



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월27일

(11) 등록번호 10-1506834

(24) 등록일자 2015년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03G 15/02 (2006.01) G03G 15/08 (2006.01)

C08F 297/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7028045

(22) 출원일자(국제) 2012년03월26일

심사청구일자 2013년10월24일

(85) 번역문제출일자 2013년10월24일

(65) 공개번호 10-2014-0003609

(43) 공개일자 2014년01월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/002065

(87) 국제공개번호 WO 2012/137438

국제공개일자 2012년10월11일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-082218 2011년04월01일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US 2010/147796 A1

EP 1870597 A2

JP 2009-079120 A

JP 2008-070542 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

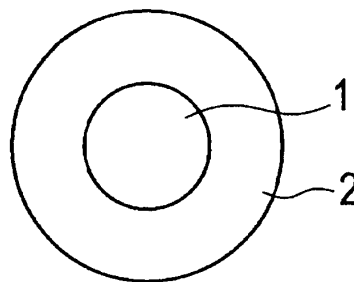
심사관 : 김상준

(54) 발명의 명칭 도전성 부재, 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치

(57) 요약

장기간의 고전압의 인가에 의해서도 전기 저항이 상승하기 어려운 전자 사진용 도전성 부재의 제공. 도전성 지지체 및 도전성 탄성층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 탄성층은 비이온 도전성 블록(A 블록) 및 이온 교환기를 갖는 이온 도전성 블록(B 블록)을 포함하여 이루어지는 A-B-A형 블록 공중합체를 포함하고, 상기 블록 공중합체는 마이크로 상 분리 구조를 형성하고, 상기 A 블록이 구상 구조, 실린더 구조 및 공연속 구조를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조를 이루고, 상기 B 블록이 그 매트릭스를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 전자 사진용 도전성 부재.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

야마다 사토루

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

무라나카 노리후미

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

무라나카 유카

일본 1468501 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메
30방 2고 캐논 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

도전성 지지체 및 도전성 탄성층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서,

상기 탄성층은 A-B-A형 블록 공중합체를 포함하고,

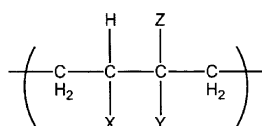
상기 A-B-A형 블록 공중합체 중의 A 블록은 비이온 도전성 블록이고, B 블록은 이온 교환기를 갖는 이온 도전성 블록이고, 또한

상기 A-B-A형 블록 공중합체는 마이크로 상 분리 구조를 형성하고, 상기 마이크로 상 분리 구조는 상기 B 블록을 포함하여 이루어지는 매트릭스 상과, 상기 A 블록을 포함하여 이루어지고, 또한 구상 구조, 실린더 구조 및 공연속 구조를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조를 갖고 있는 것을 특징으로 하는 전자 사진용 도전성 부재.

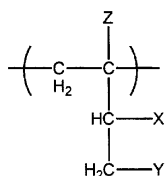
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 B 블록이 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 구성 단위를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 구성 단위를 갖는 전자 사진용 도전성 부재:

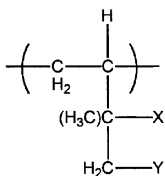
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]

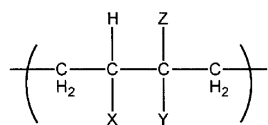


(화학식 1 내지 3에 있어서, X는 각각 독립적으로 수산기(-OH) 또는 술폰산기(-SO₃H)를 나타내고, Y는 각각 독립적으로 수산기 또는 술폰산기를 나타내고, Z는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한 X가 술폰산기인 경우, Y는 수산기이고, X가 수산기인 경우, Y는 술폰산기임)

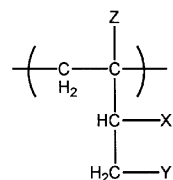
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 B 블록이 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 구성 단위를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 구성 단위를 갖는 전자 사진용 도전성 부재:

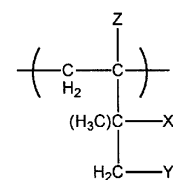
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

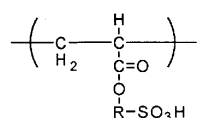


(화학식 4 내지 6에 있어서, X는 각각 독립적으로 카르복실기 또는 수소 원자를 나타내고, Y는 각각 독립적으로 카르복실기 또는 수소 원자를 나타내고, Z는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고, 또한 X가 카르복실기인 경우, Y는 수소 원자이고, X가 수소 원자인 경우, Y는 카르복실기 또는 수소 원자임)

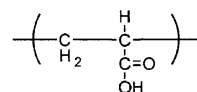
청구항 4

제1항에 있어서, 상기 B 블록이 하기 화학식 7 및 하기 화학식 8로 표시되는 구성 단위를 갖는 직쇄 고분자 블록인 전자 사진용 도전성 부재:

[화학식 7]



[화학식 8]

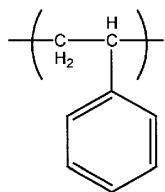


(화학식 7 중, R은 탄소수 2 이상 4 이하의 2가의 포화 탄화수소기를 나타냄).

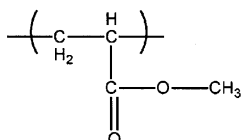
청구항 5

제1항에 있어서, 상기 A 블록이 하기 화학식 9 내지 11로 표시되는 구성 단위를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 1개 이상의 구성 단위를 갖는 전자 사진용 도전성 부재:

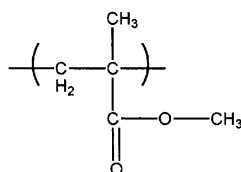
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



청구항 6

전자 사진 장치의 본체에 착탈 자재로 구성되어 있는 프로세스 카트리지로서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 전자 사진용 도전성 부재를, 대전 부재 및 현상 부재로부터 선택되는 하나 이상의 부재로서 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 프로세스 카트리지.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 전자 사진용 도전성 부재를, 대전 부재 및 현상 부재로부터 선택되는 하나 이상의 부재로서 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 전자 사진 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 전자 사진 장치에 이용하는 도전성 부재, 프로세스 카트리지 및 전자 사진 장치에 관한 것이다.

배경기술

전자 사진 장치에 있어서 대전 롤러 등에 이용되는 도전성 부재가 갖는 탄성층으로서, 부타디엔 고무(BR)나 히드린 고무 등의 극성 중합체와 이온 도전제를 포함하는 것이 있다. 이러한 탄성층은 전자 도전성 입자에 의해 도전성을 부여하여 이루어지는 탄성층과 비교하여 전기 저항의 부분적인 얼룩(unevenness)이 적다는 이점이 있다.

한편, 이온 도전제를 포함하는 탄성층을 갖는 도전성 부재는 장기간에 걸쳐 고전압을 계속해서 인가함으로써, 이온 도전제가 탄성층 중에서 서서히 분극하고, 편재해 버리는 경우가 있다. 즉, 이온 도전제가 플러스와 마이너스 이온으로 나뉘어져서 서로 반대 방향으로 이동하고, 탄성층 내에서 이온 도전제의 농도가 상대적으로 얇아지는 부분이 발생하는 경우가 있다. 그 결과, 이온 도전에 기여하는 캐리어가 감소하고, 탄성층의 전기 저항이 경시적으로 상승하는 경우가 있었다.

이와 같은 과제에 대하여 특허문헌 1에 있어서는 특정한 4급 암모늄염을 이온 도전제로서 이용하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2006-189894호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들의 검토에 의하면, 특허문헌 1에 관한 도전성 부재에서는 경시적인 전기 저항의 변화는 억제되고 있었다. 그러나, 최근의 전자 사진 장치의 더 이상의 고수명화에 대한 요구에 따르기 위해서는, 대전 롤러 등에 이용되는 도전성 부재의 전기 저항의 경시 안정성을 보다 한층 향상시킬 필요가 있다는 인식을 본 발명자들은 얻었다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 장기간의 고전압의 인가에 의해서도 전기 저항이 상승하기 어려운 전자 사진용 도전성 부재의 제공에 있다.

[0008] 또한, 본 발명의 다른 목적은 고품위의 전자 사진 화상을 안정되게 제공할 수 있는 전자 사진 장치 및 프로세스 카트리지의 제공에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 제1 관점에 의하면, 도전성 지지체 및 도전성 탄성층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 탄성층은 A-B-A형 블록 공중합체를 포함하고, 상기 A-B-A형 블록 공중합체 중의 A 블록은 비이온 도전성 블록이고, B 블록은 이온 교환기를 갖는 이온 도전성 블록이고, 또한 상기 A-B-A형 블록 공중합체는 마이크로 상 분리 구조를 형성하고, 상기 마이크로 상 분리 구조는 상기 B 블록을 포함하여 이루어지는 매트릭스 상과, 상기 A 블록을 포함하여 이루어지고, 또한 구상 구조, 실린더 구조 및 공연속 구조를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조를 갖고 있는 전자 사진용 도전성 부재가 제공된다.

[0010] 또한, 본 발명의 제2 관점에 의하면, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 자재로 구성된 프로세스 카트리지로써, 상기 전자 사진용 도전성 부재를 대전 부재 및 현상 부재로부터 선택되는 적어도 하나의 부재로서 구비하고 있는 프로세스 카트리가 제공된다.

[0011] 또한, 본 발명의 제3 관점에 의하면, 상기 전자 사진용 도전성 부재를 대전 부재 및 현상 부재로부터 선택되는 적어도 하나의 부재로서 구비하고 있는 전자 사진 장치가 제공된다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 장기간의 사용에 의해 발생하는 저항 변화를 억제한 전자 사진용 도전성 부재를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1a는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 개략도이다.

도 1b는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 개략도이다.

도 1c는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 개략도이다.

도 1d는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재를 이용한 화상 형성 장치의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재를 이용한 다른 화상 형성 장치의 개략도이다.

도 4a는 블록 공중합체가 취할 수 있는 마이크로 상 분리 구조의 설명도로서, 구상 구조의 상이 형성된 마이크로 상 분리 구조의 모식도이다.

도 4b는 블록 공중합체가 취할 수 있는 마이크로 상 분리 구조의 설명도로서, 실린더상 구조의 상이 형성된 마이크로 상 분리 구조의 모식도이다.

도 5a는 마이크로 상 분리 구조의 모식도로서, 공연속 구조의 상이 형성된 마이크로 상 분리 구조의 모식도이다.

도 5b는 마이크로 상 분리 구조의 모식도로서, 라멜라 구조의 상이 형성된 마이크로 상 분리 구조의 모식도이다.

도 6a는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 저항 측정 방법의 개략도이다.

도 6b는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 저항 측정 방법의 개략도이다.

도 7a는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재를 이용하여 얻어진 화상의 평가에 사용하는 화상 출력 패턴의 개략도이다.

도 7b는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재를 이용하여 얻어진 화상의 평가에 사용하는 화상 출력 패턴의 개략도이다.

도 7c는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재를 이용하여 얻어진 화상의 평가에 사용하는 화상 출력 패턴의 개략도이다.

도 8은 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재를 이용한 프로세스 카트리지의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 도 1a는 본 발명에 따른 도전성 롤러의 축에 직교하는 방향의 단면을 나타내고, 도 1b는 축방향의 단면을 나타낸다. 도전성 부재는 도전성 지지체(1)와 그 외주에 형성된 탄성층(2)을 포함하여 이루어진다.
- [0015] <지지체>
- [0016] 지지체(1)는 도전성을 갖고, 그 위에 형성되는 도전성 탄성층을 지지하는 것이다. 재질로서는 예를 들어 철, 알루미늄, 티타늄, 구리 및 니켈 등의 금속이나 그들의 합금을 들 수 있다.
- [0017] <탄성층>
- [0018] 탄성층(2)은 비이온 도전성 블록(이후, 「A 블록」이라고 칭함) 및 이온 교환기를 갖는 이온 도전성 블록(이후, 「B 블록」이라고 칭함)의 2종의 중합체 블록을 포함하여 이루어지는 A-B-A형 블록 공중합체를 포함한다.
- [0019] 이 블록 공중합체는 열가소성 엘라스토머이고, A 블록이 구상 구조, 실린더 구조 및 공연속 구조를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나의 구조를 이루고 있고, 또한 B 블록이 그 매트릭스를 이루고 있다.
- [0020] 본 발명에 따른 A-B-A형 블록 공중합체는 이온 도전성 블록 중에 이온 교환기를 가짐으로써 이온 전도성을 나타낸다. 또한, 이온 교환기는 분자의 주쇄에 공유 결합을 개재하여 직접 결합하고 있다. 그로 인해, 도전성 부재에 대하여 장기간에 걸쳐 직류 전압을 인가한 경우에 있어서의 이온 교환기의 탄성층 중의 이동이 제한되고, 도전성 부재의 전기 저항의 경시적인 상승을 억제할 수 있다.
- [0021] 또한, 특허문헌 1에 기재된 바와 같이 우레탄 고무 등의 바인더 고무 중에 이온 도전제를 첨가하는 경우, 바인더 고무에 용해하는 이온 도전 재료량은 바인더 고무와 이온 도전제의 종류에 따라 정해지기 때문에, 포화 용해량 이상의 이온 도전제는 용해하지 않는다. 그 결과, 포화 용해량 이상의 이온 도전제를 바인더 고무에 첨가하여도 이온 도전제끼리가 응집할 뿐, 도전성 롤러로서 달성 가능한 저항값에 한계가 있는 경우가 있다. 한편, 본 발명과 같이 이온 교환기를 갖는 중합체 블록을 포함하여 이루어지는 B 블록을 분자 내에 갖는 A-B-A형 블록 공중합체를 바인더로서 이용하는 경우에는, 그 첨가량의 증가에 수반하는 응집이 탄성층 중에는 발생하지 않는다.
- [0022] <B 블록>
- [0023] 본 발명에 따른 B 블록이 갖는 이온 교환기의 구체예를 이하에 든다. 술포산기($-SO_3H$), 카르복실기, 인산기($H_2PO_4^-$), 아인산기 등. 그 중에서도 탄성층에 고도전성을 부여할 수 있는 점에서, 술포산기, 인산기 또는 카르복실기가 바람직하다. 이들 중에서도 술포산기가 특히 바람직하게 이용된다.

[0024] B 블록에 결합된 이온 교환기의 함유량에 따라, 도전성 부재로서 사용할 때에 바람직한 전기 저항값인 1×10^2 내지 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위 내에 탄성층의 전기 저항값을 조정할 수 있다. 상기 범위에 전기 저항값을 조정하기 위한 이온 도전성 블록에 대한 이온 교환기량은 10 내지 30몰%, 바람직하게는 15 내지 25몰%이다. 이온 교환기의 도입량에 대해서는 프로톤 NMR을 이용함으로써 용이하게 측정 가능하다.

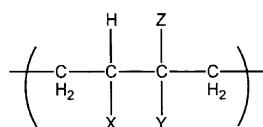
[0025] 이온 교환기의 도입 방법으로서, 예를 들어 이온 교환기가 술폰산기이고 또한 이온 도전성 블록의 주쇄가 디엔계 중합체인 경우, 블록 공중합체의 디클로로메탄 용액을 제조하고, 이 용액에 황산을 첨가한다. 이렇게 함으로써 이중 결합에 대하여 선택적으로 술폰산기를 도입할 수 있다.

[0026] 또한, 도전성 부재로서 양호한 방전 특성을 얻기 위해서는 도전성 부재와 피대전체의 사이에서 안정적인 습을 형성할 필요가 있고, 본 발명의 A-B-A형 블록 공중합체는 열가소성 엘라스토머로서 고무 탄성을 나타낼 필요가 있다. 그 때문에, B 블록인 이온 도전성 블록의 유리 전이 온도는 10°C 이하, 바람직하게는 0°C 이하이다.

[0027] 상기 조건을 만족하는 B 블록으로서는 이하의 중합체를 들 수 있다. 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 폴리에틸렌부타디엔, 폴리에틸렌프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리아크릴산, 말레산 변성 폴리에틸렌부타디엔(M-PEB), 말레산 변성 폴리에틸렌프로필렌(M-PEP), 말레산 변성 폴리에틸렌에틸렌프로필렌(M-PEEP), 말레산 폴리이소부틸렌

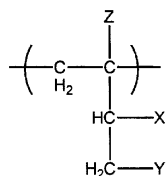
[0028] B 블록은 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 구성 단위를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0029] [화학식 1]



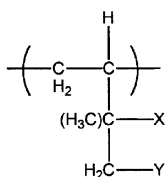
[0030]

[0031] [화학식 2]



[0032]

[0033] [화학식 3]

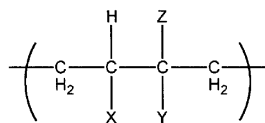


[0034]

[0035] 화학식 1 내지 3에 있어서, X는 각각 독립적으로 수산기(-OH) 또는 술폰산기(-SO₃H)를 나타내고, Y는 각각 독립적으로 수산기 또는 술폰산기를 나타내고, Z는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 또한, X가 술폰산기인 경우, Y는 수산기이고, X가 수산기인 경우, Y는 술폰산기이다.

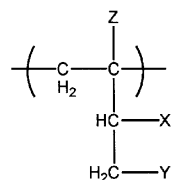
[0036] 또한, B 블록은 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 구성 단위를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 구성 단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0037] [화학식 4]



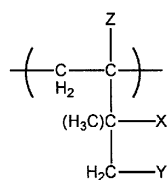
[0038]

[0039] [화학식 5]



[0040]

[0041] [화학식 6]

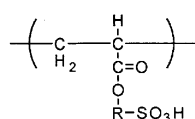


[0042]

[0043] 화학식 4 내지 6에 있어서, X는 각각 독립적으로 카르복실기 또는 수소 원자를 나타내고, Y는 각각 독립적으로 카르복실기 또는 수소 원자를 나타내고, Z는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다. 또한, X가 카르복실기인 경우, Y는 수소 원자이고, X가 수소 원자인 경우, Y는 카르복실기 또는 수소 원자이다.

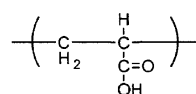
[0044] 또한, B 블록은 하기 화학식 7 및 하기 화학식 8로 표시되는 구성 단위를 갖는 직쇄 고분자 블록인 것이 바람직하다.

[0045] [화학식 7]



[0046]

[0047] [화학식 8]



[0048]

[0049] 화학식 7 중, R은 탄소수 2 이상 4 이하의 2가의 포화 탄화수소기를 나타낸다.

[0050] <A 블록>

[0051] 본 발명에 따른 A-B-A형 블록 공중합체에 있어서 A 블록은 비이온 도전성 블록이다. 상기 A 블록은 본 발명에 따른 A-B-A형 블록 공중합체로 구성되어 이루어지는 열가소성 엘라스토머의 가교점으로서 작용한다. 그리고, 본 발명에 따른 탄성층 중에는 B 블록을 포함하여 이루어지는 매트릭스 상 중에 가교점이 되는 A 블록을 포함하여 이루어지는 구상 구조, 실린더상 구조 또는 공연속 구조 중 어느 하나의 구조를 갖는 상이 마이크로하게 분산되어 있다.

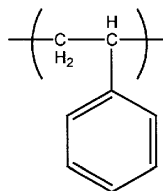
[0052] 그 때문에, 탄성층의 강도가 향상되고, 탄성층에 대한 불가역적인 변형, 즉 압축 영구 왜곡의 발생이 유효하게 억제된다.

[0053] 상기한 이유로부터, 본 발명에 따른 A 블록으로서는 상온에서도 변형이 발생하기 어려운 중합체를 구성할 수 있

는 블록인 것이 바람직하다. 구체적으로는 용점 또는 유리 전이 온도가 실온보다도 높은 것이 바람직하다.

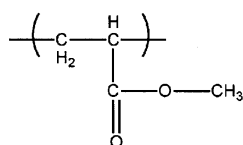
[0054] 이러한 A 블록의 바람직한 예로서는 하기 화학식 9 내지 11로 표시되는 구성 단위를 포함하여 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개의 구성 단위를 들 수 있다.

[0055] [화학식 9]



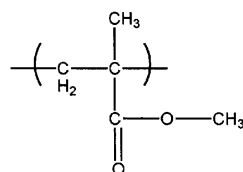
[0056]

[0057] [화학식 10]



[0058]

[0059] [화학식 11]



[0060]

[0061] 상기한 바와 같은 A 블록 및 B 블록으로 구성되는 본 발명에 따른 A-B-A형 블록 공중합체는 이중 고분자인 A 블록과 B 블록의 사이에 척력 상호 작용(repulsive interaction)이 작용하고, 동종의 고분자쇄끼리로 응집하여 상 분리한다. 그러나, 이중 분자쇄 간의 연결성 때문에 각각의 고분자쇄의 확대보다 큰 상 분리 구조를 만들 수 없고, 결과적으로 수 나노미터 내지 수백 나노미터의 주기적인 자기 조직화 구조(self-assembled structure)를 만든다.

[0062] 이러한 구조를 마이크로 상 분리 구조(microphase-separated structure)라고 칭한다.

[0063] Bates, F. S.; Fredrickson, G. H.; Annu. Res. Phys. Chem. 1990 (41) 525는, 블록 공중합체에 의해 형성되는 마이크로 상 분리 구조로서, 한쪽 중합체 블록을 포함하여 이루어지는 매트릭스 중에 다른 쪽 중합체 블록을 포함하여 이루어지는 구상 구조, 실린더상 구조, 공연속 구조 또는 라멜라상 구조를 갖는 상이 존재하는 것을 개시하고 있다.

[0064] 도 4a, 4b, 5a 및 5b에 A-B-A형 블록 공중합체가 형성하는 마이크로 상 분리 구조의 모식도를 나타낸다. 이들 도면에 있어서, 41은 B 블록을 포함하여 이루어지는 매트릭스 상을 나타내고, 42는 A 블록을 포함하여 이루어지는 상을 나타낸다. 그리고, 도 4a는 A 블록을 포함하여 이루어지는 상이 구상 구조를 갖는 마이크로 상 분리 구조를 나타내고, 도 4b는 A 블록을 포함하여 이루어지는 상이 실린더 구조를 갖는 마이크로 상 분리 구조를 나타낸다. 또한, 도 5a는 A 블록을 포함하여 이루어지는 상이 공연속 구조를 갖는 마이크로 상 분리 구조를 나타내고, 또한 도 5b는 A 블록을 포함하여 이루어지는 상이 라멜라 구조를 갖는 마이크로 상 분리 구조를 나타낸다.

[0065] 또한, 블록 공중합체의 마이크로 상 분리 구조에 대해서는 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 직접 구조 관찰이나 소각 X선 산란(SAXS) 측정에 의한 결정 구조 해석을 행함으로써 특정 가능하다. 예를 들어 TEM 관찰의 경우, 본 발명에 이용하는 A-B-A형 블록 공중합체는 이온 교환기를 갖는 B 블록이 친수성이고, 비이온 도전성 블록인 A 블록이 소수성이기 때문에, 인텅스텐산 등의 친수성 염색제를 이용하면, 이하와 같이 관찰된다.

[0066] 즉, TEM 관찰시에 B 블록이 상대적으로 어둡고, A 블록이 상대적으로 밝게 관찰된다. 따라서, B 블록이 구상

구조, 실린더상 구조 또는 공연속 구조의 어느 하나의 구조를 갖는 상을 갖는 마이크로 상 분리 구조를 형성하고, A 블록이 연속상인 것을 식별하는 것이 가능하다.

[0067] 본 발명에 따른 탄성층 중에 있어서, A-B-A형 블록 공중합체가 도 4a, 도 4b 또는 도 5a에 나타내는 구상 구조, 실린더상 구조 또는 구상 구조를 갖는 A 블록을 포함하여 이루어지는 상이, 이온 전도에 기여하는 B 블록을 포함하여 이루어지는 연속상 중에 존재하여 이루어지는 마이크로 상 분리 구조를 구성하고 있다. 이와 같이 이온 전도에 기여하는 이온 교환기를 갖는 B 블록이 연속상을 구성함으로써, 본 발명에 따른 탄성층은 양호한 도전성을 나타내게 된다.

[0068] 전술한 바와 같은 마이크로 상 분리 구조는 A 블록과 B 블록의 체적비를 제어함으로써 형성할 수 있다. 구체적으로는 A 블록과 B 블록의 체적 분율을 A 블록/B 블록=10/90 내지 A 블록/B 블록=40/60, 보다 바람직하게는 A 블록/B 블록=15/85 내지 A 블록/B 블록=38/62로 하면 된다.

[0069] 또한, A-B-A형 블록 공중합체의 분자량에 대해서는 마이크로 상 분리 구조가 형성되는 조건에 있어서 특별히 제약되는 것이 아니다. 단, 분자량이 높을수록 막 강도가 상승하기 때문에 여기서는 분자량이 10,000 이상인 것이 바람직하다.

[0070] 이 블록 공중합체는 리빙 중합법에 의해 합성되기 때문에, 중합체 자신의 분자량 분포가 매우 좁고, 저분자량의 올리고머나 중합체가 거의 생성되지 않고, 그들이 전기 저항의 변동에 기여하는 일은 없다. 또한, 본 발명의 A-B-A형 블록 공중합체에는 발명의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 범위 내에서 필요에 따라 고무의 배합제로서 일반적으로 이용되고 있는 충전재, 연화제, 가공 보조제, 점착 부여제, 분산제, 발포제 등을 첨가할 수 있다. 또한, 목적에 따라 탄성층의 외주에 새로운 탄성층, 도전성 탄성 표층(도 1c 및 도 1d 참조)이나 보호층을 형성할 수도 있다.

[0071] 본 발명에 있어서 이온 교환기의 치환량은 탄성층의 체적 저항률이 다음 3가지 각 환경 중에서 중 저항 영역(체적 저항률이 1×10^2 내지 $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$)이 되도록 하는 양이 바람직하다.

[0072] · 저온 저습(L/L) 환경(온도 15℃, 상대 습도 10%).

[0073] · 상온 상습(N/N) 환경(온도 23℃, 상대 습도 55%).

[0074] · 고온 고습(H/H) 환경(온도 30℃, 상대 습도 80%).

[0075] <<탄성층의 성형 방법>>

[0076] 탄성층의 성형 방법으로서 예들 들어 압출 성형이나 사출 성형, 압축 성형 등의 공지된 방법을 들 수 있다. 즉, 상기 열가소성 엘라스토머를 가열하여 임의의 형상으로 성형하고, 냉각함으로써 탄성층을 형성하는 방법이다. 또한, 탄성층은 도전성 지지체 상에 직접 열가소성 엘라스토머를 성형하여 제작하여도 되고, 튜브 형상으로 성형한 열가소성 엘라스토머를 도전성 지지체에 피복시켜도 된다. 또한, 탄성층의 제작 후에 표면을 연마하여 형상을 정돈하여도 된다.

[0077] 탄성층의 형상은 완성된 대전 부재와 전자 사진 감광체의 접촉 넓 폭이 대전 부재의 길이 방향의 분포로 가능한 균일해지도록, 전자 사진용 도전성 부재의 전자 사진 감광체측 중앙부의 형상이 단부보다도 전자 사진 감광체측에 볼록하게 되어 있는 것이 바람직하다. 전자 사진용 도전성 부재의 형상이 볼러 형상인 경우에는 볼러 중앙부의 직경이 단부의 직경보다도 큰 크라운 형상으로 되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 완성된 전자 사진용 도전성 부재의 접촉 넓 폭이 균일해지기 위해서, 전자 사진용 도전성 부재의 요동이 작은 편이 바람직하다.

[0078] <전자 사진용 도전성 부재의 전기 저항>

[0079] 전자 사진용 도전성 부재의 전기 저항은 H/H 환경 중에서는 $1 \times 10^4 \Omega$ 이상, L/L 환경 중에서는 $1 \times 10^8 \Omega$ 이하인 것이 바람직하다. 또한, N/N 환경 중에서는 $2 \times 10^4 \Omega$ 이상 $6 \times 10^7 \Omega$ 이하인 것이 바람직하다. L/L 환경 중의 전기 저항을 상기한 값 이하로 함으로써, 전자 사진용 도전성 부재 내부에서의 전압 강하가 억제되고, 전자 사진 감광체를 원하는 값으로 균일하게 대전하는 것이 가능해지므로 바람직하다. 또한, 고온 고습 환경 중의 저항이 상기 범위보다 크면, 전자 사진 감광체가 깎여 바탕의 금속이 드러나더라도 인가 전류가 누설하지 않고, 하프톤 화상 상에 대전의 농도 불균일이 나타나는 일이 없으므로 바람직하다.

[0080] 전자 사진용 도전성 부재가 볼러 형상이 아닌 경우에는 1cm^2 당 저항으로 나타낸다. 이 경우, 전자 사진용 대전

부재 표면에 1cm^2 의 금속 전극을 증착하고, 전압을 인가하여 흐르는 전류를 측정함으로써 저항을 구한다.

[0081] (전자 사진 장치)

[0082] 도 2에 본 발명에 따른 도전성 부재의 하나의 실시 형태인 대전 부재를 대전 롤러(6)로서 이용한 전자 사진 화상 형성 장치를 나타낸다. 상 담지체인 전자 사진 감광체 드럼(5)은 화살표 방향으로 회전하면서 대전 롤러(6)에 의해 1차 대전되고, 다음에 도시하지 않은 노광 수단으로부터의 노광광(11)에 의해 정전 잠상이 형성된다. 현상제 용기(31) 중의 현상제는 현상 롤러(12)와 현상 블레이드(30)의 사이에서 마찰되어 대전되면서 현상 롤러(12)의 표면에 담지되어 전자 사진 감광체 드럼(5)의 표면에 반송된다. 그 결과, 정전 잠상은 현상되고, 토너상이 형성된다.

[0083] 토너상은 전사 롤러(8)와 전자 사진 감광체 드럼(5)의 사이에 있어서 기록 미디어(7)에 전사되고, 그 후 정착부(9)에 있어서 정착된다. 전사되지 않고 전자 사진 감광체(5)의 표면에 잔류한 토너는 클리닝 블레이드(10)에 의해 회수된다. 현상 롤러(12), 대전 롤러(6), 전사 롤러(8) 등에는 화상 형성 장치의 전원(18, 20, 22)으로부터 각각 전압이 인가되어 있다.

[0084] 여기서, 대전 롤러(6)에는 전원(20)으로부터 직류 전압이 인가된다. 인가 전압에 직류 전압을 이용함으로써 전원의 비용을 낮게 억제할 수 있다는 이점이 있다. 또한, 대전음이 발생하지 않는다는 이점이 있다. 인가하는 직류 전압의 절댓값은 공기의 방전 개시 전압과 피대전체 표면(전자 사진 감광체 표면)의 1차 대전 전위의 합으로 하는 것이 바람직하다. 통상, 공기의 방전 개시 전압은 600 내지 700V 정도, 전자 사진 감광체 표면의 1차 대전 전위는 300 내지 800V 정도이므로, 구체적인 1차 대전 전압으로서는 900 내지 1500V로 하는 것이 바람직하다.

[0085] 또한, 전자 사진 화상 형성 장치는 도 3에 도시한 바와 같이 화상 형성에 필요한 부재를 4색분 구비한 컬러 전자 사진 화상 형성 장치로 하여도 된다. 기록 미디어(7)가 화살표 방향으로 이동하는 동안에 토너상이 전자 사진 감광체 드럼(5d)과 전사 롤러(8d)의 사이, 전자 사진 감광체 드럼(5c)과 전사 롤러(8c)의 사이, 전자 사진 감광체 드럼(5b)과 전사 롤러(8b)의 사이, 전자 사진 감광체 드럼(5a)과 전사 롤러(8a)의 사이에서 차례로 전사된다. 기록 미디어(7)에 전사된 토너상은 정착부(9)에 있어서 정착된다. 대전 롤러(6a, 6b, 6c, 6d)는 각각 전자 사진 감광체 드럼(5a, 5b, 5c, 5d)을 대전한다. 컬러 전자 사진 화상을 형성하기 위해서는 통상 시안, 옐로우, 마젠타, 블랙의 4색의 토너를 사용한다. 4색의 토너는 기록 미디어(7)에 대하여 임의의 순서로 전사하면 된다.

[0086] (프로세스 카트리지)

[0087] 또한, 도 8은 본 발명에 따른 전자 사진용 도전성 부재를 대전 롤러(302)에 적용한 프로세스 카트리지의 개략 단면도이다. 도 8에 도시한 바와 같이, 본 발명에 따른 프로세스 카트리지는 전자 사진 감광체(301), 대전 롤러(302), 현상 장치(303) 및 클리닝 장치(307) 등이 일체화되고, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 자재(착탈 가능)로 구성되어 있다.

[0088] <실시예>

[0089] 이하에 본 발명에 따른 도전성 부재에 대하여 실시예를 들어 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 각 실시예 및 비교예에 관한 도전성 롤러의 전기 저항의 측정 방법 및 표면 조도의 측정 방법은 이하와 같다.

[0090] <도전성 롤러의 전기 저항의 측정 방법>

[0091] 도 6a, 6b에 도시한 바와 같이 전자 사진 장치에 이용한 경우의 사용 상태와 마찬가지로의 응력으로 전자 사진 감광체와 동일한 곡률의 원기둥형 금속(32)에 접촉시켜 통전하였을 때의 저항을 측정한다. 도 6a에 있어서 33a와 33b는 추에 고정된 베어링이고, 도전성 기층 부재(40)의 도전성 지지체(1)의 양단에 연직 하측 방향에 누르는 응력을 인가한다. 도전성 기층 부재(40)의 연직 하측 방향에는 도전성 기층 부재(40)와 평행하게 원기둥형 금속(32)이 배치되어 있다. 그리고, 도시하지 않은 구동 장치에 의해 원기둥형 금속(32)을 회전시키면서, 도 6b와 같이 도전성 기층 부재(40)를 베어링(33a와 33b)을 이용하여 원기둥형 금속(32)에 밀어 붙인다. 사용 상태의 전자 사진 감광체 드럼과 마찬가지로의 회전 속도로 원기둥형 금속(32)을 회전시키고, 도전성 기층 부재(40)를 종동 회전시키면서 전원(34)으로부터 직류 전압-200V를 인가하고, 원기둥형 금속(32)으로부터 흘러 나오는 전류를 전류계(A)로 측정한다. 이때의 인가 전압과 측정된 전류로부터 계산하여 도전성 기층 부재(40)의 전기 저항을 산출한다. 본 실시예에서는 도전성 지지체(1)의 양단에 각각 5N의 힘을 가하여 직경 30mm의 원기둥형 금속(32)에 접촉시키고, 원기둥형 금속(32)의 주축 150mm/초로 회전시켰다.

- [0092] <도전성 롤러의 표면 조도의 측정 방법>
- [0093] 도전성 기층의 표면 조도로서는 10점 평균 조도(Rz jis1994)로 50 μ m 이하, 특히는 30 μ m 이하, 나아가서는 20 μ m 이하가 바람직하다. 표면 조도의 측정에는 표면 조도 측정 장치(상품명: 서프코더 SE3500, 고사카켄큐쇼제)를 사용하고, 선단 반경 2 μ m의 다이아몬드로 만든 접촉 바늘을 이용하였다. 측정 조건은 JIS B0601: 1994에 기초하여 측정 스피드는 0.5mm/초, 컷오프 주파수 λc 는 0.8mm, 기준 길이는 0.8mm, 평가 길이는 8.0mm로 하였다.
- [0094] <중합체 1의 합성>
- [0095] 중합체 1을 리빙 음이온 중합법에 의해 합성하였다.
- [0096] 우선, 용량이 10리터인 내압 용기를 준비하고, 당해 내압 용기 내의 공기를 건조 아르곤으로 치환하였다. 계속해서, 분자체를 이용하여 정제한 스티렌 단량체 8.46g, 분자체를 이용하여 정제한 중합 용매로서의 시클로헥산 1.0L, 개시제로서의 sec-부틸리튬의 10wt% 헥산 용액 0.80g을 첨가하였다.
- [0097] 그리고, 아르곤 분위기 하에서 온도 50℃에서 4시간 중합을 행하였다. 4시간 후, 계속해서 활성 알루미늄을 이용하여 정제한 부타디엔 단량체 41.08g과 이소프렌 단량체 42.00g을 첨가하고, 온도 50℃에서 2시간, 중합을 행하였다. 또한, 2시간 후, 분자체를 이용하여 정제한 스티렌 단량체 8.46g을 첨가하고, 온도 50℃에서 4시간 중합을 행하였다. 반응 종료 후, 반응 용액 내에 메탄올을 5.0L 첨가하고, 이것을 메탄올로 재침전함으로써, 스티렌 블록과, 부타디엔 및 이소프렌이 랜덤 공중합하여 이루어지는 블록과, 스티렌 블록을 포함하여 이루어지는 3원 공중합체 100g을 얻었다.
- [0098] 이 3원 공중합체는 후술하는 표 1-2에 있어서는 「스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌」이라고 표기한다.
- [0099] 얻어진 3원 공중합체의 GPC(겔 침투 크로마토그래피)에 의한 질량 평균 분자량 Mw는 8.0×10^4 이었다. 이것을 중합체 No. 1이라 한다.
- [0100] 중합체 No. 1의 스티렌 블록, 부타디엔과 이소프렌이 랜덤 공중합하여 이루어지는 블록 및 스티렌 블록의 체적 비율을 표 1-2에 나타낸다. 또한, 부타디엔과 이소프렌이 랜덤 공중합하여 이루어지는 블록 중에 있어서의 부타디엔과 이소프렌의 체적 비율도 표 1-2에 함께 나타낸다.
- [0101] <중합체 No. 2 내지 13, 19의 합성>
- [0102] 원료 및 개시제의 배합량을 표 1-1에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는 중합체 No. 1과 마찬가지로 하여 중합체 No. 2 내지 13 및 중합체 No. 19를 합성하였다. 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량, 각 블록의 체적 비율 및 부타디엔과 이소프렌이 랜덤 공중합하여 이루어지는 블록 중에 있어서의 부타디엔과 이소프렌의 체적 비율을 표 1-2에 나타낸다.
- [0103] [표 1-1]

중합체 No.	배합량(g)				
	개시제의 10wt% 용액	스티렌 (1회제)	부타디엔	이소프렌	스티렌 (2회제)
1	0.80	8.46	41.08	42.00	8.46
2	0.80	16.54	33.09	33.82	16.54
3	0.80	19.94	29.73	30.39	19.94
4	0.43	8.46	41.08	42.00	8.46
5	1.60	8.46	41.08	42.00	8.46
6	0.80	8.54	82.93	0.00	8.54
7	0.80	16.67	66.67	0.00	16.67
8	0.80	20.07	59.86	0.00	20.07
9	0.80	8.38	0.00	83.24	8.38
10	0.80	16.42	0.00	67.15	16.42
11	0.80	19.81	0.00	60.39	19.81
12	0.80	8.41	16.34	66.83	8.41
13	0.80	8.51	66.10	16.89	8.51
19	0.80	43.37	6.56	6.71	43.37

[0104]

[0105]

[표 1-2]

중합체 No.	공중합체의 각 블록의 조성 비율 (체적 비율)	공중합 블록의 조성 비율 (체적 비율)	Mw
1	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	부타디엔/이소프렌 =5:5	8.0E+04
2	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =15:70:15	부타디엔/이소프렌 =5:5	8.0E+04
3	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =18.25:63.5:18.25	부타디엔/이소프렌 =5:5	8.0E+04
4	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	부타디엔/이소프렌 =5:5	1.5E+05
5	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	부타디엔/이소프렌 =5:5	4.0E+04
6	스티렌-부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	—	8.0E+04
7	스티렌-부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체 =15:70:15	—	8.0E+04
8	스티렌-부타디엔-스티렌 트리블록 공중합체 =18.25:63.5:18.25	—	8.0E+04
9	스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	—	8.0E+04
10	스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =15:70:15	—	8.0E+04
11	스티렌-이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =18.25:63.5:18.25	—	8.0E+04
12	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	부타디엔/이소프렌 =2:8	8.0E+04
13	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	부타디엔/이소프렌 =8:2	8.0E+04
19	스티렌-부타디엔/이소프렌-스티렌 트리블록 공중합체 =42.5:15:42.5	부타디엔/이소프렌 =5:5	8.0E+04

[0106]

[0107]

<중합체 No. 14의 합성>

[0108]

중합체 No. 14는 리빙 라디칼 중합법에 의해 합성하였다.

[0109]

우선, 질소 분위기하에서 브롬화 구리(I) 0.28g, 헥사메틸트리에틸렌테트라아민 0.45g, 디메틸2,6-디브로모헵탄디오에이트 0.675g, tert-부틸아크릴레이트(tBA) 90.23g을 디메틸포름아미드(DMF) 중에서 혼합하였다. 그리고, 질소로 용존 산소를 치환한 후, 온도 70℃에서 반응을 행하였다.

[0110]

계속해서, 얻어진 브롬을 양쪽 말단에 갖는 폴리tBA에 브롬화구리(I) 0.06g, 헥사메틸트리에틸렌테트라아민 0.10g, 메틸메타크릴레이트 단량체 9.77g을 혼합, 질소 치환하였다. 온도 100℃에서 반응을 행한 후, 액체 질소로 급랭하고, 반응을 정지하였다. 그 후, 메탄올에 대한 재침전에 의한 정제에 의해 PMMA-b-PtBA-b-PMMA 트리블록 공중합체 100g을 얻었다.

[0111]

계속해서, 얻어진 블록 공중합체를 클로로포름 중, 실온에서 트리플루오로아세트산 400g과 혼합함으로써 PtBA 세그먼트의 tert-부틸기의 탈보호 반응을 행하여 카르복실산으로 변환하였다. 이에 의해, PMMA-b-PAA(폴리아크릴산)-b-PMMA 트리블록 공중합체를 얻었다. 얻어진 트리블록 공중합체의 GPC에 의한 질량 평균 분자량은 4.0×10^4 이었다. 이것을 중합체 No. 14로 하였다.

[0112]

<중합체 No. 15 내지 18, 20의 합성>

[0113]

원료 및 개시제의 배합량을 표 2-1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는 중합체 14와 마찬가지로 하여 중합체 No. 15 내지 18, 20을 합성하였다. 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량 Mw 및 각 블록의 체적 비율을 표 2-1에 나타낸다.

[0114] [표 2-1]

중합체 No.	배합량(g)						인어진 중합체량 (g)	
	ter-부틸 아크릴레이트	브롬화구리		헥사메틸트리에틸렌 테트라아민		디메틸-2,6- 다프로폴렌다이오에이트		
		1회제	2회제	1회제	2회제			
14	90.23	0.28	0.45	0.675	9.770	0.060	0.10	60.50
15	79.17	0.28	0.45	0.675	20.830	0.060	0.10	65.34
16	73.92	0.28	0.45	0.675	26.080	0.060	0.10	67.64
17	90.23	0.14	0.23	0.337	9.770	0.030	0.05	60.50
18	90.23	0.56	0.90	1.350	9.770	0.120	0.20	60.50
20	36.51	0.28	0.45	0.675	63.490	0.060	0.10	84.02

[0115]

[0116] [표 2-2]

중합체 No.	중합체 조성 (체적 비율)	분자량 Mw
14	메타크릴산메틸-아크릴산-메타크릴산메틸 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	4.0E+04
15	메타크릴산메틸-아크릴산-메타크릴산메틸 트리블록 공중합체 =15:70:15	4.0E+04
16	메타크릴산메틸-아크릴산-메타크릴산메틸 트리블록 공중합체 =18.25:63.5:18.25	4.0E+04
17	메타크릴산메틸-아크릴산-메타크릴산메틸 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	8.0E+04
18	메타크릴산메틸-아크릴산-메타크릴산메틸 트리블록 공중합체 =7.5:85:7.5	2.0E+04
20	메타크릴산메틸-아크릴산-메타크릴산메틸 트리블록 공중합체 =42.5:15:42.5	4.0E+04

[0117]

[0118] [실시예 1]

[0119] 100g의 중합체 No. 1을 4.0리터의 디클로로메탄에 용해하고, 아르곤 분위기 중에서 액온을 40℃에 유지하였다. 27.52g의 농황산을 상기 디클로로메탄 용액에 적하하고, 적하 종료 후, 액온을 80℃로 승온하고, 액온 80℃를 유지하면서 72시간 교반하여 반응시켰다. 계속해서, 1.0리터의 메탄올을 상기 반응 용액 중에 적하하고, 반응을 정지하였다. 얻어진 반응물을 톨루엔 용해와 메탄올 재침전을 3회 반복하여 세정하고, 그 후, 대기 중에서 온도 80℃에서 24시간 건조시켰다. 이어서, 건조시킨 반응물을 1.0리터의 톨루엔에 용해하고, 질소 분위기 중에서 교반하면서 온도 120℃에서 건류하면서 500g의 p-톨루엔술폰닐히드라진을 첨가하여 4시간 반응시키고, 디엔 유래의 이중 결합을 수소화하였다.

- [0120] 얻어진 수소화물을 톨루엔에 용해하여 메탄올로 재침전하는 조작을 5회 반복하여 세정하고, 그 후 대기 중 80℃에서 24시간 건조시켜 실시예 1에 관한 열가소성 엘라스토머 No. 1을 얻었다.
- [0121] 열가소성 엘라스토머 No. 1에 대하여 술폰화율을 프로톤 NMR로 측정한 결과, 디엔 블록의 이중 결합에 대하여 20mol%의 술폰산기가 도입되어 있는 것을 알았다.
- [0122] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 1의 초박 절편을 동결 절편 절삭 장치(상품명: 크라이오울트라마이크로톰, 레이카마이크로시스템즈(주)사제)를 이용하여 잘라내고, 사산화루테튬으로 증기 염색하였다. 이 초박 절편을 투과형 전자 현미경(TEM)으로 관찰하고, 폴리스티렌 블록 성분이 구상의 마이크로 상 분리 구조를 형성하고 있는 것을 확인하였다.
- [0123] 이어서, 코어 금속(직경 6mm, 길이 252mm, SUM22제, 무전해 니켈 도금 6 μ m)을 중심부에 세팅한 최대 내경 8.6mm, 크라운 150 μ m의 통 형상의 금형을 세팅한 트랜스퍼 금형에 열가소성 엘라스토머 No. 1을 세팅하였다. 그리고, 온도 240℃의 프레스기로 성형하고, 계속해서 냉각 프레스로 실온까지 냉각 후, 트랜스퍼 금형으로부터 롤러를 취출하고, 단부 직경 8.40mm, 중앙부 직경 8.55mm의 크라운 형상을 갖는 도전성 롤러 No. 1을 얻었다.
- [0124] <도전성 롤러의 평가>
- [0125] <<평가 (1)>>
- [0126] 도전성 롤러 No. 1을 N/N 환경에 24시간 방치한 후, 마이크로 경도를 마이크로 고무 경도계(상품명: MD-1 capa 타입A, 고분자계기가부시키가이샤 제조)를 이용하여 측정하였다.
- [0127] <<평가 (2)>>
- [0128] 도전성 롤러 No. 1에 대하여 표면 조도(Rzjis)를 상기한 방법에 의해 측정하였다.
- [0129] <<평가 (3)>>
- [0130] 도전성 롤러 No. 1의 전기 저항값을 상기한 방법에 의해 산출하였다.
- [0131] <<평가 (4)>>
- [0132] 전자 사진식 레이저 프린터로서 기록 미디어의 출력 스피드가 160mm/초, 화상의 해상도가 1200dpi인 전자 사진식 레이저 프린터를 준비하였다. 이 전자 사진식 레이저 프린터는 A4 크기의 종이를 세로 방향으로 반송 가능하다. 또한, 전자 사진 감광체는 알루미늄 실린더에 막 두께 16 μ m의 유기 감광층이 형성된 반전 현상 방식의 전자 사진 감광체 드럼이다. 또한, 당해 전자 사진 감광체 드럼의 최외층은 변성 폴리아릴레이트 수지를 바인더 수지로 하는 전하 수송층을 포함하여 이루어진다.
- [0133] 또한, 토너에는 왁스를 중심으로 하전 제어제와 색소 등을 포함하는 스티렌과 부틸아크릴레이트의 랜덤 공중합체를 중합시키고, 또한 표면에 폴리에스테르 박층을 중합시켜 실리콘 미립자 등을 외첨한 유리 전이 온도 63℃, 질량 평균 입경 6.5 μ m의 중합 토너이다. 이 전자 사진식 레이저 프린터에 도전성 롤러 No. 1을 대전 롤러로서 장착하였다. 그리고, 이 전자 사진식 레이저 프린터를 N/N 환경에 24시간 둔 후, N/N 환경 중에서 화상 출력하였다. 1차 대전 전압으로서 -1150V를 상기 대전 롤러에 인가하였다. 출력하는 화상 패턴은 하기 표 3에 기재된 (패턴 1) 내지 (패턴 5)의 5종류로 하였다.

[표 3]

패턴 No.	화상의 종류
1	전면 흑화상을 출력하는 경우에 비하여 레이저 광량을 35%로 약하게 하고, 대전 전위가 전면 흑화상과 전면 백화상의 정확히 중간이 되도록 한 중간조 화상.
2	도 7a에 도시한 바와 같이 감광체의 회전 둘레 방향으로 신장한 폭 1도트의 일점쇄선을 감광체 회전축 방향으로 1도트 간격으로 또한 인접하는 선폭의 둘레 방향으로 도트와 간격이 서로 달라지도록 그리는 패턴.
3	도 7b에 도시한 바와 같이 감광체의 회전축 방향으로 신장한 1도트 폭의 직선을 2도트 간격으로 그리도록 하는 화상 패턴.
4	도 7c에 도시한 바와 같이 감광체의 회전축 방향으로 신장한 2도트 폭의 직선을 3도트 간격으로 그리도록 하는 화상 패턴
5	전면 백화상.

[0135]

[0136] 얻어진 화상 패턴에 대하여 육안으로 관찰하고, 대전 롤러에 기인하는 얼룩의 유무를 하기 표 4에 기재된 기준에 기초하여 평가하였다.

[0137] [표 4]

랭크	평가 기준
A	모든 화상 패턴에 있어서 얼룩이 인정되지 않는다.
B	패턴 1의 화상에 있어서 얼룩이 인정된다. 다른 패턴의 화상에 있어서는 얼룩이 인정되지 않는다.
C	패턴 1 및 패턴 2의 화상에 있어서 얼룩이 인정된다. 다른 패턴의 화상에 있어서는 얼룩이 인정되지 않는다.
D	패턴 1, 패턴 2 및 패턴 3의 화상에 있어서 얼룩이 인정된다. 다른 패턴의 화상에 있어서는 얼룩이 인정되지 않는다.
E	패턴 5 이외의 화상에 얼룩이 인정된다.
F	모든 화상 패턴에 있어서 얼룩이 인정된다.

[0138]

[0139] <<평가 (5)>>

[0140] 이어서, 상기 전자 사진식 레이저 프린터를 이용하여 N/N 환경 하에서 폭 2도트, 간격 150도트의 가로선을 반복하여 묘화하는 전자 사진 화상을 15000매 출력하였다. 전자 사진 화상의 형성은 간헐 모드로 행하였다. 15000장의 전자 사진 화상의 출력 후, 다시 표 3에 기재된 5개의 패턴의 화상을 N/N 환경하에서 출력하였다. 그리고, 이들 화상을 육안으로 관찰하고, 표 4에 기재된 기준으로 평가하였다.

[0141] 또한, 본 평가에 있어서의 「간헐 모드」란 프린터가 정지한 상태에서부터 전자 사진 화상을 1장만 출력한 후에 정지하는 동작을 반복하는 것이다. 즉, 간헐 모드에서는 전자 사진 감광체는 공회전, 전자 사진 화상의 출력, 공회전, 정지의 동작을 반복한다. 따라서, 1매의 전자 사진 화상의 출력 동작과 전자 사진 감광체의 정지 동작을 교대로 15000회 반복하게 된다.

[0142] <<평가 (6)>>

[0143] 상기 5개의 패턴의 화상의 출력 후, 평가 대상으로서의 대전 롤러를 취출하고, 고압 수세정기를 이용하여 표면에 고압의 이온 교환수를 분사하여 세정하고, 계속해서 고압 건조 공기를 분사하여 물을 제거하였다. 세정 후의 대전 롤러를 N/N 환경에 24시간 방치한 후, 전기 저항을 평가 (1)과 마찬가지로 방법으로 산출하였다. 또한, 평가 (3)에 있어서 구한 전기 저항값(초기값)에 대한 변동률(%)을 하기 식에 의해 구하였다.

[0144] 전기 저항값의 변동률=([평가 (6)의 값-평가 (3)의 값]/평가 (3)의 값)×100

[0145] [실시예 2] 내지 [실시예 17]

[0146] 실시예 1에 있어서 중합체 1을 표 5-1에 기재된 중합체 No.의 중합체로 변경하고, 농황산의 배합량을 표 5-1에 기재된 양으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 열가소성 엘라스토머 No. 2 내지 17을 합성하였다. 얻어진 열가소성 엘라스토머 No. 2 내지 17의 각각에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 디엔 블록의 이중 결합에 대한 술폰산기의 도입 비율을 구하였다.

[0147] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 2 내지 17에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 5-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 1 내지 17의 조성, 폴리스티렌 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 디엔 블록의 이중 결합에 대한 술폰산기의 도입 비율을 나타낸다.

[0148] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 2 내지 17을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 2 내지 17을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 5-3에 나타낸다.

[0149] [실시예 18]

[0150] 실시예 1의 농황산의 배합량을 27.52g로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여 중합체 No. 1에 술폰산기를 도입하였다. 계속해서, 메탄올 1.0L를 반응 용액 중에 적하하고, 반응을 정지하였다. 얻어진 반응물은 톨루엔 용해와 메탄올 재침전을 3회 반복함으로써 세정하였다. 세정 후, 대기 중 80℃에서 24시간 건조를 행하였다. 계속해서 건조한 반응물을 1L의 톨루엔에 용해하고, 질소 분위기 중에서 교반하면서 빙초산 200g을 서서

히 적하하고, 적하 종료 후 승온하여 80℃를 유지하면서 72시간 교반하였다. 얻어진 반응물은 톨루엔 용해와 메탄올 재침전을 5회 반복함으로써 세정하였다. 세정 후, 대기 중 80℃에서 24시간 건조를 행하여 열가소성 엘라스토머 No. 18을 얻었다. 열가소성 엘라스토머 No. 18에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 프로톤 NMR을 이용하여 디엔 블록의 이중 결합에 대한 카르복실기의 도입 비율을 구하였다.

[0151] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 18에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 5-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 18의 조성, 폴리스티렌 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 디엔 블록의 이중 결합에 대한 카르복실기의 도입 비율을 나타낸다.

[0152] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 18을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 18을 작성하여 평가 (1) 내지 (4)에 제공하였다. 이들 결과를 표 5-3에 나타낸다.

[0153] [실시예 19] 내지 [실시예 20]

[0154] 실시예 18에 있어서, 중합체 No. 1을 표 5-1에 기재된 No.의 중합체로 변경하고, 농황산의 배합량을 표 5-1에 기재된 양으로 한 것 이외에는 실시예 18과 마찬가지로 열가소성 엘라스토머 No. 19 내지 20의 배합을 하기와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 18과 마찬가지로 하여 실시예 19의 열가소성 엘라스토머를 얻었다. 얻어진 열가소성 엘라스토머 No. 19 내지 20의 각각에 대하여 실시예 18과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 디엔 블록의 이중 결합에 대한 카르복실기의 도입 비율을 구하였다.

[0155] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 19 내지 20에 대하여 실시예 18과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 5-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 19 내지 20의 조성, 폴리스티렌 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 디엔 블록의 이중 결합에 대한 카르복실기의 도입 비율을 나타낸다.

[0156] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 19 내지 20을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 19 내지 20을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 5-3에 나타낸다.

[0157] [표 5-1]

실시예 No.	합성에 이용한 중합체 No.	농황산의 배합량 (g)
2	2	22.17
3	3	19.92
4	4	27.52
5	5	27.52
6	6	30.66
7	7	24.65
8	8	22.13
9	9	24.44
10	10	19.72
11	11	17.73
12	12	25.66
13	13	29.4
14	1	13.76
15	1	20.64
16	1	34.4
17	1	41.28
18	1	27.52
19	6	22.13
20	9	24.44

[0158]

[0159] [표 5-2]

실시예	열가소성 엘라스토머 No.	마이크로 상 분리 구조에 있어서의 A 블록의 구조의 타입	A-B-A형 블록 공중합체의 조성				
			A 블록		B 블록		이온 교환기의 도입 비율 (몰%)
			구성 단위	체적 분율 (%)	구성 단위	체적 분율 (%)	
1	1	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	20
2	2	실린더	스티렌	30	부타디엔/이소프렌	70	20
3	3	공연속	스티렌	36.5	부타디엔/이소프렌	63.5	20
4	4	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	20
5	5	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	20
6	6	구상	스티렌	15	부타디엔	85	20
7	7	실린더	스티렌	30	부타디엔	70	20
8	8	공연속	스티렌	36.5	부타디엔	63.5	20
9	9	구상	스티렌	15	이소프렌	85	20
10	10	실린더	스티렌	30	이소프렌	70	20
11	11	공연속	스티렌	36.5	이소프렌	63.5	20
12	12	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	20
13	13	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	20
14	14	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	10
15	15	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	15
16	16	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	25
17	17	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	30
18	18	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	20
19	19	구상	스티렌	15	부타디엔	85	20
20	20	구상	스티렌	15	이소프렌	85	20

[0160]

[0161] [표 5-3]

실시 예	도전성 블러 No.	평가(1) (°)	평가(2) (μm)	전기 저항값의 평가			화상 평가	
				평가(3) (Ω)	평가(6) (Ω)	전기 저항값의 변동률	평가 (4)	평가 (5)
1	1	60	2.4	750000	754500	1%	A	A
2	2	66	2.2	1056338	1059507	0%	A	A
3	3	68	2.3	1442307	1443750	0%	A	A
4	4	61	2.5	824175	830769	1%	A	A
5	5	59	2.1	681818	685909	1%	A	A
6	6	60	2.2	742574	747772	1%	A	A
7	7	66	2.4	1041666	1044791	0%	A	A
8	8	68	2.6	1442307	1443750	0%	A	A
9	9	60	2.5	757575	762878	1%	A	A
10	10	66	2.2	1086956	1090217	0%	A	A
11	11	68	2.6	1530612	1532142	0%	A	A
12	12	60	2.7	750000	755250	1%	A	A
13	13	60	2.2	742574	747772	1%	A	A
14	14	62	2.3	4166666	4687500	13%	B (가로 줄무늬)	B (가로 줄무늬)
15	15	61	2.5	1630434	1764130	8%	A	B (가로 줄무늬)
16	16	59	2.1	441176	442941	0%	A	A
17	17	58	2.6	300000	300900	0%	B (백색 점)	B (백색 점)
18	18	59	2.4	925925	948148	2%	A	A
19	19	59	2.2	914634	934756	2%	A	A
20	20	59	2.3	949367	969303	2%	A	A

[0162]

[0163] [실시예 21]

[0164] 60.5g의 중합체 No. 14를 DMF에 용해하고, 수소화 나트륨 90g 및 화학식 12의 술론 17.93g을 첨가하고, 가열 환류를 행하고, 폴리아크릴산 세그먼트의 술론화를 행하였다. 이에 의해, 술론산기 함유 세그먼트의 양쪽 말단에 PMMA를 갖는 트리블록 공중합체를 포함하여 이루어지는 열가소성 엘라스토머 No. 21을 얻었다.

[0165] [화학식 12]



[0166]

[0167] 열가소성 엘라스토머 No. 21에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 아크릴산 블록의 카복실기에 대한 술론산기의 도입 비율을 구하였다.

[0168] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 21에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 6-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 21의 조성, 메타크릴산메틸 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 아크릴산 블록의 카르복실기에 대한 술폰산기의 도입 비율을 나타낸다.

[0169] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 21을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 21을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 6-3에 나타낸다.

[0170] [실시예 22] 내지 [실시예 33]

[0171] 실시예 21에 있어서 합성에 이용한 중합체 및 그 배합량, 및 화학식 12에 관한 술폰의 배합량을 표 6-1에 기재한 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 21과 마찬가지로 하여 열가소성 엘라스토머 No. 22 내지 33을 합성하였다. 열가소성 엘라스토머 No. 22 내지 33에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 아크릴산 블록의 카르복실기에 대한 술폰산기의 도입 비율을 구하였다.

[0172] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 22 내지 33에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 6-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 22 내지 33의 조성, 메타크릴산메틸 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 아크릴산 블록의 카르복실기에 대한 술폰산기의 도입 비율을 나타낸다.

[0173] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 22 내지 33을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 21을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 6-3에 나타낸다.

[0174] [표 6-1]

실시예 No.	합성에 이용한 중합체		술폰	
	No.	배합량 (g)	종류	배합량 (g)
22	15	65.34	식(12)	15.09
23	16	67.64	식(12)	14.09
24	17	60.60	식(12)	17.93
25	18	60.50	식(13)	17.93
26	14	60.50	식(13)	15.22
27	14	60.50	식(14)	16.91
28	14	60.50	식(15)	19.17
29	14	60.50	식(16)	19.17
30	14	60.50	식(12)	8.60
31	14	60.50	식I(12)	12.90
32	14	60.50	식(12)	21.50
33	14	60.50	식(12)	25.79

[0175]

[0176] 또한, 표 6-1에 있어서의 화학식 13 내지 15의 술폰이란 각각 하기의 구조를 갖는 것이다.

[0177] [화학식 13]



[0178]

[0179] [화학식 14]



[0180]

[0181] [화학식 15]



[0182]

[0183]

[화학식 16]



[0184]

[0185]

[표 6-2]

실 시 예	열가소성 엘라스토머 No.	마이크로 상 분리 구조에 있어서의 A 블록의 구조의 타입	A-B-A 형 블록 공중합체의 조성				
			A 블록		B 블록		이온 교환기의 도입 비율 (몰%)
			재료	체적 분율 (%)	재료	체적 분율 (%)	
21	21	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	20
22	22	실린더	테타크릴산메틸	30	아크릴산	70	20
23	23	공연속	테타크릴산메틸	36.5	아크릴산	63.5	20
24	24	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	20
25	25	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	20
26	26	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	20
27	27	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	20
28	28	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	20
29	29	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	20
30	30	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	10
31	31	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	15
32	32	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	25
33	33	구상	테타크릴산메틸	15	아크릴산	85	30

[0186]

[0187]

[실시예 34]

[0188]

열가소성 엘라스토머 No. 17을 이용하여 외경 8.5mm, 두께 0.40mm의 도전성 튜브를 작성하였다. 공기압으로 부풀리면서 얻어진 도전성 튜브를 실시예 14의 도전성 부재에 피복하고, 도전성 탄성체 표층을 작성하였다. 튜브의 단부를 가지런히 잘라 도전성 롤러 No. 34를 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다.

[0189]

[실시예 35]

[0190]

열가소성 엘라스토머 No. 14를 이용한 것 이외에는 실시예 34와 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 35를 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다.

[0191]

[실시예 36] 내지 [실시예 37]

[0192]

도전성 롤러 No. 1 및 도전성 롤러 No. 35와 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 36 및 도전성 롤러 No. 37을 작

성하여 하기 평가 (7)에 제공하였다.

<<평가 (7)>>

도전성 롤러 No. 36 및 도전성 롤러 No. 37을 각각 평가 (4)에 이용한 전자 사진식 레이저 프린터의 현상 롤러로서 장착하였다. 이 전자 사진식 레이저 프린터를 N/N 환경에 24시간 둔 후, N/N 환경 중에서 화상 출력하였다. 출력하는 화상 패턴은 상기 표 3에 기재된 (패턴 1) 내지 (패턴 5)의 5종류로 하였다. 얻어진 화상에 대하여 현상 롤러에 기인하는 얼룩의 유무를 상기 표 4에 기재된 기준에 기초하여 평가하였다.

<<평가 (8)>>

평가 (7)에 이용한 전자 사진식 레이저 프린터를 이용하여 평가 (5)를 마찬가지로 하여 15000장의 전자 사진 화상을 출력하였다. 계속해서, 표 3에 기재된 5종의 화상 패턴을 출력하고, 각 화상에 대하여 표 4의 기재에 기초하여 평가하였다.

<<평가 (9)>>

상기 평가 (8)에 이용한 화상의 출력 후, 각 도전성 롤러를 레이저 프린터로부터 취출하고, 전기 저항값을 산출하고, 및 초기의 전기 저항값에 대한 변화율을 산출하였다.

상기 도전성 롤러 No. 21 내지 37의 평가 결과를 표 6-3에 나타낸다.

[표 6-3]

전기 저항값의 평가							화상 평가				
실시 예	도전성 롤러 No.	평가 (1)	평가 (2)	평가 (3)	평가 (6)	평가 (9)	전기 저항값의 변동률	평가 (4)	평가 (5)	평가 (7)	평가 (8)
21	21	62	2.4	483870	488225	—	1%	A	A	—	—
22	22	68	2.5	707547	711792	—	1%	A	A	—	—
23	23	70	2.3	986842	990789	—	0%	A	A	—	—
24	24	63	2.6	555555	561666	—	1%	A	A	—	—
25	25	61	2.7	454545	458181	—	1%	A	A	—	—
26	26	61	2.6	471698	475943	—	1%	A	A	—	—
27	27	62	2.3	496888	501158	—	1%	A	A	—	—
28	28	62	2.4	487012	491396	—	1%	A	A	—	—
29	29	62	2.5	490196	494607	—	1%	A	A	—	—
30	30	64	2.5	3000000	3603000	—	20%	B (가로 줄무늬)	C (가로 줄무늬)	—	—
31	31	63	2.4	1229508	1407786	—	14%	A	B (가로 줄무늬)	—	—
32	32	61	2.5	333333	335666	—	1%	A	A	—	—
33	33	60	2.6	241157	242122	—	0%	B (배채 점)	B (배채 점)	—	—
34	34	61	2.4	212464	212677	—	0%	A	A	—	—
35	35	59	2.5	961538	962500	—	0%	A	A	—	—
36	36	—	—	750000	—	750750	0%	—	—	A	A
37	37	—	—	961538	—	962500	0%	—	—	A	A

[실시예 38] 내지 [실시예 40]

실시예 1에 있어서의 열가소성 엘라스토머 No. 1의 합성에 있어서 농황산을 표 7-1에 기재된 화합물로 변경하고, 또한 그 배합량을 표 7-1에 기재된 양으로 한 것 이외에는 열가소성 엘라스토머 No. 1과 마찬가지로 하여 열가소성 엘라스토머 No. 38 내지 40을 합성하였다. 얻어진 열가소성 엘라스토머 No. 38 내지 40의 각각

에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 디엔 블록의 이중 결합에 대한 포스폰산기(실시예 38, 39), 및 디엔 블록의 이중 결합에 대한 카르복실기(실시예 40)의 도입 비율을 구하였다.

[0204] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 38 내지 40에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 7-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 38 내지 40의 조성, 폴리스티렌 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 디엔 블록의 이중 결합에 대한 포스폰산기 또는 디엔 블록의 이중 결합에 대한 카르복실기의 도입 비율을 나타낸다.

[0205] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 38 내지 40을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 38 내지 40을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 7-3에 나타낸다.

[0206] [표 7-1]

실시예 No.	화합물	배합량 (g)
38	인산	53.94
39	인산	94.40
40	병초산	200.00

[0207]

[0208] [실시예 41]

[0209] 중합체 No. 14를 60.5g, 2-아미노벤젠술폰산 24.38g을 취하고, 피리딘 366g을 첨가하여 60℃에 가열하였다. 계속해서, 아인산트리페닐 87.37g을 첨가하고, 질소 분위기하에서 115℃에서 승온하여 그대로 6.5시간 교반하였다. 얻어진 황색 용액을 실온으로 되돌린 후, 증발에 의해 피리딘을 제거하고, 잔사를 아세트산에틸 용액으로 한 것을 2N 염산 수용액으로 수세하였다. 유기층과 침전물을 테트라히드로푸란에 분산시키고, 이온 교환 수지를 첨가하여 교반한 결과, 투명 균일 용액이 되었다. 이것을 이소프로필알코올에 재침전하고, 여과, 진공 건조를 행하여 박갈색의 포스폰화한 열가소성 엘라스토머 No. 41을 얻었다.

[0210] 열가소성 엘라스토머 No. 41에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 아크릴산 블록의 카르복실기에 대한 포스폰산기의 도입 비율을 구하였다.

[0211] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 41에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 7-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 41의 조성, 메타크릴산메틸 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 아크릴산 블록의 카르복실기에 대한 포스폰산기의 도입 비율을 나타낸다.

[0212] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 41을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 41을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 7-3에 나타낸다.

[0213] [실시예 42]

[0214] 실시예 41에 있어서 2-아미노벤젠술폰산의 배합량을 85.34g로 변경하고, 또한 아인산트리페닐의 배합량을 305.80g에 변경한 것 이외에는 실시예 41과 마찬가지로 하여 열가소성 엘라스토머 No. 42를 얻었다.

[0215] 열가소성 엘라스토머 No. 42에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 아크릴산 블록의 카르복실기에 대한 포스폰산기의 도입 비율을 구하였다.

[0216] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 42에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 7-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 42의 조성, 메타크릴산메틸 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 아크릴산의 카르복실기에 대한 포스폰산기의 도입 비율을 나타낸다.

[0217] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. 42를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 41을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 7-3에 나타낸다.

[0218] [실시예 43]

[0219] 중합체 No. 14를 열가소성 엘라스토머 No. 43으로서 준비하였다. 열가소성 엘라스토머 No. 43에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 7-2에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. 43의 조성, 메타크릴산메틸 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류를 나타

낸다. 또한, 본 실시예에서는 중합체 No. 14의 B 블록을 구성하고 있는 아크릴산 블록이 갖는 카르복실기를 다른 이온 교환기에 치환하고 있지 않은데, 그 때문에 표 7-2의 이온 교환기의 도입 비율은 0%로 하였다.

또한, 열가소성 엘라스토머 No. 43을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 41을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 7-3에 나타낸다.

[표 7-2]

실시예	열가소성 엘라스토머 No.	마이크로 상 분리 구조에 있어서의 A 블록의 구조의 타입	A-B-A형 블록 공중합체의 조성				
			A 블록		B 블록		이온 교환기의 도입 비율 (몰%)
			재료	체적 분율 (%)	재료	체적 분율 (%)	
38	38	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	40
39	39	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	70
40	40	구상	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	100
41	41	구상	메타크릴산메틸	15	아크릴산	85	40
42	42	구상	메타크릴산메틸	15	아크릴산	85	70
43	43	구상	메타크릴산메틸	15	아크릴산	85	100

[표 7-3]

실시예	평가(1)	평가(2)	전기 저항값의 평가			화상 평가	
			평가(3)	평가(6)	전기 저항값의 변동률	평가(4)	평가(5)
(°)	(μm)	(Ω)	(Ω)				
38	62	2.5	428571	443142	3%	B(가로 줄무늬)	C(가로 줄무늬)
39	63	2.6	337837	345945	2%	A	B(가로 줄무늬)
40	64	2.4	213068	259517	22%	C(가로 줄무늬)	D(가로 줄무늬)
41	64	2.3	365853	381585	4%	A	B(가로 줄무늬)
42	65	2.5	274725	284615	4%	B(가로 줄무늬)	C(가로 줄무늬)
43	66	2.4	163043	213260	31%	C(가로 줄무늬)	D(가로 줄무늬)

[비교예 1]

트리메틸옥틸암모늄퍼클로레이트를 1부 함유한 히드린 고무를 형내 가황 성형하고, 실시예 1과 마찬가지로의 형상을 갖는 도전성 롤러 No. C-1을 얻었다. 이것을 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 그 결과를 표 8-2에 나타낸다.

[비교예 2]

카본 블랙을 70부 배합한 아크릴로니트릴부타디엔 고무를 형내 가황 성형하고, 실시예 1과 마찬가지로의 형상을 갖는 도전성 롤러 No. C-2를 얻었다. 이것을 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 그 결과를 표 8-2에 나타낸다.

[비교예 3]

트리메틸옥틸암모늄퍼클로레이트를 1부 함유한 열가소성 우레탄 엘라스토머를 형내 성형하고, 실시예 1과 마찬가지로의 형상을 갖는 도전성 롤러 No. C-3을 얻었다. 이것을 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 그 결과를 표 8-2에 나타낸다.

[비교예 4]

술폰기를 15mol% 함유하는 열경화성 우레탄 아이오노머를 형내 가황 성형하고, 실시예 1과 마찬가지로의 형상을 갖는 도전성 롤러 No. C-4를 얻었다. 이것을 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 그 결과를 표 8-2에 나타낸다.

[비교예 5]

실시예 1의 열가소성 엘라스토머 No. 1의 합성에 있어서 중합체 No. 1을 중합체 No. 19에 변경하고, 농황산의 배합량을 4.39g에 변경한 것 이외에는 열가소성 엘라스토머 No. 1과 마찬가지로 하여 열가소성 엘라스토머 No. C-1을 얻었다. 얻어진 열가소성 엘라스토머 No. C-1에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 디엔 블록의 이중 결합에 대한 술폰산기의 도입 비율을 구하였다.

또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-1에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 그 결과, 술폰산기를 갖는 디엔 블록 성분이 구상의 마이크로 상 분리 구조를 형성하고, 스티렌 블록 성분이 그 매트릭스가 되어 있는 것을 확인하였다. 즉, 이온 교환기를 갖는 B 블록이 구상의 구조를 갖는

상을 구성하고, 비이온 도전성 블록인 A 블록이 매트릭스 상을 구성하고 있었다.

- [0236] 표 8-1에 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. C-1의 조성, 스티렌 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 디엔 블록의 이중 결합에 대한 술폰산기의 도입 비율을 나타낸다.
- [0237] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-1을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. C-5를 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 8-2에 나타낸다.
- [0238] [비교예 6]
- [0239] 실시예 21의 열가소성 엘라스토머 No. 21의 합성에 있어서 중합체 No. 14를 중합체 No. 20에 변경함과 함께 배합량을 84.02g으로 하고, 또한 화학식 12의 술폰의 배합량을 6.96g로 변경한 것 이외에는 열가소성 엘라스토머 No. 21과 마찬가지로 하여 열가소성 엘라스토머 No. C-2를 합성하였다.
- [0240] 얻어진 열가소성 엘라스토머 No. C-1에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 프로톤 NMR을 이용하여 아크릴산 블록의 카르복실기에 대한 술폰산기의 도입 비율을 구하였다.
- [0241] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-2에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 그 결과, 술폰산기를 갖는 아크릴산 블록이 구상의 구조를 형성하고, 메타크릴산메틸의 블록이 매트릭스를 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조를 갖고 있는 것을 확인하였다. 즉, 본 발명에 있어서의 B 블록이 구상의 구조를 갖는 상을 구성하고, A 블록이 매트릭스 상을 구성하고 있었다.
- [0242] 표 8-1에 본 발명의 A-B-A형 공중합체인 열가소성 엘라스토머 No. C-2의 조성, 폴리스티렌 블록이 구성하고 있는 마이크로 상 분리 구조의 종류 및 디엔 블록의 이중 결합에 대한 술폰산기의 도입 비율을 나타낸다.
- [0243] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-2를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. C-5를 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 이들 결과를 표 8-2에 나타낸다.
- [0244] [비교예 7]
- [0245] 중합체 No. 1을 열가소성 엘라스토머 No. C-3으로서 준비하였다.
- [0246] 열가소성 엘라스토머 No. C-3에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 8-2에 열가소성 엘라스토머 No. C-3의 조성, 마이크로 상 분리 구조의 종류를 나타낸다. 또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-3은 이온 교환기를 갖지 않기 때문에, 표 8-2 중의 이온 교환기의 도입 비율의 항목은 0%라고 기재하였다.
- [0247] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-3을 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 41을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 그러나, 도전성 롤러 No. C-6은 대전 롤러로서의 기능을 초기보다 발휘할 수 없었기 때문에 평가 (5) 및 평가 (6)은 행하지 않았다.
- [0248] [비교예 8]
- [0249] 중합체 No. 14의 탈보호 반응을 행하지 않고, PMMA-b-PtBA-b-PMMA 트리블록 공중합체를 포함하여 이루어지는 열가소성 엘라스토머 No. C-4를 얻었다.
- [0250] 열가소성 엘라스토머 No. C-4에 대하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 마이크로 상 분리 구조의 상태를 관찰하였다. 표 8-2에 열가소성 엘라스토머 No. C-4의 조성, 마이크로 상 분리 구조의 종류를 나타낸다. 또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-4는 이온 교환기를 갖지 않기 때문에, 표 8-2 중의 이온 교환기의 도입 비율의 항목은 0%라고 기재하였다.
- [0251] 또한, 열가소성 엘라스토머 No. C-4를 이용하여 실시예 1과 마찬가지로 하여 도전성 롤러 No. 41을 작성하여 평가 (1) 내지 (6)에 제공하였다. 그러나, 도전성 롤러 No. C-6은 대전 롤러로서의 기능을 초기보다 발휘할 수 없었기 때문에, 평가 (5) 및 평가 (6)은 행하지 않았다.

[0252] [표 8-1]

비 교 예	열가소성 엘라스토머 No.	마이크로 상 분리 구조에 있어서의 A 블록의 구조의 타입	A-B-A형 블록 공중합체의 조성				
			A 블록		B 블록		이온 교환기의 도입 비율 (몰%)
			재료	체적 분율 (%)	재료	체적 분율 (%)	
5	C-1	A 블록이 메트릭스 상을 구성	스티렌	85	부타디엔/이소프렌	15	20
6	C-2	A 블록이 메트릭스 상을 구성	메타크릴산 메틸	85	아크릴산	15	20
7	C-3	* 구	스티렌	15	부타디엔/이소프렌	85	0
8	C-4	* 구	메타크릴산 메틸	15	아크릴산	85	0

[0253]

[0254] [표 8-2]

비 교 예	도전성 롤러 No.	평가 (1) (°)	평가 (2) (μm)	전기 저항값의 평가			화상 평가	
				평가 (3)	평가 (6)	전기 저항값의 변동률	평가 (4)	평가 (5)
				(Ω)	(Ω)			
1	C-1	57	2.5	892857	9428571	956%	A	E (가로 줄무늬)
2	C-2	58	2.2	806451	6768548	739%	A	E (가로 줄무늬)
3	C-3	61	2.6	773195	11814432	1428%	A	E (가로 줄무늬)
4	C-4	60	2.7	714285	9814285	1274%	A	E (가로 줄무늬)
5	C-5	95	2.4	500000000	1174500000	135%	C (가로 줄무늬)	F (흐림)
6	C-6	96	2.5	322580645	1031290322	220%	C (가로 줄무늬)	F (흐림)
7	C-7	60	2.4	854000000000000	—	—	대전하지 않음	—
8	C-8	62	2.4	123000000000000	—	—	대전하지 않음	—

[0255]

[0256] 이 출원은 2011년 4월 1일에 출원된 일본 특허 출원 제2011-082218로부터의 우선권을 주장하는 것으로, 그 내용을 인용하여 이 출원의 일부로 하는 것이다.

부호의 설명

[0257]

- 1 : 지지체
- 2 : 탄성층
- 3 : 도전성 탄성 표층
- 5 : 감광체 드럼
- 6 : 대전 부재
- 7 : 기록 미디어
- 8 : 전사 롤러
- 9 : 정착부
- 10 : 클리닝 블레이드
- 11 : 노광광
- 12 : 현상 롤러
- 20 : 대전용 전원
- 22 : 전사용 전원
- 30 : 현상 블레이드
- 31 : 현상제 용기

32 : 원기둥형 금속

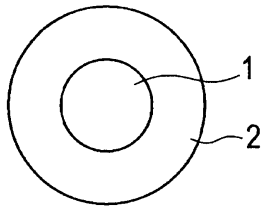
33 : 베어링

34 : 전원

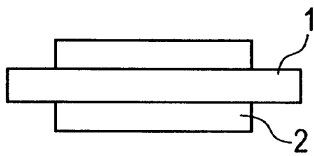
40 : 도전성 부재

도면

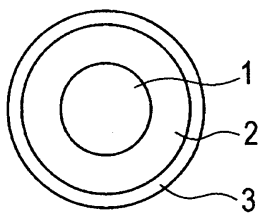
도면1a



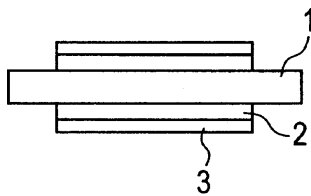
도면1b



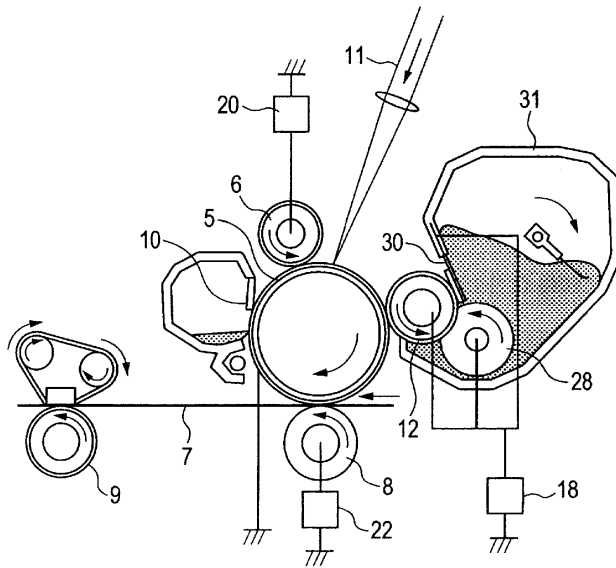
도면1c



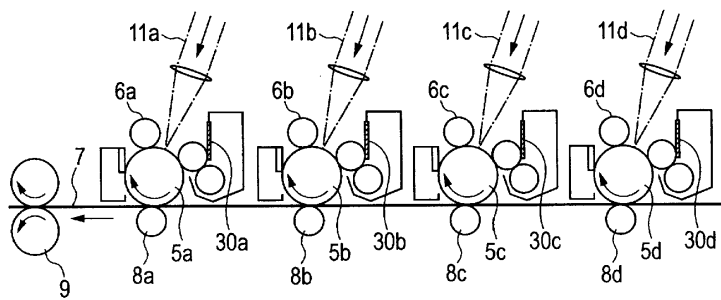
도면1d



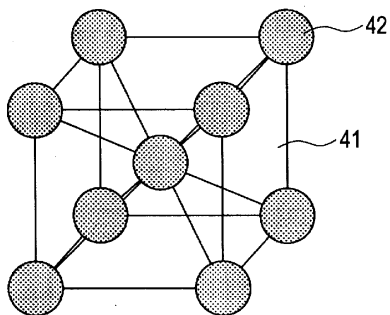
도면2



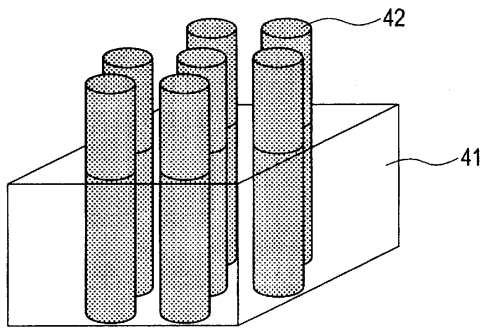
도면3



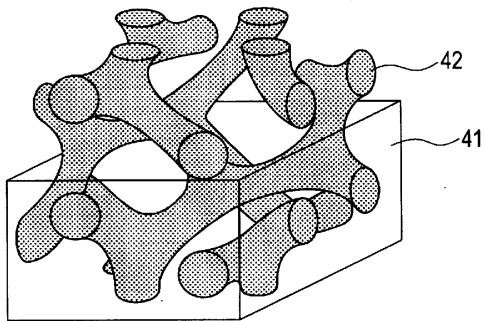
도면4a



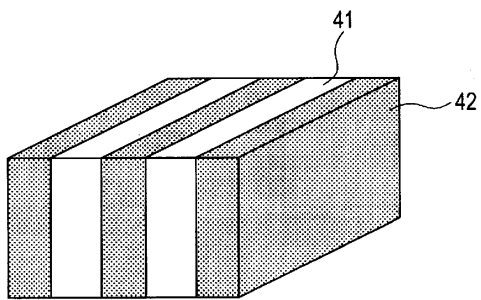
도면4b



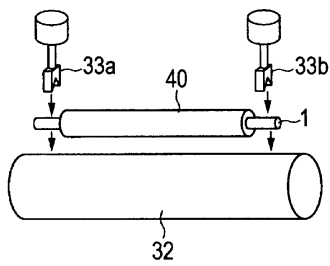
도면5a



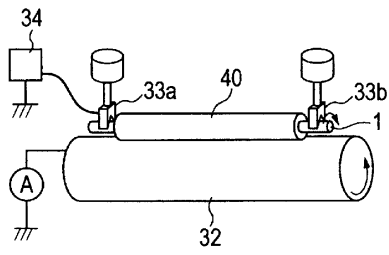
도면5b



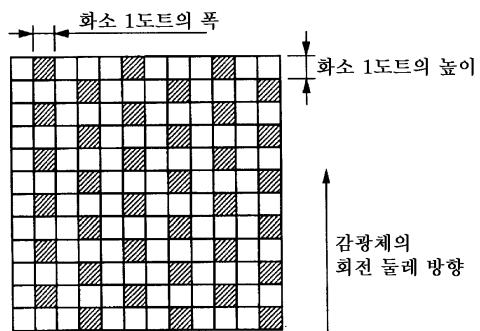
도면6a



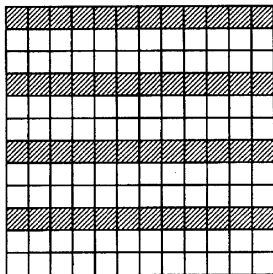
도면6b



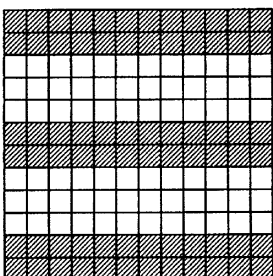
도면7a



도면7b



도면7c



도면8

