



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105739262 B

(45)授权公告日 2018.12.25

(21)申请号 201510996408.3

(22)申请日 2015.12.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105739262 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(30)优先权数据

2014-265946 2014.12.26 JP

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 山口壮介 山田真树 有村秀哉

山内一浩 西冈悟

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.

G03G 15/02(2006.01)

G03G 15/08(2006.01)

G03G 15/16(2006.01)

G03G 21/00(2006.01)

(56)对比文件

US 5403692 A, 1995.04.04,

CN 104024956 A, 2014.09.03,

JP 2011118113 A, 2011.06.16,

JP H10175264 A, 1998.06.30,

CN 103998992 A, 2014.08.20,

CN 102163015 A, 2011.08.24,

审查员 郭苗苗

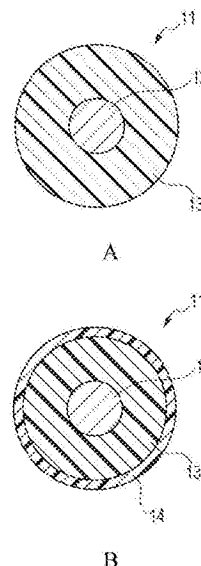
权利要求书4页 说明书37页 附图4页

(54)发明名称

电子照相用构件及其生产方法、处理盒、和电子照相设备

(57)摘要

本发明涉及电子照相用构件及其生产方法、处理盒、和电子照相设备。提供即使在高温高湿环境下长期保存和使用仍不降低电荷提供性能、并因此有利于高品质电子照相图像的形成的电子照相用构件。电子照相用构件包括：导电性基体；和导电层，其中：导电层包含在其分子内具有阳离子性有机基团的树脂和阴离子；导电层中碱金属和碱土金属的含量的总和为500ppm以下；阴离子包括选自自由氟化磷酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种。



1. 一种电子照相用构件,其包括:

导电性基体;和

在所述基体上的导电层,

其特征在于:

所述导电层包含在其分子内具有阳离子性有机基团的树脂和阴离子;

所述导电层中碱金属和碱土金属的含量的总和为500ppm以下;和

所述阴离子包括选自由氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的电子照相用构件,其中所述树脂包含具有支化结构的聚合物链,所述阳离子性有机基团存在于所述聚合物链的支化结构中。

3. 一种电子照相用构件,其包括:

导电性基体;和

在所述基体上的导电层,

其特征在于:

所述导电层包含下述树脂a和树脂b之一;和

所述导电层中碱金属和碱土金属的含量的总和为500ppm以下:

树脂a:

包括在离子导电剂和能够与羟基反应的第一化合物之间的反应产物的树脂,所述离子导电剂包含阴离子和具有羟基为2个以上的阳离子,所述阴离子包括选自由氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种;和

树脂b:

具有在其分子内叔胺的氮原子为3个以上的第二化合物、与具有在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的第三化合物之间的反应的产物,其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

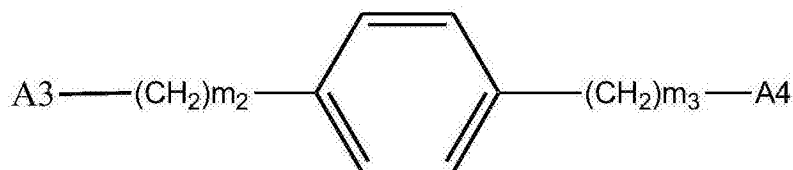
4. 根据权利要求3所述的电子照相用构件,其中所述离子导电剂包含所述阴离子和具有羟基为3个以上的阳离子。

5. 根据权利要求3所述的电子照相用构件,其中所述第三化合物包括选自由化学式(1)至(4)表示的化合物的至少一种:

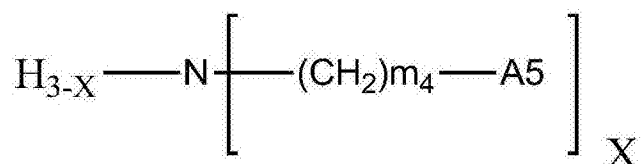
化学式(1)

$A1-(CRaRb)_{m1}-A2$

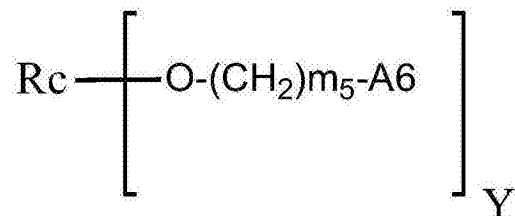
化学式(2)



化学式(3)



化学式 (4)



化学式 (1) 至 (4) 中, A1 至 A6 各自独立地表示 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^1)_2$ 或 $-\text{OSO}_2\text{R}^2$, Ra 和 Rb 各自独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基, Rc 表示可具有取代基的烷基, m_1 表示 1-30 的整数, m_2 至 m_5 各自独立地表示 1-15 的整数, X 表示 2 或 3, 和 Y 表示 2-10 的整数, R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有 1-5 个碳原子的全氟烷基。

6. 根据权利要求 5 所述的电子照相用构件, 其中所述第三化合物包括由化学式 (1) 表示的化合物。

7. 根据权利要求 4 所述的电子照相用构件, 其中所述离子导电剂包括下述 (1) 和 (2) 之一:

(1) 选自由所述阳离子的氢氧化物、甲基碳酸盐、乙基碳酸盐、丙基碳酸盐和碳酸氢盐组成的组的一种与所述阴离子的共轭酸之间的反应的产物; 和

(2) 选自由氟化磺酸酯、氟化羧酸酯、和 N-烷基双(氟化磺酰基)酰亚胺组成的组的一种与叔胺化合物之间的反应的产物。

8. 一种处理盒, 其包括电子照相用构件, 所述处理盒可拆卸地安装至电子照相设备的主体, 其特征在于, 所述电子照相用构件的至少一种包括根据权利要求 1 至 7 任一项所述的电子照相用构件。

9. 一种电子照相设备, 其包括电子照相用构件, 其特征在于, 所述电子照相用构件的至少一种包括根据权利要求 1 至 7 任一项所述的电子照相用构件。

10. 一种根据权利要求 1 至 7 任一项所述的电子照相用构件的生产方法, 其特征在于, 其包括:

(1) 在所述导电性基体上, 形成包含具有羟基为 2 个以上的阳离子、和能够与羟基反应的化合物的涂膜的涂膜; 和

(2) 在所述涂膜中, 引起所述具有羟基为 2 个以上的阳离子、与所述能够与羟基反应的化合物相互反应以形成所述导电层。

11. 根据权利要求 10 所述的电子照相用构件的生产方法, 其进一步包括在步骤 (1) 之前, 制备具有所述具有羟基为 2 个以上的阳离子和所述阴离子的离子导电剂, 其中所述离子导电剂的制备包括引起具有所述具有羟基为 2 个以上的阳离子和氢氧化物阴离子的化合物、与具有所述阴离子和质子的化合物相互反应。

12. 根据权利要求 11 所述的电子照相用构件的生产方法, 其中所述离子导电剂的制备包括引起具有具有羟基为 3 个以上的阳离子和氢氧化物阴离子的化合物、与具有所述阴离

子和质子的化合物相互反应。

13. 根据权利要求11所述的电子照相用构件的生产方法,其中具有所述具有羟基为2个以上的阳离子和氢氧化物阴离子的化合物包括选自三(羟乙基)甲基氢氧化铵、和双(羟乙基)二甲基氢氧化铵的至少一种,和其中所述具有所述阴离子和质子的化合物包括选自双(三氟甲烷磺酰基)酰胺、双(九氟丁烷磺酰基)酰胺、4,4,5,5,6,6-六氟二氢-4H-1,3,2-二噻嗪1,1,3,3-四氧化物、三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、三氟乙酸、七氟丁酸、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物、和三氟甲基三氟硼酸的至少一种。

14. 根据权利要求11所述的电子照相用构件的生产方法,其中所述离子导电剂的制备包括引起叔胺化合物与所述阴离子的酰亚胺化合物相互反应。

15. 根据权利要求14所述的电子照相用构件的生产方法,其中所述叔胺化合物包括选自N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、2-吡啶乙醇、1-羟乙基-2-羟甲基咪唑、N-羟乙基吡咯烷酮、和N-羟乙基哌啶的至少一种,和其中所述阴离子的酰亚胺化合物包括选自N-甲基双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、和N-羟乙基双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺的至少一种。

16. 根据权利要求11所述的电子照相用构件的生产方法,其中所述离子导电剂的制备包括引起具有羟基为2个以上的阳离子的烷基碳酸盐和所述阳离子的碳酸氢盐之一、与具有所述阴离子和质子的化合物相互反应。

17. 一种根据权利要求1至7任一项所述的电子照相用构件的生产方法,其特征在于,其包括:

在所述导电性基体上,形成包含具有叔胺的氮原子为3个以上的化合物、和具有在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物的涂料的涂膜,其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基;和

在所述涂膜中,引起所述具有叔胺的氮原子为3个以上的化合物、与所述具有在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物相互反应以形成所述导电层,其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

18. 根据权利要求17所述的电子照相用构件的生产方法,其中:

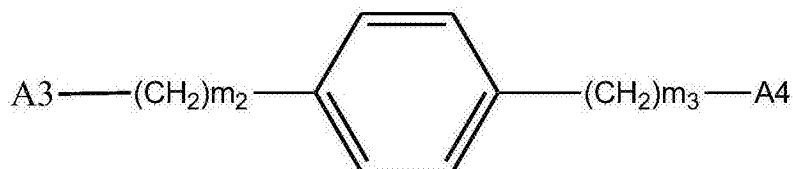
所述具有叔胺的氮原子为3个以上的化合物包括选自由聚(1-乙烯基咪唑)、聚(4-乙烯基吡啶)、和聚(二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)组成的组的至少一种;和

所述具有在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物包括选自由下述化学式(1)至(4)表示的化合物组成的组的至少一种:

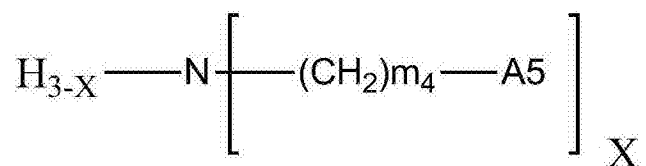
化学式(1)



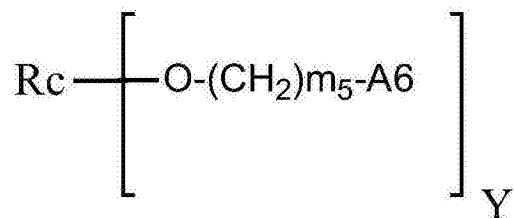
化学式(2)



化学式(3)



化学式 (4)



化学式 (1) 至 (4) 中, A1 至 A6 各自独立地表示 $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^1)_2$ 或 $-\text{OSO}_2\text{R}^2$, Ra 和 Rb 各自独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基, Rc 表示可具有取代基的烷基, m_1 表示 1-30 的整数, m_2 至 m_5 各自独立地表示 1-15 的整数, X 表示 2 或 3, 和 Y 表示 2-10 的整数, 和 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有 1-5 个碳原子的全氟烷基。

电子照相用构件及其生产方法、处理盒、和电子照相设备

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相设备的电子照相用构件及其生产方法,还涉及各自包括该电子照相用构件的处理盒和电子照相设备。

背景技术

[0002] 在电子照相设备中包括用于显影辊、充电辊、显影剂调节构件或清洁刮板的导电层的电子照相用构件中,导电层的电阻值需要被控制为约 $10^5 \Omega$ 至约 $10^9 \Omega$ 。作为用于将导电层的电阻值控制在该范围内的导电剂,已知为离子导电剂,如季铵盐。与通过包括炭黑的电子导电剂而导电化的导电层相比,通过离子导电剂而导电化的导电层可减少由导电剂的分散不均导致的其电阻值的不均。因此,在显影辊中,感光构件上的图像可通过显影剂均匀显影,并且在充电辊中,感光构件的表面可均匀充电。

[0003] 然而,离子导电剂具有迁移性,因此离子导电剂易于在导电层中移动而由于其长期使用而渗出至电子照相用构件的表面。结果,已渗出至表面的离子导电剂可附着至例如与电子照相用构件抵接的感光构件的表面以降低电子照相图像的品质。

[0004] 为了解决这个问题,日本专利申请特许公开平10-175264公报公开了具有下述特性的导电性构件。将聚氨酯离聚物(ionomer)引入至导电性构件以防止由于迁移性组分的渗出而导致的被充电体(body to be charged)的污染。另外,在日本专利申请特许公开2011-118113公报中,通过使用具有2个羟基的离子液体并将离子液体固定在聚氨酯树脂来抑制离子导电剂的渗出。

[0005] 通过本发明的发明人所做的调查确认,根据日本专利申请特许公开平10-175264公报和日本专利申请特许公开2011-118113公报的发明,可有效地抑制来自导电层的离子导电剂的渗出而无导电层的导电性的任何降低。然而,本发明人已发现,已采用根据日本专利申请特许公开平10-175264公报和日本专利申请特许公开2011-118113公报的技术的显影构件和充电构件需要额外改进,这是因为当该构件长时间放置在高温高湿环境下,它们的电阻可能仍会波动。

[0006] 本发明旨在提供即使在高温高湿环境下长期保存和使用仍不降低电荷提供性能(charge-providing performance)、并因此有利于高品质电子照相图像的形成的电子照相用构件,和其生产方法。

[0007] 本发明还旨在提供可稳定地输出高品质电子照相图像的电子照相图像形成设备,和用于该设备的处理盒。

发明内容

[0008] 根据本发明的一个实施方案,提供电子照相用构件,其包括:

[0009] 导电性基体;和

[0010] 导电层,

[0011] 其中:

[0012] 导电层包含在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂和阴离子；

[0013] 导电层中碱金属和碱土金属的含量的总和为500ppm以下；和

[0014] 阴离子包括选自由氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺(fluorosulfonylimide)阴离子、氟化磺酰基甲基化物(fluorosulfonylmethide)阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种。

[0015] 另外,根据本发明的另一实施方案,提供电子照相用构件,其包括:

[0016] 导电性基体;和

[0017] 导电层,

[0018] 其中:

[0019] 导电层包含下述树脂(a)和树脂(b)之一;和

[0020] 导电层中碱金属和碱土金属的含量的总和为500ppm以下:

[0021] 树脂(a):

[0022] 由离子导电剂和能够与羟基反应的第一化合物合成的树脂,离子导电剂包含阴离子和具有羟基为2个以上的阳离子,阴离子包括选自由氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种;和

[0023] 树脂(b):

[0024] 具有在其分子内叔胺的氮原子为3个以上的第二化合物、与具有在其分子内由-N(SO₂R¹)₂和-OSO₂R²表示的至少一种的基团为2个以上的第三化合物之间的反应的产物,其中R¹和R²各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

[0025] 根据本发明的另一实施方案,提供处理盒,其包括电子照相用构件,处理盒可拆卸地安装至电子照相设备的主体,其中电子照相用构件的至少一种包括上述电子照相用构件。

[0026] 根据本发明的另一实施方案,提供电子照相设备,其包括电子照相用构件,其中电子照相用构件的至少一种包括上述电子照相用构件。

[0027] 根据本发明的又一实施方案,提供电子照相用构件的生产方法,电子照相用构件包括导电性基体和基体上的导电层,导电层包含在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂和阴离子,导电层以500ppm以下的含量总和包含碱金属和碱土金属,阴离子包括选自由氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种,该方法包括:

[0028] (1)在导电性基体上,形成包含具有羟基为2个以上的阳离子、和能够与羟基反应的化合物的涂料的涂膜;和

[0029] (2)在该涂膜中,引起具有羟基为2个以上的阳离子、与能够与羟基反应的化合物相互反应以形成导电层。

[0030] 根据本发明的又一实施方案,提供电子照相用构件的生产方法,电子照相用构件包括导电性基体和基体上的导电层,导电层包含在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂和阴离子,导电层以500ppm以下的含量总和包含碱金属和碱土金属,阴离子包括选自由氟

化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化锑酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种,该方法包括:

[0031] 在导电性基体上,形成包含具有叔胺的氮原子为3个以上的化合物、和具有在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物的涂料的涂膜,其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基;和

[0032] 在该涂膜中,引起具有叔胺的氮原子为3个以上的化合物、与具有在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物相互反应以形成导电层,其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

[0033] 由示例性实施方案的下述描述参考附图,本发明的进一步特征将变得明显。

附图说明

[0034] 图1A为说明根据本发明的电子照相用构件的实例的概念图。

[0035] 图1B为说明根据本发明的电子照相用构件的实例的概念图。

[0036] 图2为说明根据本发明的处理盒的实例的结构示意图。

[0037] 图3为说明根据本发明的电子照相设备的实例的结构示意图。

[0038] 图4为说明根据本发明的显影刮板的截面的图。

[0039] 图5A为用于测量电子照相用构件的电阻值的设备的结构示意图。

[0040] 图5B为用于测量电子照相用构件的电阻值的设备的结构示意图。

[0041] 图6为用于测量电子照相用构件的摩擦带电量的设备的结构示意图。

具体实施方式

[0042] 根据附图将详细描述本发明的优选实施方案。

[0043] 考虑到前述,本发明的发明人做了广泛研究以解决该问题。结果,本发明人发现,包括其中特定金属组分的含量小的导电层的电子照相用构件即使在高温高湿环境下长时间放置后仍示出高的电荷提供性能。

[0044] 根据本发明的一个实施方案的电子照相用构件如各图1A和图1B所示。如图1A所示,根据本发明的电子照相用构件1可由导电性基体12和排列在其外周的弹性层13形成。在这种情况下,弹性层13为根据本发明的包含树脂和阴离子的导电层。另外,如图1B所示,表面层14可形成在弹性层13的表面。在这种情况下,表面层14为根据本发明的包含树脂和阴离子的导电层。

[0045] [基体]

[0046] 基体12用作电子照相用构件的电极和支承构件,例如由导电性材料如:金属或合金如铝、铜合金、或不锈钢;用铬或镍进行电镀处理的铁;或具有导电性的合成树脂形成,并且可为实心体(solid body)或中空体。

[0047] [导电层]

[0048] 导电层包含在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂和阴离子。阴离子为选自氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化锑酸根阴离子、和氟化砷酸根阴

离子的至少一种。另外,导电层中碱金属和碱土金属的含量的总和为500ppm以下。

[0049] 根据本发明的在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂优选由例如下述“方法(J-1)”和“方法(J-2)”的任一种来合成:

[0050] 方法(J-1):羟基为2个以上的阳离子(下文中有时称作“材料11”)和能够与羟基反应的第一化合物(下文中有时称作“材料12”)之间的反应;和

[0051] 方法(J-2):具有叔胺的氮原子为3个以上的第二化合物(下文中有时称作“胺化合物”)、与具有多个各自由下述化学式(5-1)或(5-2)表示的取代基的第三化合物(下文中有时称作“阴离子前体”)之间的反应。

[0052] 化学式(5-1)

[0053] $-N(SO_2R^1)_2$

[0054] 化学式(5-2)

[0055] $-OSO_2R^2$

[0056] 化学式(5-1)和(5-2)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

[0057] 当通过方法(J-1)形成在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂时,源于作为“材料11”的阳离子的部分作为阳离子性有机基团。当通过方法(J-2)形成在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂时,源于胺化合物的部分为阳离子性有机基团。

[0058] 例如,胺化合物通过如后述式(6)所述的反应而反应,并且胺化合物通过该反应的季化(quaternization)之后的部分为阳离子性有机基团。

[0059] 本发明中,使用“在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂”,并且当“材料11”和/或“材料12”各自均含/包含树脂组分,或者各自均为/为聚合性单体时,可提供在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂。另外,当“胺化合物”和/或“阴离子前体”各自均含/包含树脂组分,或者各自均为/为聚合性单体时,可提供在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂。

[0060] 本发明的发明人推测,通过将在其分子中具有阳离子性有机基团的树脂和阴离子引入至导电层、并减少导电层中碱金属和碱土金属的量而使导电层的电荷提供性能显示出显著效果的原因如下。

[0061] 首先,通过导电层给显影剂的带电提供可主要由显影剂与导电层的表面之间的摩擦带电来进行。因此,导电层的电荷提供性能显著地受存在于导电层的表面的化合物的种类的影响。

[0062] 另外,在导电层中,阳离子性有机基团和阴离子可通过它们各自的静电引力相互吸引而以一对存在。因此,推测当引起阳离子性有机基团与被引入至树脂骨架的树脂反应时,阴离子不会迁移至导电层的表面,这是因为阴离子与阳离子形成一对而存在。

[0063] 另一方面,在一些情况下,当将阳离子性有机基团引入至树脂骨架时,阳离子性有机基团的移动范围受限因此导电层的导电性未达到期望值。考虑到前述,当具有高电负性的氟原子被引入到阴离子时,阴离子的负电荷非定域化(delocalized)因此可弱化其与阳离子性有机基团的相互作用。结果,阴离子可容易移动而不受阳离子性有机基团的束缚因此可达到期望的导电性。

[0064] 然而,本发明的发明人所做的研究发现,当包含特定离子导电剂的导电层应用于

电子照相用构件时,构件在高温高湿环境下长时间放置后其电荷提供性能可显著降低。

[0065] 考虑到前述,发明人进一步继续他们的研究。因此,本发明人获得下述出乎意料的结果:导电层中碱金属和碱土金属的微量存在对电子照相用构件的电荷提供性能的降低具有显著影响。具体地,本发明人发现当导电层中各碱金属和碱土金属的阳离子与包含氟原子的阴离子形成一对时,产生的盐易于迁移(渗出)至导电层的表面,从而影响电荷提供性能。

[0066] <导电层内由阳离子和阴离子形成的盐的迁移性>

[0067] 阳离子和阴离子各自的种类对产生的盐(阳离子和阴离子的对)的迁移性的影响如下。

[0068] 首先,描述阳离子与迁移性之间的关系。阳离子与树脂的官能团相互作用。随着阳离子与树脂的官能团之间的相互作用扩大,阳离子受树脂束缚的程度扩大,其运动性降低,因此阳离子变得更难以迁移至导电层的表面。另一方面,随着阳离子与树脂之间的相互作用减少,阳离子可移动而不受树脂的束缚因此更易于迁移至导电层的表面。

[0069] 基于软硬酸碱(hard and soft acids and bases,HSAB)理论,阳离子与树脂的官能团之间的相互作用被认为如下。根据HSAB理论的分类,碱金属和碱土金属(如锂、钠和镁)分类为硬酸,这是因为该金属具有高的电荷密度和小的极化率(polarizabilities)。另一方面,季铵根阳离子和过渡金属阳离子分类为软酸,这是因为该阳离子具有相对低的电荷密度和大的极化率。同样适用于碱:氯离子和氢氧根离子分类为硬碱,双键和芳族环等分类为软碱。根据HSAB理论,硬酸可容易与硬碱相互作用,软酸可容易与软碱相互作用。

[0070] 换言之,分类为硬酸的碱金属或碱土金属示出与作为软碱的树脂的官能团(如羰基等双键或芳族环)的相互作用比作为软酸的季铵根阳离子或过渡金属离子的相互作用小。因此,推测碱金属或碱土金属的阳离子几乎不受树脂的束缚因此容易迁移至导电层的表面。

[0071] 接下来,描述阴离子的种类与迁移性之间的关系。由本发明的发明人所做的研究揭露了,阴离子中氟原子的有无对与阳离子形成一对的盐的迁移性具有大的影响。前述的原因认为如下。即,不同于无任何氟原子的阴离子如氯离子、高氯酸根阴离子或烷基磺酸根阴离子,氟化磺酸根阴离子或氟化磺酰基酰亚胺阴离子具有电负性高的氟原子因此包含氟原子的键的极化率小。因此,弱化阴离子的分子间力因此减少与阳离子形成一对的盐的表面自由能。结果,空气界面处用于减少盐的表面自由能的力促进至导电层的表面的迁移。

[0072] 如上所述,阳离子的种类和阴离子的种类二者影响产生的盐至导电层的表面的迁移性。因此,推测当碱金属或碱土金属的阳离子与包含氟原子的阴离子形成一对时,产生的离子对特别易于渗出,这是因为它们各自的协同作用。

[0073] 前述揭露了长时间维持导电层的导电性和电荷提供性能所需的条件为引入具有氟原子的阴离子,并减少以微量被引入至导电层的碱金属和碱土金属的量。

[0074] <离子导电剂>

[0075] 离子导电剂由作为阳离子性有机基团的原材料的“材料11”和阴离子构成。

[0076] 在其一分子内阳离子(材料11)具有2个以上、更优选3个以上的羟基。当使用羟基为3个以上的阳离子(材料11)时,获得包含具有支化结构并且在支化结构中具有阳离子性有机基团的聚合物链的树脂。

[0077] 阳离子包含阳离子骨架和具有羟基的取代基。阳离子可进一步具有无任何羟基的取代基。具有羟基的取代基和无任何羟基的取代基各自结合至阳离子骨架。阳离子优选羟基为3个以上。前述原因如下。随着阳离子的羟基数增加,阳离子与能够与羟基反应的化合物(材料12)相互反应的频率增加,因此阳离子固定至树脂的比率增加。

[0078] [阳离子骨架]

[0079] 阳离子骨架的实例包括:非环状阳离子骨架,如铵根阳离子、铈阳离子、和磷阳离子;和环状阳离子骨架,如咪唑鎓根阳离子、吡啶鎓根阳离子(pyridinium cation)、吡咯烷鎓根阳离子、哌啶鎓根阳离子(piperidinium cation)、吡唑鎓根阳离子、吗啉鎓根阳离子(morpholinium cation)、二氢化吡唑鎓根阳离子、氢化咪唑鎓根阳离子、三唑鎓根阳离子、哒嗪鎓根阳离子、噻唑鎓根阳离子、吡嗪鎓根阳离子、噻唑鎓根阳离子、噁唑啉鎓根阳离子(oxazolium cation)、吡啶鎓根阳离子、喹啉鎓根阳离子、异喹啉鎓根阳离子、和喹喔啉鎓根阳离子。

[0080] [具有羟基的取代基]

[0081] 具有羟基的取代基键合至阳离子骨架。

[0082] 具有羟基的取代基可使羟基直接键合至阳离子骨架如羟基吡啶鎓或羟基咪唑鎓。另外,通过包括烃基或亚烷基醚基的连接基团,羟基可键合至阳离子骨架。

[0083] 其中,羟基优选通过连接基团键合至阳离子骨架,这是因为羟基的反应性比较高。

[0084] 用于将羟基键合至阳离子骨架的连接基团为例如,烃基或包含亚烷基醚基的基团。另外,具有羟基的取代基为例如具有支化结构的取代基。

[0085] 作为连接基团的烃基的实例包括:各自具有1-30个碳原子的烃基,如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、和亚苯基;各自具有一个或多个无任何羟基的取代基(如:卤素基团如氟、氯、溴、碘;烷氧基如甲氧基和乙氧基;各自包含杂原子的取代基如酰胺基和氰基;和卤代烷基如三氟甲基)的烃基。

[0086] 作为连接基团的包含亚烷基醚基的基团的实例包括各自具有1-10的聚合度的亚烷基醚,其包括低聚(乙二醇)、低聚(丙二醇)、和低聚(四亚甲基二醇)(oligo(tetramethylene glycol))。

[0087] 具有支化结构的取代基为其中多个羟基通过烃基或包含亚烷基醚基的基团键合至一个阳离子骨架、并且支化点为碳原子或氮原子的取代基。其实例包括1,2-丙二醇基、[双(2-羟乙基)氨基]亚乙基、和2,2-双(羟甲基)-3-羟丙基。

[0088] 阳离子骨架可由多个各自具有羟基的取代基取代。

[0089] [无任何羟基的取代基]

[0090] 除了具有羟基的取代基以外,离子导电剂的阳离子可具有无任何羟基的一个或多个取代基(如:各自具有1-30个碳原子的烃基;卤素基团如氟、氯、溴、碘;烷氧基如甲氧基和乙氧基;各自包含杂原子的取代基如酰胺基和氰基;和卤代烷基如三氟甲基)。

[0091] 离子导电剂的优选实例包括下述反应产物(1)和(2):

[0092] (1)选自由阳离子的氢氧化物、甲基碳酸盐(methyl carbonate)、乙基碳酸盐、丙基碳酸盐、和碳酸氢盐组成的组的至少一种与阴离子的共轭酸之间的反应的产物;和

[0093] (2)选自由氟化磺酸酯、氟化羧酸酯、和N-烷基双(氟化磺酰基)酰亚胺(N-alkyl bis(fluorosulfonyl) imide)组成的组的至少一种与叔胺化合物之间的反应的产物。

[0094] [阴离子]

[0095] 离子导电剂的阴离子的实例包括氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、六氟磷酸根阴离子、六氟砷酸根阴离子、和六氟锑酸根阴离子。

[0096] 氟化磺酸根阴离子的实例包括氟代磺酸根阴离子、三氟甲烷磺酸根阴离子、全氟乙基磺酸根阴离子、全氟丙基磺酸根阴离子、全氟丁基磺酸根阴离子、全氟戊基磺酸根阴离子、全氟己基磺酸根阴离子、和全氟辛基磺酸根阴离子。

[0097] 氟化羧酸根阴离子的实例包括三氟乙酸根阴离子、全氟丙酸根阴离子、全氟丁酸根阴离子、全氟戊酸根阴离子、和全氟己酸根阴离子。

[0098] 氟化磺酰基酰亚胺阴离子的实例包括三氟甲烷磺酰基酰亚胺阴离子、全氟乙基磺酰基酰亚胺阴离子、全氟丙基磺酰基酰亚胺阴离子、全氟丁基磺酰基酰亚胺阴离子、全氟戊基磺酰基酰亚胺阴离子、全氟己基磺酰基酰亚胺阴离子、全氟辛基磺酰基酰亚胺阴离子、氟代磺酰基酰亚胺阴离子、和环状阴离子如环状-六氟丙烷-1,3-双(磺酰基)酰亚胺。

[0099] 氟化磺酰基甲基化物阴离子的实例包括三氟甲烷磺酰基甲基化物阴离子、全氟乙基磺酰基甲基化物阴离子、全氟丙基磺酰基甲基化物阴离子、全氟丁基磺酰基甲基化物阴离子、全氟戊基磺酰基甲基化物阴离子、全氟己基磺酰基甲基化物阴离子、和全氟辛基磺酰基甲基化物阴离子。

[0100] 氟化烷基氟代硼酸根阴离子的实例包括三氟甲基三氟硼酸根阴离子和全氟乙基三氟硼酸根阴离子。

[0101] 100质量份的导电层中,离子导电剂的共混量优选0.01质量份以上且20质量份以下。当共混量为0.01质量份以上时,获得导电性高的导电层。当共混量为20质量份以下时,获得其中抑制离子导电剂的渗出的导电层。

[0102] <能够与羟基反应的化合物>

[0103] 作为“能够与羟基反应的化合物”的“材料12”的实例包括具有异氰酸酯(盐)基的异氰酸酯(盐)化合物、具有缩水甘油基的环氧化物化合物、和具有烷氧基、亚氨基、和羟甲基的三聚氰胺树脂化合物。

[0104] 异氰酸酯(盐)化合物的实例包括:脂族多异氰酸酯,如乙基二异氰酸酯(ethylene diisocyanate)和1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI);脂环族多异氰酸酯,如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环己烷1,3-二异氰酸酯、和环己烷1,4-二异氰酸酯;芳族异氰酸酯,如2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯(xylylene diisocyanate)、和萘二异氰酸酯;和其共聚物、其异氰脲酸酯、其TMP加合物、其缩二脲化合物和其嵌段化合物。

[0105] 环氧化物化合物的实例包括:脂族双环氧化物,如1,4-丁二醇二环氧甘油醚;和芳族双环氧化物,如双酚A二环氧甘油醚。三聚氰胺化合物的实例包括甲基化三聚氰胺、丁基化三聚氰胺、亚氨基型三聚氰胺、甲基化/丁基化三聚氰胺、和羟甲基型三聚氰胺。

[0106] 其中,优选以下化合物:芳族异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、或聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯;或三聚氰胺化合物如甲基化三聚氰胺、丁基化三聚氰胺、亚氨基型三聚氰胺、甲基化/丁基化三聚氰胺、或羟甲基型三聚氰胺。

[0107] 这些化合物各自具有高的与阳离子的羟基的反应性,并减少不键合至树脂的阳离

子的比率,因此获得其中抑制离子导电剂的渗出的导电层。

[0108] 接下来,描述用于根据方法(J-2)的树脂的合成的“胺化合物”和“阴离子前体”。

[0109] <胺化合物>

[0110] 胺化合物为叔胺的氮原子为3个以上的化合物。一个或多个各反应性官能团和非反应性官能团可键合至具有氮原子的结构。另外,胺化合物可为包含一种或两种以上的各自具有氮原子的单体单元的高分子化合物。

[0111] 具有氮原子的结构的实例包括:脂族胺如一烷基胺、二烷基胺和三烷基胺;芳族胺如二苯胺和三苯胺;脂环族胺如哌啶和吡咯烷;和含氮芳族杂环如咪唑和吡啶。

[0112] 反应性官能团的实例包括羟基、硫醇基、乙烯基、环氧基、(甲基)丙烯酸酯(盐)基、和异氰酸酯(盐)基。反应性官能团可直接键合至具有氮原子的结构,或者可通过具有1-30个碳原子的烃基如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基或亚苯基键合至具有氮原子的结构。

[0113] 非反应性官能团的实例包括:各自具有1-30个碳原子的烃基;卤素基团如氟、氯、溴、碘;烷氧基如甲氧基和乙氧基;各自包含杂原子的取代基如酰胺基和氰基;和包括三氟甲基的卤代烷基。

[0114] 包含一种或两种以上的各自具有氮原子的单体单元的高分子化合物仅需要为使具有氮原子的单体以至少10的聚合度聚合。具有氮原子的单体为这样:包含双键的官能团键合至具有氮原子的结构。具有氮原子的结构的实例包括:脂族胺如一烷基胺、二烷基胺和三烷基胺;芳族胺如二苯胺和三苯胺;脂环族胺如哌啶和吡咯烷;和含氮芳族杂环如咪唑和吡啶。包含双键的官能团的实例包括乙烯基、烯丙基、丙烯酸酯(盐)基团、和甲基丙烯酸酯(盐)基团。

[0115] 胺化合物的具体实例包括二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、三(2-氨基乙基)胺、三(2-吡啶基甲基)胺、1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺、三[2-(二甲基氨基)乙基]胺、和三[2-(甲基氨基)乙基]胺。包含一种或两种以上的各自具有氮原子的单体单元的高分子化合物的实例包括聚(1-乙烯基咪唑)、聚(2-乙烯基吡啶)、聚(4-乙烯基吡啶)、聚(二乙基氨基乙基丙烯酸酯)、聚(二甲基氨基乙基丙烯酸酯)、聚(二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酯)、和聚(二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)。其中,选自由聚(1-乙烯基咪唑)、聚(4-乙烯基吡啶)、和聚(二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)组成的组的至少一种可适合使用。

[0116] <阴离子前体>

[0117] 阴离子前体为例如具有多个各自由下述化学式(5-1)或(5-2)表示的取代基A,并包含饱和烃、不饱和烃或芳族烃的化合物。

[0118] 化学式(5-1)

[0119] $-N(SO_2R^1)_2$ 或

[0120] 化学式(5-2)

[0121] $-OSO_2R^2$

[0122] 化学式(5-1)和(5-2)中, R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

[0123] 被引入至阴离子前体的饱和烃的实例包括链烷和环烷。不饱和烃的实例包括链烯

烃、环烯烃、链炔烃和环炔烃。芳族烃的实例包括苯、联苯、萘和蒽。一个或多个非反应性官能团可键合至饱和烃、不饱和烃或芳族烃。非反应性官能团的实例包括：各自具有1-30个碳原子的烷基；卤素基团如氟、氯、溴、碘；烷氧基如甲氧基和乙氧基；各自包含杂原子的取代基如酰胺基和氰基；和包括三氟甲基的卤代烷基。

[0124] 阴离子前体为例如在其分子内选自 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 的至少一种的基团为2个以上的化合物。

[0125] 需要说明的是， R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

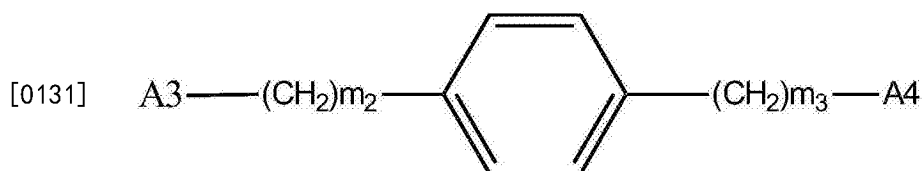
[0126] 其更具体的实例包括由下述化学式(1)至(4)表示的化合物。

[0127] 本发明中，选自下述化学式(1)至(4)表示的化合物的组的至少一种可用作阴离子前体。

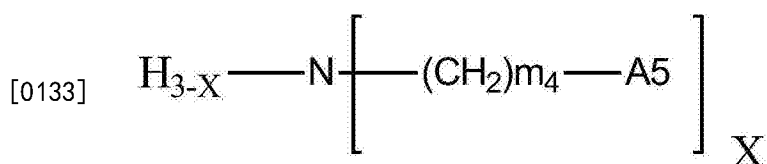
[0128] 化学式(1)

[0129] $A1-(C_{Ra}R_b)_{m1}-A2$

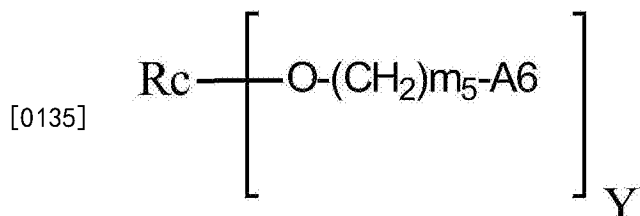
[0130] 化学式(2)



[0132] 化学式(3)



[0134] 化学式(4)

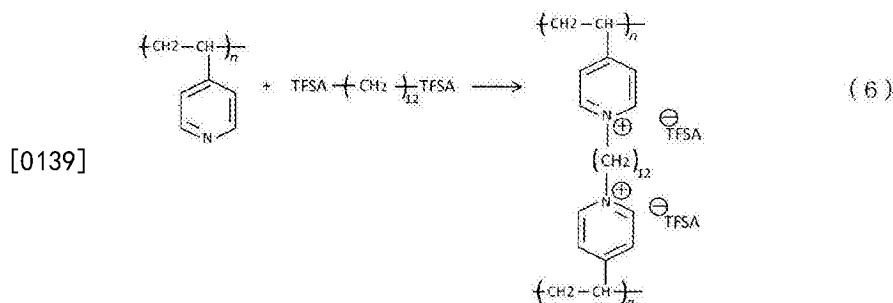


[0136] 化学式(1)至(4)中， $A1$ 至 $A6$ 各自独立地表示 $-N(SO_2R^1)_2$ 或 $-OSO_2R^2$ ， R_a 、 R_b 和 R_c 各自独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基， m_1 表示1-30的整数， m_2 至 m_5 各自独立地表示1-15的整数， X 表示2或3，和当 R_c 表示氢原子时， Y 表示1，和当 R_c 表示可具有取代基的烷基时， Y 表示2-10的整数。 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

[0137] 另外，由化学式(1)表示的化合物特别适合于本发明。其中，特别适合使用 N,N,N',N' -四(三氟甲烷磺酰基)-己烷-1,6-二胺、或 N,N,N',N' -四(三氟甲烷磺酰基)-十二烷-1,12-二胺。

[0138] 将阴离子前体与胺化合物一起添加至用于形成导电层的涂料。导电层的树脂在基材上形成时，阴离子前体与胺化合物反应以产生鎗盐化合物。此时，胺化合物在其一个分子内具有氮原子为3个以上的结构，因此阴离子前体的3个以上的分子键合至胺化合物的一个分子。因此，形成三维交联结构从而将阴离子前体固定在导电层中。此时的反应的实例由下

述反应式(6)表示。在这种情况下,聚(4-乙烯基吡啶)相当于胺化合物,和N,N,N',N'-四(三氟甲烷磺酰基)-十二烷-1,12-二胺相当于阴离子前体。在反应式(6)中,TFSA表示N(SO₂CF₃)₂。



[0140] <导电层中的阴离子>

[0141] 导电层中的阴离子的实例包括离子导电剂的阴离子和阴离子前体的阴离子。离子导电剂的阴离子的实例包括氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子。

[0142] <碱金属和碱土金属>

[0143] 本发明中,碱金属指锂、钠、钾、铷、铯或钫。另外,碱土金属指镁、钙、锶、钡或镭。

[0144] 导电层中任何此类金属的混入(inclusion)的原因如下:最初混入(included)前述金属作为导电层的树脂原材料(离子导电剂、胺化合物、阴离子前体、能够与阳离子反应的化合物、和多元醇)中的杂质的情况;和在导电层的形成时的生产过程中混入金属的情况。

[0145] 优选涉及上述从离子导电剂的树脂原材料中除去金属的方法,这是因为本发明的效果可有效地获得并达到最大程度。

[0146] 在许多情况下,离子导电剂的合成时从原材料混入离子导电剂中的碱金属和碱土金属(下文有时称作“碱(土)金属”)。

[0147] 换言之,频繁使用涉及通过具有目标阳离子和包括氯离子的卤素离子的离子性化合物、与目标阴离子和碱(土)金属的盐之间的交换反应获得目标离子导电剂的方法。然而,在这种情况下,作为原材料的碱(土)金属易于混入离子导电剂中。洗涤或离子交换树脂可用于除去混入的碱(土)金属,但是此类方法不经济,这是因为减少离子导电剂的产率。因此,合成离子导电剂的方法优选改变为防止金属混入,来代替在离子导电剂的合成之后的碱(土)金属的除去。

[0148] 合成离子导电剂的此类方法的实例包括下述三个反应(I-1)、(I-2)和(I-3):

[0149] (I-1)具有目标阳离子和氢氧化物阴离子的化合物、与具有目标阴离子和质子的酸化合物之间的反应;

[0150] (I-2)叔胺化合物、与目标阴离子的酯化合物(如全氟烷基磺酸酯)或目标阴离子的酰亚胺化合物(imidized product)(如N-烷基双(氟化磺酰基)酰亚胺)之间的反应;和

[0151] (I-3)目标阳离子的烷基碳酸盐或碳酸氢盐、与具有目标阴离子和质子的酸化合物之间的反应。

[0152] 根据(I-1)至(I-3)的离子导电剂的合成方法是优良的,这是因为通过各方法比通

过涉及使用碱金属盐的盐交换反应更有效地获得高纯度的离子导电剂。

[0153] 根据(I-1)的离子导电剂的合成方法的具体实例为涉及引起具有羟基为2个以上的阳离子和氢氧化物阴离子的化合物、与具有选自由以下组成的组的至少一种阴离子和质子的化合物反应的方法:氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子。

[0154] 本文中,具有羟基为2个以上的阳离子和氢氧化物阴离子的化合物为选自由三(羟乙基)甲基氢氧化铵(tris(hydroxyethyl)methylammonium hydroxide)和双(羟乙基)二甲基氢氧化铵组成的组的至少一种。

[0155] 其中,特别适合使用具有3个羟基并且提供具有支化结构的树脂的三(羟乙基)甲基氢氧化铵。

[0156] 另外,具有选自由氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种阴离子和质子的化合物的实例,为选自双(三氟甲烷磺酰基)酰胺、双(九氟丁烷磺酰基)酰胺、4,4,5,5,6,6-六氟二氢-4H-1,3,2-二噻嗪1,1,3,3-四氧化物(4,4,5,5,6,6-hexafluorodihydro-4H-1,3,2-dithiazine 1,1,3,3-tetraoxide)、三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、三氟乙酸、七氟丁酸、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物、和三氟甲基三氟硼酸的至少一种。

[0157] 根据(I-2)的离子导电剂的制备方法的具体实例为引起叔胺化合物与选自由以下组成的组的至少一种阴离子的酰亚胺化物反应的方法:氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子。

[0158] 其另一具体实例为引起叔胺化合物与选自由以下组成的组的至少一种阴离子的酯化合物反应的方法:氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子。

[0159] 在这种情况下叔胺化合物的具体实例为选自N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、2-吡啶乙醇、1-羟乙基-2-羟甲基咪唑、N-羟乙基吡咯烷酮、和N-羟乙基哌啶的至少一种。

[0160] 另外,选自由氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子组成的组的至少一种阴离子的酰亚胺化物的具体实例为,选自N-甲基双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺和N-羟乙基双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺的至少一种。

[0161] 需要说明的是,在导电层的生产过程中也可混入碱(土)金属。换言之,当玻璃珠作用于形成导电层的树脂原材料的混合和分散时的介质时,碱(土)金属易于混入导电层。因此,各自由氧化锆制成的珠优选用作分散介质。另外,涉及在导电层的形成之后或电子照相用构件的生产之后用溶剂如水或甲醇洗涤层或构件的方法有效减少碱(土)金属的含量。

[0162] 本发明的导电层中碱金属和碱土金属的含量的总和为500ppm以下。为了获得本发明的效果的含量的更优选范围为100ppm以下。

[0163] 导电层中金属的含量可检查如下。首先,将导电层加热灰化(ashed),将灰加热溶

解在硝酸和氢氟酸,并将溶液干燥硬化。之后,将硬化产物溶解在稀硝酸以便获得定容。将所得的定容液进行电感耦合等离子体发射光谱法(以下“ICP-AES分析”)或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS分析),并由通过使用具有已知浓度的溶液获得的校准曲线而测定的发光强度(emission intensity)来测定目标金属的含量。

[0164] <树脂>

[0165] 导电层中“在其分子内具有阳离子性有机基团的树脂”的“树脂”的实例包括源于作为“能够与羟基反应的化合物”的“材料12”的异氰酸酯树脂、环氧树脂、和三聚氰胺树脂。另外,“树脂”为例如包含一种或两种以上的各自具有氮原子的单体单元的高分子化合物,该单元构成“胺化合物”。

[0166] 导电层中“树脂”可包含由作为“能够与羟基反应的化合物”的“材料12”与多元醇合成的树脂。该多元醇在其分子内具有多个羟基,并且羟基各自与“能够与羟基反应的化合物”反应。多元醇的实例包括但不特别限制于聚醚多元醇和聚酯多元醇。聚醚多元醇的实例包括聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基二醇。另外,聚酯多元醇的实例为通过二醇组分(如1,4-丁二醇、3-甲基-1,4-戊二醇或新戊二醇)或三醇组分(如三羟甲基丙烷)、与二羧酸(包括己二酸、邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸或六羟基邻苯二甲酸(hexahydroxyphthalic acid))之间的缩合反应获得的聚酯多元醇。根据需要,聚醚多元醇和聚酯多元醇可各自用作预先通过使用异氰酸酯如2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)的链延伸获得的预聚物。

[0167] 优选的是导电层中“树脂”包含具有支化结构的聚合物链,并且在聚合物的支化结构中存在阳离子性有机基团。

[0168] 当阳离子性有机基团存在于高分子链的支化结构中时,阳离子性有机基团的移动性降低。由于阴离子与阳离子性有机基团静电地相互作用,阴离子被其移动性降低的阳离子性有机基团捕获。因此,阳离子难以迁移至导电层的表面。

[0169] <其它树脂>

[0170] 除根据本发明的树脂以外的常规树脂、橡胶材料、共混剂、导电性赋予剂、非导电性填充剂、交联剂或催化剂可按照不损害本发明效果的程度,按需添加至导电层。待添加树脂的实例包括但不特别限于环氧树脂、聚氨酯树脂、尿素树脂、酯树脂、酰胺树脂、酰亚胺树脂、酰胺酰亚胺树脂、酚树脂、乙烯基树脂、硅酮树脂和氟树脂。橡胶材料的实例包括乙烯-丙烯-二烯共聚橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、天然橡胶、异戊二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、硅酮橡胶、表氯醇橡胶和聚氨酯橡胶。共混剂的实例包括通常用于树脂的填充剂、软化剂、加工助剂、增粘剂、抗粘着剂(anti-adhesion agent)、和发泡剂。炭黑,导电性金属如铝或铜,或导电性金属氧化物如导电性氧化锌、导电性氧化锡或导电性氧化钛的细颗粒可用作导电性赋予剂。非导电性填充剂的实例包括二氧化硅、石英粉末、氧化钛、和碳酸钙。交联剂的实例包括但不特别限制于四乙氧基硅烷、二-叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷和过氧化二枯基(dicumyl peroxide)。

[0171] <粗糙度控制细颗粒>

[0172] 当根据本发明的导电层应用于电子照相用构件的表面层并且表面层需要具有表面粗糙度时,用于粗糙度控制的细颗粒可添加至导电层。特别地,当导电层用于显影辊的表面层时,粗糙度控制细颗粒的体积平均粒径优选3 μ m至20 μ m,这是因为可获得传送显影剂的

能力优良的显影辊。另外,为了防止损害本发明的效果,相对于导电层的树脂固形分100质量份,待添加至导电层的细颗粒的添加量优选1质量份至50质量份。聚氨酯树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸类树脂或酚树脂的细颗粒可用作粗糙度控制细颗粒。

[0173] <电子照相用构件的生产方法>

[0174] 电子照相用构件的生产方法包括以下步骤:

[0175] (1) 在导电性基体上,形成用于形成根据本发明的导电层的涂膜的涂膜;和

[0176] (2) 该涂膜中,引起反应组分相互反应以形成导电层。

[0177] 以下描述使用树脂生产方法(J-1)和(J-2)的各情况的电子照相用构件的生产方法。

[0178] 使用树脂生产方法(J-1)的情况;

[0179] 步骤(1)中,在导电性基体上,形成包含羟基为2个以上的阳离子、和能够与羟基反应的化合物的涂膜的涂膜。

[0180] 步骤(2)中,该涂膜中,通过引起羟基为2个以上的阳离子、与能够与羟基反应的化合物相互反应以形成导电层。

[0181] 该方法可包括在步骤(1)之前制备羟基为2个以上的阳离子和选自以下组成的组的至少一种阴离子的离子导电剂的步骤:氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子。

[0182] 离子导电剂的制备步骤的实例包括引起羟基为2个以上的阳离子和氢氧化物阴离子的化合物、与具有阴离子和质子的化合物相互反应的步骤。

[0183] 在这种情况下,羟基为3个以上的阳离子更优选用作阳离子。

[0184] 羟基为2个以上的阳离子和氢氧化物阴离子的化合物为选自三(羟乙基)甲基氢氧化铵、双(羟乙基)二甲基氢氧化铵、和2-羟乙基三甲基氢氧化铵的至少一种。

[0185] 另外,具有阴离子和质子的化合物的实例为选自双(三氟甲烷磺酰基)酰胺、双(九氟丁烷磺酰基)酰胺、4,4,5,5,6,6-六氟二氢-4H-1,3,2-二噻嗪1,1,3,3-四氧化物、三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸、三氟乙酸、七氟丁酸、三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物、和三氟甲基三氟硼酸的至少一种。

[0186] 另外,离子导电剂的制备步骤可包括引起叔胺化合物与选自以下组成的组的至少一种阴离子的酰亚胺化物或酯化合物反应的步骤:氟化磺酸根阴离子、氟化羧酸根阴离子、氟化磺酰基酰亚胺阴离子、氟化磺酰基甲基化物阴离子、氟化烷基氟代硼酸根阴离子、氟化磷酸根阴离子、氟化铈酸根阴离子、和氟化砷酸根阴离子。

[0187] 在这种情况下,叔胺化合物的实例为选自N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺、2-吡啶乙醇、1-羟乙基-2-羟甲基咪唑、N-羟乙基吡咯烷酮、和N-羟乙基哌啶的至少一种。

[0188] 另外,阴离子的酰亚胺化物的实例为选自N-甲基双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、N-羟乙基双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺、和2-羟乙基三氟甲烷磺酸酯的至少一种。

[0189] 离子导电剂的制备步骤可包括引起羟基为2个以上的阳离子的烷基碳酸盐或碳酸氢盐、与具有阴离子和质子的化合物相互反应的步骤。

[0190] 使用树脂生产方法(J-2)的情况;

[0191] 步骤(1)中,在导电性基体上,形成包含叔胺的氮原子为3个以上的化合物、和在其

分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物的涂料的涂膜(其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基)。

[0192] 步骤(2)中,该涂膜中,通过引起叔胺的氮原子为3个以上的化合物、与在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物相互反应以形成导电层(其中 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基)。

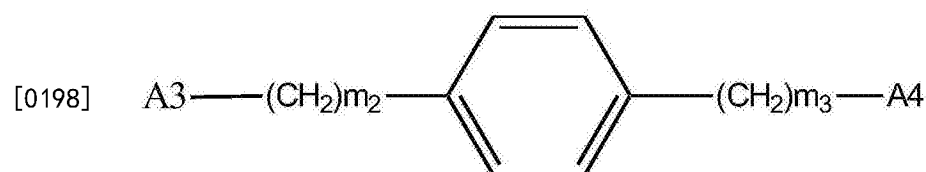
[0193] 该方法中叔胺的氮原子为3个以上的化合物的实例为选自由聚(1-乙烯基咪唑)、聚(4-乙烯基吡啶)、和聚(二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)的至少一种。

[0194] 另外,在其分子内由 $-N(SO_2R^1)_2$ 和 $-OSO_2R^2$ 表示的至少一种的基团为2个以上的化合物的实例为选自由下述化学式(1)至(4)表示的化合物的组的至少一种。

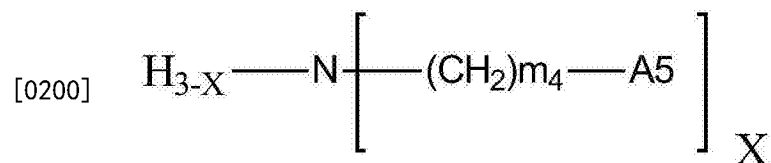
[0195] 化学式(1)

[0196] $A1-(C_{Ra}R_b)_{m_1}-A2$

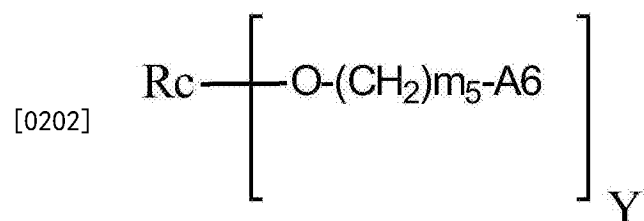
[0197] 化学式(2)



[0199] 化学式(3)



[0201] 化学式(4)



[0203] 化学式(1)至(4)中, $A1$ 至 $A6$ 各自独立地表示 $-N(SO_2R^1)_2$ 或 $-OSO_2R^2$, R_a 、 R_b 和 R_c 各自独立地表示氢原子或可具有取代基的烷基, m_1 表示1-30的整数, m_2 至 m_5 各自独立地表示1-15的整数, X 表示2或3, 和当 R_c 表示氢原子时, Y 表示1, 和当 R_c 表示可具有取代基的烷基时, Y 表示2-10的整数, 和 R^1 和 R^2 各自独立地表示氟原子或具有1-5个碳原子的全氟烷基。

[0204] 具有由化学式(1)至(4)表示的结构化合物的组中, 特别适合具有由化学式(1)表示的结构化合物。

[0205] 其具体实例包括 N,N,N',N' -四(三氟甲烷磺酰基)-己烷-1,6-二胺和 N,N,N',N' -四(三氟甲烷磺酰基)-十二烷-1,12-二胺。

[0206] 不特别限制在导电性基体上形成涂料的涂膜的方法。其实例包括用涂料的喷涂、浸渍和辊涂布。如日本专利申请特开昭57-5047号公报中描述的涉及引起涂料从浸渍槽的上端溢出的此类浸渍涂布法, 作为导电层的形成方法是简单的并且生产稳定性优良。

[0207] 另外, 电子照相用构件的领域中已知的方法可用作将导电层适用至如图1A所示的

弹性层13时的根据本发明的导电层的形成方法。其实例包括：涉及将基体和导电层用材料共挤出以将层形成的方法；和涉及当导电层形成用材料为液体时，将材料注射至具有排列于其中的圆筒状管、排列在管的两端上的用于保持基体的定位块 (pieces)、和基体的模具并加热固化材料的方法。

[0208] 电子照相用构件适用于如充电辊、显影辊、显影刮板、转印辊或清洁刮板等电子照相用构件。当电子照相用构件适用于显影设备内的显影辊时，显影剂可为磁性或非磁性，并且可为单组分显影剂或双组分显影剂。显影设备可为非接触型或接触型。

[0209] [处理盒和电子照相设备]

[0210] 图2为根据本发明的处理盒的截面图。如图2所示的处理盒17通过将显影辊16、显影刮板21、感光构件18、清洁刮板26、废调色剂储存容器25、和充电辊24一体化来获得。另外，处理盒可拆卸地安装至电子照相设备的主体。显影设备22包括调色剂容器20并且将调色剂装入调色剂容器20。通过调色剂供给辊19将调色剂容器20内的调色剂供给至显影辊16的表面，并通过显影刮板21在显影辊16的表面上形成具有预定厚度的调色剂的层。

[0211] 图3为其中根据本发明的电子照相用构件用作显影辊16的电子照相设备的截面图。包括显影辊16、调色剂供给辊19、调色剂容器20、和显影刮板21的显影设备22可拆卸安装至图3的电子照相设备。包括感光构件18、清洁刮板26、废调色剂储存容器25、和充电辊24的处理盒17还可拆卸地安装于其上。另外，感光构件18、清洁刮板26、废调色剂储存容器25、和充电辊24可设置在电子照相设备的主体。感光构件18沿箭头所示的方向旋转，并且通过对感光构件18进行带电处理的充电构件24而均匀充电，通过激光光23作为用于在感光构件18上书写 (writing) 静电潜像的曝光单元而在表面上形成静电潜像。通过放置为与感光构件18接触的显影设备22将调色剂施加至静电潜像，从而使图像可视化为调色剂图像。

[0212] 本文中进行的显影为其中在曝光部分形成调色剂图像的所谓的反转显影。通过作为转印构件的转印辊29将在感光构件18上可视化的调色剂图像转印至作为记录介质的纸34。通过供纸辊35和吸附辊36将纸34进给至设备，并通过环形带状转印传送带32传送至感光构件18与转印辊29之间的间隙。转印传送带32通过从动辊33、驱动辊28、和张力辊31来操作。将电压从偏置电源30施加至各转印辊29和吸附辊36。通过定影设备27将已转印调色剂图像的纸34进行定影处理并排出至设备的外部。由此，完成打印操作。

[0213] 同时，通过清洁刮板26将残存在感光构件18上而未转印至纸34的调色剂刮除，并储存在废调色剂储存容器25中。

[0214] 显影设备22包括：储存作为单组分显影剂的调色剂的调色剂容器20；和定位在沿调色剂容器20内的长度方向 (lengthwise direction) 延伸的开口部、并放置为与感光构件18相对的作为显影剂载体的显影辊16。显影设备22构造为使感光构件18上的静电潜像显影并可视化。

[0215] 根据本发明的一个模式，具有特定结构的树脂排列在导电层内并减少特定金属组分的含量，由此可获得即使在高温高湿环境下长时间放置之后仍可以高水平保持电荷提供性能、并有利于高品质电子照相图像的形成的电子照相用构件。

[0216] 另外，根据本发明的另一模式，可获得可稳定地形成高品质电子照相图像的电子照相设备。

[0217] 实施例

[0218] 以下描述其中将根据本发明的导电层适用于如图1B所示的电子照相用构件1的表面层14的各具体实施例和比较例。然而,本发明不限于这些实施例。

[0219] 在实施例之前,顺次描述下述生产例:

[0220] 1.弹性辊和支承基体的生产例;

[0221] 2.阴离子前体的生产例;

[0222] 3.咪唑的生产例;

[0223] 4.离子导电剂的生产例;

[0224] 5.异氰酸酯(盐)基封端的预聚物的生产例;和

[0225] 6.涂料的生产例。

[0226] [1.弹性辊和支承基体的生产例]

[0227] (弹性辊D-1的生产)

[0228] 将底漆(商品名:DY35-051;Dow Corning Toray Co.,Ltd.制)涂布至由不锈钢(SUS304)制成的、具有6mm直径和278.9mm总长的芯骨(cored bar),并用加热至180℃温度的炉烘烤20分钟。由此获得基体。将基体放入模具内,并将通过将如下表1所示的材料混合而获得的加成型硅酮橡胶组合物注射至模具内形成的空洞(cavity)。

[0229] [表1]

[0230]

材料	质量份
液状硅酮橡胶材料(商品名: SE6724A/B; Dow Corning Toray Co., Ltd.制)	100
炭黑(商品名: TOKABLACK #4300; Tokai Carbon Co., Ltd.制)	15
作为耐热性赋予剂的二氧化硅粉末	0.2
铂催化剂	0.1

[0231] 随后,将模具加热至150℃达15分钟以硫化和固化硅酮橡胶。将具有在其周面上形成的固化的硅酮橡胶层的基体从模具除去,然后通过180℃温度进一步加热基体1小时来完成硅酮橡胶层的固化反应。由此,生产其中具有12mm直径的硅酮橡胶弹性层形成在基体的外周面上的弹性辊D-1。

[0232] (弹性辊D-2的生产)

[0233] 通过将快削钢(free-cutting steel)的表面进行化学镀镍处理来制备具有252mm总长和6mm外径的圆棒(round bar)。通过将粘合剂涂布至除去其各自具有11mm长度的端部的具有230mm长度的圆棒的部分的整个周面来获得基体。将导电性和热熔型粘合剂用作粘合剂。另外,涂布中使用辊涂机。

[0234] 接下来,将其种类和量如下表2的“组分1”栏所示的各材料通过使用加压式混炼机混合以提供A-混炼橡胶组合物1。另外,将A-混炼橡胶组合物1与其种类和量如表2的“组分2”栏所示的各材料通过使用开炼机混合以制备未硫化的橡胶组合物。

[0235] [表2]

[0236]

	材料	质量份
组分 1	NBR 橡胶(商品名: Nipol DN219; Zeon Corporation 制)	100
	炭黑(商品名: TOKABLACK #4300; Tokai Carbon Co., Ltd.制)	40
	碳酸钙(商品名: NANOX #30; Maruo Calcium Co., Ltd.制)	20
	硬脂酸(商品名: Stearic Acid S; Kao Corporation 制)	1
组分 2	硫(商品名: Sulfax 200S; Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.制)	1.2
	四苄基秋兰姆二硫化物(商品名: TBZTD; Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.制)	4.5

[0237] 接下来,将具有16.5mm内径的模具安装至具有基体的供给机构和未硫化橡胶辊的排出机构的十字头挤出机,将挤出机和模具(十字头)的温度调整为80℃,并将传送导电性基体的速度调整为60mm/秒。在所述条件下,从挤出机供给未硫化的橡胶组合物并且在十字头内用未硫化的橡胶组合物作为弹性层覆盖导电性基体的外周部。接下来,将所得物装入170℃的热风硫化炉并加热60分钟。将所得物冷却之后,切除弹性层的端部并除去,并用旋转磨石研磨弹性层的表面。由此生产从轴方向的中央部到两端部侧各90mm距离的位置的各直径为8.4mm、并且中央部的直径为8.5mm的弹性辊D-2。

[0238] (支承基体D-3的生产)

[0239] 将厚度为0.08mm的SUS片材(Nisshin Steel Co.,Ltd.制)切断为200mm长乘23mm宽的尺寸以生产支承基体D-3。

[0240] [表面层的制备]

[0241] 以下描述获得本发明的表面层的合成例。

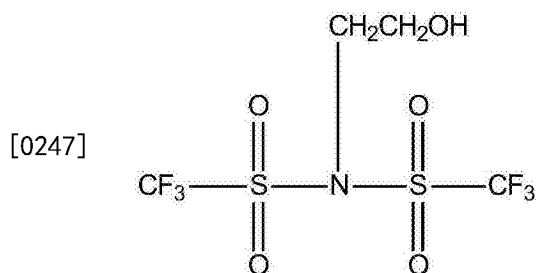
[0242] [2.阴离子前体的生产例]

[0243] (阴离子前体E-1(N-羟乙基双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺)的合成)

[0244] 将具有放入其中的搅拌子(stirrer)的圆底烧瓶内的气氛用氮气置换,并将溶解在500ml无水二氯甲烷中的3g的2-氨基乙醇(49mmol,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)和12.7g的二异丙基乙胺(98mmol,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)装入烧瓶内。接下来,将烧瓶放入干冰/甲醇浴中并将溶液冷却至-78℃。用注射器将20.6毫升的三氟甲烷磺酸酐(123mmol,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)滴入溶液内。在1小时内使反应液的温度回到室温,并在室温下将反应液进一步搅拌1小时。之后,将稀盐酸(3%)添加至反应液,并用二氯甲烷和水将混合物进行分液(liquid separation)。回收有机层,用硫酸镁脱水,并过滤。在减压下馏出溶剂。由此获得粗产物。在烧瓶中将粗产物溶解在200ml的戊烷中,并将迪姆罗特冷凝管(Dimroth condenser)安装至烧瓶,并将戊烷溶液回流(refluxed)2小时。回流2小时之后,回收戊烷溶液并在减压下馏去戊烷。将剩余固体干燥以提供作为淡棕色固体的阴离子前体E-1(N-羟乙基双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺)13g(40.8mmol,83%产率)。

[0245] 阴离子前体E-1的结构由化学式E-1表示。

[0246] 化学式E-1

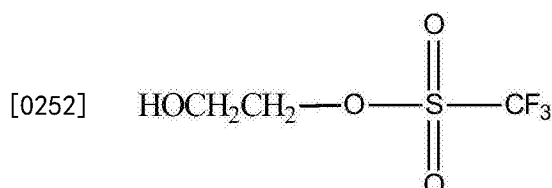


[0248] (阴离子前体E-2 (2-羟乙基三氟甲烷磺酸酯)的合成)

[0249] 将34.5克的2,6-二甲基吡啶(lutidine) (0.32mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制)、9.0ml的乙二醇(0.16mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制)、和100ml的无水二氯甲烷装入具有放入其中的搅拌子的圆底烧瓶, 将烧瓶内的气氛用氮气置换。将烧瓶放在冰浴中并冷却至0℃。之后, 用注射器将溶解在100ml无水二氯甲烷中的54.1ml (0.32mol) 的三氟甲烷磺酸酐滴入混合物。在0℃下将混合物搅拌1小时然后从0℃至室温搅拌过夜。反应完成之后, 将稀盐酸(3%)添加至所得物, 用二氯甲烷和水将混合物进行分液。用硫酸镁将有机层脱水并过滤, 然后在减压下馏去二氯甲烷。由此获得粗产物。将粗产物进行涉及使用二氯甲烷作为展开剂(developing solvent)的硅胶柱色谱法并干燥。之后, 获得作为无色透明溶液的阴离子前体E-2 (2-羟乙基三氟甲烷磺酸酯) 23.7g (0.12mol, 76%产率)。

[0250] 阴离子前体E-2的结构由化学式E-2表示。

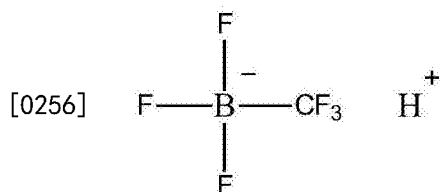
[0251] 化学式E-2



[0253] (阴离子前体E-3 (三氟甲基三氟硼酸的水溶液)的合成)

[0254] 烧瓶内, 将三氟(三氟甲基)硼酸的钾盐20g (0.15mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制) 溶解在100ml的纯水中。使溶液通过填充200ml的酸性阳离子交换树脂Amberlite IR120B (Organo Co., Ltd. 制) 的柱来用氢阳离子来交换钾离子。然后, 合成具有18质量%酸浓度的三氟甲基三氟硼酸的水溶液。在由聚四氟乙烯制成的瓶中储存合成的水溶液。阴离子前体E-3的水溶液中的阴离子和阳离子由化学式E-3表示。

[0255] 化学式E-3



[0257] [3.咪唑的生产例]

[0258] (G-1 (聚乙烯基咪唑)的合成)

[0259] 将10克的1-乙烯基咪唑(0.11mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制)、20ml的甲苯、和18mg的偶氮二异丁腈(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制, [1-乙烯基咪

唑]/[偶氮二异丁腈]=1,000/1)装入试验管,并重复脱气和氮气置换各三次。将试验管密封并在60℃下聚合混合物1小时。反应之后,将反应液冷却并滴入乙醇中,将混合物过滤并干燥。之后,获得8.9g的聚乙烯基咪唑(89%产率)。通过涉及使用聚苯乙烯作为标准样品的GPC测量合成的聚合物的分子量。

[0260] (G-2(1-羟乙基-2-羟甲基咪唑)的合成)

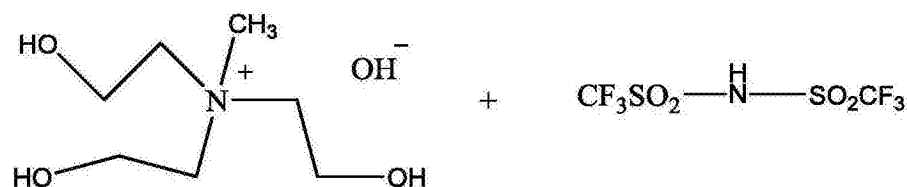
[0261] 将20克的2-溴代乙醇(0.16mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)溶解在200ml的苯(Kanto Chemical Co., Inc.)中。将溶解在200ml苯中的10.5克的(1H-咪唑-2-基)-甲醇(0.11mol, Sigma-Aldrich制)滴入溶液,并在85℃下将混合物加热回流42小时。反应完成之后,通过添加800ml的5质量%碳酸钠水溶液来提取所得物,并用水洗涤苯层并干燥。之后,馏去苯。由此获得作为黄色固体的G-2(1-羟乙基-2-羟甲基咪唑)12.7g(84%产率)。

[0262] [4. 离子导电剂的生产例]

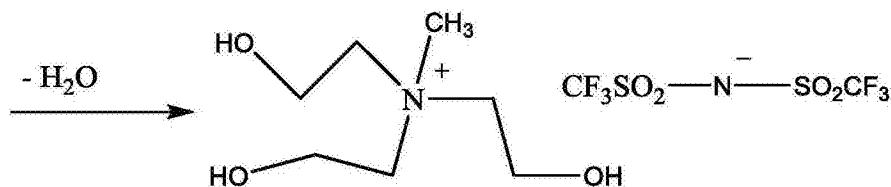
[0263] (离子导电剂A-1的合成;使用离子导电剂合成方法I-1)

[0264] 将搅拌子放入设置有滴下漏斗(dropping funnel)的三颈烧瓶,并将具有45%-50%浓度的三(羟乙基)甲基氢氧化铵的水溶液30ml(相当于78mmol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)和纯水308ml装入烧瓶以制备具有0.23mol/l浓度的水溶液,接着进行氮气置换。将烧瓶放入冰浴并将反应液的温度保持在0℃。将溶液的温度保持在0℃的同时,在30分钟内用滴下漏斗将通过在30ml纯水中溶解21.9g(78mmol, 1.0当量)的双(三氟甲烷磺酰基)酰胺(Kanto Chemical Co., Inc.制)而制备的水溶液滴入至溶液。滴下完成之后,从冰浴中取出并使温度回到室温。将所得物进一步进行反应2小时并在减压下馏去水。用真空管路干燥残留物以提供作为黄色液体的离子导电剂A-1(三(羟乙基)甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺)34.6g(100%产率)。

[0265] 离子导电剂A-1的合成方案如下所示。



[0266]



(A-1)

[0267] (离子导电剂A-3至A-10、A-24和A-25的合成)

[0268] 除了将作为原材料的氢氧化物和酸的种类和添加量如表3所示地改变以外,按与离子导电剂A-1的合成相同的方式来合成离子导电剂A-3至A-10、A-24和A-25。

[0269] [表3]

[0270]

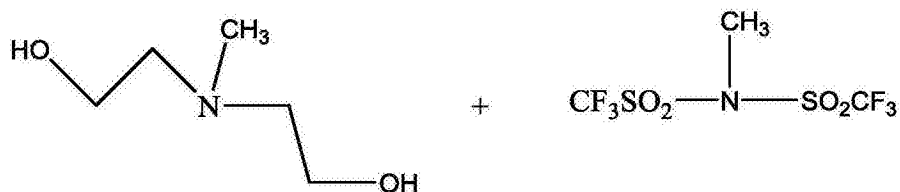
离子导电剂	氢氧化物	添加量 (g)	酸	添加量 (g)
A-1	三(羟乙基)甲基氢氧化铵 (45%-50%水溶液, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	双(三氟甲烷磺酰基)酰胺 (Kanto Chemical Co., Inc.制)	21.9
A-3		30	双(九氟丁烷磺酰基)酰胺 (商品名: EF-N441S-30, 30%水溶液, Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.制)	150.9
A-4		30	4,4,5,5,6,6-六氟二氢-4H-1,3,2-二噻嗪 1,1,3,3-四氧化物 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制)	13.0
A-5		30	三氟甲烷磺酸 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	11.7
A-6	双(羟乙基)二甲基氢氧化铵 (50%水溶液, Yokkaichi Chemical Company Limited 制)	30	九氟丁烷磺酸 (Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.制)	29.8
A-7	三(羟乙基)甲基氢氧化铵 (45%-50%水溶液, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	三氟乙酸 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	8.9
A-8	双(羟乙基)二甲基氢氧化铵 (50%水溶液, Yokkaichi Chemical Company Limited 制)	30	七氟丁酸 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	21.3
A-9	三(羟乙基)甲基氢氧化铵 (45%-50%水溶液, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物 (Synquest Chemicals 制)	32.1
A-10		30	E-3 (三氟甲基三氟硼酸, 18%水溶液)	59.7
A-24		30	盐酸 (35%-37%, Kanto Chemical Co., Inc.制)	7.8
A-25	胆碱的水溶液 (48%-50%水溶液, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	双(三氟甲烷磺酰基)酰胺 (Kanto Chemical Co., Inc.制)	34.1

[0271] (离子导电剂A-2的合成;使用离子导电剂合成方法I-2)

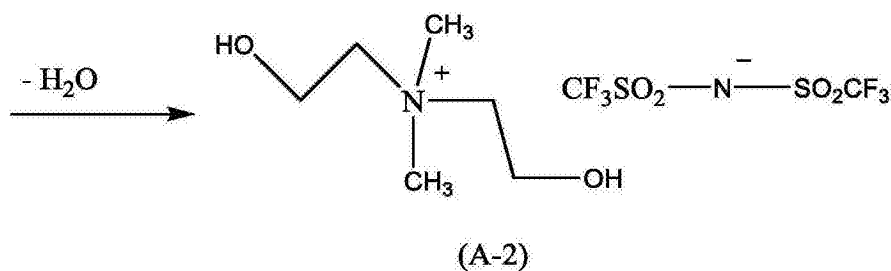
[0272] 将搅拌机放入设置有迪姆罗特冷凝管的三颈烧瓶内,将作为叔胺的N-甲基二乙醇胺30g (0.25mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)、乙酸乙酯200ml (1.25mol/l)、和作为酯化合物的N-甲基双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺74.4g (0.25mol, Sigma-Aldrich制)装

入烧瓶内,并在氮气气氛下将混合物回流20小时。反应之后,将反应液冷却,并用乙酸乙酯和水进行分液。回收有机层,用硫酸镁脱水,过滤,然后干燥以提供作为无色透明液体的离子导电剂A-2(双(羟乙基)二甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺)78.6g(76%产率)。

[0273] 离子导电剂A-2的合成方案如下所示。



[0274]



[0275] (离子导电剂A-11至A-15、A-20和A-21的合成)

[0276] 除了将作为原材料的叔胺和酯化合物的种类和添加量如表4所示地改变以外,按与离子导电剂A-2的合成相同的方式来合成离子导电剂A-11至A-15、A-20和A-21。

[0277] [表4]

[0278]

离子导电剂	叔胺	添加量 (g)	阴离子的酰亚胺化物	添加量 (g)
A-2	N-甲基二乙醇胺 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	N-甲基双(三氟甲基酰胺基)酰亚胺 (Sigma-Aldrich 制)	74.4
A-11	三乙醇胺 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	E-1 (N-羟乙基双(三氟甲基酰胺基)酰亚胺)	65.4
A-12	2-吡啶乙醇 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	E-1 (N-羟乙基双(三氟甲基酰胺基)酰亚胺)	79.3
A-13	2-吡啶乙醇 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	E-2 (2-羟乙基三氟甲烷磺酸酯)	47.3
A-14	聚(4-乙烯吡啶) (Kanto Chemical Co., Inc.制)	30	N,N,N',N'-四(三氟甲烷酰胺基)-己烷-1,6-二胺 (Kanto Chemical Co., Inc.制)	184.0
A-15	聚(二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯) (Kanto Chemical Co., Inc.制)	30	N,N,N',N'-四(三氟甲烷酰胺基)-己烷-1,6-二胺 (Kanto Chemical Co., Inc.制)	139.1
A-16	G-1 (聚乙烯基咪唑)	30	N,N,N',N'-四(三氟甲烷酰胺基)-己烷-1,6-二胺 (Kanto Chemical Co., Inc.制)	232.3
A-14	G-2 (1-羟乙基-2-羟甲基咪唑)	30	E-1 (N-羟乙基双(三氟甲基酰胺基)酰亚胺)	68.7
A-15	G-2 (1-羟乙基-2-羟甲基咪唑)	30	N-甲基双(三氟甲基酰胺基)酰亚胺 (Sigma-Aldrich 制)	62.3
A-20	N-羟乙基吡咯烷酮 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	E-1 (N-羟乙基双(三氟甲基酰胺基)酰亚胺)	84.8
A-21	N-羟乙基哌啶 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	30	E-1 (N-羟乙基双(三氟甲基酰胺基)酰亚胺)	75.6

[0279] (离子导电剂A-16的合成) (使用离子导电剂合成方法I-3)

[0280] 将8克(56.3mmol)的G-2(1-羟乙基-2-羟甲基咪唑)、10.1g的二甲基碳酸盐(dimethyl carbonate)((0.11mol,Kanto Chemical Co.,Inc.制)和50ml的甲醇装入由不锈钢制成的设置有搅拌机、温度计和加热冷却设备的耐压反应容器,并通过在室温下搅拌混合物将G-2和二甲基碳酸盐溶解在甲醇中。接下来,将容器密封,并在搅拌反应液的同时将反应液的温度增加至130℃,并且在将反应容器内的压力保持为0.5MPa以下的同时使反

应液在130℃下进行反应40小时。之后,将反应液冷却至25℃以提供1-羟乙基-2-羟甲基-3-甲基咪唑鎓单甲基碳酸盐在甲醇中的溶液50ml(以碳酸盐的浓度计为1.13mol/l)。

[0281] 接下来,将通过在室温下作为阴离子原材料的双(三氟甲烷磺酰基)酰胺31.7g (0.11mol, Kanto Chemical Co., Inc. 制) 溶解在20ml的纯水中而制备的水溶液滴入咪唑鎓碳酸盐在甲醇中的所得溶液50ml中。搅拌混合物30分钟后,确认碳酸气泡的发生停止,然后在减压下馏去溶剂。用乙酸乙酯和水将所得溶液进行分液,并用硫酸镁将有机层脱水并过滤。之后,在减压下馏去溶剂。将所得粘稠液体(viscous liquid)干燥以提供作为无色透明液体的离子导电剂A-16(1-羟乙基-2-羟甲基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺) 16.5g (37.7mmol, 67%产率)。

[0282] (离子导电剂A-17至A-19的合成)

[0283] 除了不改变用于反应的G-2、二甲基碳酸盐和甲醇的量,并将阴离子原材料的种类和共混量如表5所示地改变以外,按与离子导电剂A-16的合成相同的方式来合成离子导电剂A-17至A-19。

[0284] [表5]

[0285]	离子导电剂	阴离子原材料	阴离子原材料(g)
	A-16	双(三氟甲烷磺酰基)酰胺 (Kanto Chemical Co., Inc. 制)	31.7
	A-17	六氟磷酸 (55%水溶液, Sigma-Aldrich 制)	29.9
	A-18	六氟砷酸 (30%水溶液, Strem Chemicals, Inc. 制)	71.4
	A-19	六氟锑酸 (Sigma-Aldrich 制)	26.7

[0286] (离子导电剂A-22的合成;除离子导电剂合成方法I-1至I-3以外的生产方法(下文中称作“合成方法I-4”))

[0287] 将作为亲核试剂的三乙醇胺30克(0.20mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制) 溶解在50ml的乙腈中,并在室温下将57.2g的碘甲烷(0.40mol, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 制) 添加至溶液中。之后,在90℃下将混合物加热回流72小时。之后,在减压下馏去溶剂。用二乙醚洗涤所得浓缩物并通过倾析除去上清液。将洗涤和倾析操作各重复三次以提供残留物。所得残留物为包含三(羟乙基)甲基碘化铵的混合物。

[0288] 在烧瓶中将所得残留物溶解在200ml的丙酮中以用目标阴离子交换碘离子。之后,将溶解在100ml丙酮中的作为阴离子原材料的双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂104g (0.36mol, Kanto Chemical Co., Inc. 制) 添加至溶液中,并在室温下搅拌混合物24小时。目标离子导电剂不溶于乙酸乙酯,因此用乙酸乙酯和水将混合物进行分液,并回收水层。在减压下馏去水,并在60℃下加热的同时在减压下将所得黄色液体干燥12小时。由此获得作为黄色液体的离子导电剂A-22(三(羟乙基)甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺) 60g (0.13mol, 67%产率)。

[0289] (离子导电剂A-26至A-32的合成)

[0290] 除了将用于反应的阴离子原材料的种类和共混量如表6所示地改变以外,按与离

子导电剂A-22的合成相同的方式来合成离子导电剂A-26至A-32。

[0291] [表6]

[0292]

离子导电剂	阴离子原材料	添加量(g)
A-22	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺锂 (Kanto Chemical Co., Inc.制)	104
A-26	三氟甲烷磺酸铁(III) (Sigma-Aldrich 制)	57.0
A-27	三氟甲烷磺酸铜 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	41.1
A-28	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺银 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	44.0
A-29	三氟甲烷磺酸钡 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制)	49.3
A-30	三氟甲烷磺酸镁 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	36.5
A-31	三(三氟甲烷磺酰基)甲基化铯 (Central Glass Co., Ltd.制)	61.7
A-32	三氟甲烷磺酸钾 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	21.3

[0293] (离子导电剂A-23)

[0294] 商购可得的丁基三甲基铵双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺用作离子导电剂A-23。

[0295] 前述离子导电剂A-1至A-32共同地如表7所示。

[0296] [表7]

[0297]

离子导电剂	阳离子骨架	羟基数	阴离子	离子导电剂合成方法
A-1	铵	3	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	(I-1)
A-2		2	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	(I-2)
A-3		3	双(九氟丁烷磺酰基)酰亚胺阴离子	(I-1)
A-4		3	4,4,5,5,6,6-六氟二氢-4H-1,3,2-二噻嗪 1,1,3,3-四氧化物阴离子	
A-5		3	三氟甲烷磺酸根阴离子	
A-6		2	九氟丁烷磺酸根阴离子	
A-7		3	三氟乙酸根阴离子	
A-8		2	七氟丁酸根阴离子	
A-9		3	三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物阴离子	
A-10		3	三氟甲基三氟硼酸根阴离子	
A-11		4	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	(I-2)
A-12	吡啶鎓	2	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	
A-13		2	三氟甲烷磺酸根阴离子	
A-14	咪唑鎓	3	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	(I-3)
A-15		2	三氟甲烷磺酸根阴离子	
A-16		2	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	
A-17		2	六氟磷酸根阴离子	
A-18		2	六氟砷酸根阴离子	
A-19		2	六氟锑酸根阴离子	
A-20	吡咯烷鎓	2	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	(I-2)
A-21	哌啶鎓	2	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	
A-22	铵	3	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	(I-4)
A-23		0	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	商购可得
A-24		3	氯离子	(I-1)
A-25		1	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	
A-26		3	三氟甲烷磺酸根阴离子	(I-4)
A-27		3	三氟甲烷磺酸根阴离子	
A-28		3	双(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺阴离子	
A-29		3	三氟甲烷磺酸根阴离子	
A-30		3	三氟甲烷磺酸根阴离子	
A-31		3	三(三氟甲烷磺酰基)甲基化物阴离子	
A-32		3	三氟甲烷磺酸根阴离子	

[0298] [5. 异氰酸酯(盐)基封端的预聚物的生产例]

[0299] (异氰酸酯(盐)基封端的预聚物B-1的合成)

[0300] 在反应容器内建立氮气气氛,并将38质量份的异氰酸酯D-1(聚合MDI(商品名:MILLIONATE MR200;Nippon Polyurethane Industry Co.,Ltd.制))装入反应容器。接下来,在将反应容器内的温度保持在65℃的同时,将100质量份的多元醇F-1(聚(四亚甲基二

醇)(商品名:PTMG2000;Mitsubishi Chemical Corporation制))逐渐滴入反应容器。滴入完成之后,在65℃的温度下使混合物进行反应2小时。将所得反应混合物冷却至室温并用50质量份的甲基乙基酮(下文中称作“MEK”)稀释以提供具有3.4质量%异氰酸酯(盐)基含量的异氰酸酯(盐)基封端的预聚物B-1的溶液。

[0301] (异氰酸酯(盐)基封端的预聚物B-2至B-4的合成)

[0302] 除了将用于反应的异氰酸酯和多元醇的种类如表8和表9所示地改变、并将它们的共混量如表10所示地改变以外,按与异氰酸酯(盐)基封端的预聚物B-1的情况相同的方式来合成异氰酸酯(盐)基封端的预聚物B-2至B-4。

[0303] [表8]

异氰酸酯		
[0304]	聚合 MDI (商品名: MILLIONATE MR200, Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.制)	D-1
	甲苯二异氰酸酯(TDI) (商品名: COSMONATE T80, Mitsui Chemicals, Inc.制)	D-2

[0305] [表9]

多元醇		
[0306]	聚(四亚甲基二醇) (商品名: PTMG2000; Mitsubishi Chemical Corporation 制)	F-1
	聚乙二醇 (商品名: PEG-2000; Sanyo Chemical Industries, Ltd.制)	F-2
	聚丁烯己二酸系多元醇 (商品名: NIPPOLLAN 4010; Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.制)	F-3
	聚丙二醇系多元醇 (商品名: SANNIX PP-1000; Sanyo Chemical Industries, Ltd.制)	F-4

[0307] [表10]

[0308]

异氰酸酯(盐) 基封端的预聚 物	异氰酸酯	异氰酸酯的 添加量 (质量份)	多元醇	多元醇的 添加量 (质量份)	甲基乙基酮 的添加量 (质量份)	异氰酸酯含 量(%)
B-1	D-1	38	F-1	100	50	3.4
B-2	D-1	31	F-2	100	50	2.9
B-3	D-2	24	F-3	100	50	3.3
B-4	D-2	35	F-4	100	50	4.5

[0309] [6.涂料的生产例]

[0310] (涂料1)

[0311] 将如下表11所示的作为表面层用材料的材料搅拌并混合。接下来,将MEK添加至混合物以使总固形分比变为30质量%。之后,以混合液体的质量的两倍的量装入氧化锆珠(中心粒径:0.8mm),并通过使用其内壁由氧化锆制成的砂磨机混合内容物。另外,用MEK将所得

物的粘度从10cps调整为13cps。由此制备表面层形成用涂料。

[0312] [表11]

[0313]

	材料	质量份
反应性化合物	异氰酸酯封端的预聚物 B-1	85
多元醇	多元醇 C-1	56
离子导电剂	离子导电剂 A-1	1
粗糙度控制细颗粒	聚氨酯树脂细颗粒(商品名, Art-pearl C-400; Negami Chemical Industrial Co., Ltd 制)	90

[0314] (涂料2至13、18至24、26、27、和29至37)

[0315] 除了使用如下表12至表14所示的材料作为表面层用材料以外,按与涂料1相同的方式生产各涂料。

[0316] [表12]

[0317]

	多元醇	羟基值 (mg KOH/g)
C-1	聚(四亚甲基二醇) (商品名: PTMG2000; Mitsubishi Chemical Corporation 制)	56
C-2	PTG-L2000 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.制)	56
C-3	NEWPOL NP-300 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.制)	768
C-4	聚丙二醇系多元醇 (商品名: SANNIX PP-1000; Sanyo Chemical Industries, Ltd.制)	112
C-5	聚乙二醇 (商品名: PEG-2000; Sanyo Chemical Industries, Ltd.制)	56

[0318] [表13]

[0319]

反应性化合物	
双酚 A 二环氧甘油醚 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	R-2
2,4,6-三[双(甲氧基甲基)氨基]-1,3,5-三嗪 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.制)	R-3

[0320] [表14]

[0321]

涂料	离子导电剂	添加量 (质量份)	异氰酸酯(盐)基封端的预聚物或反应性化合物	添加量 (质量份)	多元醇	添加量 (质量份)
涂料 1	A-1	1.0	B-1	85	C-1	56
涂料 2	A-2	1.0	B-2	99		57
涂料 3	A-3	0.5	B-1	82		58
涂料 4	A-4	2.9		94		50
涂料 5	A-5	9.1		144		19
涂料 6	A-6	1.0		84		57
涂料 7	A-7	1.0		89		55
涂料 8	A-8	1.0		85		57
涂料 9	A-9	1.0		81	C-2	54
涂料 10	A-10	1.0		180	C-3	9
涂料 11	A-11	1.0		120	C-4	40
涂料 12	A-12	1.0		83	C-5	57
涂料 13	A-13	19.0		163	无	0
涂料 18	A-15	1.0	B-4	70	C-1	64
涂料 19	A-16	1.0	B-1	84		57
涂料 20	A-17	0.5		83		58
涂料 21	A-18	2.9		92		51
涂料 22	A-19	9.1		111		35
涂料 23	A-20	1.0		84		57
涂料 24	A-21	1.0		83		57
涂料 26	A-23	1.0		80		59
涂料 27	A-24	1.0		92		53
涂料 29	A-22	1.0		85		56
涂料 30	A-25	1.0		82		58
涂料 31	A-26	1.0		89		56
涂料 32	A-27	1.0		89		56
涂料 33	A-28	1.0		85		56
涂料 34	A-29	1.0		88		55
涂料 35	A-30	1.0		88		55
涂料 36	A-31	1.0		84		57
涂料 37	A-32	1.0		88		55

[0322] 如下所述制备用于基于根据方法(J-2)的方法的树脂生产的涂料14至16。

[0323] (涂料14)

[0324] 将如下表15所示的作为表面层用材料的材料搅拌并混合。接下来,按与涂料1的情况相同的方式制备涂料14。

[0325] [表15]

[0326]

	材料	质量份
反应性化合物	异氰酸酯(盐)基封端的预聚物 B-1	80
多元醇	多元醇 C-1	59
胺化合物	聚(4-乙烯基吡啶)(下方中为"P4VP")(Kanto Chemical Co., Inc.制)	0.25
阴离子前体	N,N,N',N'-四(三氟甲烷磺酰基)-己烷-1,6-二胺(下方中为"C6TFSA")(Kanto Chemical Co., Inc.制)	0.75
粗糙度控制细颗粒	聚氨酯树脂细颗粒(商品名: Art-pearl C-400; Negami Chemical Industrial Co., Ltd.制)	90

[0327] (涂料15和16)

[0328] 除了使用如下表16所示的材料作为表面层用材料以外,按与涂料14的制备相同的方式生产各涂料。

[0329] [表16]

[0330]

涂料	反应性化合物	添加量(质量份)	多元醇	添加量(质量份)	胺化合物	添加量(质量份)	阴离子前体	添加量(质量份)
涂料14	B-1	80	C-1	59	聚(4-乙烯吡啶)(P4VP, Kanto Chemical Co., Inc.制)	0.25	N,N,N',N'-四(三氟甲烷磺酰基)-己烷-1,6-二胺(C6TFSA, Kanto Chemical Co., Inc.制)	0.75
涂料15	B-3	81	C-1	58	聚(二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)(PDMAEMA, Kanto Chemical Co., Inc.制)	0.30	N,N,N',N'-四(三氟甲烷磺酰基)-十二烷-1,12-二胺(C12TFSA, Kanto Chemical Co., Inc.制)	0.70
涂料16	R-2	14	C-1	84	G-1(聚乙烯基咪唑)	0.20	N,N,N',N'-四(三氟甲烷磺酰基)-十二烷-1,12-二胺(C12TFSA, Kanto Chemical Co., Inc.制)	0.80

[0331] (涂料17)

[0332] 将如下表17所示的作为表面层用材料的材料搅拌并混合。接下来,按与涂料1的情况相同的方式制备涂料17。

[0333] [表17]

[0334]

	材料	质量份
反应性化合物	反应性化合物 R-3	1
多元醇	多元醇 C-1	98
离子导电剂	离子导电剂 A-14	1
粗糙度控制细颗粒	聚氨酯树脂细颗粒(商品名: Art-pearl C-400; Negami Chemical Industrial Co., Ltd.制)	90

[0335] (涂料25)

[0336] 除了在涂料材料的混合时使用钠玻璃珠(中心粒径:0.8mm)代替氧化锆珠以外,按与涂料29相同的方式制备涂料25。

[0337] (涂料28)

[0338] 除了在涂料材料的混合时使用钠玻璃珠(中心粒径:0.8mm)代替氧化锆珠以外,按与涂料1相同的方式制备涂料28。

[0339] [实施例1]

[0340] 将预先制备的涂料1的涂膜形成在预先通过将弹性辊D-1浸渍在涂料1中而生产的弹性辊D-1的弹性层的表面上,并干燥。另外,通过使所得物在160℃的温度下进行加热处理1小时将具有约15μm厚度的表面层形成在弹性层的外周上。由此生产根据实施例1的电子照相用构件。

[0341] [实施例2至15、19至24、和30至32,和比较例1至5和8至11]

[0342] 除了将用于实施例1的涂料的种类如表18所示地改变以外,按与实施例1相同的方式生产根据实施例2至15、19至24、和30至32,和比较例1至5和8至11的电子照相用构件。

[0343] [实施例16至18]

[0344] 除了将加热处理温度改变为180℃和将涂料的种类如表18所示地改变以外,按与实施例1相同的方式生产根据实施例16至18的电子照相用构件。

[0345] [实施例25]

[0346] 将涂料1改变为涂料25,并按与实施例1相同的方式在弹性辊D-1的外周上形成表面层。之后,将弹性辊浸渍在1,000ml的纯水中以使其整体覆盖有纯水,并将辊在23℃下放置7天。之后,取出弹性辊并在120℃下干燥3小时。由此生产根据实施例25的电子照相用构件。

[0347] [实施例26]

[0348] 通过除了将弹性辊D-1改变为弹性辊D-2以外,按与实施例1相同的方式进行涂布、干燥和加热来生产根据实施例26的电子照相用构件。

[0349] [实施例27和比较例6]

[0350] 除了将用于实施例26的涂料的种类如表18所示地改变以外,按与实施例26相同的方式生产根据实施例27和比较例6的电子照相用构件。

[0351] [实施例28]

[0352] 图4为说明根据本发明的显影刮板的截面的图。将涂料1的涂膜形成在预先通过将支承基体浸渍在涂料中而生产的支承基体D-3的表面上,以使其从长度侧端部的长度变为

1.5mm,并干燥涂膜。另外,通过在160℃温度下将所得物进行加热处理1小时将具有约15μm厚度52的树脂层50排列在SUS片材的长度侧端部的表面上。由此生产根据实施例28的显影刮板。

[0353] [实施例29和比较例7]

[0354] 除了将用于实施例28的涂料的种类如表18所示地改变以外,按与实施例28相同的方式生产根据实施例29和比较例7的显影刮板。

[0355] [表18]

[0356]

实施例	涂料	弹性辊、 支承基体	离子导电剂	胺化合物	阴离子前体	分散介质	辊的 洗涤
实施例 1	涂料 1	D-1	A-1	无		氧化锆珠	无
实施例 2	涂料 2		A-2				
实施例 3	涂料 3		A-3				
实施例 4	涂料 4		A-4				
实施例 5	涂料 5		A-5				
实施例 6	涂料 6		A-6				
实施例 7	涂料 7		A-7				
实施例 8	涂料 8		A-8				
实施例 9	涂料 9		A-9				
实施例 10	涂料 10		A-10				
实施例 11	涂料 11		A-11				
实施例 12	涂料 12		A-12				
实施例 13	涂料 13		A-13				
实施例 14	涂料 14		无	P4VP	C6TFSA		
实施例 15	涂料 15			PDMAEMA	C12TFSA		
实施例 16	涂料 16			G-1	C12TFSA		
实施例 17	涂料 17		A-14	无			
实施例 18	涂料 18		A-15				
实施例 19	涂料 19		A-16				
实施例 20	涂料 20		A-17				
实施例 21	涂料 21		A-18				
实施例 22	涂料 22		A-19				
实施例 23	涂料 23		A-20				
实施例 24	涂料 24		A-21				
实施例 25	涂料 25		A-22			玻璃珠	有

[0357] 表18(续表)

	实施例	涂料	弹性辊、 支承基体	离子导电剂	胺化合物	阴离子前体	分散介质	辊的 洗涤		
[0358]	实施例 26	涂料 1	D-2	A-1	无		氧化锆珠	无		
	实施例 27	涂料 19		A-16						
	实施例 28	涂料 1	D-3	A-1					氧化锆珠	
	实施例 29	涂料 2		A-2						
	实施例 30	涂料 31	D-1	A-26						
	实施例 31	涂料 32		A-27						
	实施例 32	涂料 33		A-28						
	比较例 1	涂料 26	D-1	A-23						氧化锆珠
	比较例 2	涂料 27		A-24						
	比较例 3	涂料 28		A-1			玻璃珠			
	比较例 4	涂料 29		A-22						
	比较例 5	涂料 30		A-25						
	比较例 6	涂料 29	D-2	A-22			氧化锆珠			
	比较例 7	涂料 27	D-3	A-24						
	比较例 8	涂料 34	D-1	A-29						
	比较例 9	涂料 35		A-30						
比较例 10	涂料 36	A-31								
比较例 11	涂料 37	A-32								

[0359] 通过基于已知的分析方法即热分解GC/MS、逸出气体分析(EGA-MS)、FT-IR或NMR的分析可确认各表面层中的树脂包含根据本发明的结构的事实。

[0360] [电子照相用构件的评价]

[0361] 首先,将预先生产的根据实施例1至25、和30至32,和比较例1至5和8至11的电子照相用构件各自用作显影辊并评价下述项目。

[0362] 1.作为显影辊的评价

[0363] <1-1.显影辊的电阻值>

[0364] 测量将直流电压施加至如图5A和图5B所示的显影辊时显影辊的电阻值。随着导电层的导电性变得越高,获得的显影辊的电阻值越小。首先,在图5A中,由各自通过导电性轴承38以4.9N荷重按压导电性基体2的两端使显影辊与旋转中的具有40mm直径的圆柱形金属37接触。由此使得显影辊随着金属以60rpm的速度旋转。接下来,如图5B所示,从高压电源39将50V的电压施加至显影辊,测量设置在圆柱形金属37与地面之间的具有已知电阻(电阻比显影辊的电阻低2个以上的数量级)的电阻器两端之间的电位差。电压计40(由Fluke制造的189TRUE RMS MULTIMETER)用于电位差的测量。通过由测量的电位差和电阻器的电阻的计算求出通过显影辊在圆柱形金属37内流动的电流。本文中,在电位差的测量中,施加电压2秒后,进行取样3秒并将通过取样获得的平均值计算的值定义为辊电流值。将50V的施加电压除以所得电流求出显影辊的电阻值。通过使用在具有23℃温度和55%相对湿度的环境(下文中称作“N/N环境”)中放置6小时以上的显影辊在N/N环境下进行测量。

[0365] <1-2.显影辊的摩擦带电量>

[0366] 根据下述程序在具有35℃温度和85%相对湿度的环境(下文中称作“H/H环境”)下,在将辊放置在H/H环境中6小时以上之后进行显影辊的摩擦带电量的测量。

[0367] 将如图6所示的测量部在其用于测量之前连接至级联型(cascade-type)表面带电

量测量设备TS-100AT(商品名,Kyocera Chemical Corporation制)。如图6所示,通过绝缘支承棒48支承显影辊42的基体,并将载体43装入粉末投入口41,并在10秒间落下以便在载体43上发生接触充电。标准载体N-01(the Imaging Society of Japan)用作载体。用与电容器46并列连接的电位计47测量设置在绝缘板45上的已落下至接受皿(receiving dish)44内的载体43的总带电量,并定义为带电量 $Q[\mu\text{C}]$ 。另外,测量已落下至接收皿44的载体的质量(g),并将由这些值求出的每单位质量的带电量 $Q/M(\mu\text{C/g})$ 定义为带电量。应当说明的是,在该测量中由显影辊获得的摩擦带电量定义为“带电量1”。

[0368] <1-3. 显影辊的导电层中金属元素的含量>

[0369] 评价显影辊的导电层中金属的含量。首先,剥去覆盖显影辊表面的导电层。将剥去的导电层精确称量并加热灰化,将灰加热溶解在硝酸和氢氟酸中,将溶液干燥硬化。之后,将硬化产物溶解在稀硝酸以便获得定容。用ICP质谱仪(由Agilent Technologies制造的Agilent 4500)将所得的定容液进行电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES分析)。由具有已知浓度的溶液生成各金属的校准曲线,对各样品进行测量两次,并将两次测量值的平均定义为各金属的含量。检出的金属仅如表所示。任何其它金属的含量等于或小于检出下限(1ppm)。

[0370] <1-4. 调节不良(regulation failure)评价>

[0371] 将作为评价对象的显影辊装入激光打印机(商品名:LBP7700C;Canon Inc.制),并进行调节不良评价。首先,将已装入作为评价对象的显影辊的激光打印机放在具有20℃温度和30%相对湿度的环境(下文中称作“L/L环境”)中,然后放置6小时以上。接下来,将具有1%打印率的黑色图像连续输出在100页打印纸上,然后将实白图像输出在新的打印纸上。已输出这些图像之后,观察调色剂在显影辊表面的涂布状态,并目视观察由调色剂的过剩带电导致的静电调色剂凝集(调节不良)的有无。观察结果由下述基准评价。

[0372] A:调色剂涂布(toner coat)上不存在调节不良。

[0373] B:调色剂涂布上存在调节不良但是未出现在任何图像上。

[0374] C:图像上出现调节不良。

[0375] <1-5. 起雾图像评价>

[0376] 首先,将显影辊放置在具有45℃温度和95%相对湿度的环境中14天。将放置后的显影辊装入激光机,放在与调节不良评价相同的H/H环境中,并放置6小时以上。接下来,将具有1%打印率的图像连续输出至100页打印纸上,将实白图像输出在新的打印纸上,并在实白图像的输出期间停止打印机。此时,用胶带(tape)(商品名:CT18;Nichiban Co.,Ltd.制)剥去附着至感光构件的显影剂,并用反射浓度仪(商品名:TC-6DS/A;Tokyo Denshoku Co.,Ltd.制)测量反射率 R_1 。测量相对于胶带反射率 R_0 的反射率的减少量“ R_0-R_1 ”(%),并将测量值定义为起雾值。

[0377] <1-6. 显影剂的摩擦带电量>

[0378] 测量摩擦带电量来评价显影辊对显影剂的电荷提供性能。在评价起雾图像时,将显影辊的、夹在显影剂调节刮板和与感光构件抵接的显影辊的位置之间的部分的周方向宽度较窄的部分承载的显影剂,用金属圆筒管和圆筒过滤器来吸引捕集。此时,用测量机(商品名:8252;ADC Corporation制)测量通过金属圆筒管储存在电容器的电荷量和吸引的显影剂的质量。由这些值计算每单位质量的带电量($\mu\text{C/g}$)。当使用带负电性显影剂时,其每单

位质量的带电量的符号为负,并且可以说随着带电量的绝对值增加,显影辊的电荷提供性能变得越高。应当说明的是,在该测量中由显影辊获得的摩擦带电量定义为“带电量2”。

[0379] [表19]

实施例	辊电阻值 (Ω)	金属含量 (ppm)	调节不良	带电量 1 ($\mu\text{C/g}$)	带电量 2 ($\mu\text{C/g}$)	起雾 (%)
实施例 1	5.7.E+06	<1	A	-5.2	-39	1.0
实施例 2	5.2.E+06	<1	A	-4.4	-33	2.0
实施例 3	1.4.E+07	<1	A	-5.0	-39	0.9
实施例 4	2.7.E+06	<1	A	-5.3	-40	0.9
实施例 5	3.8.E+05	<1	A	-5.2	-39	0.9
实施例 6	4.7.E+06	<1	A	-4.4	-32	1.8
实施例 7	9.5.E+06	<1	A	-5.3	-40	0.9
实施例 8	9.4.E+06	<1	A	-4.3	-33	1.8
实施例 9	4.7.E+06	<1	A	-5.4	-40	1.1
实施例 10	4.4.E+06	<1	A	-5.2	-40	1.0
实施例 11	6.0.E+06	<1	A	-5.2	-39	0.9
实施例 12	6.2.E+06	<1	A	-4.3	-32	1.9
实施例 13	4.1.E+06	<1	A	-4.4	-34	1.7
实施例 14	6.8.E+06	<1	A	-5.2	-39	1.0
实施例 15	5.7.E+06	<1	A	-5.2	-39	1.1
实施例 16	7.4.E+06	<1	A	-5.3	-40	0.9
实施例 17	7.4.E+06	<1	A	-5.3	-40	0.9
实施例 18	4.5.E+06	<1	A	-4.5	-34	1.7
实施例 19	6.7.E+06	<1	A	-4.5	-34	1.7
实施例 20	3.4.E+07	<1	A	-4.4	-32	1.9
实施例 21	6.4.E+06	<1	A	-4.4	-33	1.8
实施例 22	1.8.E+06	<1	A	-4.5	-33	1.7
实施例 23	5.7.E+06	<1	A	-4.5	-33	1.7
实施例 24	5.4.E+06	<1	A	-4.4	-33	1.7
实施例 25	5.7.E+06	Li 50ppm, Na 100ppm	A	-4.5	-34	1.6
实施例 30	1.8.E+06	Fe 600ppm	A	-5.4	-40	1.0
实施例 31	5.7.E+06	Cu 600ppm	A	-5.3	-40	1.0
实施例 32	5.4.E+06	Ag 500ppm	A	-5.2	-40	1.0
比较例 1	3.8.E+06	<1	A	-2.6	-19	12.6
比较例 2	5.7.E+08	<1	C	-5.1	-39	1.1
比较例 3	5.7.E+06	Na 1,000ppm	A	-2.9	-22	7.2
比较例 4	5.7.E+06	Li 700ppm	A	-3.1	-23	6.7
比较例 5	4.4.E+06	<1	A	-2.9	-22	8.2
比较例 8	6.0.E+06	Ba 650ppm	A	-3.2	-24	5.6
比较例 9	6.2.E+06	Mg 550ppm	A	-3.1	-23	5.5
比较例 10	4.1.E+06	Cs 600ppm	A	-3.2	-24	5.6
比较例 11	6.8.E+06	K 800ppm	A	-3.0	-23	6.4

[0381] 应当说明的是,表19中,辊的电阻值为“5.7.E+06”的描述意指辊的电阻值为 $5.7 \times$

$10^6 \Omega$ 。

[0382] 根据实施例1至25和30至32的各显影辊中,未发生调节不良并且即使在H/H环境下起雾值仍小于2%,这是因为辊的导电层包含根据本发明的结构的树脂。

[0383] 与此相反,比较例2中,发生调节不良。推测作为显影辊的电阻增加因而调色剂的带电变得不均匀的事实的结果,发生调节不良。在各比较例1、3、4、5、和8至11中,发生起雾。推测由于离子性化合物迁移至导电层的表面的事实,结果显影辊的电荷提供性能降低从而防止调色剂带电预定的带电量,发生起雾。

[0384] 2.作为充电辊的评价

[0385] 根据实施例26和27、和比较例6的电子照相用构件各自用作充电辊,并评价下述项目。

[0386] <2-1.充电辊的电阻值>

[0387] 除了使用充电辊代替显影辊并将施加电压改变为200V以外,按与<1-1.显影辊的电阻值>部分相同的方式测量充电辊的电阻值。

[0388] <2-2.充电辊的导电层中金属元素的含量>

[0389] 除了使用充电辊代替显影辊以外,按与<1-3.显影辊的导电层中金属元素的含量>部分相同的方式测量充电辊的导电层中金属元素的含量。

[0390] <2-3.横条纹图像的评价>

[0391] 随着充电辊的电阻增加,在半色调图像上可发生细条纹状的浓度不均。所得图像称作“横条纹图像”。随着充电辊的电阻增加,横条纹图像趋于劣化,并且可由调色剂至辊表面的附着而引起。考虑到前述,引入本发明的电子照相用构件作为充电辊并进行下述评价。

[0392] 将根据实施例26的充电辊放置在具有45℃温度和95%相对湿度的环境下14天。之后,将充电辊装入电子照相激光打印机(商品名:HP Color Laserjet Enterprise CP4515dn,Hewlett-Packard Company制)。将激光打印机放在H/H环境中,然后放置2小时。接下来,输出具有4%打印浓度的黑色图像(沿垂直于感光构件的旋转方向的方向以50点的间隔绘制各自具有2点宽度的横线的此类图像)。在将图像输出至100页之后,输出半色调图像(沿垂直于感光构件的旋转方向的方向以2点的间隔绘制各自具有1点宽度的横线的此类图像)以便图像检查。目视观察所得图像并由下述基准评价横条纹。

[0393] A:未发生横条纹的水平。

[0394] B:仅在图像的端部轻微发生横条纹的水平。

[0395] C:在图像的基本上一半区域内发生横条纹并且是显著的水平。

[0396] [表20]

[0397]

实施例	辊电阻值(Ω)	金属含量(ppm)	横条纹
实施例26	5.7.E+06	<1	A
实施例27	6.7.E+06	<1	A
比较例6	5.6.E+06	Li 600ppm	C

[0398] 在各实施例26和27中,未发生横条纹并且获得令人满意的图像。比较例6中,可能发生横条纹,这是因为充电辊给调色剂提供电量的性能减少,而引起调色剂静电附着至充电辊的表面,结果充电辊的表面的电阻增加从而防止感光构件的均匀带电。

[0399] 3.作为显影剂调节构件的评价

[0400] 根据实施例28和29、和比较例7的显影刮板各自用作显影剂调节构件并评价下述项目。

[0401] <3-1.显影剂调节构件的电阻值>

[0402] 在将显影剂调节构件放置在N/N环境中6小时以上之后,在N/N环境下测量显影剂调节构件的电阻值。如下所述使用夹具(jig)如图5A和图5B所示评价辊电阻值的波动来进行显影剂调节构件的电阻值的测量。图5A中,在由通过导电性轴承38的介入(intermediation)以4.9N荷重各自按压显影剂调节构件的两端的各自未形成树脂层的支承基体部分、而与具有40mm直径的圆柱形金属37接触的状态下,固定显影剂调节构件。接下来,由高压电源39施加50V电压,测量设置在圆柱形金属37与地面之间的具有已知电阻(电阻比显影辊调节构件的电阻低2个以上的数量级)的电阻器两端之间的电位差。使用电压计40(由Fluke Corporation制造的189TRUE RMS MULTIMETER)测量电位差。

[0403] 由基于测量的电位差和电阻器的电阻值的计算求出通过显影辊调节构件流动至圆柱形金属37的电流。将50V的施加电压除以所得电流以求出显影辊调节构件的电阻值。在电位差的测量中,施加电压2秒后,进行取样3秒并将由取样数据平均值计算的值得定义为显影剂调节构件的电阻值。

[0404] <3-2.显影剂调节构件的导电层中金属的含量>

[0405] 按与<1-3.显影辊的导电层中金属元素的含量>部分的情况相同的方式测量显影剂调节构件的导电层中金属的含量。

[0406] <3-3.显影剂调节构件的摩擦带电量>

[0407] 除了使用显影剂调节构件代替显影辊以外,按与<1-2.显影辊的摩擦带电量>部分相同的方式测量显影剂调节构件的摩擦带电量。应当说明的是,在该测量中由显影剂调节构件获得的摩擦带电量定义为“带电量1”。

[0408] <3-4.调节不良评价、起雾图像评价、和显影剂的摩擦带电量>

[0409] 除了不将激光打印机显影辊改变为根据本发明的显影辊,和装入根据实施例的任一显影剂调节构件以外,按与显影辊的<1-4.调节不良评价>、<1-5.起雾图像评价>、和<1-6.调节剂的摩擦带电量>部分相同的方式进行各评价和测量。应当说明的是,在该测量中由显影剂调节构件获得的摩擦带电量定义为“带电量2”。

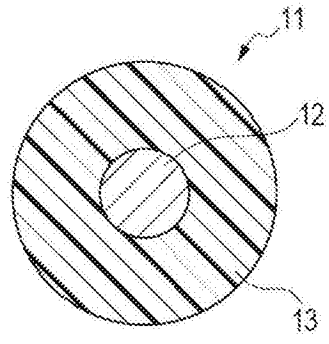
[0410] [表21]

[0411]

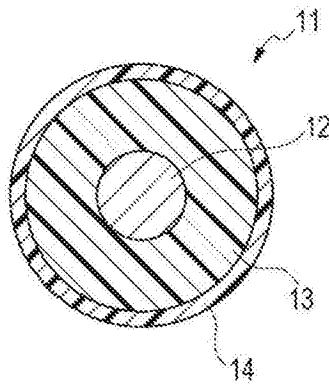
实施例	电阻值 (Ω)	金属含量 (ppm)	调节不良	带电量 1 ($\mu\text{C/g}$)	带电量 2 ($\mu\text{C/g}$)	起雾 (%)
实施例 28	6.8.E+06	<1	A	-4.5	-38	0.9
实施例 29	4.9.E+06	<1	A	-5.2	-33	0.8
比较例 7	2.7.E+08	<1	C	-4.1	-37	0.9

[0412] 各实施例28和29中,在L/L环境下未发生调节不良,并且即使在H/H环境下起雾值小于2%,这是因为导电层包含根据本发明的结构的树脂。与此相反,比较例7中,发生调节不良。推测作为显影剂调节构件的电阻增加以防止将具有预定值的电压施加至显影剂调节构件因而使调色剂的充电变得不均匀的事实的结果,发生在L/L环境下的调节不良。

[0413] 尽管已参考示例性实施方案描述本发明,但应当理解本发明不限于公开的示例性实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以便涵盖所有此类变更以及等同的结构和功能。



A



B

图1

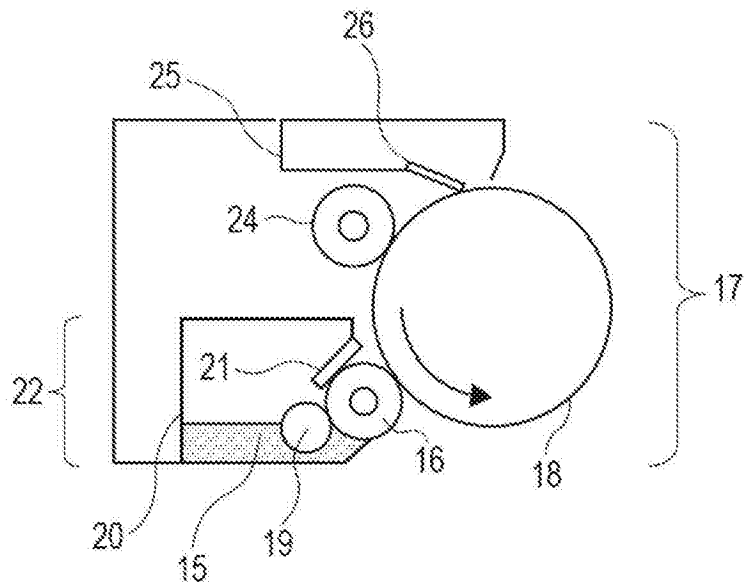


图2

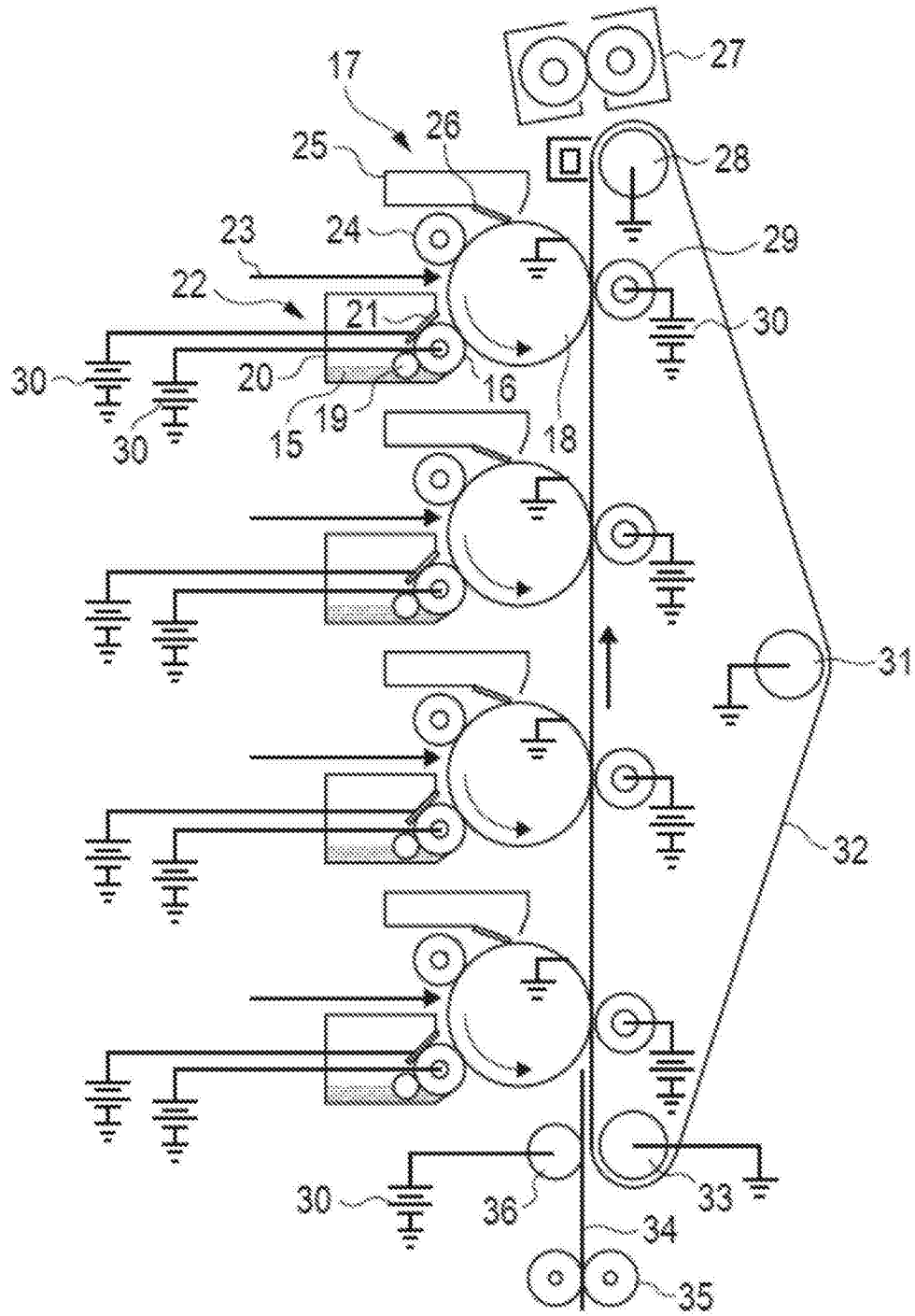


图3

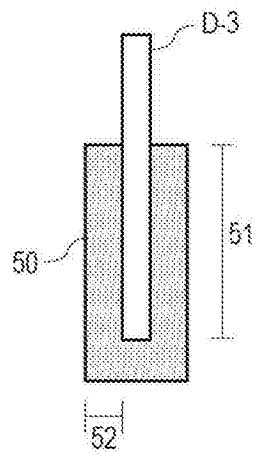
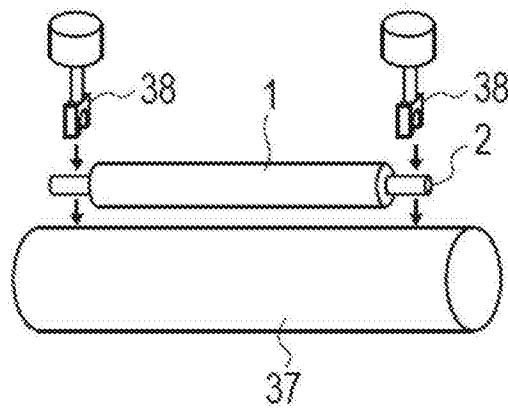
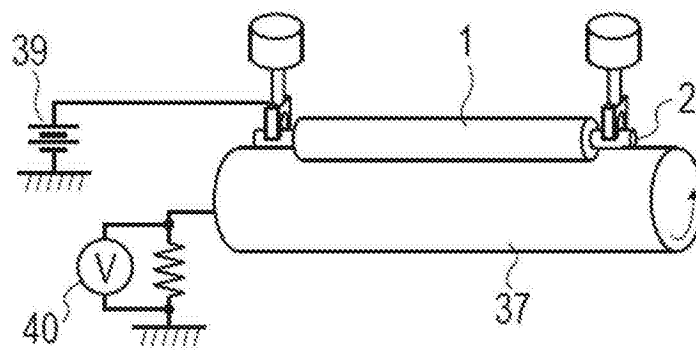


图4



A



B

图5

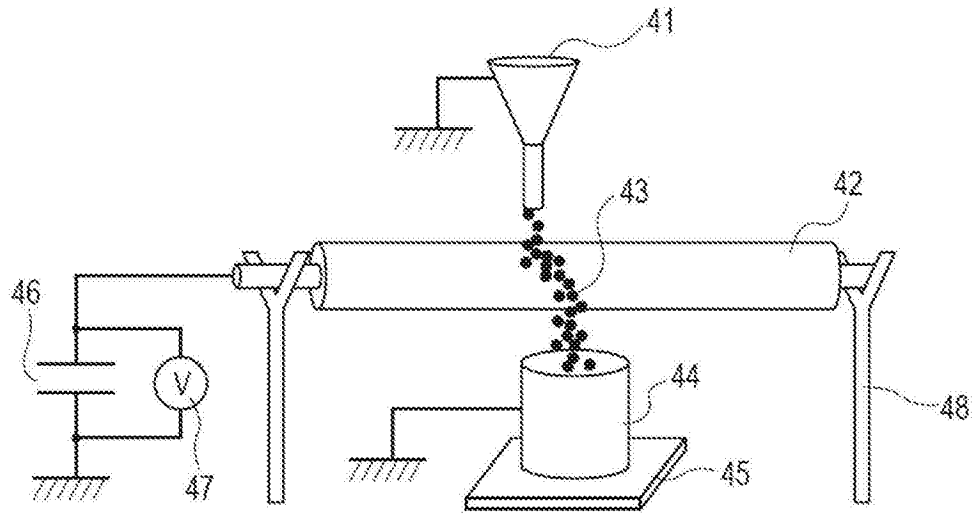


图6