



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0132018
(43) 공개일자 2015년11월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 5/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03G 5/06 (2013.01)
G03G 5/07 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0067971
- (22) 출원일자 2015년05월15일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-101642 2014년05월15일 일본(JP)
JP-P-2015-097742 2015년05월12일 일본(JP)

- (71) 출원인
캐논 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
- (72) 발명자
야마구치 소스케
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내
야마다 마사키
일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이중희

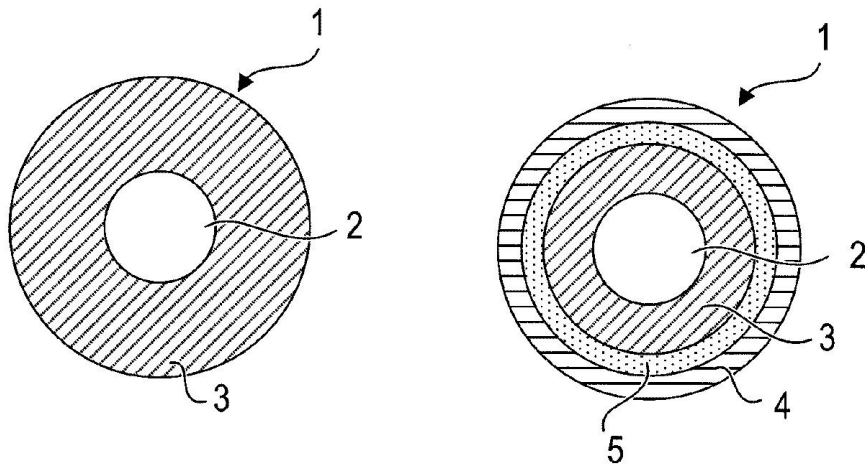
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전자사진용 부재, 프로세스 카트리지 및 전자사진 장치

(57) 요약

본 발명은 고온 및 고습 환경 하에 보존 및 사용된 경우에도 변형 회복이 우수하며, 고품질의 전자사진 화상의 형성에 유용한 전자사진용 부재; 프로세스 카트리지; 및 전자사진 장치를 제공한다. 본 발명의 전자사진용 부재는 도전성 축심체와 도전층을 포함하며; 도전층은 이온 도전체와, 상기 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된 수지를 포함하고; 이온 도전체는 특정 음이온과, 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 양이온을 포함하며; 화합물은 히드록실 기와 반응할 수 있다.

대표도



(72) 발명자

야마우치 가즈히로

일본 도쿄도 오오타꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

니시오카 사토루

일본 도쿄도 오오타꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

신토오 다이치

일본 도쿄도 오오타꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

도전성 축심체(mandrel)와 도전층을 포함하는 전자사진용 부재이며,
상기 도전층은 이온 도전제와, 상기 이온 도전제와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된 수지를 포함하고;
상기 이온 도전제는 음이온과, 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 양이온을 포함하며;
상기 화합물은 상기 히드록실 기와 반응할 수 있고;
상기 음이온은 플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 카르복실레이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온, 플루오린화 술포닐메티드 음이온, 디시안아미드 음이온, 플루오린화 알킬플루오로보레이트 음이온, 플루오린화 포스페이트 음이온, 플루오린화 안티모네이트 음이온, 플루오린화 아르세네이트 음이온 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 전자사진용 부재.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온 도전제의 상기 양이온이 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 4급 암모늄 양이온 및 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 질소 함유 헤테로시클릭 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 전자사진용 부재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이온 도전제의 상기 양이온이 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 4급 암모늄 양이온인 전자사진용 부재.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이온 도전제의 상기 양이온이 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 이미다졸륨 양이온인 전자사진용 부재.

청구항 5

제1항에 있어서, 히드록실 기와 반응할 수 있는 상기 화합물이 이소시아네이트 화합물, 카르복실산 화합물, 에폭시드 화합물 및 멜라민 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 전자사진용 부재.

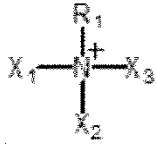
청구항 6

도전성 축심체와 도전층을 포함하는 전자사진용 부재이며,
상기 도전층은
중합체 쇄의 분지 부분에 양이온성 구조를 갖는 수지와;
플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 카르복실레이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온, 플루오린화 술포닐메티드 음이온, 디시안아미드 음이온, 플루오린화 알킬플루오로보레이트 음이온, 플루오린화 포스페이트 음이온, 플루오린화 안티모네이트 음이온, 플루오린화 아르세네이트 음이온 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온을 포함하는 것인 전자사진용 부재.

청구항 7

제6항이 있어서, 상기 분지 부분이 화학식 1 내지 13으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 양이온성 구조를 갖는 것인 전자사진용 부재.

<화학식 1>



(상기 식에서, X₁ 내지 X₃은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타내고; R₁은 하기 (a) 내지 (c):

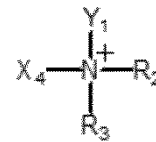
(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

<화학식 2>



(상기 식에서, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

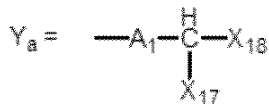
(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고;

X₄는 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타내고; Y₁은 하기 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄:

<화학식 14>



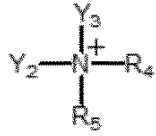
<화학식 15>



(상기 식에서, A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 탄화수소 기 또는 알킬렌 에테르 기를 나타내고; X₁₇ 내지 X₂₀은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에

결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타냄));

<화학식 3>



(상기 식에서, Y₂ 및 Y₃은 각각 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고; R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

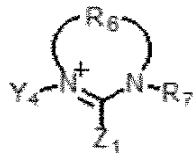
(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

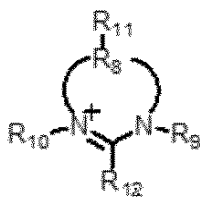
<화학식 4>



(상기 식에서, Y₄는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고; R₆은 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 히드록시카르빌렌 기를 나타내며, 헤테로 원자를 포함할 수 있고; R₇은 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타내고;

Z₁은 수소 원자 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

<화학식 5>



(상기 식에서, R₈은 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 히드록시카르빌렌 기를 나타내며, 헤테로 원자를 포함할 수 있고; R₉ 및 R₁₀은 각각 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조, 또는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고; R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고, 단 R₁₁ 및 R₁₂ 중 하나 이상은 (c)임);

<화학식 6>



(상기 식에서, R₁₃은 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌렌 기를 나타내며, 산소 원자 또는 황 원자를 포함할 수 있고; X₅ 내지 X₇은 각각 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타냄);

<화학식 7>



(상기 식에서, R₁₄는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌렌 기를 나타내며, 산소 원자 또는 황 원자를 포함할 수 있고; R₁₅ 및 R₁₆은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고, 단 R₁₅ 및 R₁₆ 중 하나 이상은 (c)이고;

Y₅는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고;

단, 질소 원자가 이중 결합을 갖는 경우, R₁₆은 부재함);

<화학식 8>



(상기 식에서, R₁₇은 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌렌 기를 나타내며, 산소 원자 또는 황 원자를 포함할 수 있고; R₁₈은 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

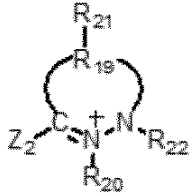
(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고;

Y₆ 및 Y₇은 각각 독립적으로 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

<화학식 9>



(상기 식에서, R₁₉는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 히드로카르빌렌 기를 나타내며, 헤테로 원자를 포함할 수 있고; R₂₀ 및 R₂₂는 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조, 또는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내며, 단 R₂₀ 및 R₂₂ 중 하나 이상은 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이고; R₂₁은 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

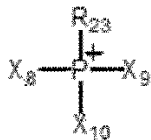
(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고;

Z₂는 수소 원자 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

<화학식 10>



(상기 식에서, X₈ 내지 X₁₀은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타내고; R₂₃은 하기 (a) 내지 (c):

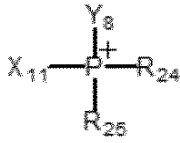
(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

<화학식 11>



(상기 식에서, X₁₁은 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타내고; Y₈은 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고; R₂₄ 및 R₂₅는 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

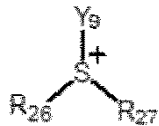
로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

<화학식 12>



(상기 식에서, X₁₂ 내지 X₁₄는 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타냄); 및

<화학식 13>



(상기 식에서, Y₉는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고; R₂₆ 및 R₂₇은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고, 단 R₂₆ 및 R₂₇ 중 하나 이상은 (c)임).

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 양이온성 구조가 상기 화학식 1 내지 9로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 전자 사진용 부재.

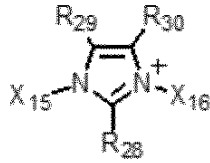
청구항 9

제7항에 있어서, 상기 양이온성 구조가 상기 화학식 1 내지 3으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 전자 사진용 부재.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 양이온성 구조가 화학식 16 내지 18로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 전자사진 용 부재.

<화학식 16>



(상기 식에서, X₁₅ 및 X₁₆은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타내고; R₂₈ 내지 R₃₀은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

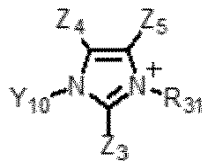
(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

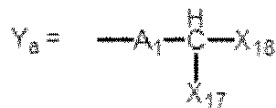
로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내며, 단 R₂₈ 내지 R₃₀ 중 하나 이상은 (c)임);

<화학식 17>

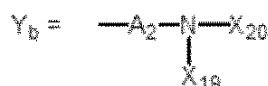


(상기 식에서, Y₁₀은 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고; Z₃, Z₄ 및 Z₅는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 나타내고; R₃₁은 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조, 또는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타냄);

<화학식 14>

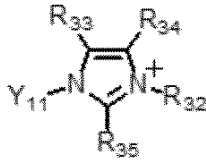


<화학식 15>



(상기 식에서, A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 탄화수소 기 또는 알킬렌 에테르 기를 나타내고; X₁₇ 내지 X₂₀은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타냄)); 및

<화학식 18>



(상기 식에서, Y₁₁은 상기 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고; R₃₂는 하기 (a) 내지 (c):

(a) 수소 원자;

(b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

(c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

로 이루어진 군으로부터 선택된 하나, 또는 상기 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고;

R₃₃ 내지 R₃₅는 각각 독립적으로 상기 (a) 내지 (c)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내며, 단 R₃₃ 내지 R₃₅ 중 하나 이상은 (c)임).

청구항 11

대전 부재 및 현상 부재 중 하나 이상을 포함하며, 전자사진 장치의 본체에 착탈가능하게 부착되도록 구성된 프로세스 카트리지가; 상기 대전 부재 또는 상기 현상 부재가 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 전자사진용 부재인 프로세스 카트리지.

청구항 12

전자사진 감광체, 대전 부재 및 현상 부재를 포함하는 전자사진 장치이며; 상기 대전 부재 또는 상기 현상 부재가 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 전자사진용 부재인 전자사진 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자사진 장치에 사용되는 전자사진용 부재, 상기 전자사진용 부재를 갖는 프로세스 카트리지 및 전자사진 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자사진 장치 (전자사진 시스템을 사용한 복사기, 팩시밀리, 프린터 등)에서, 전자사진 감광체 (이후, "감광체"라고도 지칭됨)는 대전 롤러에 의해 대전되고, 레이저 빔 등에 의해 노광되어, 그 결과, 감광체 상에 정전 잠상이 형성된다. 후속적으로, 현상 용기 내의 토너가 토너 공급 롤러 및 토너 규제 부재에 의해 현상 롤러 위로 도포된다. 현상 롤러에 의해 현상 영역에 반송된 토너에 의해, 감광체와 현상 롤러와의 접촉부 또는 근접부에서 감광체 상의 정전 잠상이 현상된다. 후속적으로, 감광체 상의 토너는, 전사 유닛에 의해 기록지에 전사되고, 열과 압력에 의해 정착된다. 한편, 감광체 상에 잔류하는 토너는 클리닝 블레이드에 의해 제거된다.

[0003] 전자사진 장치에 있어서, 현상 롤러 또는 대전 롤러로서 사용되는, 도전층을 갖는 도전성 롤러는 균일하며 안정한 전기 특성을 가질 것이 요구된다. 도전층에 미리 결정된 도전성을 부여하기 위해서 사용되는 도전체의 예로서, 4급 암모늄 염 등의 이온 도전체가 있다. 이온 도전체를 사용해서 도전화한 도전층은, 도전층 내에 분자 수준으로 분산된 이온 도전체를 가지며, 따라서 카본 블랙 등의 도전성의 입자로부터 제조된 도전층과 비교할 때, 첨가량의 변동이나 가공 이력이, 전기 저항률에 끼치는 영향이 적다. 그로 인해, 도전층의 전기 저항이 전체 영역에 걸쳐 균일해져서, 현상 롤러는 감광체 상의 현상체의 균일한 현상을 가능하게 하고, 대전 롤러는 감광체 표면의 균일한 대전을 가능하게 한다.

[0004] 한편, 이온 도전체는 이행성이 있기 때문에, 이온 도전체는 도전층 내에서 이동해서 표면으로부터 스며나오는 경향이 있다. 이온 도전체가 도전층 내를 이동함으로써, 도전성 롤러의 전기 저항률이 일부 경우 경시적으로 변화한다. 또한, 표면으로부터 스며나오는 이온 도전체는, 도전성 롤러와 접촉하고 있는 감광체 등의 표면에 부착되고, 일부 경우 전자사진 화상의 품질에 영향을 줄 수 있다.

[0005] 이 과제에 대하여, 일본 특허 출원 공개 공보 제2011-118113호에는, 2개의 히드록실 기를 갖는 이온성 액체를 사용함으로써 이온성 액체를 우레탄 수지 조성물에 고정시키고, 이온 도전체가 스며나오는 것을 방지한다.

[0006] 또한, 일본 특허 출원 공개 공보 제H11-209633호에는, 도전성 부여제로서, 에테르 구조가 부가된 4급 암모늄 염을 포함하는 도전성 재료가 기재되어 있다. 설명에 따르면, 특히, 3개의 히드록실 기를 갖는 4급 암모늄 염을 사용함으로써 도전성 재료의 통전 내구성이 향상된다. 여기서, 통전 내구성이란 도전성 재료가 장시간 통전되었을 때의 전기 저항률의 변동이 작은 것을 의미한다.

[0007] 본 발명자들의 검토에 따르면, 2개의 히드록실 기를 갖는 이온 도전체를 포함하는 도전층은, 이온 도전체가 도전층에 고정화되기 때문에, 이온 도전체가 도전층으로부터 스며나오는 것이 방지된다. 그러나, 고온 및 고습 환경 하에 장기간 방치될 때, 일부 경우, 다른 부재와의 접촉부에서의 잔류 변형으로 인해 전자사진 화상이 손상된다. 또한, 3개의 히드록실 기를 갖는 이온 도전체를 포함하는 도전층의 경우에는, 이온 도전체의 스며나움이 보다 더 방지된다. 그러나, 이온 도전체의 음이온의 종류에 따라, 도전층이 고온 및 고습 환경 하에 장기간 방치될 때, 일부 경우, 다른 부재와의 접촉부에서의 잔류 변형으로 인해 전자사진 화상이 손상된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 발명의 개요

[0009] 본 발명은, 고온 및 고습 환경 하에 보존 또는 사용된 경우에도, 변형 회복(deformation recovery)이 우수하며, 고품질의 전자사진 화상의 형성에 유용한 전자사진용 부재를 제공하는 데 관한 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은 고품질의 전자사진 화상을 안정적으로 출력할 수 있는 전자사진 장치, 및 전자사진 장치에 사용되는 프로세스 카트리지를 제공하는 데 관한 것이다.

[0011] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 수행하였다. 그 결과, 특정 조성을 갖는 도전층을 갖는 전자사진용 부재가 고온 및 고습 환경에서 장기간 보관되었을 때에도 변형 회복이 우수한 것을 발견하였고, 결과적으로 본 발명을 성취하는 데에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 한 측면에 따르면, 도전성 축심체(mandrel)와 도전층을 포함하는 전자사진용 부재가 제공되며; 상기 도전층은 이온 도전체와, 상기 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된 수지를 포함하고; 상기 이온 도전체는 음이온과, 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 양이온을 포함하며; 상기 화합물은 상기 히드록실 기와 반응할 수 있으며; 상기 음이온은 플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 카르복실레이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온, 플루오린화 술포닐메티드 음이온, 디시안아미드 음이온, 플루오린화 알킬플루오로보레이트 음이온, 플루오린화 포스페이트 음이온, 플루오린화 안티모네이트 음이온, 플루오린화 아르세네이트 음이온 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 도전성 축심체와 도전층을 포함하는 전자사진용 부재가 제공되며, 상기 도전층은 중합체 쉘의 분지 부분에 양이온성 구조를 갖는 수지와, 플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 카르복실레이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온, 플루오린화 술포닐메티드 음이온, 디시안아미드 음이온, 플루오린화 알킬플루오로보레이트 음이온, 플루오린화 포스페이트 음이온, 플루오린화 안티모네이트 음이온, 플루오린화 아르세네이트 음이온 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온을 포함한다.

[0014] 또한, 본 발명의 추가적인 측면에 따르면, 대전 부재 및 현상 부재 중 하나 이상을 포함하고, 전자사진 장치의 본체에 착탈가능하게 부착되도록 구성된 프로세스 카트리지가 제공되며, 상기 대전 부재 또는 상기 현상 부재는 상기 전자사진용 부재이다.

[0015] 또한, 본 발명의 추가적인 측면에 따르면, 전자사진 감광체, 대전 부재 및 현상 부재를 포함하는 전자사진 장치

가 제공되며, 상기 대전 부재 또는 상기 현상 부재는 상기 전자사진용 부재이다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따르면, 도전층에 제공된 특정 구조를 갖는 수지로 인해, 고온 및 고습 환경 하에 장기간 보관되었을 때에도 변형 회복이 높은 수준으로 유지될 수 있어서, 고품질의 전자사진 화상의 형성에 유용한 전자사진용 부재가 제조될 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명에 따르면, 고품질의 전자사진 화상을 안정적으로 형성할 수 있는 프로세스 카트리지 및 전자사진 장치를 얻을 수 있다.
- [0018] 본 발명의 추가의 특징은 하기 예시적 실시양태의 설명 (첨부된 도면 참조)으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1a는 본 발명의 전자사진용 부재의 일례를 나타내는 개념 다이어그램이다.
- 도 1b는 본 발명의 전자사진용 부재의 다른 예를 나타내는 개념 다이어그램이다.
- 도 1c는 본 발명의 전자사진용 부재의 또 다른 예를 나타내는 개념 다이어그램이다.
- 도 2는 본 발명의 프로세스 카트리지의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.
- 도 3은 본 발명의 전자사진 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.
- 도 4는 본 발명의 전자사진용 부재의 일 실시양태에 있어서의 도전성 롤러의 전류값을 측정하는 측정 장치를 나타내는 개략 구성도이다.
- 도 5는 본 발명의 전자사진용 부재의 일 실시양태에 있어서의 도전성 롤러의 변형 회복을 평가하는 장치의 개략 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 실시양태의 설명
- [0021] 이제 본 발명의 바람직한 실시양태를 첨부된 도면에 따라 상세히 설명할 것이다.
- [0022] 본 발명의 전자사진용 부재는 도전성 축심체와 도전층을 포함한다. 전자사진용 부재를 도전성 롤러로서 사용했을 때의 일 실시양태를 도 1a, 도 1b 및 도 1c에 나타낸다. 도전성 롤러(1)는, 도 1a에 도시된 바와 같이, 도전성 축심체(2)와, 그 외주에 배치된 탄성층(3)을 포함할 수 있다. 이 경우, 탄성층(3)은 이온 도전제와, 상기 이온 도전제와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된 수지로 제조된 도전층이다. 또한, 도 1b에 도시된 바와 같이, 탄성층(3)의 표면에 표면층(4)을 형성할 수 있다. 이 경우, 도전층은 탄성층(3) 및 표면층(4) 중 어느 것에도 적용될 수 있다.
- [0023] 또한, 도 1c에 도시된 바와 같이, 탄성층(3)과 표면층(4)의 사이에 중간층(5)을 갖는 3층 구조, 또는 복수의 중간층(5)을 갖는 다층 구조가 이용될 수 있다. 이 경우, 도전층은 탄성층(3), 중간층(5) 및 표면층(4) 중 어느 것에도 적용될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 전자사진용 부재는 대전 부재 또는 현상 부재로서 사용될 수 있다. 또한, 상기 도전성 롤러는 대전 롤러 또는 현상 롤러로서 사용될 수 있다.
- [0025] <축심체>
- [0026] 축심체(2)는 도전성 롤러(1)의 전극 및 지지 부재로서 기능하며, 예를 들어 알루미늄, 구리 합금 및 스테인리스강과 같은 금속 또는 합금; 크롬 또는 니켈로 도금 처리한 철; 및 도전성을 갖는 합성 수지와 같은 도전성 재료로 제조되고; 중실 또는 중공일 수 있다.
- [0027] <도전층>
- [0028] 본 발명에 있어서, 양이온이란, 도전층에 함유되는 수지를 합성하기 위한, 이온 도전제에 함유된 양이온 부분을 의미하고, 히드록실기와 반응할 수 있는 화합물과 반응하기 전의 상태를 말한다.
- [0029] 또한, 양이온성 구조란, 이온 도전제와, 상기 이온 도전제와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된, 도전층에 함

유된 수지의 일부분을 의미한다. 양이온성 구조는 이온 도전체로부터 유래된 잔기이며, 수지의 다른 부분과 복수의 부위에서 결합하고 있다.

[0030] 본 발명의 도전층은 이온 도전체와, 상기 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된 수지를 포함한다. 이온 도전체는 음이온과, 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 양이온을 포함한다. 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물은, 이온 도전체의 양이온이 갖는 히드록실 기와 반응한다. 음이온은 플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 카르복실레이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온, 플루오린화 술포닐메티드 음이온, 디시안아미드 음이온, 플루오린화 알킬플루오로보레이트 음이온, 플루오린화 포스페이트 음이온, 플루오린화 안티모네이트 음이온, 플루오린화 아르세네이트 음이온 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0031] 또한, 본 발명의 도전층은, 중합체 쇄의 분지 부분에 양이온성 구조를 갖는 수지와, 플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 카르복실레이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온, 플루오린화 술포닐메티드 음이온, 디시안아미드 음이온, 플루오린화 알킬플루오로보레이트 음이온, 플루오린화 포스페이트 음이온, 플루오린화 안티모네이트 음이온, 플루오린화 아르세네이트 음이온 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 음이온을 포함한다.

[0032] 본 발명의 이온 도전체 및 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물은, 중합체 쇄의 분지 부분에 양이온성 구조를 갖는 수지를 얻기 위한 본질적인 재료이다.

[0033] 히드록실 기와 반응할 수 있는 화합물이란, 히드록실 기와 반응하는 관능기를 분자 내에 2개 이상 포함하는 화합물을 의미한다. 히드록실 기와 반응할 수 있는 화합물은, 이온 도전체의 히드록실 기뿐만 아니라, 폴리올, 또는 도전층 내의 기타 화합물의 히드록실 기와도 반응할 수 있다. 히드록실 기와 반응할 수 있는 화합물의 예로는 이소시아네이트 화합물, 카르복실산 화합물, 에폭시드 화합물 및 멜라민 화합물을 들 수 있다. 이소시아네이트 화합물의 예로는 지방족 폴리이소시아네이트, 예컨대 에틸렌 디이소시아네이트, 및 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 (HDI); 지환족 폴리이소시아네이트, 예컨대 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI), 시클로헥산-1,3-디이소시아네이트, 및 시클로헥산-1,4-디이소시아네이트; 방향족 이소시아네이트, 예컨대 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트, 크실릴렌 디이소시아네이트, 및 나프탈렌 디이소시아네이트; 그의 공중합체; 및 이소시아누레이트 화합물, 예컨대 이소시아누레이트 형태, TMP 부가물 형태, 및 뷰렛 형태 및 그의 블록 형태를 들 수 있다. 카르복실산 화합물의 예로는 지방족 디카르복실산, 예컨대 아디프산, 세바스산, 말론산, 1,4-시클로헥산 디카르복실산 및 헥사히드로이소프탈산; 및 방향족 디카르복실산, 예컨대 오르토프탈산, 이소프탈산 및 테레프탈산을 들 수 있다. 에폭시드 화합물의 예로는 지방족 디에폭시드, 예컨대 1,4-부탄 디올 디글리시딜 에테르; 및 방향족 디에폭시드, 예컨대 비스페놀-A 디글리시딜 에테르를 들 수 있다. 사용되는 멜라민 화합물의 예로는 메틸화-유형 멜라민, 부틸화-유형 멜라민, 이미노-유형 멜라민, 메틸부틸-혼합된 멜라민 및 메틸올-유형 멜라민을 들 수 있다.

[0034] 얻어지는 수지의 변형 회복이 우수하다는 점에서, 특히 방향족 이소시아네이트, 예컨대 톨릴렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 및 중합체성 디페닐메탄 디이소시아네이트가 보다 바람직하게 사용된다.

[0035] 이온 도전체와, 상기 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물로부터, 도전층에 함유되는 수지를 합성할 때에, 도전층의 가요성을 더욱 향상시키기 위해서, 이온 도전체 이외의 폴리올을 추가로 첨가해서 당해 수지를 합성할 수 있다. 이 폴리올은 분자 내에 복수의 히드록실 기를 가지며, 히드록실 기는 히드록실 기와 반응할 수 있는 화합물과 반응한다. 폴리올의 예로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올을 들 수 있다. 폴리에테르 폴리올의 예로는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜 및 폴리테트라메틸렌 글리콜을 들 수 있다. 폴리에스테르 폴리올의 예로는, 1,4-부탄디올, 3-메틸-1,4-펜탄디올, 네오펜틸 글리콜과 같은 디올 성분; 또는 트리메틸올프로판과 같은 트리오를 성분과; 아디프산, 프탈산 무수물, 테레프탈산, 헥사히드록시프탈산과 같은 디카르복실산과의 축합 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르 폴리올을 들 수 있다. 상기 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올은 필요에 따라 미리 2,4-톨릴렌 디이소시아네이트 (TDI), 1,4-디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI) 및 이소포론 디이소시아네이트 (IPDI)와 같은 이소시아네이트에 의해 사슬 성장 반응되어 예비중합체를 형성할 수 있다.

[0036] 필요에 따라, 본 발명의 효과가 손상되지 않을 정도로, 본 발명의 수지 이외의 일반적 목적의 수지, 고무 재료, 배합제, 도전성 부여제, 비도전성 충전제, 가교제 및 촉매를 도전층에 첨가할 수 있다. 첨가하는 수지의 예로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 우레아 수지, 에스테르 수지, 아미드 수지, 이

미드 수지, 아미드-이미드 수지, 페놀 수지, 비닐 수지, 실리콘 수지 및 플루오린 수지를 들 수 있다. 고무 재료의 예로는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 고무, 아크릴니트릴-부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 천연 고무, 이소프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 실리콘 고무, 에피클로로히드린 고무 및 우레탄 고무를 들 수 있다. 배합제의 예로는, 수지에 대하여 일반적으로 사용되는 충전제, 연화제, 가공 보조제, 점착 부여제, 점착 방지제 및 발포제를 들 수 있다. 사용되는 도전성 부여제의 예로는 카본 블랙; 알루미늄 및 구리와 같은 도전성 금속; 및 도전성 산화아연, 도전성 산화주석 및 도전성 산화티타늄과 같은 도전성 금속 산화물의 미립자를 들 수 있다. 비도전성 충전제의 예로는 실리카, 석영 분말, 산화티타늄 및 탄산칼슘을 들 수 있다. 가교제의 예로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 테트라에톡시실란, 디-t-부틸퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산 및 디쿠틸퍼옥사이드를 들 수 있다.

[0037] 도전층이 전자사진용 부재의 표면층으로서 사용되고, 이것이 표면 조도를 필요로 하는 경우에는, 도전층에 조도 제어를 위한 미립자를 첨가할 수 있다. 특히, 도전층이 현상 롤러의 표면층에 사용되는 경우, 현상제를 반송하는 능력이 우수한 현상 롤러를 얻기 위해, 조도 제어용 미립자가 3 내지 20 μm의 체적 평균 입경을 가질 수 있다. 또한, 도전층에 첨가하는 미립자의 양은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않기 위해서, 도전층의 수지 고형분 100 질량부에 대하여, 1 내지 50 질량부일 수 있다. 조도 제어에 사용하기 위한 미립자의 예로는 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리에테르 수지, 폴리아미드 수지, 아크릴 수지 및 페놀 수지의 미립자를 들 수 있다.

[0038] 도전층의 형성 방법의 예로는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 코팅 재료의 분무, 침지 및 롤 코팅을 들 수 있다. 일본 특허 공개 공보 제S57-5047호에 기재된 것과 같은, 침지 조의 상단부로부터 코팅 재료를 오버플로우시키는 침지 코팅 방법은 도전층을 형성하는 방법으로서 간편하고 생산 안정성에서 우수하다. 또한, 도 1a에 나타낸 탄성층(3)으로서 본 발명의 도전층을 적용할 때의 도전층 형성 방법으로는, 도전성 롤러에 공지의 방법을 사용할 수 있다. 방법의 예로는 축심체 재료와 도전층 재료를 공동-압출하여 성형하는 방법; 및 도전층 형성용 액체 재료를, 원통형 파이프, 이 파이프의 양단부에 배치된 축심체 지지용 피스, 및 축심체를 구비한 금형에 공급하여, 가열 경화시키는 방법을 들 수 있다.

[0039] <이온 도전제>

[0040] 도전층에 사용되는 이온 도전제는 양이온과 음이온을 갖는다. 양이온은 분자 내에 3개 이상의 히드록실 기를 갖는다. 양이온은 양이온 골격과, 히드록실 기를 갖는 치환기를 포함한다. 양이온은 또한 히드록실 기를 갖지 않는 치환기를 가질 수 있다. 히드록실 기를 갖는 치환기와, 히드록실 기를 갖지 않는 치환기가 각각 양이온 골격에 결합하고 있다.

[0041] 양이온 골격의 예로는 4급 암모늄 양이온, 술포늄 양이온, 포스포늄 양이온 등의 비-시클릭(acyclic) 양이온; 및 이미다졸륨 양이온, 피리디늄 양이온, 피롤리디늄 양이온, 피페리디늄 양이온, 피라졸륨 양이온, 모르폴리늄 양이온, 피라졸리늄 양이온, 히드로이미다졸륨 양이온, 트리아졸륨 양이온, 피리다지늄 양이온, 피리미디늄 양이온, 피라지늄 양이온, 티아졸륨 양이온, 옥사졸륨 양이온, 인돌륨 양이온, 퀴놀리늄 양이온, 이소퀴놀리늄 양이온 및 퀴놀살리늄 양이온 등의 질소 함유 헤테로시클릭 양이온을 들 수 있다.

[0042] 특히, 4급 암모늄 양이온 및 질소 함유 헤테로시클릭 양이온과 같이, 양이온 골격에 질소 원자를 갖는 이온 도전제를 사용한 도전층은, 양이온 골격에 질소 원자를 갖지 않는 이온 도전제 (예를 들어, 술포늄 양이온 및 포스포늄 양이온)을 사용한 도전층에 비하여, 비교적 높은 도전성이 얻어진다는 점에서 바람직하다. 또한, 특히, 4급 암모늄 양이온 또는 이미다졸륨 양이온을 갖는 이온 도전제는 소량의 첨가량에서도 도전성이 우수한 도전층이 얻어지게 한다. 그러므로, 4급 암모늄 양이온 및 이미다졸륨 양이온을 갖는 이온 도전제는 도전층에 첨가하면, 전자사진용 부재를 고온 및 고습 환경 하에 장기간 보관한 후에도 변형 회복의 저하를 지극히 작게 할 수 있다는 점에서, 특히 바람직하다.

[0043] 상술한 바와 같이, 이온 도전제의 양이온은 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 4급 암모늄 양이온, 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 질소 함유 헤테로시클릭 양이온, 또는 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 이미다졸륨 양이온일 수 있다.

[0044] 양이온은 히드록실 기를 갖는 치환기를 둘 이상 포함한다. 여기서, "히드록실 기를 갖는 치환기"란 1개 이상의 히드록실 기를 갖는 치환기를 의미한다. 하나의 양이온 골격에 3개 이상의 히드록실 기가 결합하도록, 히드록실 기를 갖는 치환기가 선택된다. 히드록실 기의 수는 많을수록 더 바람직하다. 히드록실 기를 갖는 치환기는, 히드록시피리디늄 및 히드록시이미다졸륨과 같이, 양이온 골격에 직접 결합된 히드록실 기를 가질 수

있거나; 또는 탄화수소 기 및 알콕시 기 등의 연결기를 통해 양이온 골격에 결합된 히드록실 기를 가질 수 있다.

- [0045] 히드록실 기의 반응성이 비교적 높다는 점에서, 히드록실 기는 연결기를 통해 양이온 골격에 결합하고 있는 것이 바람직하다. 히드록실 기를 양이온 골격에 결합시키기 위한 연결기의 예로는 탄화수소 기, 알킬렌 에테르 기를 갖는 치환기, 또는 분지 구조를 갖는 치환기를 들 수 있다.
- [0046] 탄화수소 기는 메틸렌 기, 에틸렌 기, 프로필렌 기, 부틸렌 기, 펜틸렌 기, 헥실렌 기 및 페닐렌 기 등의 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기일 수 있고, 헤테로 원자, 및 히드록실 기를 갖지 않는 또 다른 관능기 (예를 들어, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기, 플루오린, 염소, 브로민 및 아이오딘 등의 할로겐 기, 메톡시 기 및 에톡시 기 등의 알콕시 기, 아마이드 기 및 시아노 기 등의 헤테로 원자를 포함하는 치환기, 및 트리플루오로메틸 기 등의 할로알킬 기)를 가질 수 있다.
- [0047] 알킬렌 에테르 기를 갖는 치환기로서의 예로는 올리고(에틸렌 글리콜), 올리고(프로필렌 글리콜) 및 올리고(테트라메틸렌 글리콜) 등의, 중합도가 1 내지 10인 알킬렌 에테르 기를 들 수 있다.
- [0048] 분지 구조를 갖는 치환기는 탄소 원자 또는 질소 원자를 분기점으로 하여, 하나의 양이온 골격에 대하여, 복수의 연결기를 통해 복수의 히드록실 기를 결합시킨 치환기이며, 그의 예로는 1,2-프로판디올 기, [비스(2-히드록시에틸)아미노]에틸렌 기 및 2,2-비스(히드록시메틸)-3-히드록시프로필 기를 들 수 있다.
- [0049] 이온 도전체의 양이온은, 히드록실 기를 갖는 치환기의 이외에, 히드록실 기를 갖지 않는 치환기 (예를 들어, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기, 플루오린, 염소, 브로민 및 아이오딘 등의 할로겐 기, 메톡시 기 및 에톡시 기 등의 알콕시 기, 아마이드 기 및 시아노 기 등의 헤테로 원자를 포함하는 치환기, 및 트리플루오로메틸 기 등의 할로알킬 기)를 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0050] 이온 도전체의 음이온은 플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 카르복실레이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온, 플루오린화 술포닐메티드 음이온, 플루오린화 알킬플루오로보레이트 음이온, 플루오린화 포스페이트 음이온, 플루오린화 안티모네이트 음이온, 플루오린화 아르세네이트 음이온, 디시아나미드 음이온 및 비스(옥살레이트)보레이트 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0051] 플루오린화 술포네이트 음이온의 예로는 트리플루오로메탄 술포네이트 음이온, 플루오로메탄 술포네이트 음이온, 퍼플루오로에틸 술포네이트 음이온, 퍼플루오로프로필 술포네이트 음이온, 퍼플루오로부틸 술포네이트 음이온, 퍼플루오로펜틸 술포네이트 음이온, 퍼플루오로헥실 술포네이트 음이온 및 퍼플루오로옥틸 술포네이트 음이온을 들 수 있다.
- [0052] 플루오린화 카르복실레이트 음이온의 예로는 트리플루오로아세테이트 음이온, 퍼플루오로프로피오네이트 음이온, 퍼플루오로부티레이트 음이온, 퍼플루오로발레레이트 음이온 및 퍼플루오로카프로에이트 음이온을 들 수 있다.
- [0053] 플루오린화 술포닐이미드 음이온의 예로는 트리플루오로메탄술포닐이미드 음이온, 퍼플루오로에틸술포닐이미드 음이온, 퍼플루오로프로필술포닐이미드 음이온, 퍼플루오로부틸술포닐이미드 음이온, 퍼플루오로펜틸술포닐이미드 음이온, 퍼플루오로헥실술포닐이미드 음이온, 퍼플루오로옥틸술포닐이미드 음이온, 플루오로술포닐이미드 음이온, 및 시클로-헥사플루오로프로판-1,3-비스(술포닐)이미드 음이온과 같은 시클릭 음이온을 들 수 있다.
- [0054] 플루오린화 술포닐메티드 음이온의 예로는 트리플루오로메탄 술포닐메티드 음이온, 퍼플루오로에틸 술포닐메티드 음이온, 퍼플루오로프로필 술포닐메티드 음이온, 퍼플루오로부틸 술포닐메티드 음이온, 퍼플루오로펜틸 술포닐메티드 음이온, 퍼플루오로헥실 술포닐메티드 음이온 및 퍼플루오로옥틸 술포닐메티드 음이온을 들 수 있다.
- [0055] 플루오린화 알킬 플루오로보레이트 음이온의 예로는 트리플루오로메틸 트리플루오로보레이트 음이온 및 퍼플루오로에틸 트리플루오로보레이트 음이온을 들 수 있다.
- [0056] 플루오린화 포스페이트 음이온의 예로는 헥사플루오로포스페이트 음이온, 트리스-트리플루오로메틸-트리플루오로포스페이트 음이온 및 트리스-퍼플루오로에틸-트리플루오로포스페이트 음이온을 들 수 있다.
- [0057] 플루오린화 안티모네이트 음이온의 예로는 헥사플루오로안티모네이트 음이온 및 트리플루오로메틸-펜타플루오로안티모네이트 음이온을 들 수 있다.
- [0058] 플루오린화 아르세네이트 음이온의 예로는 헥사플루오로아르세네이트 음이온 및 트리플루오로메틸-펜타플루오로아르세네이트 음이온을 들 수 있다.

[0059] 기타의 음이온의 예로는 디시안아미드 음이온 및 비스(옥살레이토)보레이트 음이온을 들 수 있다.

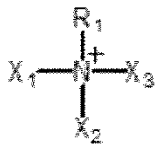
[0060] 특히, 이온 도전체의 음이온으로는, 플루오린화 술포네이트 음이온, 플루오린화 술포닐이미드 음이온 및 플루오린화 술포닐메티드 음이온 등의 전자 끄는 플루오린화 술포닐 기를 갖는 음이온이, 비교적 소량을 도전층에 함유시키는 것으로도, 원하는 도전성을 얻게 한다는 점에서 바람직하다.

[0061] 이온 도전체의 배합량은 도전층 100 질량부에 대하여 0.01 질량부 이상 20 질량부 이하일 수 있다. 0.01 질량부 이상의 양으로 도전성이 높은 도전층이 얻어질 수 있고, 20 질량부 이하의 양으로 특히 변형 회복이 우수한 도전층이 얻어질 수 있다.

[0062] 본 발명의 수지는 이온 도전제와, 상기 이온 도전제와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된다. 이온 도전제는 음이온과, 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 양이온을 포함한다. 이온 도전제와 반응할 수 있는 화합물은, 이온 도전제의 양이온의 히드록실 기와 반응할 수 있는 화합물이다.

[0063] 본 발명의 수지는 3개 이상의 히드록실 기를 갖는 이온 도전제와, 상기 이온 도전제와 반응할 수 있는 화합물과의 반응에 의해 얻어진다. 따라서, 본 발명의 수지는 하기 화학식 1 내지 13으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 양이온성 구조를 포함할 수 있다.

[0064] <화학식 1>

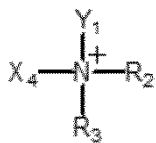


[0065] .

[0066] 상기 화학식 1에서, X₁ 내지 X₃은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다. R₁은 하기 (a) 내지 (c):

- [0067] (a) 수소 원자;
 - [0068] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및
 - [0069] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조
- [0070] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0071] <화학식 2>



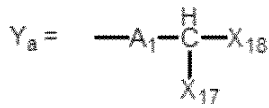
[0072] .

[0073] 상기 화학식 2에서, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

- [0074] (a) 수소 원자;
 - [0075] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및
 - [0076] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조
- [0077] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0078] X₄는 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다. Y₁은 하기 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0079] <화학식 14>



[0080]

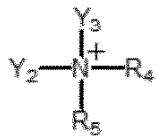
[0081] <화학식 15>



[0082]

[0083] 상기 화학식 14 및 15에서, A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 탄화수소 기 또는 알킬렌 에테르 기를 나타낸다. X₁₇ 내지 X₂₀은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다.

[0084] <화학식 3>



[0085]

[0086] 상기 화학식 3에서, Y₂ 및 Y₃은 각각 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다. R₄ 및 R₅는 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

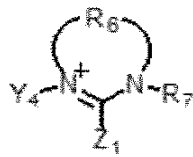
[0087] (a) 수소 원자;

[0088] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

[0089] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0090] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0091] <화학식 4>



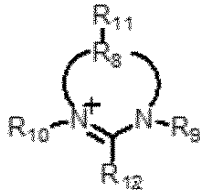
[0092]

[0093] 상기 화학식 4에서, Y₄는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다. R₆은 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 히드록arb릴렌 기를 나타내며, 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 여기서, 히드록arb릴렌 기란 2개의 탄화수소 기로서 정의된다. 그의 구체적 예로는 메틸렌 기 (-CH₂-), 에틸렌 기 (-CH₂CH₂-) 및 프로판-1,3-디일 기 (-CH₂CH₂-CH₂-)를 들 수 있다.

[0094] R₇은 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다.

[0095] Z₁은 수소 원자 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0096] <화학식 5>



[0097]

[0098] 상기 화학식 5에서, R₈은 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌렌 기를 나타내며, 헤테로 원자를 포함할 수 있다. R₉ 및 R₁₀은 각각 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조, 또는 화학식 14 및 15의 Ya 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다. R₁₁ 및 R₁₂는 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

[0099] (a) 수소 원자;

[0100] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

[0101] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0102] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고, 단 R₁₁ 및 R₁₂ 중 하나 이상은 (c)이다.

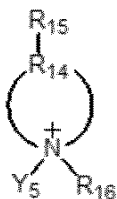
[0103] <화학식 6>



[0104]

[0105] 상기 화학식 6에서, R₁₃은 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌렌 기를 나타내며, 산소 원자 또는 황 원자를 포함할 수 있다. X₅ 내지 X₇은 각각 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다.

[0106] <화학식 7>



[0107]

[0108] 상기 화학식 7에서, R₁₄는 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록카르빌렌 기를 나타내며, 산소 원자 또는 황 원자를 포함할 수 있다. R₁₅ 및 R₁₆은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

[0109] (a) 수소 원자;

[0110] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

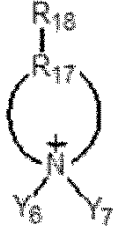
[0111] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0112] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고, 단 R₁₅ 및 R₁₆ 중 하나 이상은 (c)이다.

[0113] Y₅는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0114] 상기 화학식 7에서 질소 원자가 이중 결합을 갖는 경우, R₁₆은 부재하다.

[0115] <화학식 8>



[0116]

[0117] 상기 화학식 8에서, R₁₇은 3 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬렌 기를 나타내며, 산소 원자 또는 황 원자를 포함할 수 있다. R₁₈은 하기 (a) 내지 (c):

[0118] (a) 수소 원자;

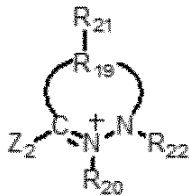
[0119] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

[0120] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0121] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0122] Y₆ 및 Y₇는 각각 독립적으로 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0123] <화학식 9>



[0124]

[0125] 상기 화학식 9에서, R₁₉는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 히드록시알킬렌 기를 나타내며, 헤테로 원자를 포함할 수 있다. R₂₀ 및 R₂₂는 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조, 또는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내며, 단 R₂₀ 및 R₂₂ 중 하나 이상은 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이다. R₂₁은 하기 (a) 내지 (c):

[0126] (a) 수소 원자;

[0127] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

[0128] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0129] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0130] Z₂는 수소 원자 및 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0131] <화학식 10>



[0132]

[0133] 상기 화학식 10에서, X₈ 내지 X₁₀은 각각 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다. R₂₃은 하기 (a) 내지 (c):

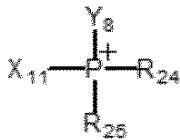
[0134] (a) 수소 원자;

[0135] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

[0136] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0137] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0138] <화학식 11>



[0139]

[0140] 상기 화학식 11에서, X₁₁은 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다. Y₈은 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내낸다. R₂₄ 및 R₂₅는 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

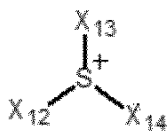
[0141] (a) 수소 원자;

[0142] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

[0143] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0144] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

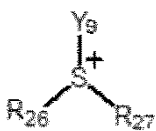
[0145] <화학식 12>



[0146]

[0147] 상기 화학식 12에서, X₁₂ 내지 X₁₄는 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다.

[0148] <화학식 13>



[0149]

[0150] 상기 화학식 13에서, Y₉는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다. R₂₆ 및

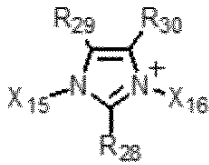
R₂₇은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

- [0151] (a) 수소 원자;
 - [0152] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및
 - [0153] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조
- [0154] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내고, 단 R₂₆ 및 R₂₇ 중 하나 이상은 (c)이다.

[0155] 화학식 14 및 15에서, A₁ 및 A₂는 각각, 상술한 바와 같이, 탄화수소 기 또는 알킬렌 에테르 기를 나타낸다. A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 9개 원자 이하의 최단 거리를 갖는다. A₁ 및 A₂가 탄화수소 기를 나타내는 경우에는, 예를 들어, 노닐렌 기가 상기 요건을 충족시킨다. A₁ 및 A₂가 알킬렌 에테르 기를 나타내는 경우에는, 중합도 2의 폴리테트라메틸렌 글리콜 기, 또는 중합도 3의 폴리에틸렌 글리콜 기가 상기 요건을 충족시킨다. A₁ 및 A₂는 히드록실 기를 갖지 않는 또 다른 관능기 (예를 들어, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기, 플루오린, 염소, 브로민 및 아이오딘 등의 할로젠 기, 메톡시 기 및 에톡시 기 등의 알콕시 기, 아미드 기 및 시아노 기 등의 헤테로 원자를 포함하는 치환기, 및 트리플루오로메틸 기 등의 할로알킬 기)를 포함할 수 있다.

[0156] 도전층은, 예를 들어, 하기 화학식 16 내지 18로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상으로 표시되는 양이온성 구조를 포함할 수 있다.

[0157] <화학식 16>

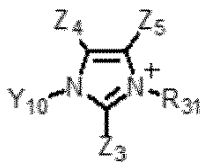


[0158] .

[0159] 상기 화학식 16에서, X₁₅ 및 X₁₆은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다. R₂₈ 내지 R₃₀은 각각 독립적으로 하기 (a) 내지 (c):

- [0160] (a) 수소 원자;
 - [0161] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및
 - [0162] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조
- [0163] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내며, 단 R₂₈ 내지 R₃₀ 중 하나 이상은 (c)이다.

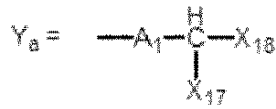
[0164] <화학식 17>



[0165] .

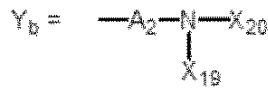
[0166] 상기 화학식 17에서, Y₁₀은 하기 화학식 14 및 15의 Ya 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다. Z₃, Z₄ 및 Z₅는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기를 나타낸다. R₃₁은 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조, 또는 화학식 14 및 15의 Ya 및 Yb로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0167] <화학식 14>



[0168]

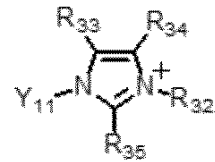
[0169] <화학식 15>



[0170]

[0171] 상기 화학식 14 및 15에서, A₁ 및 A₂는 각각 독립적으로 탄화수소 기 또는 알킬렌 에테르 기를 나타낸다. X₁₇ 내지 X₂₀은 각각 독립적으로 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조를 나타낸다.

[0172] <화학식 18>



[0173]

[0174] 상기 화학식 18에서, Y₁₁은 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다. R₃₂는 하기 (a) 내지 (c):

[0175] (a) 수소 원자;

[0176] (b) 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 기; 및

[0177] (c) 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로 이루어진 군으로부터 선택된 결합을 통해 수지에 결합하는 부분을 포함하는 구조

[0178] 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나, 또는 화학식 14 및 15의 Y_a 및 Y_b로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타낸다.

[0179] R₃₃ 내지 R₃₅는 각각 독립적으로 상기 (a) 내지 (c)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 나타내며, 단 R₃₃ 내지 R₃₅ 중 하나 이상은 (c)이다.

[0180] 이하, 용어 "변형 회복"이란, 도전층을 응력이 가해진 상태 (즉, 상기 도전층이 변형된 상태)에서 고온 및 고습 환경 하에 장기간 방치한 다음, 상기 응력을 제거한 뒤 미리 결정된 시간 경과 후에 상기 도전층이 변형을 회복시키는 성질을 의미한다.

[0181] 도전층의 변형 회복이 증가할수록, 상기 도전층을 갖는 전자사진용 부재가 고온 및 고습 환경에 장기간 방치되었을 때 잔류 변형의 양이 작아진다.

[0182] 본 발명의 양이온 및 음이온을 사용할 때 도전층의 변형 회복의 향상에 현저한 효과가 나타나는 이유에 대해서, 본 발명자들은 이하와 같이 추측하고 있다.

[0183] 먼저, 도전층에 함유된 수지가 카르복시 기, 우레탄 기, 에스테르 기, 히드록실 기 및 아미노 기 등의 극성 관능기를 포함하면, 극성 관능기들이 수소 결합 등의 상호작용에 의해 서로 의사적 가교점을 형성하게 된다. 이 의사적 가교점이 변형 회복을 유지시키는 원인이 된다고 추측된다.

[0184] 그러나, 이온 도전제를 수지에 사용하면, 몇몇 경우, 이온 도전제와 극성 관능기 간에 상호작용이 발생하고, 그로 인해 의사적 가교점의 원인이 되는 극성 관능기 간의 상호작용이 줄어들어, 변형 회복의 저하가 유발된다고 생각된다.

- [0185] 이하에서, 양이온 및 음이온의 종류 차이에 따른 본 발명의 효과 발현 메커니즘에 대해서 순차적으로 설명한다.
- [0186] 양이온에 히드록실 기를 2개 갖는 이온 도전체와, 상기 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된 수지에 있어서, 상기 수지에 함유되는 양이온성 구조는 중합체 쇄에 두 부위에서 결합하여, 중합체의 주쇄에 도입된다. 주쇄에 도입된 양이온성 구조의 운동 자유도(free motion frequency)는 어느 정도 제한되지만, 중합체 쇄에 단지 두 부위에서만 결합하고 있으므로, 어느 정도의 운동성은 유지될 수 있다.
- [0187] 이 상태에서, 양이온성 구조가 수지 내의 극성 관능기 (예를 들어, 카르복시 기, 우레탄 기, 에스테르 기, 히드록실 기 및 아미노 기)에 접근하면, 극성 관능기의 음으로 분극된 부분과, 양전하를 갖는 양이온성 구조가 서로에게 이끌린다. 그 결과, 극성 관능기 간의 상호작용이 감소하고, 의사적 가교점의 수가 감소함에 따라, 변형 회복을 유지하는 것이 어려워진다고 생각된다.
- [0188] 이와 대조적으로, 본 발명에서와 같이, 양이온에 히드록실 기를 3개 이상 갖는 이온 도전체와, 상기 이온 도전체와 반응할 수 있는 화합물로부터 합성된 수지에 있어서는, 수지에 함유되는 양이온성 구조가 중합체 쇄에 세 부위 이상에서 결합한다. 그러므로, 전변의 경우와 비교할 때, 양이온성 구조의 운동 자유도가 더 제한되어, 수지 내의 극성 관능기에 접근하기가 어려워진다. 또한, 부피가 큰 양이온성 구조가 상기 양이온성 구조의 운동을 방해하여, 양이온성 구조가 극성 관능기에 접근하기가 어려워진다.
- [0189] 이로 인해, 전변의 경우와 달리, 양이온성 구조와 극성 관능기가 서로에게 이끌릴 수 없다. 따라서, 극성 관능기 간의 상호작용 (의사적 가교점)이 실질적으로 감소하지 않고, 변형 회복의 저하가 작은 범위로 억제될 수 있다고 생각된다.
- [0190] 또한, 음이온의 종류도 극성 관능기 간의 상호작용을 저해하는 원인이 될 수 있다고 생각된다.
- [0191] 할라이드 음이온, 술페이트 음이온 및 니트레이트 음이온 등과 같이, 높은 양성자 친화성을 가지며, 양성자를 쉽게 환원시키는 음이온은, 상기 음이온과, 극성 관능기가 갖는 양성자 간의 상호작용을 쉽게 유발한다고 생각된다.
- [0192] 즉, 극성 관능기가 갖는 양성자 (에스테르 기 내의 카르보닐 기에 대하여 α 위치에 위치하는 양성자, 및 우레탄 기, 아미노 기 또는 히드록실 기가 갖는 양성자)가 분극으로 인해 양으로 대전되어, 극성 관능기의 음으로 분극된 부분과의 상호작용을 유발할 것으로 생각된다.
- [0193] 그러므로, 높은 양성자 친화성을 갖는 음이온을 사용하면, 음이온과 양성자와의 상호작용으로 인해, 극성 관능기 간의 상호작용 (의사적 가교점)이 상실되어, 변형 회복의 저하를 억제할 수 없는 것으로 생각된다.
- [0194] 이와 대조적으로, 본 발명의 음이온은 극히 높은 화학적 안정성 및 낮은 양성자 친화성을 가지므로, 음이온은 양성자를 거의 환원시키지 않는다.
- [0195] 그러므로, 음이온과, 극성 관능기의 양성자 간의 상호작용이 일어나기 어렵고, 따라서 극성 관능기 간의 상호작용 (의사적 가교점)이 거의 상실되지 않기 때문에, 변형 회복을 유지시킬 수 있는 것으로 생각된다.
- [0196] 이상에서 설명한 것 같이, 본 발명의 양이온 및 음이온은 둘 다, 도전층의 수지의 극성 관능기 간의 상호작용을 저감시키지 않는다. 그러므로, 본 발명의 이온 도전체를 사용하면, 도전층의 변형 회복의 저하를 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0197] 실시예 및 비교예에 나타난 바와 같이, 양이온과 음이온 중 어느 하나만을 본 발명의 것과 동일하게 할 때에는, 전자사진용 부재의 변형량 감소에서 효과가 관찰되지 않았다 (도전층의 변형 회복 유지에 대한 효과가 없음).
- [0198] 따라서, 상기에서 설명한 양이온의 효과와 음이온의 효과의 시너지 효과에 의해, 본 발명의 효과가 얻어지는 것으로 추정된다.
- [0199] 본 발명의 전자사진용 부재는 대전 롤러, 현상 롤러, 전사 롤러, 클리닝 블레이드 등의 전자사진용 부재에 적용될 수 있다.
- [0200] 본 발명의 전자사진용 부재를 현상 장치의 현상 롤러에 적용하는 경우, 현상제는 자성형 또는 비자성형일 수 있고, 1 성분 또는 2 성분을 포함할 수 있다. 현상 장치는 비접촉형 또는 접촉형일 수 있다.
- [0201] <프로세스 카트리지 및 전자사진 장치>
- [0202] 도 2는 본 발명의 프로세스 카트리지를 나타내는 단면도이다. 도 2에 도시된 프로세스 카트리지(17)는 현상 롤

러(16), 현상 블레이드 (토너량 규제 블레이드)(21), 전자사진 감광체(18), 클리닝 블레이드(26), 폐 토너 수용 용기(25) 및 대전 롤러(24)를 포함하며, 이들은 일체화되어 있다. 당해 프로세스 카트리지는, 전자사진 화상 형성 장치의 본체에 착탈가능하게 부착되도록 구성되어 있다. 현상 장치(22)는 토너(15)로 충전된 토너 용기(20)를 포함한다. 토너 용기(20)에 함유된 토너(15)는 토너 공급 롤러(19)에 의해 현상 롤러(16)의 표면에 공급되고, 현상 블레이드(21)에 의해, 현상 롤러(16)의 표면 상에, 미리 결정된 두께를 갖는 토너 층이 형성된다.

[0203] 도 3은 본 발명의 전자사진용 부재를 현상 롤러(16)로서 사용한 전자사진 장치의 단면도이다. 도 3의 전자사진 장치에는 현상 롤러(16), 토너 공급 롤러(19), 토너(15)가 수용될 수 있는 토너 용기(20), 및 현상 블레이드(21)를 포함하는 현상 장치(22)가 착탈가능하게 장착되어 있다. 또한, 감광체(18), 클리닝 블레이드(26), 폐 토너 수용 용기(25) 및 대전 롤러(24)를 포함하는 프로세스 카트리지(17)가 착탈가능하게 장착되어 있다. 현상 장치(22)는 독립형 유닛(stand-alone unit)으로서 착탈가능하게 장착될 수 있지만, 프로세스 카트리지(17)와 함께 일체로 형성되어, 하나의 통합체로서 착탈가능하게 장착될 수 있다. 대안적으로, 현상 장치(22), 감광체(18), 클리닝 블레이드(26), 폐 토너 수용 용기(25) 및 대전 롤러(24)가 전자사진 장치 본체에 배치될 수 있다. 즉, 본 발명의 프로세스 카트리지, 대전 롤러(24) 및 현상 롤러(16) 중 하나 이상이 전자사진 장치 본체에 착탈가능하게 장착되는 한, 어떠한 유형도 가능하다.

[0204] 감광체(18)는 화살표 방향으로 회전하여, 감광체(18)를 대전시키는 대전 롤러(24)에 의해 균일하게 대전된다. 이어서, 감광체(18)에 정전 잠상을 형성하는 노광 유닛으로부터의 레이저 빔(23)에 의해 감광체(18)의 표면에 정전 잠상이 형성된다. 상기 정전 잠상은, 감광체(18)와 접촉 배치되는 현상 장치(22)에 의해 부여되는 토너(15)에 의해 현상되어, 토너상(toner image)으로서 가시화된다.

[0205] 현상에서는, 노광부에 토너상을 형성하는 소위 반전 현상이 수행된다. 감광체(18) 상의 가시화된 토너상은, 전사 부재로서의 전사 롤러(29)에 의해, 기록 매체로서의 종이(34)에 전사된다. 종이(34)는 급지 롤러(35) 및 흡착 롤러(36)를 거쳐서 장치 내에 공급되어, 엔드리스 벨트(endless belt) 형태의 전사 반송 벨트(32)에 의해 감광체(18)와 전사 롤러(29)의 사이에서 반송된다. 전사 반송 벨트(32)는 종동 롤러(driven roller)(33), 구동 롤러(driving roller)(28) 및 텐션 롤러(31)에 의해 가동된다. 전사 롤러(29) 및 흡착 롤러(36)에는 바이어스 전원(30)으로부터 전압이 인가된다. 전사된 토너상을 갖는 종이(34)는 정착 장치(27)에 의해 정착 처리되고, 장치 밖으로 배치되어 프린트 동작이 종료된다.

[0206] 한편, 종이(34)에 전사되지 않고 감광체(18) 상에 잔존하는 토너는 클리닝 블레이드(26)에 의해 긁어내져서, 폐 토너 수용 용기(25)에 수납된다.

[0207] 현상 장치(22)는, 1-성분 현상제로서의 토너를 수용하는 토너 용기(20)와, 토너 용기(20)의 길이 방향으로 연장된 개구부에 위치하여 감광체(18)와 대향 배치되는 현상제 담지체로서의 현상 롤러(16)를 포함한다. 이 현상 장치(22)는 감광체(18) 상의 정전 잠상을 현상해서 화상을 가시화한다. 바이어스 전원(30)으로부터 현상 롤러(16) 및 현상 블레이드(21) 각각에 전압이 인가된다.

[0208] 도 1b에 도시된 바와 같은, 도전성 롤러(1)의 표면층(4)에 본 발명의 도전층을 적용한 구체적인 실시예 및 비교예에 대해서 이하에 나타내지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0209] (탄성 롤러 D-1의 제조)

[0210] SUS 304로 제조된 직경 6 mm, 전체 길이 278.9 mm의 코어 금속에 프라이머 (상표명: DY35-051; 다우 코닝 토레이 코., 엘티디.(Dow Corning Toray Co., Ltd.) 제조)를 코팅하고, 온도 180℃로 가열한 오븐에서 20 분 동안 베이킹하여 축심체를 제조하였다.

[0211] 이렇게 제조된 축심체를 금형에 배치하고, 이하의 재료의 혼합물을 포함하는 부가형 실리콘 고무 조성물을 금형 내에 형성된 캐비티에 주입하였다.

[0212] - 액체 실리콘 고무 재료 (상표명: SE6724A/B; 다우 코닝 토레이 코., 엘티디. 제조): 100 질량부;

[0213] - 카본 블랙 (상표명: 토카 블랙(TOKA BLACK) #4300; 토카이 카본 코., 엘티디.(Tokai Carbon Co., Ltd.) 제조): 15 질량부;

[0214] - 내열성 부여제로서의 실리카 분체: 0.2 질량부; 및

[0215] - 백금 촉매: 0.1 질량부.

[0216] 후속적으로, 금형을 15 분 동안 150℃에서 가열하여, 실리콘 고무를 가황시키고 경화시켰다. 원주 표면에 형성

된 경화된 실리콘 고무층을 갖는 축심체를 금형으로부터 탈형시킨 다음, 당해 축심체를 온도 180℃에서 1 시간 동안 추가로 가열하여, 실리콘 고무층의 경화 반응을 완료시켰다. 이렇게 해서, 축심체의 외주에 직경 12 mm의 실리콘 고무 탄성층이 형성된 탄성 롤러 D-1을 제조하였다.

[0217] (탄성 롤러 D-2의 제조)

[0218] 무전해 니켈 도금 처리 표면을 갖는 전체 길이 252 mm 및 외경 6 mm의 쾌삭강으로 제조된 환봉을 제조하였다. 후속적으로, 상기 환봉의 양단부에서 11 mm 범위를 제외한 230 mm의 범위에서 환봉의 전체 원주에 걸쳐, 접착제를 코팅하여, 축심체를 제조하였다. 접착제는 도전성 핫 멜트 유형의 접착제를 사용하였다. 코팅에는 롤 코터를 사용하였다.

[0219] 후속적으로, 하기에 나타낸 종류와 양의 각 재료를 가압식 혼련기에서 혼합하여, A개의 혼련된 고무 조성물을 얻었다.

[0220] - NBR 고무 (상표명: 니폴(NIPOL) DN219; 제온 코포레이션(Zeon Corporation) 제조): 100.0 질량부;

[0221] - 카본 블랙 (상표명: 토카 블랙 #4300; 토카이 카본 코., 엘티디. 제조): 40.0 질량부;

[0222] - 탄산칼슘 (상표명: 나녹스(NANOX) #30; 마루오 칼슘 코., 엘티디.(Maruo Calcium Co., Ltd.) 제조): 20.0 질량부; 및

[0223] - 스테아르산 (상표명: 스테아르산 애시드(STEARIC ACID) S; 가오 코포레이션(Kao Corporation) 제조): 1.0 질량부.

[0224] 또한, 상기 A개의 혼련된 고무 조성물 166.0 질량부와 하기에 나타낸 종류와 양의 각 재료를 오픈 롤로 혼합하여 미가황 고무 조성물을 제조하였다.

[0225] - 황 (상표명: 숄팩스(SULFAX) 200S; 츠루미 케미칼 인더스트리 코., 엘티디.(Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.) 제조): 1.2 질량부; 및

[0226] - 테트라벤질티우람 디설피드 (상표명: TBZTD; 산신 케미칼 인더스트리 코., 엘티디.(Sanshin Chemical Industry Co., Ltd.) 제조): 4.5 질량부.

[0227] 후속적으로, 축심체 공급 기구 및 미가황 고무 롤러 배출 기구를 갖는 크로스헤드 압출기에, 내경 16.5 mm의 다이를 장착시켰다. 이어서, 압출기와 다이 (크로스헤드)의 온도를 80℃로 조정하고, 도전성 축심체의 반송 속도를 60 mm/sec로 조정하였다. 이 조건 하에, 압출기로부터 미가황 고무 조성물을 공급하여, 크로스헤드 내에서 도전성 축심체를 미가황 고무 조성물로 코팅하여 탄성층을 만들었다. 후속적으로, 코팅된 축심체를 170℃의 열풍 가황 로에 투입하고, 60 분 동안 가열하였다. 냉각한 후, 탄성층의 가장자리를 절제하여 제거하고, 탄성층의 표면을 회전 지석(grindstone)으로 연마하였다. 결과적으로, 축방향에서 중앙부로부터 각 단부 측으로 각 90 mm의 위치에 있어서의 각 직경이 8.4 mm 및 중앙부에서의 직경이 8.5 mm인 탄성 롤러 D-2를 제조하였다.

[0228] (표면층의 형성)

[0229] 이하에 본 발명의 표면층을 얻기 위한 이온 도전제의 합성예를 기술한다. 사용한 친핵체, 친전자체 및 음이온 교환 염은 표 1, 표 2 및 표 3에 각각 기술한다. 친핵체, 친전자체 및 음이온 교환 염의 배합량은 표 4에 기술한다.

[0230] <이온 도전제의 합성>

[0231] 이온 도전제는, 예를 들어 멘슈트킨(Menschutkin) 반응 등의 공지의 친핵 치환 반응을 1 단계 또는 복수의 단계로 사용하여 전구체를 합성한 다음, 공지의 이온 교환 반응을 수행함으로써 얻을 수 있다.

[0232] 따라서, 사용되는 친핵체의 예로는 1급 내지 3급 아민 화합물, 이미다졸 화합물, 피리딘 화합물, 피페리딘 화합물, 피롤리딘 화합물, 모르폴린 화합물, 피라졸 화합물, 설피드 화합물 및 포스핀 화합물 등의 친핵성 헤테로 원자를 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0233] 또한, 사용되는 친전자체의 예로는 히드록실기가 치환된 할로젠화 알킬 화합물을 들 수 있다.

[0234] 또한, 이온 교환 반응에 사용되는 알칼리 금속 염의 예로는 리튬 플루오린화 알킬 설포네이트 염 및 칼륨 플루오린화 알킬설포닐이미드 염 등의, 본 발명의 음이온을 함유하는 알칼리 금속 염을 들 수 있다.

[0235] 친핵 반응에 사용되는 친핵체 및 친전자체, 및 이온 교환 반응에 사용되는 알칼리 금속 염을 원하는 조합으로

변경함으로써, 목적 이온 도전체를 공지의 방법의 조합에 의해 합성할 수 있다.

[0236]

이온 도전체의 합성의 예를 이하에 기술한다.

[0237]

(이온 도전체 1-3의 합성)

[0238]

친핵체 N-1 (디부틸아민) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 24.2 g의 양으로 아세토니트릴 50 ml에 용해시켰다. 실온에서 친전자체 Q-1 (4-브로모-1-부탄올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 68.3 g의 양으로 상기 용액에 첨가한 다음, 90℃에서 72 시간 동안 가열 및 환류시켰다. 후속적으로, 용매를 감압 하에 증류 제거하였다. 얻어진 농축물을 디에틸 에테르로 세정하고, 상청액을 경사분리에 의해 제거하였다. 세정 및 경사분리를 3회 반복하여, 잔류물을 얻었다. 얻어진 잔류물은 브로마이드 이온을 갖는 화합물이다.

[0239]

브로마이드 이온을 목적 음이온과 교환시키기 위해서, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄 30 ml에 용해시켰다. 물 30 ml에 용해시킨 57.5 g의 양의 음이온 교환 염 A-2 (리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드) (간토 케미칼 코., 인크.(Kanto Chemical Co., Inc.) 제조)를 상기 용액에 첨가한 다음, 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 얻어진 용액을 분액하여, 유기층을 얻었다. 이 유기층을 물로 2회 분액하고, 디클로로메탄을 감압 하에 증류 제거하였다. 결과적으로, 음이온으로서 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 음이온을 갖는 이온 도전체 1-3을 얻었다.

표 1

친핵체			
디부틸아민 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-1	4-히드록시메틸이미다졸 (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. 제조)	N-12
트리에탄올아민 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-2	이미다졸 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-13
4-부틸아미노-1-부탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-3	4-피리딘에탄올 히드록로라이드 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-14
2-아미노에탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-4	2-피리딘에탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-15
3-메틸아미노-1-프로판올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-5	2-피롤리딘-2-일-에탄올 (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. 제조)	N-16
뉴폴(NEWPOL) NP-400 NP-400 (산요 케미칼 인더스트리즈, 엘티디.(Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 제조)	N-6	1-피페리딘 에탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-17
4-아미노-1-부탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-7	4-피페리딘 에탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-18
부틸아민 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-8	모르폴린 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-19
3-아미노-1,2-프로판디올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-9	피라졸 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-20
1-(2-히드록시메틸) 이미다졸 (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. (Sigma-Aldrich Co. LLC.) 제조)	N-10	2-2'-티오디에탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	N-21
(1H-이미다졸-2-일) 메탄올 (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. 제조)	N-11	트리스(히드록시메틸) 포스핀 (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. 제조)	N-22

[0240]

표 2

친전자체	
4-브로모-1-부탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	Q-1
메틸 아이오다이드 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	Q-2
1-클로로트리아콘탄 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	Q-3
3-클로로-1,2-프로판디올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	Q-4
1-브로모데칸 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	Q-5
2-[2-(2-클로로에톡시)에톡시]에탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	Q-6
테트라에틸렌 글리콜 p-톨루엔술포네이트 (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. 제조)	Q-7
2-브로모에탄올 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	Q-8

[0241]

표 3

음이온 교환 염	
리튬 트리플루오로메탄 술포네이트 (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 엘티디.(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 제조)	A-1
리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (간토 케미칼 코., 엘티디.(Kanto Chemical Co., Ltd.) 제조)	A-2
과염소산리튬 (간토 케미칼 코., 엘티디. 제조)	A-3
칼륨 비스(플루오로술포닐)이미드 (미쯔비시 머티리얼스 일렉트로닉 케미칼스 코., 엘티디.(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.) 제조)	A-4
칼륨 비스(노나플루오로부탄 술포닐)이미드 (미쯔비시 머티리얼스 일렉트로닉 케미칼스 코., 엘티디. 제조)	A-5
나트륨 디시아나미드 (도요 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	A-6
칼륨 트리스(트리플루오로메탄술포닐)메티드 (상표명: K-TFSM; 센트럴 글래스 코., 엘티디.(Central Glass Co., Ltd.) 제조)	A-7
칼륨 헥사플루오로프로판술포네이트 (상표명: EF-32; 미쯔비시 머티리얼스 일렉트로닉 케미칼스 코., 엘티디. 제조)	A-8
리튬 트리플루오로아세테이트 (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 엘티디. 제조)	A-9
칼륨 시클로-헥사플루오로프로판-1,3-비스(술포닐)이미드 (상표명: EF-X302; 미쯔비시 머티리얼스 일렉트로닉 케미칼스 코., 엘티디. 제조)	A-10
칼륨 트리플루오로(트리플루오로메틸)보레이트 (도요 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	A-11
리튬 헥사플루오로포스페이트 (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 엘티디. 제조)	A-12
리튬 헥사플루오로안티모네이트 (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 엘티디. 제조)	A-13
리튬 헥사플루오로아르세네이트 (도요 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)	A-14
리튬 비스(옥살레이토)보레이트 (상표명: LiBOB; 비오씨 사이언시스 코.(BOC Sciences Co.) 제조)	A-15

[0242]

표 4

이온 도전제	친핵체	친핵체 (g)	친전자체	친전자체 (g)	음이온 교환 염	음이온 교환 염 (g)
1-3	N-1	24.2	Q-1	68.3	A-2	57.5
1-4	N-2	46.0	Q-2	65.8	A-3	36.0
1-5	N-2	33.0	Q-2	47.1	A-2	69.9
1-7	N-4	9.2	Q-1	104.2	A-4	36.5
1-9	N-6	44.4	Q-5	34.6	A-5	71.1
2-2	N-10	27.0	Q-8	45.2	A-2	76.1
2-3	N-12	17.6	Q-8	67.2	-	-
2-4	N-12	17.6	Q-8	67.2	A-10	65.2
2-6	N-13	17.8	Q-4	87.7	A-12	44.4
2-7	N-11	21.1	Q-4	71.2	A-13	57.7
3-1	N-14	30.6	Q-4	41.0	A-2	78.4
3-2	N-15	40.1	Q-4	53.8	A-1	56.0
4-1	N-16	23.6	Q-8	77.0	A-4	49.4
4-2	N-16	31.7	Q-4	91.1	A-6	27.0
5-1	N-17	24.5	Q-4	31.4	A-7	94.1
5-2	N-18	32.7	Q-4	83.8	A-9	33.5
8-1	N-21	39.0	Q-4	55.0	A-12	55.7
8-2	N-21	30.7	Q-8	49.2	A-13	70.1
9-2	N-22	25.0	Q-4	54.3	A-15	70.2

[0243]

[0244]

(이온 도전제 1-4, 1-5, 1-7, 1-9, 2-2 내지 2-4, 2-6, 2-7, 3-1, 3-2, 4-1, 4-2, 5-1, 5-2, 8-1, 8-2 및 9-2의 합성)

[0245]

원료로서의 친핵체, 친전자체 및 음이온 교환 염의 종류 및 배합량을 표 1 내지 표 4에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 이온 도전제 1-3의 합성에서와 동일한 방식으로 하여, 이온 도전제 1-4, 1-5, 1-7, 1-9, 2-2, 2-4, 2-6, 2-7, 3-1, 3-2, 4-1, 4-2, 5-1, 5-2, 8-1, 8-2 및 9-2를 얻었다. 이온 도전제 2-3은, 음이온 교환 없이 클로라이드 염으로서 얻었다.

[0246]

(이온 도전제 1-6의 합성)

[0247]

친핵체 N-3 (4-부틸아미노-1-부탄올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 18.7 g의 양으로 벤젠 (간토 케미칼 코., 인크.(Kanto Chemical Co., Inc.) 제조) 200 ml에 용해시켰다. 벤젠 200 ml에 용해시킨 88.0 g의 양의 3급화를 위한 친전자체 Q-3 (1-클로로트리아코탄) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디.(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 제조)을 상기 용액에 적가한 다음, 42 시간 동안 85℃에서 가열 및 환류시켰다. 반응 종료 후, 탄산나트륨 5 질량% 수용액 800 ml를 첨가해서 추출하였다. 벤젠층을 물로 세정 및 건조시켰다. 이어서, 벤젠을 증류 제거해서, 황색 점성 액체로서 3급 아민 화합물을 얻었다. 후속적으로, 얻어진 3급 아민 화합물을 300 ml의 아세토니트릴에 용해시켰다. 4급화를 위한 친전자체 Q-4 (3-클로로-1,2-프로판디올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 21.2 g의 양으로 실온에서 상기 용액에 첨가한 다음, 90℃에서 72 시간 동안 가열 및 환류시켰다. 이어서, 용매를 감압 하에 증류 제거하였다. 얻어진 농축물을 디에틸 에테르로 세정하고, 상청액을 경사분리에 의해 제거하였다. 이 조작을 3회 반복하여, 잔류물을 얻었다. 얻어진 잔류물은 클로라이드 이온을 갖는 화합물이다.

[0248]

클로라이드 이온을 목적 음이온과 교환시키기 위해서, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄 20 ml에 용해시켰다. 물 20 ml에 용해시킨 22.1 g의 양의 음이온 교환 염 A-1 (리튬 트리플루오로메탄술포네이트) (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 엘티디. 제조)를 상기 용액에 첨가하고, 이것을 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 얻어진 용액을 분액하여, 유기층을 얻었다. 이 유기층을 물로 2회 분액하였다. 디클로로메탄을 감압 하에 증류 제거하여, 음이온으로서 트리플루오로메탄 술포네이트 음이온을 갖는 이온 도전제 1-6을 얻었다.

표 5

이온 도전제	친핵체	첨가량 (g)	3 급화를 위한 친전자체	첨가량 (g)	4 급화를 위한 친전자체	첨가량 (g)	음이온 교환 염	첨가량 (g)
1-6	N-3	18.7	Q-3	88.0	Q-4	21.2	A-1	22.1
1-10	N-7	17.9	Q-4	66.3	Q-1	46.1	A-6	19.7
1-11	N-8	5.9	Q-7	83.9	Q-6	20.4	A-7	39.8
2-5	N-12	21.0	Q-4	35.4	Q-8	40.2	A-11	53.3
6-1	N-19	16.2	Q-4	30.8	Q-8	35.0	A-10	68.0
7-1	N-20	15.0	Q-4	37.0	Q-8	42.1	A-11	55.8

[0249]

[0250]

(이온 도전제 1-10, 1-11, 2-5, 6-1 및 7-1의 합성)

[0251]

원료로서의 친핵체, 친전자체 및 음이온 교환 염의 종류 및 배합량을 표 5에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 이온 도전제 1-6의 합성에서와 동일한 방식으로 하여, 이온 도전제 1-10, 1-11, 2-5, 6-1 및 7-1을 얻었다.

[0252]

(이온 도전제 1-8의 합성)

[0253]

친핵체 N-5 (3-메틸아미노-1-프로판올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조) 15.4 g 및 4-클로로메틸-2,2-디메틸-1,3-디옥솔란 16.1 g의 아세트니트릴 용액 100 mL에 탄산칼륨을 14.8 g의 양으로 첨가하였다. 이어서, 용액을 90°C에서 18 시간 동안 가열 및 환류시켰다. 반응 종료 후, 용액을 실온으로 냉각시키고, 침전된 고체를 여과하고, 아세트니트릴 300 mL로 세정하였다. 여과액을 감압 하에 농축시킨 다음, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여, 5.7 g의 중간체 1을 얻었다.

[0254]

중간체 1 5.0 g에 친전자체 Q-4 (3-클로로-1,2-프로판디올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 2.1 mL의 양으로 첨가하고, 100°C에서 96 시간 동안 반응시켰다. 반응 종료 후, 생성물을 실온으로 냉각시키고, 메탄올 5 mL로 희석시켰다. 1 mol/L의 염산 수용액 10 mL를 희석된 생성물에 첨가한 다음, 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반시켰다. 감압 하에 용매를 증류 제거한 후, 물 24 mL를 첨가하고, 거기에 음이온 교환 염 A-2 (리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드) (간토 케미칼 코., 인크. 제조) 6.9 g의 수용액 24 mL를 적가하였다. 용액을 1 시간 동안 교반한 후, 감압 하에 건조시켜, 14.1 g의 이온 도전제 1-8을 얻었다.

[0255]

(이온 도전제 1-12의 합성)

[0256]

친핵체 N-9 (3-아미노-1,2-프로판디올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 2.02 g의 양으로 벤젠 (간토 케미칼 코., 인크. 제조) 20 mL에 용해시켰다. 벤젠 10 mL에 용해시킨 11.6 g의 양의 친전자체 Q-7 (테트라에틸렌 글리콜 p-톨루엔술포네이트) (시그마-알드리치 코. 엘엘씨.(Sigma-Aldrich Co. LLC.) 제조)를 상기 용액에 적가한 다음, 85°C에서 42 시간 동안 가열 및 환류시켰다. 반응 종료 후, 5 질량% 탄산나트륨 수용액 80 mL를 첨가해서 추출하고, 벤젠층을 물로 세정하였다. 건조 후, 벤젠을 증류 제거해서, 황색 점성 액체로서 2급 아민 화합물을 얻었다. 후속적으로, 교반 장치, 온도계, 환류관, 적하 장치 및 온도 조절 장치를 갖는 반응 용기 내에서 2급 아민 화합물을 교반하면서, 거기에 순수 100 질량부를 첨가하고, 혼합물을 40°C로 가열하였다. 후속적으로, 반응 온도를 40°C 이하로 유지시키면서, 거기에 에틸렌 옥사이드 29.3 g을 30 분에 걸쳐 서서히 적가하였다. 추가의 2 시간 동안 교반하면서 반응을 수행하여, 반응 혼합물을 얻었다. 얻어진 반응 혼합물에 디에틸 에테르를 첨가해서 희석하였다. 희석된 생성물에 암모늄 클로라이드 수용액을 첨가해서 추출하여, 3급 암모늄 클로라이드를 얻었다.

[0257]

3급 암모늄 클로라이드의 클로라이드 이온을 목적 음이온과 교환시키기 위해서, 얻어진 3급 암모늄 클로라이드를 디클로로메탄 5 mL에 용해시켰다. 이어서, 물 5 mL에 용해시킨 7.04 g의 양의 음이온 교환 염 A-8 (칼륨 헵타플루오로프로판 술포네이트) (미쯔비시 머티리얼스 일렉트로닉 케미칼스 코., 엘티디.(Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd.) 제조)를 상기 용액에 첨가한 다음, 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 얻어진 용액을 분액하여, 유기층을 얻었다. 이 유기층을 물로 2회 분액한 다음, 디클로로메탄을 감압 하에 증류 제거하였다. 이렇게 해서, 음이온으로서 헵타플루오로프로판 술포네이트 음이온을 갖는 이온 도전제 1-12를 얻었다.

[0258]

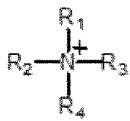
(이온 도전제 1-13의 합성)

- [0259] 교반 장치, 온도계, 환류관, 적하 장치 및 온도 조절 장치를 갖는 반응 용기 내에서 친핵체 N-7 (4-아미노-1-부탄올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조) 1.56 g을 교반하면서, 거기에 순수 100 질량부를 첨가하고, 혼합물을 40℃로 가열하였다. 후속적으로, 반응 온도를 40℃ 이하로 유지시키면서, 에틸렌 옥사이드 46.1 g을 30분에 걸쳐 서서히 적가하였다. 추가의 2 시간 동안 교반하며 반응을 수행하고, 반응 생성물을 감압 하에 건조시켰다. 이렇게 해서, 4급 암모늄 히드록시드를 얻었다.
- [0260] 히드록시드 이온을 목적 음이온과 교환시키기 위해서, 4급 암모늄 히드록시드를 디클로로메탄 5 ml에 용해시켰다. 이어서, 물 5 ml에 용해시킨 2.31 g의 양의 음이온 교환 염 A-9 (리튬 트리플루오로아세테이트) (와코 퓨어 케미칼 인더스트리즈, 엘티디. 제조)를 상기 용액에 첨가한 후, 이것을 24 시간 동안 실온에서 교반하였다. 얻어진 용액을 분액하여, 유기층을 얻었다. 이 유기층을 물로 2회 분액하고, 디클로로메탄을 감압 하에 증류 제거하였다. 음이온으로서 트리플루오로아세테이트 음이온을 갖는 이온 도전제 1-13을 얻었다.
- [0261] (이온 도전제 2-8의 합성)
- [0262] 교반 장치, 온도계, 환류관, 적하 장치 및 온도 조절 장치를 갖는 반응 용기 내에서 친핵체 N-11 (1H-이미다졸-2-일)메탄올 (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. 제조) 2.70 g을 교반하면서, 거기에 순수 100 질량부를 첨가하고, 혼합물을 40℃로 가열하였다. 후속적으로, 반응 온도를 40℃ 이하로 유지시키면서, 거기에 에틸렌 옥사이드 27.23 g을 30분에 걸쳐 서서히 적가하였다. 추가의 2 시간 동안 교반하며 반응을 수행하여, 반응 혼합물을 얻었다. 반응 혼합물을 감압 하에 가열 및 건조시켜, 에테르 구조가 부가된 이미다졸 화합물을 얻었다.
- [0263] 후속적으로, 얻어진 이미다졸 화합물을 아세트ونی트릴 20 ml에 용해시켰다. 여기에, 아세트ونی트릴 10 ml에 용해시킨 14.4 g의 양의 친전자체 Q-7 (테트라에틸렌 글리콜 p-톨루엔술포네이트) (시그마-알드리치 코. 엘엘씨. 제조)를 실온에서 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 90℃에서 72 시간 동안 가열 및 환류시켰다. 이어서, 용매를 감압 하에 증류 제거하였다. 얻어진 농축물을 디에틸 에테르로 세정하고, 상청액을 경사분리에 의해 제거하였다. 세정 및 경사분리를 3회 반복하여, 잔류물을 얻었다. 얻어진 잔류물의 음이온은 p-톨루엔술포네이트 음이온이다.
- [0264] 잔류물의 p-톨루엔 술포네이트 이온을 목적 음이온과 교환시키기 위해서, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄 5 ml에 용해시켰다. 이어서, 물 5 ml에 용해시킨 5.72 g의 양의 음이온 교환 염 A-14 (칼륨 헥사플루오로 아르세네이트) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)를 혼합물에 첨가한 다음, 24 시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 분액하여, 유기층을 얻었다. 이 유기층을 물로 2회 세정하고, 디클로로메탄을 감압 하에 증류 제거하였다. 이렇게 해서, 음이온으로서 헥사플루오로 아르세네이트 음이온을 갖는 이온 도전제 2-8을 얻었다.
- [0265] (이온 도전제 2-9의 합성)
- [0266] 친핵체 N-13 (이미다졸) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 1.87 g의 양으로 아세트ونی트릴 20 ml에 용해시켰다. 이어서, N-(2-브로모에틸)프탈이미드 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)를 21.3 g의 양으로 상기 용액에 첨가한 다음, 90℃에서 72 시간 동안 가열 및 환류시켰다. 이어서, 용매를 감압 하에 증류 제거하였다. 얻어진 농축물을 디에틸 에테르로 세정하고, 상청액을 경사분리에 의해 제거하였다. 세정 및 경사분리를 3회 반복한 다음, 잔류물을 에탄올 10 ml에 용해시켰다. 히드라진 수화물 (79%)을 2.66 g의 양으로 상기 용액에 첨가한 다음, 이것을 40℃에서 4 시간 동안 가열 교반하였다. 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 여과액 중의 용매를 감압 하에 증류 제거하여, 반응 혼합물을 회수하였다.
- [0267] 이어서, 얻어진 반응 혼합물을 벤젠 (간토 케미칼 코., 인크. 제조) 20 ml에 용해시켰다. 벤젠 20 ml에 용해시킨 20.9 g의 양의 친전자체 Q-8 (2-브로모에탄올) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)을 상기 용액에 첨가한 다음, 85℃에서 42 시간 동안 가열 및 환류시켰다. 반응 종료 후, 5 질량% 탄산나트륨 수용액 100 ml를 거기에 첨가해서 추출하였다. 벤젠층을 물로 세정하고, 건조 후 벤젠을 증류 제거하였다. 얻어진 잔류물은 브로마이드 이온을 함유하는 화합물이다.
- [0268] 브로마이드 이온을 목적 음이온과 교환시키기 위해서, 얻어진 잔류물을 디클로로메탄 5 ml에 용해시켰다. 이어서, 음이온 교환 염 A-15 (리튬 비스(옥살레이토)보레이트) (상표명: LiBOB; 비오씨 사이언시스 코. 제조) 5.96 g을 용해시킨 수용액을 상기 용액에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 24 시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 분액하여, 유기층을 얻었다. 이 유기층을 물로 2회 세정한 다음, 디클로로메탄을 감압 하에 증류 제거하였다. 이렇게 해서, 음이온으로서 비스(옥살레이토)보레이트 음이온을 갖는 이온 도전제 2-9를 얻었다.
- [0269] (이온 도전제 9-1의 합성)

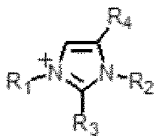
[0270] 테트라키스(히드록시메틸)포스포늄 클로라이드 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)를 23.87 g의 양으로 디클로로메탄 20 ml에 용해시켰다. 이어서, 물 20 ml에 용해시킨 26.1 g의 양의 음이온 교환 염 A-14 (칼륨 헥사플루오로 아르세네이트) (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)를 상기 용액에 첨가하였다. 혼합물을 24 시간 동안 교반하였다. 얻어진 용액을 분액하여, 유기층을 얻었다. 이 유기층을 물로 2회 세정한 다음, 디클로로메탄을 감압 하에 증류 제거하였다. 이렇게 해서, 음이온으로서 헥사플루오로아르세네이트 음이온을 갖는 이온 도전제 9-1을 얻었다.

[0271] 기타 이온 도전제로서, 이온 도전제 1-1 (테트라부틸암모늄 트리플루오로메탄술포네이트 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조)), 이온 도전제 1-2 (콜린-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드) (간토 케미칼 코., 인크. 제조) 및 이온 도전제 2-1 (1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 (도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조))를 포함하는 시판 제품을 그대로 사용하였다.

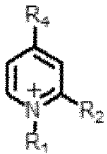
[0272] 합성한 이온 도전제 1-1 내지 9-2를 각각 하기 구조 화학식 1 내지 9로 나타내었고, 구조 화학식 중의 치환기 및 반대 음이온을 표 6에 나타낸다.



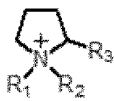
구조 (1)



구조 (2)

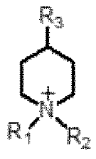


구조 (3)

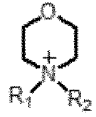


구조 (4)

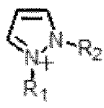
[0273]



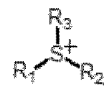
구조 (5)



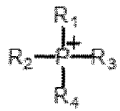
구조 (6)



구조 (7)



구조 (8)



구조 (9)

[0274]

표 6

이온 도전체	구조	히드록실 기의 수	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	음이온
1-1	(1)	0	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	CF ₃ SO ₂ ⁻
1-2	(1)	1	CH ₃	CH ₃	OH	CH ₂ CH ₂ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
1-3	(1)	2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₄ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
1-4	(1)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CIO ₄ ⁻
1-5	(1)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
1-6	(1)	3	CH ₂ CH ₂ OH	C ₃₀ H ₆₁	(CH ₂) ₄ OH	C ₄ H ₉	CF ₃ SO ₂ ⁻
1-7	(1)	4	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	(CH ₂) ₄ OH	(FSO ₂) ₂ N ⁻
1-8	(1)	5	CH ₂ CH ₂ OH	(CH ₂) ₃ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
1-9	(1)	5	(CH ₂) ₂ NC(CH ₂) ₂ C(CH ₃)OH	C ₁₀ H ₂₁	(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂ C(CH ₃)OH	CH ₂ CH ₂ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
1-10	(1)	6	CH ₂ CH ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂ C(CH ₃)OH	(CH ₂) ₄ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
1-11	(1)	3	C ₄ H ₉	(CH ₂ CH ₂) ₂ H	CH ₂ CH ₂ OH	(CH ₂) ₂ H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
1-12	(1)	4	CH ₂ CH ₂ OH	(CH ₂ CH ₂) ₂ H	(CH ₂ CH ₂) ₄ H	(CH ₂ CH ₂) ₂ H	C ₅ F ₇ SO ₂ ⁻
1-13	(1)	4	(CH ₂) ₄ OH	(CH ₂ CH ₂) ₂ H	(CH ₂ CH ₂) ₄ H	(CH ₂ CH ₂) ₄ H	CF ₃ COO ⁻
2-1	(2)	0	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
2-2	(2)	2	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
2-3	(2)	3	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ OH	OT ⁻
2-4	(2)	3	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ OH	CF ₃ (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
2-5	(2)	4	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ OH	BF ₃ (C ₂ F ₅) ⁻
2-6	(2)	4	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂ OH	H	PF ₆ ⁻
2-7	(2)	5	CH ₂ CH ₂ OH	H	CH ₂ CH ₂ OH	H	PF ₆ ⁻
2-8	(2)	3	(CH ₂ CH ₂) ₂ H	(CH ₂ CH ₂) ₂ H	CH ₂ OH	H	AsF ₆ ⁻
2-9	(2)	4	(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂	H	(CH ₂) ₂ N(CH ₂) ₂	H	(C ₂ O ₄) ₂ B ⁻
3-1	(3)	3	CH ₂ CH ₂ OH	H	-	CH ₂ CH ₂ OH	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
3-2	(3)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	H	CF ₃ SO ₂ ⁻
4-1	(4)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	(FSO ₂) ₂ N ⁻
4-2	(4)	5	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	N(CN) ₂ ⁻
5-1	(5)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	H	-	(CF ₃ SO ₂) ₂ C ⁻
5-2	(5)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	CF ₃ COO ⁻
6-1	(6)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	CF ₃ (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻
7-1	(7)	3	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	-	BF ₃ (C ₂ F ₅) ⁻
8-1	(8)	4	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	PF ₆ ⁻
8-2	(8)	4	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	-	SbF ₆ ⁻
9-1	(9)	4	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	SbF ₆ ⁻
9-2	(9)	5	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ OH	CH ₂ CH ₂ OH	(C ₂ O ₄) ₂ B ⁻

[0275]

[0276]

(이소시아네이트 기 말단 예비중합체 B-1의 합성)

[0277]

질소 분위기 하에서, 반응 용기 내로 중합체성 MDI (상표명: 밀리오네이트(MILLIONATE) MR200; 도소 코포레이션 (Tosoh Corporation) (구: 니폰 폴리우레탄 인더스트리즈 코., 엘티디.(Nippon Polyurethane Industries Co., Ltd.)) 제조) 19.7 질량부에 대하여, 폴리(테트라메틸렌 글리콜-3-메틸테트라메틸렌 글리콜) (상표명: PTG-L2000; 호도가야 케미칼 코., 엘티디.(Hodogaya Chemical Co., Ltd.) 제조) 100 질량부를, 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지시키면서, 서서히 적가하였다.

[0278]

첨가 종료 후, 온도 65℃에서 2 시간 동안 반응을 수행하였다. 얻어진 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켜, 이소시아네이트 기 함유량 4.2%의 이소시아네이트 기 말단 예비중합체 B-1을 얻었다.

- [0279] (이소시아네이트 기 말단 예비중합체 B-2의 합성)
- [0280] 질소 분위기 하에서, 반응 용기 내로 TDI (상표명: 코스모네이트(COSMONATE) T80; 미쯔이 케미칼스, 인크.(Mitsui Chemicals, Inc.) 제조) 25 질량부에 대하여, 폴리프로필렌 글리콜계 폴리올 (PPG) (상표명: 사닉스(SANIX) PP-1000; 산요 케미칼 인더스트리즈, 엘티디.(Sanyo Chemical Industries, Ltd.) 제조) 100 질량부를 반응 용기 내의 온도를 65℃로 유지시키면서, 서서히 적가하였다.
- [0281] 첨가 종료 후, 온도 65℃에서 2 시간 동안 반응을 수행하였다. 얻어진 반응 혼합물을 실온으로 냉각시켜, 이소시아네이트 기 함유량 4.2%의 이소시아네이트 기 말단 예비중합체 B-2를 얻었다.
- [0282] (실시에 1)
- [0283] 이하에, 본 발명의 전자사진용 부재의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0284] 도전층에서 표면층으로서 사용하는 재료로서, 이하의 재료를 교반 및 혼합하였다.
- [0285] - 반응성 화합물
- [0286] 반응성 화합물 R-5 (상표명: 밀리오네이트 MT; 도소 코포레이션 (구: 니폰 폴리우레탄 인더스트리즈 코., 엘티디.) 제조): 105.9 질량부; 및
- [0287] - 이온 도전제
- [0288] 이온 도전제 1-5: 162.3 질량부.
- [0289] - 우레탄 수지 미립자 (상표명: 아트 펄(ART PEARL) C-400; 네가미 케미칼 인더스트리얼 코., 엘티디.(Negami Chemical Industrial Co., Ltd.) 제조): 90.0 질량부.
- [0290] 후속적으로, 총 함량을 기준으로 30 질량%의 총 고형분 비를 갖도록 메틸 에틸 케톤 (이하, MEK라 칭함)을 첨가한 다음, 샌드밀로 혼합하였다. 또한, MEK로 점도를 10 내지 13 cps로 조정해서, 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다.
- [0291] 먼저 제조한 탄성 롤러 D-1을, 표면층 형성용 코팅 재료에 침지시켜, 탄성 롤러 D-1의 탄성층 표면에 당해 코팅 재료의 코팅 필름을 형성하였다. 이어서, 탄성층을 건조시키고, 후속적으로 온도 160℃에서 1 시간 동안 열처리하여, 탄성층의 외주에 필름 두께 15 μm의 표면층을 형성하였다. 이렇게 해서, 실시예 1의 전자사진용 부재를 제조하였다.
- [0292] 수지의 중합체 쇠 분지 부분에 함유된 표면층 중의 양이온성 구조, 및 화학식 1 내지 13으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 구조를 갖는 도전층이, 예를 들어 열분해 GC/MS, 발생 기체 분석 (EGA-MS), FT-IR 및 NMR 등의 분석에 의해 확인될 수 있다.
- [0293] 본 실시예에서 얻어진 표면은 열분해 장치 (상표명: 파이로 휠 샘플러(PYRO WHEEL SAMPLER) JPS-700, 재팬 애널리티칼 인더스트리 코., 엘티디.(Japan Analytical Industry Co., Ltd.) 제조) 및 GC/MS 장치 (상표명: 포커스(FOCUS) GC/ISQ, 써모 피셔 사이언티픽 케이.케이.(Thermo Fisher Scientific K.K.) 제조)를 사용해 열분해 온도 590℃에서 캐리어 가스로서 헬륨을 사용하여 분석하였다. 그 결과, 얻어진 분획 피크에 기초하여, 수지의 중합체 쇠 분지 부분에 함유된 양이온성 구조가 확인되었다.
- [0294] 이렇게 해서 얻어진 실시예 1의 전자사진용 부재를 현상 롤러로서 사용하여, 이하의 항목에 대해 평가하였다.
- [0295] [현상 롤러의 저항값]
- [0296] 도 4에 도시된 바와 같이, 현상 롤러에 DC 전압을 인가했을 때, 현상 롤러에 흐르는 전류값을 측정하였다. 도전층의 도전성이 높을 때 (저항이 작을 때), 롤러에 흐르는 전류값이 커진다. 그러므로, 미리 결정된 전압 인가 시의 현상 롤러에 흐르는 전류값을 측정함으로써, 도전층의 도전성을 평가할 수 있다. 먼저, 직경 40 mm의, SUS로 제조된 원통형 전극(37)에 현상 롤러(16)를 배치하였다. 후속적으로, 현상 롤러(16)의 노출된 축심체 부분에 각 4.9 N의 하중을 인가하여, 현상 롤러(16)의 외주면과 원통형 전극(37)을 접촉시켰다. 이 상태에서, 원통형 전극(37)을 회전시켜, 현상 롤러(16)를 30 rpm의 속도로 중동 회전시켰다. 회전이 안정화되었을 때, 직류 전원(39)으로부터 원통형 전극(37)과 축심체의 사이에 50 V의 전압을 인가하였다. 그때의 전류값을 전류계(38)로, 현상 롤러(16)의 전체 원주에 걸쳐 측정하였다. 그의 평균값을 현상 롤러(16)에 흐르는 전류값으로서 계산하였다. 상기의 측정은 온도 23℃ 및 상대 습도 55%의 환경에서 6 시간 이상 동안 방치시킨 현상 롤러에 대

하여, 온도 23℃ 및 상대 습도 55%의 환경에서 수행하였다.

- [0297] [변형 회복 (잔류 변형량)의 평가]
- [0298] 먼저, 도 5의 장치를 사용하여, 본 실시예에서 얻어진 현상 롤러와 기준판(41) 사이의 간극(40)을 측정하였다. 본 측정 장치는 축심체에 대하여 회전하는 축심체 지지체 (도시하지 않음), 축심체의 회전을 검지하는 인코더 (도시하지 않음), 기준판(41), 및 LED 발광부(42) 및 수광부(43)를 포함하는 LED 디지털 마이크로미터 (상표명: LS-7000, 케이엔스 코퍼레이션(Keyence Corporation) 제조)를 포함한다.
- [0299] 현상 롤러(16)를 회전시키면서, 현상 롤러(16)의 표면과 기준판(41) 사이의 간극(40)을, 디지털 마이크로미터에 의해 현상 롤러(16)의 전체 원주에 대하여 1° 피치로 360점 측정하였다. 또한, 간극(40)의 측정은 현상 롤러(16)의 길이 방향 중앙부, 및 각 단부로부터 길이 방향으로 중앙부 측으로 20 mm의 위치의 3점에 대해서 수행하였다. 그의 평균값을 고온 및 고습 환경 하에서의 방치 전의 간극으로서 정의하였다. 상기의 측정은 온도 23℃ 및 상대 습도 55%의 환경에서 6 시간 이상 동안 방치한 현상 롤러에 대하여, 온도 23℃ 및 상대 습도 55%의 환경에서 수행하였다.
- [0300] 상기와 같이 해서 미리 측정한 현상 롤러(16)를 레이저 프린터 (상표명: LBP 7700C; 캐논 인크.(Canon Inc.) 제조)에 사용되는 시안 카트리지에 내장시켰다. 이 경우, 설정을 보다 엄격한 설정으로 변경시켜, 현상 블레이드의 지지 표면에 스페이서를 삽입함으로써 현상 롤러(16)와 현상 블레이드 사이의 접촉 압력을 50 gf/cm로 조정하였다.
- [0301] 후속적으로, 상기 카트리지를 고온 및 고습 환경 (온도: 40℃, 상대 습도: 95%)에 30 일 동안 방치시켰다. 이어서, 현상 롤러(16)를 상기 카트리지로부터 제거하고, 온도 23℃ 및 상대 습도 55%의 환경 하에 6 시간 동안 방치시켰다. 후속적으로, 현상 롤러(16)의 표면과 기준판(41) 사이의 간극(40)을 온도 23℃ 및 상대 습도 55%의 환경에서 측정하였다.
- [0302] 측정은 상기 고온 및 고습 환경에 방치 전의 측정에서와 동일한 위상에서, 현상 블레이드의 접촉 위치에 대하여 수행하였다. 고온 및 고습 환경에서의 방치 전 및 후의 간극(40)의 변화를 잔류 변형량으로서 얻었고, 이것을 변형 회복으로서 정의하였다.
- [0303] [현상 롤러의 세트 화상의 평가]
- [0304] 상기 잔류 변형량의 측정 종료 후에 현상 롤러를 레이저 프린터 (상표명: LBP 7700C, 캐논 인크. 제조)의 시안 카트리지에 내장시켜, 화상 출력 시험용 카트리지를 제조하였다.
- [0305] 이 화상 출력 시험용 카트리지를 상기 레이저 프린터에 장착시키고, 하프톤 화상을 갖는 시트를 출력하였다. 얻어진 하프톤 화상을 이하의 기준에 따라 평가하였다. 잔류 변형량의 측정으로부터 하프톤 화상의 출력까지의 시간의 기간을 1 시간으로 설정하였다. 그 결과를 표 11에 나타낸다.
- [0306] A: 균일한 화상이 얻어졌다.
- [0307] B: 현상 롤러의 변형에 기인한 매우 약간의 농도 불균일이 관찰되었다.
- [0308] C: 화상의 가장자리에서 또는 전체에서 현상 롤러의 변형에 기인한 약간의 농도 불균일이 관찰되었다.
- [0309] D: 화상의 전체에서 현상 롤러의 변형에 기인한 심각한 농도 불균일이 관찰되었다.
- [0310] (실시예 7)
- [0311] 이하에, 본 발명의 전자사진용 부재의 다른 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0312] 도전층에서 표면층으로서 사용하는 재료로서, 이하의 재료를 교반 및 혼합하였다.
- [0313] - 반응성 화합물
- [0314] 반응성 화합물 R-7 (테레프탈산, 도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조): 192.4 질량부.
- [0315] - 이온 도전제
- [0316] 이온 도전제 1-11: 50.0 질량부.
- [0317] - 중합 촉매
- [0318] 삼산화안티모니 (상표명: 파톡스(PATOX)-C; 니혼 세이코 코., 엘티디.(Nihon Seiko Co., Ltd.) 제조): 0.01 질

량부;

- [0319] - 우레탄 수지 미립자 (상표명: 아트 펄 C-400; 네가미 케미칼 인더스트리얼 코., 엘티디. 제조): 90.0 질량부.
- [0320] 후속적으로, 총 함량을 기준으로 30 질량%의 총 고형분 비를 갖도록 메틸 에틸 케톤 (이하, MEK라 칭함)을 첨가한 다음, 샌드밀로 혼합하였다. 또한, MEK로 점도를 10 내지 13 cps로 조정해서, 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다.
- [0321] 먼저 제조한 탄성 롤러 D-1을, 표면층 형성용 코팅 재료에 침지시켜, 탄성 롤러 D-1의 탄성층 표면에 당해 코팅 재료의 코팅 필름을 형성하였다. 이어서, 탄성층을 건조시키고, 후속적으로 온도 250℃에서 1 시간 동안 열처리하여, 탄성층의 외주에 필름 두께 15 μm의 표면층을 형성하였다. 이렇게 해서, 실시예 7의 전자사진용 부재를 제조하였다.
- [0322] (실시예 8)
- [0323] 이하에, 본 발명의 전자사진용 부재의 다른 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0324] 도전층에서 표면층으로서 사용하는 재료로서, 이하의 재료를 교반 및 혼합하였다.
- [0325] - 반응성 화합물
- [0326] 반응성 화합물 R-8 (2,4,6-트리스[비스(메톡시메틸)아미노]-1,3,5-트리아진, 도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조): 192.4 질량부.
- [0327] - 이온 도전제
- [0328] 이온 도전제 1-12: 50.0 질량부.
- [0329] - 우레탄 수지 미립자 (상표명: 아트 펄 C-400; 네가미 케미칼 인더스트리얼 코., 엘티디. 제조): 90.0 질량부.
- [0330] 후속적으로, 총 함량을 기준으로 30 질량%의 총 고형분 비를 갖도록 메틸 에틸 케톤 (이하, MEK라 칭함)을 첨가한 다음, 샌드밀로 혼합하였다. 또한, MEK로 점도를 10 내지 13 cps로 조정해서, 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다.
- [0331] 먼저 제조한 탄성 롤러 D-1을, 표면층 형성용 코팅 재료에 침지시켜, 탄성 롤러 D-1의 탄성층 표면에 당해 코팅 재료의 코팅 필름을 형성하였다. 이어서, 탄성층을 건조시키고, 후속적으로 온도 180℃에서 20 분 동안 열처리하여, 탄성층의 외주에 필름 두께 15 μm의 표면층을 형성하였다. 이렇게 해서, 실시예 8의 전자사진용 부재를 제조하였다.
- [0332] (실시예 9)
- [0333] 이하에, 본 발명의 전자사진용 부재의 다른 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0334] 도전층에서 표면층으로서 사용하는 재료로서, 이하의 재료를 교반 및 혼합하였다.
- [0335] - 반응성 화합물
- [0336] 반응성 화합물 R-9 (2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로판, 도쿄 케미칼 인더스트리 코., 엘티디. 제조): 192.4 질량부.
- [0337] - 이온 도전제
- [0338] 이온 도전제 1-13: 50.0 질량부.
- [0339] - 우레탄 수지 미립자 (상표명: 아트 펄 C-400; 네가미 케미칼 인더스트리얼 코., 엘티디. 제조): 90.0 질량부.
- [0340] 후속적으로, 총 함량을 기준으로 30 질량%의 총 고형분 비를 갖도록 메틸 에틸 케톤 (이하, MEK라 칭함)을 첨가한 다음, 샌드밀로 혼합하였다. 또한, MEK로 점도를 10 내지 13 cps로 조정해서, 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다.
- [0341] 먼저 제조한 탄성 롤러 D-1을, 표면층 형성용 코팅 재료에 침지시켜, 탄성 롤러 D-1의 탄성층 표면에 당해 코팅 재료의 코팅 필름을 형성하였다. 이어서, 탄성층을 건조시키고, 후속적으로 온도 180℃에서 2 시간 동안 열처리하여, 탄성층의 외주에 필름 두께 15 μm의 표면층을 형성하였다. 이렇게 해서, 실시예 9의 전자사진용 부재를 제조하였다.

[0342] (실시예 2 내지 6, 및 10 내지 27)

[0343] 실시예 1의 도전층에서 표면층으로서 사용한 재료인 이온 도전제, 반응성 화합물 및 폴리올을, 하기 표 7 내지 표 9에 기재된 재료로, 하기 표 7 내지 표 9에 기재된 첨가량으로 사용하도록 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다. 우레탄 수지 미립자 (상표명: 아트 펄 C-400; 네가미 케미칼 인터스트리얼 코., 엘티디. 제조)는, 어느 실시예에 있어서도 실시예 1에서와 동일하게 90.0 질량부의 양으로 사용하였다. 각 코팅 재료를 탄성 롤러 D-1에 대하여, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 도포하고, 건조 및 가열하였다. 이렇게 해서, 실시예 2 내지 6 및 10 내지 27의 전자사진용 부재를 제조하였다.

[0344] (실시예 28)

[0345] 실시예 1에서와 동일한 방식으로 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다. 탄성 롤러 D-1을 탄성 롤러 D-2로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 코팅, 건조 및 가열하여 실시예 28의 전자사진용 부재를 제조하였다.

표 7

반응성 화합물	
R-4	TDI (상표명: 코스모네이트 T80; 미츠이 케미칼스, 인크. 제조)
R-5	순수-MDI (상표명: 밀리오네이트 MT; 니폰 폴리우레탄 인터스트리츠 코., 엘티디. 제조)
R-6	중합제성 MDI (상표명: 밀리오네이트 MR; 니폰 폴리우레탄 인터스트리츠 코., 엘티디. 제조)
R-7	테레프탈산 (도요 케미칼 인터스트리 코., 엘티디. 제조)
R-8	2,4,6-트리스[비스(메톡시메틸)아미노]-1,3,5-트리아진 (도요 케미칼 인터스트리 코., 엘티디. 제조)
R-9	2,2-비스(4-글리시딜옥시페닐)프로판 (도요 케미칼 인터스트리 코., 엘티디. 제조)

[0346]

표 8

폴리올	
O-1	폴리프로필렌 글리콜계 폴리올 (상표명: 사닉스 PP-1000; 산요 케미칼 인터스트리츠, 엘티디. 제조)
O-2	PTG-L1000 (호도가야 케미칼 코., 엘티디. 제조)
O-3	PTG-L2000 (호도가야 케미칼 코., 엘티디. 제조)
O-4	뉴폴 NP-400 (산요 케미칼 인터스트리츠, 엘티디. 제조)

[0347]

표 9

	이온 도전제	첨가량 (질량부)	반응성 화합물	첨가량 (질량부)	폴리올	첨가량 (질량부)
실시예 1	1-5	162.3	R-5	105.9	없음	0.0
실시예 2	1-6	11.1	R-6	47.9	0-3	174.0
실시예 3	1-7	11.1	B-1	138.4	0-1	83.8
실시예 4	1-8	4.5	B-2	141.5	0-4	85.8
실시예 5	1-9	4.5	B-1	200.8	0-2	26.5
실시예 6	1-10	4.5	B-1	141.5	0-2	85.8
실시예 7	1-11	50.0	R-7	192.4	없음	0.0
실시예 8	1-12	50.0	R-8	192.4	없음	0.0
실시예 9	1-13	50.0	R-9	192.4	없음	0.0
실시예 10	2-4	168.5	R-4	101.4	없음	0.0
실시예 11	2-5	11.1	R-6	47.9	0-2	174.3
실시예 12	2-6	11.1	B-1	26.9	0-2	195.4
실시예 13	2-7	4.5	B-2	141.5	0-4	85.8
실시예 14	2-8	4.5	B-1	143.9	0-2	83.4
실시예 15	2-9	1.1	B-1	143.1	0-2	86.7
실시예 16	3-1	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 17	3-2	21.4	B-1	133.4	0-2	80.9
실시예 18	4-1	11.1	B-1	168.7	0-2	53.5
실시예 19	4-2	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 20	5-1	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 21	5-2	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 22	6-1	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 23	7-1	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 24	8-1	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 25	8-2	11.1	B-1	138.4	0-2	83.9
실시예 26	9-1	1.1	B-1	143.1	0-2	86.7
실시예 27	9-2	1.1	B-1	143.1	0-2	86.7

[0348]

(비교예 1)

[0349]

[0350]

표면층의 재료로서, 이소시아네이트 기 말단 예비중합체 B-1 143.1 질량부에 대하여, 이온 도전제 1-1 (테트라 부틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드) 1.1 질량부, PTG-L2000 86.7 질량부 및 우레탄 수지 미립자 (상표명: 아트 펄 C-400; 네가미 케미칼 인더스트리얼 코., 엘티디. 제조) 90.0 질량부를 교반 및 혼합하였다.

[0351]

이어서, 실시예 1의 표면층 형성용 코팅 재료의 제조 방법과 동일한 방식으로 하여 비교예 1의 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다. 이 표면층 형성용 코팅 재료를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 탄성 롤러 D-1의 실리콘 고무 탄성층의 표면에 도포 및 건조시켜 표면층을 형성하여, 비교예 1의 전자사진용 부재를 제조하였다.

[0352]

(비교예 2 내지 7)

[0353]

실시예 1의 표면층의 재료인 이온 도전제, 반응성 화합물 및 폴리올을, 하기 표 10에 기재된 재료로, 표에 기재된 첨가량으로 사용하도록 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 표면층 형성용 코팅 재료를 제조하였다. 우레탄 수지 미립자 (상표명: 아트 펄 C-400; 네가미 케미칼 인더스트리얼 코., 엘티디. 제조)는, 어느 실시예에 있어서도 실시예 1에서와 동일하게 90 질량부의 양으로 사용하였다. 각 코팅 재료를 탄성 롤러에 대하여, 실시예 1에서와 동일한 방식으로 도포하고, 건조 및 가열하였다. 이렇게 해서, 비교예 2 내지 7의 전자사진용 부재를 제조하였다.

표 10

	이온 도전제	첨가량 (질량부)	반응성 화합물	첨가량 (질량부)	폴리올	첨가량 (질량부)
비교예 1	1-1	1.1	B-1	143.1	O-3	86.7
비교예 2	1-2	1.1	B-1	143.1	O-3	86.7
비교예 3	1-3	1.1	B-1	143.1	O-3	86.7
비교예 4	1-4	162.3	R-5	105.9	없음	0.0
비교예 5	2-1	1.1	B-1	143.1	O-3	86.7
비교예 6	2-2	1.1	B-1	143.1	O-3	86.7
비교예 7	2-3	168.5	R-4	101.4	없음	0.0

[0354]

[0355]

(비교예 8)

[0356]

표면층의 형성을 위해 비교예 1의 재료를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 28에서와 동일한 방식으로 하여, 비교예 8의 전자사진용 부재를 제조하였다.

[0357]

현상 롤러로서의 상기 실시예 2 내지 27 및 비교예 1 내지 7의 각 전자사진용 부재를 실시예 1에서와 동일한 방식으로 평가하였다. 그 결과를 표 11 및 표 12에 나타낸다.

표 11

실시예	이온 도전제	양이온 구조		음이온 구조	반응성 화합물	폴리올	평가 결과		
		양이온 골격	히드록 실 기의 수				전류 값 (μ A)	잔류 변형량 (μ m)	세트 화상
1	1-5	암모늄	3	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	R-5	없음	352	5	B
2	1-6	암모늄	3	CF ₃ SO ₃ ⁻	R-6	O-3	334	5	B
3	1-7	암모늄	4	(FSO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-1	369	4	B
4	1-8	암모늄	5	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	B-2	O-4	352	3	A
5	1-9	암모늄	5	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-2	325	3	A
6	1-10	암모늄	6	N(CN) ₂ ⁻	R-7	없음	141	2	A
7	1-11	암모늄	3	(CF ₃ SO ₂) ₃ C ⁻	R-8	없음	313	5	B
8	1-12	암모늄	4	C ₃ F ₇ SO ₃ ⁻	R-9	없음	321	4	B
9	1-13	암모늄	4	CF ₃ COO ⁻	R-4	없음	297	4	B
10	2-4	이미다졸륨	3	CF ₂ (CF ₂ SO ₂) ₂ N ⁻	R-4	없음	361	5	B
11	2-5	이미다졸륨	4	BF ₃ (C ₂ F ₅) ⁻	R-6	O-2	137	4	B
12	2-6	이미다졸륨	4	PF ₆ ⁻	B-1	O-2	106	4	B
13	2-7	이미다졸륨	5	SbF ₆ ⁻	B-2	O-4	100	3	A
14	2-8	이미다졸륨	3	AsF ₆ ⁻	B-1	O-2	106	5	B
15	2-9	이미다졸륨	4	(C ₂ O ₄) ₂ B ⁻	B-1	O-2	102	4	B
16	3-1	피리디늄	3	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-2	141	5	B
17	3-2	피리디늄	3	CF ₃ SO ₃ ⁻	B-1	O-2	134	5	B
18	4-1	피롤리디늄	3	(FSO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-2	177	5	B
19	4-2	피롤리디늄	5	N(CN) ₂ ⁻	B-1	O-2	177	3	A
20	5-1	피페리디늄	3	(CF ₃ SO ₂) ₃ C ⁻	B-1	O-2	144	5	B
21	5-2	피페리디늄	5	CF ₃ COO ⁻	B-1	O-2	137	3	A
22	6-1	모르폴리늄	3	CF ₂ (CF ₂ SO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-2	177	5	B
23	7-1	피라졸륨	3	BF ₃ (C ₂ F ₅) ⁻	B-1	O-2	99	5	B
24	8-1	술포늄	4	PF ₆ ⁻	B-1	O-2	42	4	B
25	8-2	술포늄	3	SbF ₆ ⁻	B-1	O-2	40	5	B
26	9-1	포스포늄	4	AsF ₆ ⁻	B-1	O-2	48	4	B
27	9-2	포스포늄	5	(C ₂ O ₄) ₂ B ⁻	B-1	O-2	46	3	A

[0358]

표 12

비교예	이온 도전제	양이온 구조		음이온 구조	반응성 화합물	폴리올	평가 결과		
		양이온 골격	히드록실기의 수				전류 값 (μA)	잔류 변형량 (μm)	세트 화상
1	1-1	암모늄	0	CF ₃ SO ₃ ⁻	B-1	O-3	101	13	D
2	1-2	암모늄	1	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-3	143	8	D
3	1-3	암모늄	2	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-3	143	7	D
4	1-4	암모늄	3	ClO ₄ ⁻	R-5	없음	46	9	D
5	2-1	이미다졸륨	0	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-3	286	10	D
6	2-2	이미다졸륨	2	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	B-1	O-3	245	8	D
7	2-3	이미다졸륨	3	Cl ⁻	R-4	없음	29	9	D

[0359]

[0360]

실시에 1 내지 27에서는, 표면층이 본 발명의 수지를 함유하고 있기 때문에, 고온 및 고습 환경에 장기간 방치된 후에도, 잔류 변형량이 작았고, 고품질의 화상을 산출하였다.

[0361]

특히, 실시에 1 내지 23의 수지는, 구조 화학식 1 내지 7로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 하나의 구조를 갖는 이온 도전제를 사용한다. 관계되는 수지를 포함하는 표면층을 갖는 전자사진용 부재는 잔류 변형량이 작았고, 고품질의 화상을 산출하였다.

[0362]

또한, 실시에 1 내지 15의 수지는, 구조 화학식 1 및 2로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 구조를 갖는 이온 도전제를 사용한다. 관계되는 수지를 포함하는 표면층을 갖는 전자사진용 부재는 특히 잔류 변형량이 작았고, 고품질의 화상을 산출하였다.

[0363]

그와 대조적으로, 비교예 1 내지 3, 5 및 6의 전자사진용 부재는 이온 도전제가 2개 이하의 히드록실기를 갖기 때문에, 고온 및 고습 환경에서 장기간 방치된 후에는, 잔류 변형량이 컸고, 화상 결함을 일으켰다.

[0364]

본 발명의 특정 음이온이 아닌 이온 도전제를 갖는 비교예 4 및 7의 전자사진용 부재는 잔류 변형량이 컸고, 화상 결함을 일으켰다.

[0365]

상기 실시에 28에서 제조한, 대전 롤러로서의 전자사진용 부재를 이하의 항목에 대해서 평가하였다.

[0366]

[대전 롤러의 저항값]

[0367]

현상 롤러(16)를 실시에 28에서 제조한 대전 롤러로 변경한 것을 제외하고는, 도 4의 장치를 사용하여, 현상 롤러(16)의 저항값 측정에서와 동일한 방식으로 실시에 28의 대전 롤러의 저항값을 측정하였다.

[0368]

[대전 롤러의 변형 회복 (잔류 변형량)의 평가]

[0369]

먼저, 도 5의 현상 롤러(16)를 실시에 28의 대전 롤러로 변경하고, 도 5의 장치를 사용하여, 대전 롤러와 기준판(41) 사이의 간극(40)을 측정하였다. 본 측정 장치는 축심체에 대하여 회전하는 축심체 지지체 (도시하지 않음), 축심체의 회전을 검지하는 인코더 (도시하지 않음), 기준판(41), LED 발광부(42) 및 수광부(43)를 포함하는 LED 디지털 마이크로미터 (상표명: LS-7000, 케이엔스 코퍼레이션 제조)를 포함한다.

[0370]

대전 롤러를 회전시키면서, 대전 롤러의 표면과 기준판(41) 사이의 간극(40)을, 디지털 마이크로미터에 의해 대전 롤러의 전체 원주에 대하여 1° 피치로 360점 측정하였다. 또한, 간극(40)의 측정은 대전 롤러의 길이 방향 중앙부, 및 각 단부로부터 길이 방향으로 중앙부 측으로 20 mm의 위치의 3점에 대해서 수행하였다. 그의 평균값을 고온 및 고습 환경 하에서의 방치 전의 간극으로서 정의하였다. 상기의 측정은 온도 23°C 및 상대 습도 55%의 환경에서 6 시간 이상 동안 방치한 대전 롤러에 대하여, 온도 23°C 및 상대 습도 55%의 환경에서 수행하였다.

[0371]

상기와 같이 해서 미리 측정된 대전 롤러를, 레이저 프린터 (상표명: LBP 7700C; 캐논 인크. 제조)에 사용되는 시안 카트리지에 내장시켰다. 이 경우, 설정을 보다 엄격한 설정으로 변경시켜, 대전 롤러와 감광체 사이의 접촉 압력을 50 gf/cm으로 조정하였다.

[0372]

후속적으로, 상기 카트리지를 고온 및 고습 환경 (온도: 40°C, 상대 습도: 95%)에 30 일 동안 방치시켰다. 이어서, 대전 롤러를 상기 카트리지로부터 제거하고, 온도 23°C 및 상대 습도 55%의 환경 하에 6 시간 동안 방치

시켰다. 후속적으로, 대전 롤러의 표면과 기준판 사이의 간극(40)을 온도 23℃ 및 상대 습도 55%의 환경에서 측정하였다.

[0373] 측정은 상기 고온 및 고습 환경에 방치 전의 측정에서와 동일한 위상에서, 감광체의 접촉 위치에 대하여 수행하였다. 고온 및 고습 환경에서의 방치 전 및 후의 간극(40)의 변화를 잔류 변형량으로서 얻었고, 이것을 변형 회복으로서 정의하였다.

[0374] [대전 롤러의 세트 화상의 평가]

[0375] 상기 잔류 변형량의 측정 종료 후에, 대전 롤러를 레이저 프린터 (상표명: LBP 7700C, 캐논 인크. 제)의 시안 카트리지에 내장시켜, 화상 출력 시험용 카트리지를 제조하였다.

[0376] 이 화상 출력 시험용 카트리지를 상기 레이저 프린터에 장착시키고, 하프톤 화상을 갖는 시트를 출력하였다. 얻어진 하프톤 화상을 이하의 기준에 따라 평가하였다. 잔류 변형량의 측정으로부터 하프톤 화상의 출력까지의 시간의 기간을 1 시간으로 설정하였다.

[0377] A: 균일한 화상이 얻어졌다.

[0378] B: 대전 롤러의 변형에 기인한 매우 약간의 농도 불균일이 관찰되었다.

[0379] C: 화상의 가장자리에서 또는 전체에서 대전 롤러의 변형에 기인한 약간의 농도 불균일이 관찰되었다.

[0380] D: 화상의 전체에서 대전 롤러의 변형에 기인한 심각한 농도 불균일이 관찰되었다.

[0381] 또한, 대전 롤러로서의 상기 비교예 8의 전자사진용 부재를 실시예 28의 전자사진용 부재의 평가에서와 동일한 방식으로 저항값, 변형 회복 및 세트 화상에 대하여 평가하였다. 그 결과를 표 13에 나타낸다.

표 13

	이온 도전체	양이온 구조		음이온 구조	반응성 화합물	폴리올	평가 결과		
		양이온 골격	히드록실기의 수				전류 값 (μA)	잔류 변형량 (μm)	세트 화상
실시예 28	1-5	암모늄	3	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	R-5	없음	97	5	A
비교예 8	1-1	암모늄	0	CF ₃ SO ₃ ⁻	B-1	O-3	679	11	D

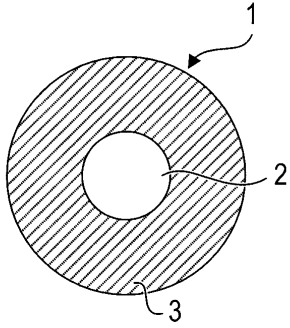
[0382]

[0383] 3개의 히드록실기를 갖는 이온 도전체를 사용한 실시예 28의 전자사진용 부재는 잔류 변형량이 작았고, 고품질의 화상을 산출하였다. 비교예 8의 전자사진용 부재는 잔류 변형량이 컸고, 화상 결함을 일으켰다.

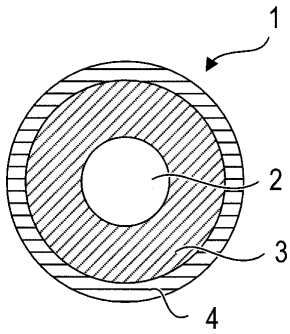
[0384] 본 발명을 예시 실시양태를 참조로 하여 기술하였지만, 본 발명이 상기 개시된 예시 실시양태에 한정되는 것은 아님을 이해하여야 한다. 하기 청구범위의 범주는 모든 변형 및 균등 구조 및 기능을 포함하는 가장 넓은 해석에 따른다.

도면

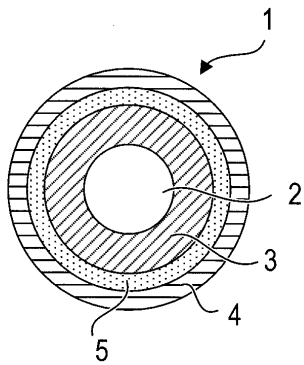
도면1a



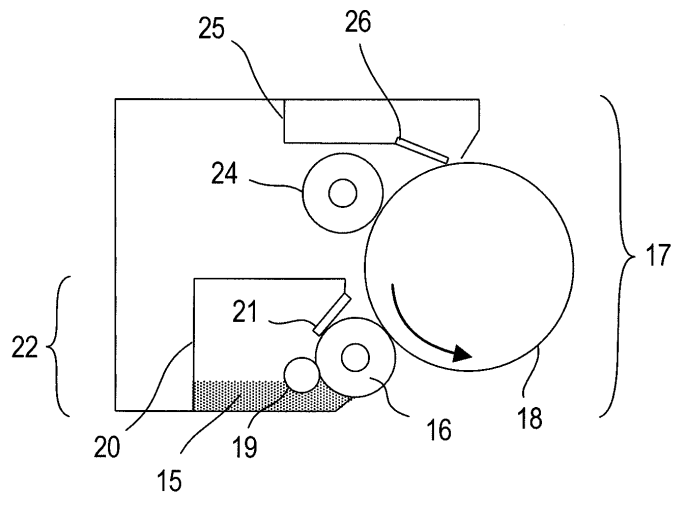
도면1b



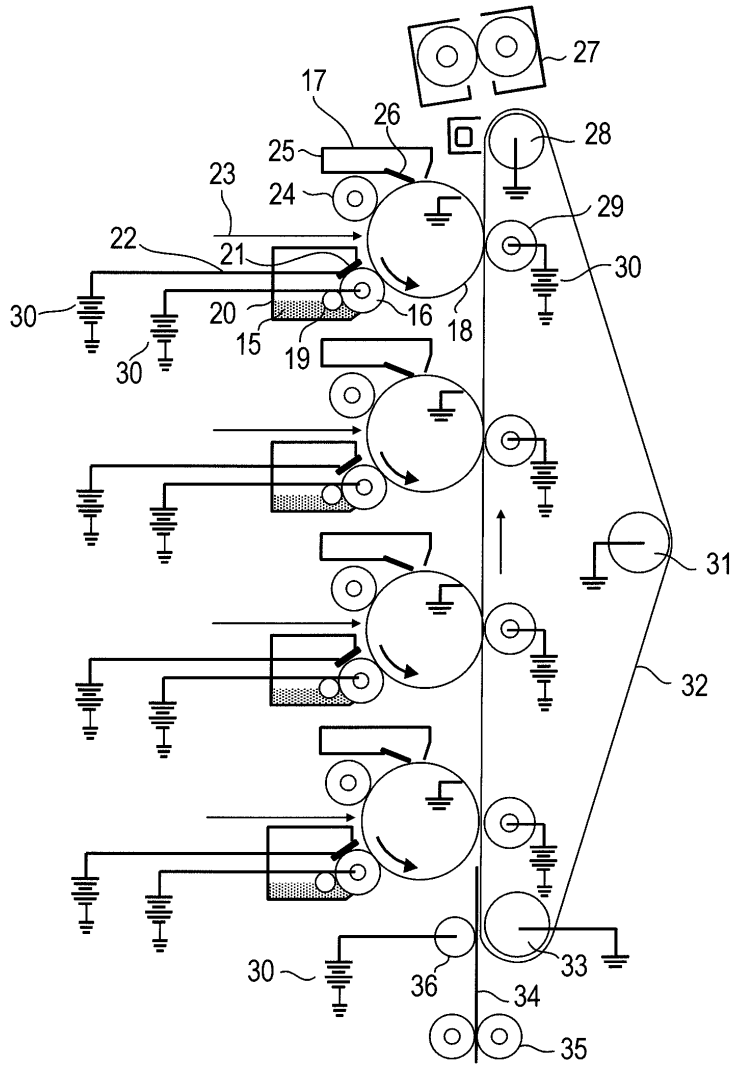
도면1c



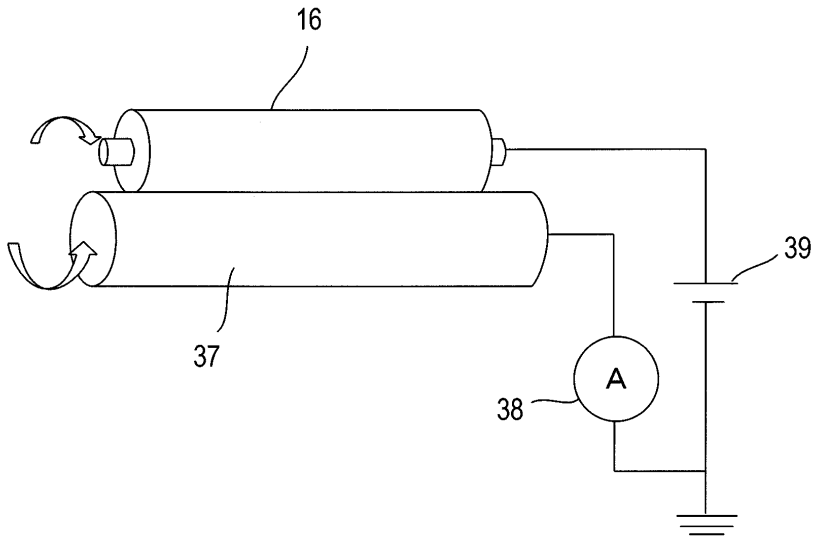
도면2



도면3



도면4



도면5

