的硫0.8份、作为硫化促进剂的二硫化二苯并噻唑(商品名:NOCCELER DM,大内振兴化学工业社制)1份、二硫化四苄基秋兰姆(商品名:PERKACIT-TBzTD, Flexsys社制)1份,得到未硫化橡胶组合物。

除了将试验温度设定为90℃之外,与实施例1同样地对得到的未硫化橡胶组合物进行门尼过早硫化试验,结果为过早硫化时间为52分钟。

利用安装了直机头的排气式挤出机(直径50mm排气式挤出机, L/D=16, EM技研社制)将此未硫化橡胶组合物挤出成管状。

图7示出安装了直机头的挤出机的简要构成。除机头以外与图3示出的挤出机完全相同。由挤出机5的直机头91前端的冲膜56和间隙部92将未硫化橡胶挤出成管状。

本例挤出机的温度控制设定为圆筒 51、螺杆 52、直机头均为 80℃，螺杆的转数为 20rpm。挤出进行 2 小时，未观察到橡胶的过早硫化。

图 8 示出由挤出机挤出的未硫化管的连续硫化装置的简要构成。由挤出机 5 挤出成管状的未硫化橡胶由运送链条 101 连续运送至硫化炉 6。硫化炉 6 预先加热并保持在规定温度，根据硫化炉 6 的长度进行规定时间的硫化，成为海绵状管。

本例中硫化炉温度为 180℃，硫化时间（硫化炉通过时间）为 15 分钟。在连续炉中经硫化·发泡的海绵状管由图中未示出的切断机切成规定的长度。

然后，在直径 6mm、长度 260mm 的圆柱形导电性金属芯（钢制、表面镀镍）的圆柱表面轴方向中央部 220mm 处，涂布金属和橡胶的热固性粘合剂（商品名：METALOC U-20），80℃ 下干燥 30 分钟后，在 120℃ 下干燥 1 小时。

将切成规定长度的海绵状管压入金属芯，在热风炉中，160℃ 下加热粘合 1 小时。切断此硫化后辊的橡胶两端，使橡胶部分的长度为 220mm 后，用旋转磨石研磨橡胶部分，得到具有端部直径 14.50mm 的直线状弹性层的橡胶辊 1。

在常温常湿（N/N: 23℃/50%RH）环境中，使用与实施例 1-1 同样的图 6 所示构成的装置，在金属芯和铝制鼓间施加 100V 直流电压，求出此橡胶辊（弹性层）的电阻值。其结果为电阻值为  $2.1 \times 10^8 \Omega$ 。

由目测对如上获得的转印辊 1 表面因异常发泡导致的缺陷进行观察。结果为未在转印辊表面观察到缺陷部分。

用图 2 所示的电摄影装置（商品名：LASER SHOT LBP-1310，Canon（株）制）对此转印辊 1 进行图像评价。其结果是获得均质且良好的图像。

（比较例 9）

· 转印辊 2

用开放辊混合表 4 所示的材料，得到未硫化橡胶组合物。与实施



例3同样地对获得的未硫化组合物进行门尼过早硫化试验,结果为过早硫化时间为42分钟。

在与实施例3同样的条件下,对未硫化橡胶组合物进行挤出,结果为挤出60分钟后,由目测发现挤出物表面粗糙度发生变化,表面粗糙度恶化,发生橡胶的过早硫化。

(比较例10)

·转印辊3

除了将挤出机的温度控制设定为圆筒、螺杆、直机头均为60℃以外,与实施例7同样地进行挤出·硫化·研磨,得到橡胶辊。

与实施例3同样地测定弹性层的电阻值,结果为 $1.8 \times 10^8 \Omega$ 。另外,在挤出步骤中,挤出2小时后也未观察到橡胶的过早硫化。

与实施例6同样地对得到的转印辊3进行表面目测观察和电摄影装置输出图像的评价。结果为在转印辊表面观察到缺陷部分,图像评价中也出现由此缺陷部分的转印不良导致的白斑点状图像不良。

上述结果如表4所示。

表 4

		实施例 3	比较例	
			9	10
未 硫 化 橡 胶 组 合 物	A 捏合橡胶组合物	175	175	175
	偶氮二碳酰胺(商品名:CELMIC C, 三协化成(株)制)	2	2	2
	4, 4'-对氧双苯磺酰肼(商品名: NEOCELLBORN #1000S, 永和化成 工业(株)制)	4	4	4
	硫	0.8	0.8	0.8
	硫化促进剂 1: 二硫化二苯并噻唑 (商品名: NOCCELER DM, 大内振 兴化学工业社制)	1	1	1
	硫化促进剂 2: 二硫化四苄基秋兰姆 (商品名: PERKACIT-TBzTD, Flexsys 社制)	1		
	硫化促进剂 8: 二硫化四甲基秋兰姆 (商品名: NOCCELER TT, 大内振 兴化学工业社制)		1	1
评 价 结 果	过早硫化时间(分)	52	42	42
	挤出温度(℃)	80	80	70
	挤出开始 2 小时后有无过早硫化	无	有 (60 分钟后)	无
	橡胶辊(弹性层)的电阻值(Ω)	$2.1 \times 10^8$	-	$1.8 \times 10^8$
	初期图像品质	良好	-	不良

在比较例 9 中, 由于未配合本发明特定结构的含硫化合物, 门尼过早硫化试验中的过早硫化时间短, 因此在 80℃ 的挤出中发生焦化。

在比较例 10 中, 由于挤出温度设定为 60℃, 因此不发生焦化,

但是挤出时排气效果小，发生空隙引起的图像不良。

由表4可知，对于本发明的转印辊而言，弹性层未硫化橡胶的过早硫化时间为50分钟或50分钟以上，即使在80℃下进行挤出，也不发生焦化，不发生由空隙引起的图像不良。

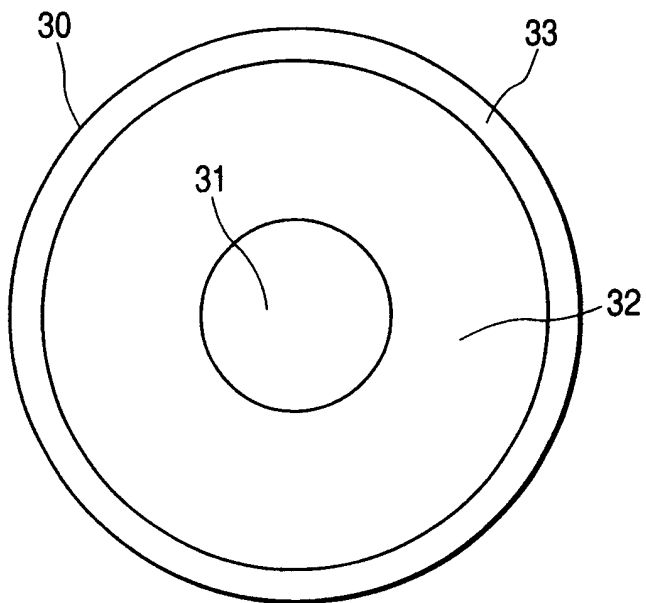


图 1

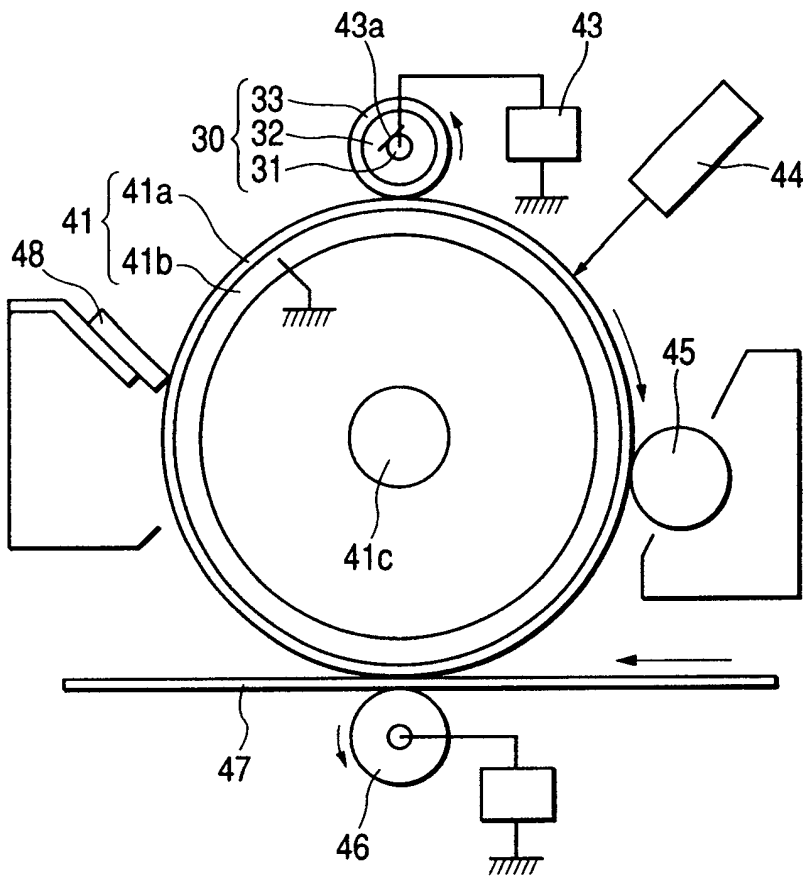


图 2

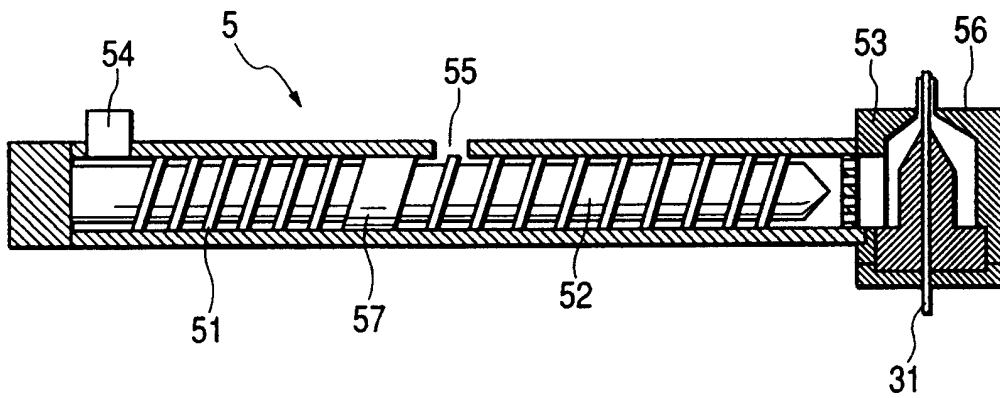


图 3

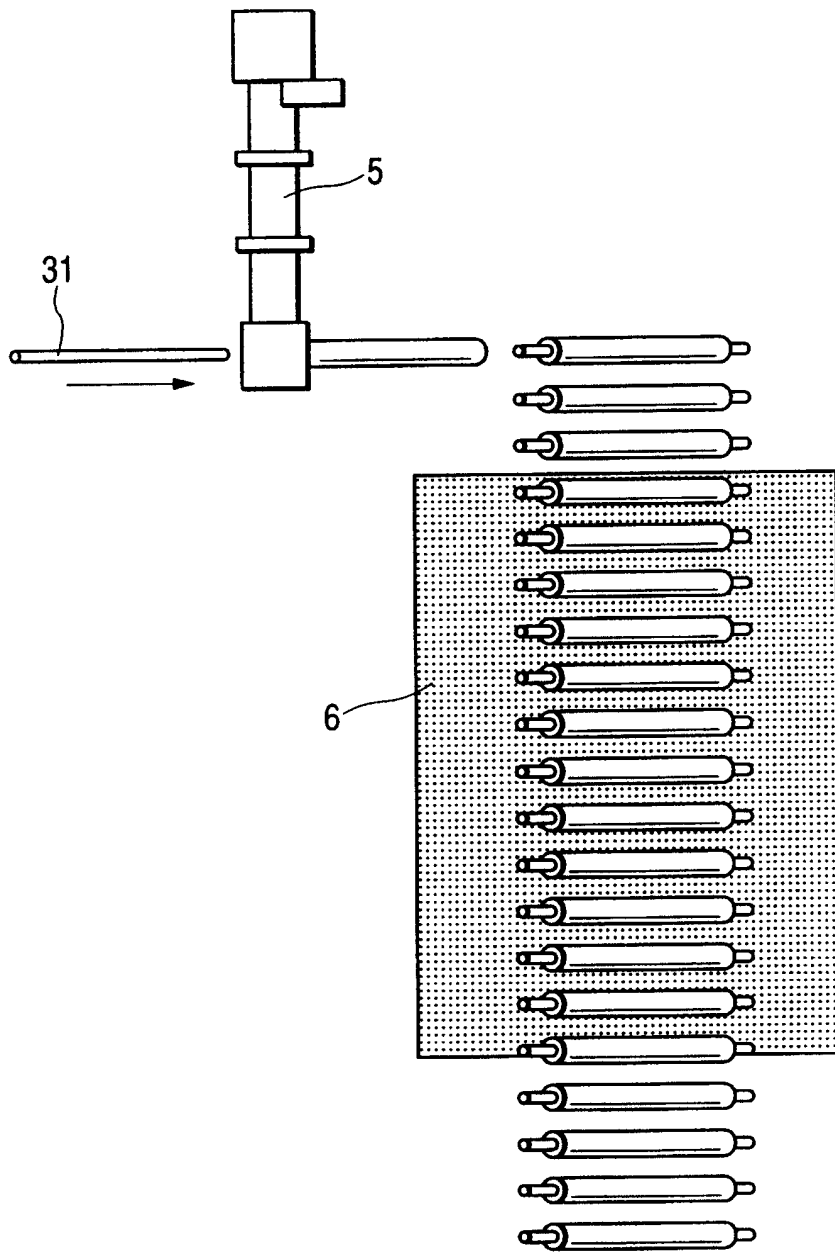


图 4

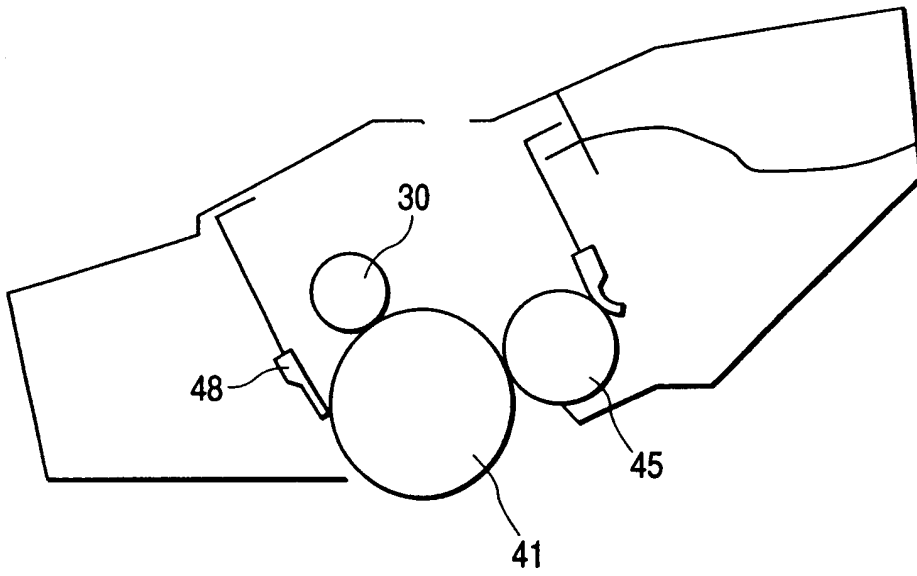


图 5

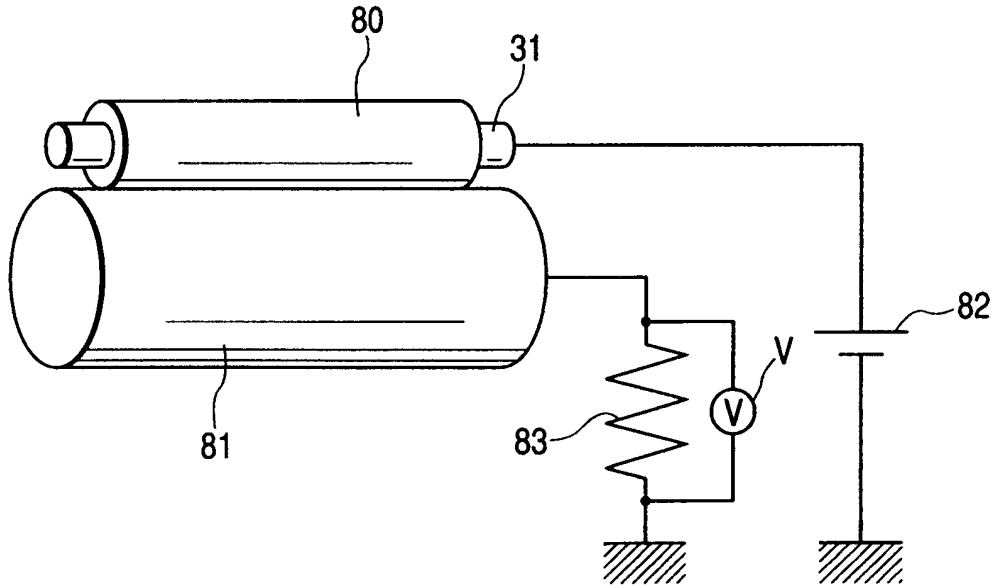


图 6

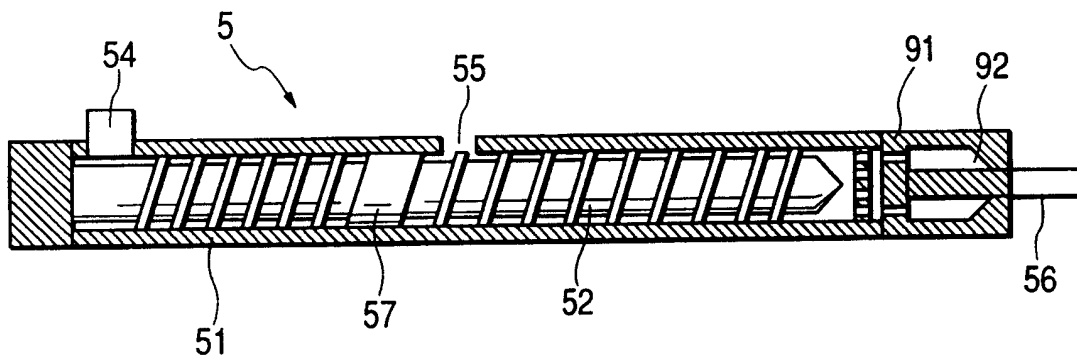


图 7

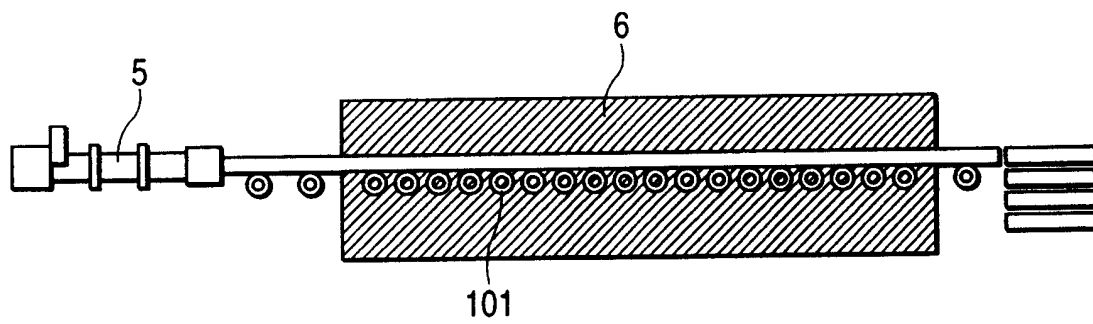


图 8