



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년05월14일
(11) 등록번호 10-0897090
(24) 등록일자 2009년05월04일

(51) Int. Cl.

G03G 15/00 (2006.01) G03G 15/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7007342

(22) 출원일자 2007년03월30일

심사청구일자 2007년03월30일

번역문제출일자 2007년03월30일

(65) 공개번호 10-2007-0046969

(43) 공개일자 2007년05월03일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/016460

국제출원일자 2005년09월01일

(87) 국제공개번호 WO 2006/025597

국제공개일자 2006년03월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00255692 2004년09월02일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문현

US 2005/0067757호

US 6009286호

전체 청구항 수 : 총 11 항

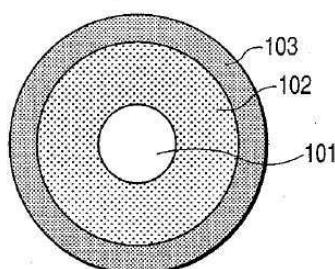
심사관 : 강상윤

(54) 대전 부재, 공정 카트리지 및 전자 사진 장치

(57) 요 약

본 발명의 목적은 장기간 반복 사용하여도 토너나 토너에 이용되는 외첨제 등이 표면에 고착하기 어렵기 때문에, DC 접촉 대전 방식에 이용하여도 장기간 안정적인 대전 및 화상 출력이 가능한 대전 부재, 및 상기 대전 부재를 갖는 공정 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공하는 것이다. 본 발명은 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 가지며, 상기 표면층이 플루오로알킬기 및 옥시알킬렌기를 갖는 폴리실록산을 함유하는 것을 특징으로 하는 대전 부재, 및 상기 대전 부재를 갖는 공정 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

미우라, 도시나리일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**스즈끼, 도시로**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**후루까와, 다꾸미**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**기따하라, 미찌따까**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**무라따, 준**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**나가따, 유끼노리**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**오자와, 마사끼**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**시시쓰까, 가즈유끼**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내**구루마, 요코**일본 146-8501 도쿄도 오오따꾸 시모마루꼬 3조메
30방 2고 캐논가부시끼가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00379828 2004년12월28일 일본(JP)

JP-P-2005-00149452 2005년05월23일 일본(JP)

JP-P-2005-00248687 2005년08월30일 일본(JP)

특허청구의 범위

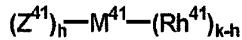
청구항 1

지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 포함하며, 상기 표면층이

(VII) 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산과, 폴리에스테르 성분 및 폴리스티렌 성분 중 하나 이상과의 공중합체, 및 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물을 포함하는 처리제로 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시키는 함침 공정, 및

(VIII) 상기 처리제로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 자외선을 조사하는 조사 공정을 거쳐 형성된 층인 것을 특징으로 하는 대전 부재.

<화학식 4>



(화학식 4 중, h는 1이고, k는 3 이상의 정수이며, Z^{41} 은 1가 유기기를 나타내고, M^{41} 은 원자가가 k인 원소를 나타내며, Rh^{41} 은 가수분해성기를 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 4 중 M^{41} 이 Si, Ti, Al, Sn 및 Zr으로부터 선택되는 어느 하나의 원소인 대전 부재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 4 중 M^{41} 이 Si이고, h가 1이며, k가 4인 대전 부재.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

대전 부재가 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 대전 부재인 것을 특징으로 하는, 전자 사진 감광체와, 상기 전자 사진 감광체의 표면을 대전하기 위한 대전 부재를 일체로 지지하고, 전자 사진 장치 본체에 착탈이 자유로운 공정 카트리지.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 대전 부재가 상기 전자 사진 감광체에 접촉 배치되어 있는 공정 카트리지.

청구항 10

대전 부재가 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 대전 부재인 것을 특징으로 하는, 전자 사진 감광체와, 상기 전자 사진 감광체의 표면을 대전하기 위한 대전 부재를 포함하는 전자 사진 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 대전 부재가 상기 전자 사진 감광체에 접촉 배치되어 있는 전자 사진 장치.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 대전 부재에 직류 전압만의 전압을 인가하기 위한 전압 인가 수단을 포함하는 전자 사진 장치.

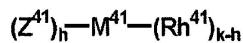
청구항 13

(VII) 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산과, 폴리에스테르 성분 및 폴리스티렌 성분 중 하나 이상과의 공중합체, 및 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물을 포함하는 처리제로 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시키는 함침 공정, 및

(VIII) 상기 처리제로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 자외선을 조사하는 조사 공정을 거쳐 표면층을 형성하는 것을 특징으로 하는,

지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 포함하는 대전 부재의 제조 방법.

<화학식 4>



(화학식 4 중, h는 1이고, k는 3 이상의 정수이며, Z^{41} 은 1가 유기기를 나타내고, M^{41} 은 원자가가 k인 원소를 나타내며, Rh^{41} 은 가수분해성기를 나타냄)

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 화학식 4 중 M^{41} 이 Si, Ti, Al, Sn 및 Zr으로부터 선택되는 어느 하나의 원소인 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 화학식 4 중 M^{41} 이 Si이고, h가 1이며, k가 4인 제조 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 대전 부재, 및 대전 부재를 갖는 공정 카트리지 및 전자 사진 장치에 관한 것이다.

배경기술

<2> 현재 전자 사진 감광체의 표면을 대전하는 방식 중 하나로서 접촉 대전 방식이 실용화되고 있다.

<3> 접촉 대전 방식은 전자 사진 감광체에 접촉 배치된 대전 부재에 전압을 인가하여, 상기 대전 부재와 상기 전자 사진 감광체 사이의 접촉부 근방에서 미소하게 방전시킴으로써, 상기 전자 사진 감광체의 표면을 대전하는 방식이다.

<4> 전자 사진 감광체의 표면을 대전하기 위한 대전 부재로는, 전자 사진 감광체와 대전 부재와의 접촉법을 충분히 확보하는 관점에서, 지지체 및 상기 지지체 상에 설치된 탄성층(도전성 탄성층)을 갖는 것이 일반적이다.

<5> 또한, 탄성층(도전성 탄성층)은 저분자량 성분을 비교적 다량으로 포함하는 경우가 많기 때문에, 이 저분자량 성분이 블리딩아웃(bleeding out)하여 전자 사진 감광체의 표면을 오염시키는 것을 억제하기 위해서, 도전성 탄성층 상에는 이것과는 별도로 도전성 탄성층에 비해 탄성률이 작은 표면층을 설치하는 것도 자주 행해지고 있다.

<6> 또한, 대전 부재의 형상으로는 롤러 형상이 일반적이다. 이하, 롤러 형상의 대전 부재를 "대전 롤러"라고도 한다.

<7> 또한, 접촉 대전 방식 중에서도 널리 보급되고 있는 방식은, 직류 전압에 교류 전압을 중첩한 전압을 대전 부재에 인가하는 방식(이하 "AC+DC 접촉 대전 방식"이라고도 함)이다. AC+DC 접촉 대전 방식의 경우, 교류 전압에는 대전 개시 전압의 2배 이상의 피크간 전압을 가진 전압이 이용된다.

<8> AC+DC 접촉 대전 방식은 교류 전압을 이용함으로써, 대전 균일성이 높고 안정적인 대전을 행할 수 있는 방식이지만, 교류 전압원을 사용하는 한, 직류 전압만의 전압을 대전 부재에 인가하는 방식(이하 "DC 접촉 대전 방식"이라고도 함)에 비해 대전 장치 및 전자 사진 장치의 대형화, 비용 상승을 초래한다.

<9> 즉, DC 접촉 대전 방식은 AC+DC 접촉 대전 방식에 비해 대전 장치 및 전자 사진 장치의 소형화, 비용 절감의 관점에서 우수한 대전 방식이다.

<10> 또한, 일본 특허 공개 제2003-107927호 공보에는 동마찰 계수가 0.4 이하이고, 표면 자유 에너지가 35 dyn/cm 이하인 전사 부재가 개시되어 있다.

발명의 상세한 설명

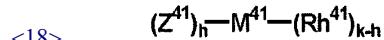
<11> 그러나 DC 접촉 대전 방식은 교류 전압에 의한 대전 균일성 향상 효과가 없기 때문에, 대전 부재의 표면이 오염되거나(토너나 토너에 이용되는 외첨제 등), 대전 부재 자체의 전기 저항의 불균일성이 출력 화상에 나타나기 쉽다.

<12> 특히, DC 접촉 대전 방식의 경우, 반복 사용에 의해 대전 부재의 표면에 토너나 토너에 이용되는 외첨제 등이 불균일하고 강하게 고착되면, 고온고습(30 °C/80 % RH) 환경하에 하프톤 화상을 출력했을 때, 그 고착 부분이 과대전이나 대전 불량을 야기하는 경우가 있다.

<13> 본 발명의 목적은, 장기간 반복 사용하여도 토너나 토너에 이용되는 외첨제 등이 표면에 고착하기 어렵기 때문에, DC 접촉 대전 방식에 이용하여도 장기간 안정적인 대전 및 화상 출력이 가능한 대전 부재, 및 상기 대전 부재를 갖는 공정 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공하는 것에 있다.

- <14> 본 발명은 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 갖는 대전 부재에서, 상기 표면층이 플루오로알킬기 및 옥시알킬렌기를 갖는 폴리실록산을 함유하는 것을 특징으로 하는 대전 부재이다(이하 "본 발명의 제1 대전 부재"라고도 함).
- <15> 또한, 본 발명은 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 갖는 대전 부재에서, 상기 표면층이
- <16> (VII) 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산과, 폴리에스테르 성분 및 폴리스티렌 성분 중 하나 이상과의 공중합체, 및 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물을 포함하는 처리제로 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시키는 함침 공정, 및
- <17> (VIII) 상기 처리제로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 자외선을 조사하는 조사 공정을 거쳐 형성된 층인 것을 특징으로 하는 대전 부재이다(이하 "본 발명의 제2 대전 부재"라고도 함).

화학식 4



- <19> (화학식 4 중, h는 1 이상의 정수이고, k는 3 이상의 정수이며, Z^{41} 은 1가 유기기를 나타내고, M^{41} 은 원자가가 k인 원소를 나타내며, Rh^{41} 은 가수분해성기를 나타낸다.)
- <20> 또한, 본 발명은 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 갖는 대전 부재에서, 상기 표면층이

<21> (i) $6 < 표면 자유 에너지 (g_2^{\text{Total}}) \leq 35 \text{ [mJ/m}^2\text{]},$

<22> (ii) $0.1 \leq \text{표면의 동마찰 계수} (\mu) \leq 0.3$, 및

<23> (iii) $1.0 \times 10^{-6} \geq \text{정전 용량} (C) \geq 5.0 \times 10^{-9} \text{ [F]}$ 로 나타내는 물성을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 대전 부재이다(이하 "본 발명의 제3 대전 부재"라고도 함).

<24> 또한, 본 발명은 상기 대전 부재를 갖는 공정 카트리지 및 전자 사진 장치이다.

<25> 본 발명에 따르면, 장기간 반복 사용하여도 토너나 토너에 이용되는 외침제 등이 표면에 고착하기 어렵기 때문에, DC 접촉 대전 방식에 이용하여도 장기간 안정적인 대전 및 화상 출력이 가능한 대전 부재, 및 상기 대전 부재를 갖는 공정 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공할 수 있다.

실시예

<251> 이하에 구체적인 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중 "부"는 "질량부"를 의미한다.

<252> <실시예 1>

<253> 에피클로로히드린 고무(상품명: 에피클로머 CG105, 다이소(주) 제조) 100부, 충전제로서의 MT 카본(상품명: N990, 서맥스사 제조) 35부, 표면 처리 소성 카울린(상품명: ST-KE, 하게스 피그먼트(주) 제조) 5부, 산화아연 5부 및 스테아르산 1부를 개방 률로 30 분간 혼련하였다. 이 30 분간 혼련한 혼련물에, 경화 촉진제로서의 디-2-벤조티아졸릴디술피드(상품명: 녹셀러 DM-P, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 1부, 경화 촉진제로서의 테트라메틸티우람모노술피드(상품명: 녹셀러 TS, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 0.5부 및 경화제로서의 황 1.2부를 첨가하고, 개방 률로 15 분간 더 혼련함으로써, 혼련물 I을 얻었다.

<254> 이어서, 혼련물 I을 고무 압출기로 외경 9.5 mm, 내경 5.4 mm의 원통형으로 압출하여 250 mm의 길이로 절단하고, 경화캔에서 160 °C의 수증기로 30 분간 1차 경화시켜, 도전성 탄성층용 1차 경화 튜브 I을 얻었다.

<255> 한편, 직경 6 mm, 길이 256 mm의 원주형의 강철제 지지체(표면을 니켈 도금 가공한 것)의 원주면 축 방향 중앙을 사이에 두고 양측으로 115.5 mm까지의 영역(총 축 방향 폭 231 mm의 영역)에 금속 및 고무를 포함하는 열경화성 접착제(상품명: 메탈로크 U-20, (주)도요가가꾸 경규쇼제)를 도포하고, 이것을 30 분간 80 °C에서 건조시

킨 후, 추가로 1 시간 동안 120 °C에서 건조시켰다.

<256> 이 원주면에 열경화성 접착제를 도포하고 건조시킨 지지체를 도전성 탄성층용 1차 경화 튜브 I 내에 삽입하고, 그 후, 도전성 탄성층용 1차 경화 튜브 I을 1 시간 동안 160 °C에서 가열하였다. 이 가열에 의해서, 도전성 탄성층용 1차 경화 튜브 I이 2차 경화하고, 열경화성 접착제가 경화하였다. 이와 같이 하여 표면 연마 전의 도전성 탄성 롤러 I을 얻었다.

<257> 이어서, 표면 연마 전의 도전성 탄성 롤러 I의 도전성 탄성층 부분(고무 부분)의 양끝을 절단하여 도전성 탄성 층 부분의 축 방향 폭을 231 mm로 한 후, 도전성 탄성층 부분의 표면을 회전 지석으로 연마함으로써, 단부 직경 8.2 mm, 중앙부 직경 8.5 mm의 크라운 형상을 가지며 표면의 십점 평균 조도(Rz)가 5.5 μm 이고, 편차가 22 μm 인 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) I을 얻었다.

<258> 십점 평균 조도(Rz)는 JISB6101에 준거하여 측정하였다.

<259> 편차의 측정은 미쓰토요(주) 제조의 고정밀도 레이저 측정기 LSM-430v를 이용하여 행하였다. 상기 측정기를 이용하여 외경을 측정하고, 최대 외경값과 최소 외경값의 차를 외경차 편차로 하고, 이 측정을 5점으로 행하여, 5점의 외경차 편차의 평균값을 피측정물의 편차로 하였다.

<260> 얻어진 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) I의 경도는 74도(아스커 C)이고, 표면 자유 에너지는 39.8 mJ/m^2 였다.

<261> 이어서, 이하에 나타내는 조성을 갖는, 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산(77 질량%)과 폴리에스테르 성분(23 질량%)과의 공중합체 99부,

<262> · 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산

<263> HO(CH₂)₃O[SiO(CH₃)₂]_n(CH₂)₃NCO(n의 평균: 400)

<264> · 폴리에스테르 성분

<265> 테레프탈산 성분: 8.2 mol%

<266> 이소프탈산 성분: 26.2 mol%

<267> 세박산 성분: 13.1 mol%

<268> 에틸렌글리콜 성분: 16.4 mol%, 및

<269> 네오펜틸글리콜 성분: 36.1 mol%

<270> 및, 상기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물로서의 3-(메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란 1부를 아세트산에틸/톨루엔(질량비 25/1)의 혼합 용제에 침가하여 고형분 2 질량%의 처리제 I을 제조하였다.

<271> 이 처리제 I을 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) I 상에 링 도포함으로써, 처리제 I로 도전성 탄성 롤러 I의 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시켰다.

<272> 이어서, 처리제 I로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 254 nm의 파장의 자외선을 적산 광량이 9000 mJ/cm^2 가 되도록 조사함으로써, 상기 표면 영역을 개질시켰다. 자외선의 조사에는 해리슨 도시바 라이팅(주) 제조의 저압 수은 램프를 이용하였다.

<273> 이상과 같이 하여 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층(도전성 탄성 롤러 I의 도전성 탄성층 중 비 개질된 영역), 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층(도전성 탄성 롤러 I의 도전성 탄성층 중 개질된 표면 영역)을 갖는 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 I이라 한다.

<274> 제조한 대전 롤러 I의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 29.1 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.23이며, 표면 층의 정전 용량(C)은 1.65×10^{-8} F였다.

<275> · 대전 롤러의 평가

<276> · 평가 1

<277> 제조한 대전 롤러 I을 이용하여 이하에 설명하는 블리딩아웃 시험 및 평가를 행하였다.

- <278> 우선, 제조한 대전 롤러 I과 전자 사진 감광체를, 이들을 일체로 지지하는 공정 카트리지로 조립하고, 이 공정 카트리지를 40 °C/95 % RH의 고온고습조에 1주간 방치하였다.
- <279> 또한, 대전 롤러 I과 함께 공정 카트리지로 조립한 전자 사진 감광체는, 지지체 상에 두께 14 μm 의 유기 감광층을 갖는 유기 전자 사진 감광체이다. 또한, 이 유기 감광층은 지지체측으로부터 전하 발생층, 변성 폴리카르보네이트(결착 수지)를 함유하는 전하 수송층을 적층하여 이루어지는 적층형 감광층이고, 이 전하 수송층은 전자 사진 감광체의 표면층이다.
- <280> 1 주간 방치한 후, 공정 카트리지로부터 대전 롤러 I 및 전자 사진 감광체를 취출하고, 대전 롤러 I과 전자 사진 감광체의 접촉부를 광학 현미경으로 관찰하여, 대전 롤러 I에서 블리딩아웃한 물질(블리딩물)이 접촉부에 부착되어 있는지를 확인하였다.
- <281> 평가 기준은 이하와 같다.
- <282> A: 블리딩물이 부착하지 않았다.
- <283> C: 블리딩물이 부착되어 있다.
- <284> · 평가 2
- <285> 상기와 마찬가지로 하여 제조한 대전 롤러 I을 이용하여, 이하에 설명하는 출력 화상 평가를 행하였다.
- <286> 제조한 대전 롤러 I과 전자 사진 감광체를, 이들을 일체로 지지하는 공정 카트리지로 조립하고, 이 공정 카트리지를 A4지 세로 출력용 레이저빔 프린터에 장착하였다. 이 레이저빔 프린터의 현상 방식은 반전 현상 방식으로, 전사재의 출력 속도는 47 mm/s 이고, 화상 해상도는 600 dpi였다.
- <287> 또한, 대전 롤러 I과 함께 공정 카트리지로 조립한 전자 사진 감광체는 상기와 마찬가지이다.
- <288> 또한, 상기 레이저빔 프린터에 사용한 토너는 왁스, 하전 제어제, 색소, 스티렌, 부틸아크릴레이트 및 에스테르 단량체를 포함하는 중합성 단량체계를 수계 매체 중에서 혼탁 중합하여 얻어진 입자에 실리카 미립자 및 산화티탄 미립자를 외부 첨가하여 이루어지는 토너 입자를 포함하는 소위 중합 토너로, 그 유리 전이 온도는 63 °C, 부피 평균 입경은 6 μm 였다.
- <289> 화상 출력은 30 °C/80 % RH 환경하에서 행하고, A4지에 하프톤 화상(전자 사진 감광체의 회전 방향과 수직 방향으로 폭 1 도트, 간격 2 도트의 횡선을 그리는 화상)을 형성하고, 이것을 47 mm/s 의 공정 속도로 6000매 출력하였다.
- <290> 출력 화상의 평가는 1000매마다 출력 화상을 육안으로 확인함으로써 행하였다.
- <291> 평가 기준은 이하와 같다.
- <292> AA: 대전 롤러의 표면에 토너나 외첨제가 고착하는 것에 의한 대전 불균일을 출력 화상에서 확인할 수 없는 것.
- <293> A: 대전 롤러의 표면에 토너나 외첨제가 고착하는 것에 의한 대전 불균일을 출력 화상에서 거의 확인할 수 없는 것.
- <294> B: 대전 롤러의 표면에 토너나 외첨제가 고착하는 것에 의한 대전 불균일을 출력 화상에서 확인할 수 있는 것.
- <295> C: 대전 롤러의 표면에 토너나 외첨제가 고착하는 것에 의한 대전 불균일을 출력 화상에서 확인할 수 있고, 그 대전 불균일의 정도가 큰 것, 구체적으로는 백색 세로 줄무늬상의 대전 불균일.
- <296> 이상의 평가 결과를 하기 표 5에 나타낸다.
- <297> <실시예 2>
- <298> 실시예 1에서, 혼련물 I을 이하의 혼련물 II로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) II를 얻었다.
- <299> 혼련물 II는 이하와 마찬가지로 하여 얻었다.
- <300> 즉, 에피클로로히드린 고무(상품명: 에피클로머 CG105, 다이소(주) 제조) 75부, 니트릴부타디엔 고무(NBR)(상품

명: N230S, JSR(주) 제조) 25부, 충전제로서의 MT 카본(상품명: HTC#20, 신닛카 카본(주) 제조) 35부, 산화아연 5부 및 스테아르산 1부를 개방 롤로 30 분간 혼련하였다. 이 30 분간 혼련한 것에 경화 촉진제로서의 디-2-벤조티아졸릴디숤피드(상품명: 녹셀러 DM-P, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 1부, 경화 촉진제로서의 테트라부틸티우람디숤피드(상품명: 녹셀러 TBT, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 2.5부 및 경화제로서의 황 0.8부를 첨가하고, 개방 롤로 15 분간 더 혼련함으로써, 혼련물 II를 얻었다.

<301> 얻어진 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) II의 경도는 71도(아스커 C)이고, 표면 자유 에너지는 39.4 mJ/m^2 였다.

<302> 이어서, 실시예 1에서 이용한 처리제 I을 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) II 상에 링 도포함으로써, 처리제 I로 도전성 탄성 롤러 II의 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시켰다.

<303> 이어서, 처리제 I로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 254 nm의 파장을 갖는 자외선을 적산 광량이 4350 mJ/cm^2 가 되도록 조사함으로써, 상기 표면 영역을 개질시켰다. 자외선의 조사에는 해리슨 도시바 라이팅(주) 제조의 저압 수은 램프를 이용하였다.

<304> 이상과 같이 하여 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층(도전성 탄성 롤러 II의 도전성 탄성층 중 비개질된 영역), 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층(도전성 탄성 롤러 II의 도전성 탄성층 중 개질된 표면 영역)을 갖는 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 II로 한다.

<305> 제조한 대전 롤러 II의 표면 자유 에너지(χ_2^{Total})는 29.1 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.18이며, 표면 층의 정전 용량(C)은 $1.02 \times 10^{-8} \text{ F}$ 였다.

<306> 대전 롤러 II의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<307> <실시예 3>

<308> 실시예 1에서, 혼련물 I을 이하의 혼련물 III으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 표면 연마 전의 도전성 탄성 롤러 III을 얻었다.

<309> 혼련물 III은 이하와 같이 하여 얻었다.

<310> 즉, 에피클로로히드린 고무(상품명: 에피클로머 CG102, 다이소(주) 제조) 100부, 충전제로서의 MT 카본(상품명: HTC#20, 신닛카 카본(주) 제조) 35부, 벤토나이트(상품명: 벤겔 SH, 호준(주) 제조) 5부, 산화아연 5부 및 스테아르산 1부를 개방 롤로 30 분간 혼련하였다. 이 30 분간 혼련한 것에 경화 촉진제로서의 디-2-벤조티아졸릴디숤피드(상품명: 녹셀러 DM-P, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 1부, 경화 촉진제로서의 테트라메틸티우람모노술피드(상품명: 녹셀러 TS, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 1부 및 경화제로서의 황 1.2부를 첨가하고, 개방 롤로 15 분간 더 혼련함으로써, 혼련물 III을 얻었다.

<311> 이어서, 표면 연마 전의 도전성 탄성 롤러 III의 도전성 탄성층 부분(고무 부분)의 양끝을 절단하여, 도전성 탄성층 부분의 축 방향 폭을 231 mm로 한 후, 도전성 탄성층 부분의 표면을 회전 지석으로 연마함으로써, 단부 직경 8.2 mm, 중앙부 직경 8.5 mm의 크라운 형상을 가지며 표면의 십점 평균 조도(Rz)가 $4.9 \mu\text{m}$ 이고, 편차가 $22 \mu\text{m}$ 인 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) III을 얻었다.

<312> 얻어진 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) III의 경도는 72도(아스커 C)이고, 표면 자유 에너지는 36.4 mJ/m^2 였다.

<313> 이어서, 이하에 나타내는 조성을 갖는, 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산(64 질량%)과 폴리스티렌 성분(36 질량%)과의 공중합체 98부,

<314> · 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산

<315> $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{O}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_n(\text{CH}_2)_3\text{NCO}$ (n의 평균: 400)

<316> · 폴리스티렌 성분

<317> 폴리스티렌(협의의 폴리스티렌)

<318> 및, 상기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물로서의 메틸트리스(메틸에틸케톡심) 2부를 아세트

산에틸/톨루엔(질량비 25/1)의 혼합 용제에 첨가하고, 고형분 5 질량%의 처리제 III을 제조하였다.

<319> 이 처리제 III을 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) III 상에 링 도포함으로써, 처리제 III으로 도전성 탄성 롤러 III의 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시켰다.

<320> 이어서, 처리제 III으로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 254 nm의 광장을 갖는 자외선을 적산 광량이 4350 mJ/cm²가 되도록 조사함으로써, 상기 표면 영역을 개질시켰다. 자외선의 조사에는 해리슨 도시바 라이팅(주) 제조의 엑시머 UV 램프를 이용하였다.

<321> 이상과 같이 하여 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층(도전성 탄성 롤러 III의 도전성 탄성층 중 비개질된 영역), 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층(도전성 탄성 롤러 III의 도전성 탄성층 중 개질된 표면 영역)을 갖는 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 III로 한다.

<322> 제조한 대전 롤러 III의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 25.5 mJ/m²이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.26이며, 표면층의 정전 용량(C)은 1.84×10^{-8} F였다.

<323> 대전 롤러 III의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<324> <실시예 4>

<325> 실시예 3에서, 자외선의 조사시 254 nm 광장을 갖는 자외선의 적산 광량을 4350 mJ/cm²에서 8700 mJ/cm²로 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 IV로 한다.

<326> 제조한 대전 롤러 IV의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 24.9 mJ/m²이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.22이며, 표면층의 정전 용량(C)은 9.51×10^{-9} F였다.

<327> 대전 롤러 IV의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<328> <실시예 5>

<329> 실시예 3과 동일하게 하여 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) III을 제조하였다.

<330> 이어서, 가수분해성 실란 화합물로서의 글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 27.84 g(0.1 mol), 메틸트리에톡시실란(MTES) 17.83 g(0.1 mol) 및 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란(FTS, 탄소수 6의 퍼플루오로알킬기) 6.6 g(0.0151 mol(가수분해성 실란 화합물의 총량에 대하여 7 mol%에 상당)), 불 17.43 g 및 에탄올 37.88 g을 혼합한 후, 실온에서 교반하고, 이어서 24 시간 동안 가열 환류를 행함으로써, 가수분해성 실란 화합물 V를 얻었다.

<331> 이 축합물 V를 2-부탄올/에탄올의 혼합 용제에 첨가함으로써, 고형분 7 질량%의 축합물 함유 알코올 용액 V를 제조하였다.

<332> 이 축합물 함유 알코올 용액 V 1100 g에 대하여 양이온 광중합 개시제로서의 방향족 술포늄염(상품명: 아데카 음토머 SP-150, 아사히 덴카 고교(주) 제조) 0.35 g을 첨가함으로써, 표면층용 도포액 V를 제조하였다.

<333> 이어서, 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) III의 도전성 탄성층 상에 표면층용 도포액 V를 링 도포하고, 이것에 254 nm 광장의 자외선을 적산 광량이 9000 mJ/cm²가 되도록 조사하고, 표면층용 도포액 V를 경화(가교 반응에 의한 경화) 및 건조시킴으로써 표면층을 형성하였다. 자외선의 조사에는 해리슨 도시바 라이팅(주) 제조의 저압 수은 램프를 이용하였다.

<334> 자외선의 조사에 의해서 글리시독시프로필트리에톡시실란의 글리시드기가 개열하여, 축합물 V의 가교 반응이 일어난 것으로 생각된다.

<335> 이상과 같이 하여 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층(도전성 탄성 롤러 III의 도전성 탄성층과 동일), 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층(표면층용 도포액 V를 이용하여 형성한 폴리실록산을 함유하는 층)을 갖는 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 V로 한다.

<336> 제조한 대전 롤러 V의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 18.4 mJ/m²이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.26이며, 표면

총의 정전 용량(C)은 1.43×10^{-8} F였다.

<337> 대전 롤러 V의 평가를 실시에 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<338> 또한, 대전 롤러 V의 표면층의 조성 분석을 이하와 마찬가지로 하여 행하였다.

<339> 10 내지 1000배의 광학 현미경하에, 광학 현미경에 설치한 3차원 조/미동 마이크로매니퓰레이터 (micromanipulator) ((주)나리시게제)를 이용하여, 상기와 마찬가지로 하여 제조한 대전 롤러 V의 표면층으로부터 1 mg 정도의 시료를 채취하였다.

<340> 채취한 시료를 TG-MS법(TG 장치에 MS 장치를 직접 연결)에 의해 가열시에 발생하는 기체의 질량수에 대한 농도 변화를 중량 변화와 동시에 온도의 함수로서 추적하였다. 측정 조건을 하기 표 2에 나타낸다.

표 2

장치	TG 장치	(주)시마즈세이사꾸쇼 제조 TG-40형
	MS 장치	(주)시마즈세이사꾸쇼 제조 GC/MS QP1000(I)
측정 조건	측정 개시	시료를 TG 장치에 세팅한 후, 캐리어 가스를 15분 이상 흘린 후 승온 개시
	가열 조건	실온 ~1000°C (승온 속도: 20°C/분)
MS 감도	개인(gain)	3.5
질량수 범위	$m/z=10 \sim 300$ m/z 의 m 은 질량수, z 는 이온ガ를 나타낸다. 통상, 이온가는 1이므로, m/z 는 질량수에 대응한다	
분위기	헬륨(He) 스트림 (30ml/분)	

<341>

<342> 상기 조건으로 측정하여 얻어진 TG-DTG(Derivative thermogravimetry) 곡선에 의하면, 실온 부근에서 중량 감소가 인정되고, 400 내지 500 °C 부근 및 500 내지 650 °C 부근에서 2 단계의 현저한 중량 감소가 인정되었다.

<343> 여기서, 400 °C 내지 500 °C에서 발생하는 기체에 대해서, 질량수(m/z) 31, 43, 58, 59의 옥시알킬렌기(글리시독시프로필트리에톡시실란의 글리시독시기 유래)를 확인할 수 있고, 그 중량 감소율로부터 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 37.36 질량%인 것을 알 수 있었다.

<344> 또한, 500 °C 내지 600 °C에서 발생하는 기체에 대해서, 질량수(m/z) 51, 69, 119, 131의 플루오로알킬기(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란의 플루오로알킬기 유래)를 확인할 수 있고, 그 중량 감소율로부터 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 19.20 질량%인 것을 알 수 있었다.

<345> 잔류물은 폴리실록산 중 실록산 부분인 것으로 생각되고, 따라서 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 $100.00 - (37.36 + 19.20) = 43.44$ 질량%이다.

<346> <실시예 6>

<347> 실시예 5에서 표면층용 도포액 V를 이하의 표면층용 도포액 VI으로 변경한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 VI이라 한다.

<348> 표면층용 도포액 VI은 이하와 같이 제조하였다.

<349> 즉, 가수분해성 실란 화합물로서의 글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 27.84 g(0.1 mol), 메틸트리에톡시실란(MTES) 17.83 g(0.1 mol) 및 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란(FTS, 탄소수 10의 페플루오로알킬기) 3.34 g(0.0047 mol(가수분해성 실란 화합물의 총량에 대하여 2.3 mol%에 상당)), 물 16.6 g 및 에탄올 31.7 g을 혼합한 후, 실온에서 교반하고, 이어서 24 시간 동안 가열 환류를 행함으로써, 가수분해성 실란 화합물의 축합물 VI을 얻었다.

<350> 이 축합물 VI을 2-부탄올/에탄올의 혼합 용제에 첨가함으로써, 고형분 7 질량%의 축합물 함유 알코올 용액 VI을 제조하였다.

<351> 이 축합물 함유 알코올 용액 VI 3100 g에 대하여 양이온 광중합 개시제로서의 방향족 술포늄염(상품명: 아데카 옵토머 SP-150, 아사히 텐카 고교(주) 제조) 0.35 g을 첨가함으로써, 표면층용 도포액 VI을 제조하였다.

<352> 제조한 대전 롤러 VI의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 22.1 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.26이며, 표면 층의 정전 용량(C)은 $4.78 \times 10^{-8} \text{ F}$ 였다.

<353> 대전 롤러 VI의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<354> 또한, 대전 롤러 VI의 표면층의 조성 분석을 실시예 5의 대전 롤러 V의 표면층의 조성 분석과 마찬가지로 하여 행한 바, 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 40.00 질량%이고, 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 11.90 질량%이며, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 48.10 질량%였다.

<355> <실시예 7>

<356> 실시예 5에서 표면층용 도포액 V를 이하의 표면층용 도포액 VII로 변경한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 VII로 한다.

<357> 표면층용 도포액 VII은 이하와 같이 제조하였다.

<358> 즉, 가수분해성 실란 화합물로서의 글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 27.84 g(0.1 mol), 페닐트리에톡시실란(PhTES) 24.04 g(0.1 mol) 및 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란(FTS, 탄소수 6의 퍼플루오로알킬기) 7.68 g(0.0151 mol(가수분해성 실란 화합물의 총량에 대하여 7 mol%에 상당)), 물 17.43 g 및 에탄올 53.82 g을 혼합한 후, 실온에서 교반하고, 이어서 24 시간 동안 가열 환류를 행함으로써, 가수분해성 실란 화합물의 축합물 VII을 얻었다.

<359> 이 축합물 VII을 2-부탄올/에탄올의 혼합 용제에 첨가함으로써, 고형분 7 질량%의 축합물 함유 알코올 용액 VII을 제조하였다.

<360> 이 축합물 함유 알코올 용액 VII 5100 g에 대하여 양이온 광중합 개시제로서의 방향족 술포늄염(상품명: 아데카 음토머 SP-150, 아사히 덴카 고교(주) 제조) 0.35 g을 첨가함으로써, 표면층용 도포액 VII을 제조하였다.

<361> 제조한 대전 롤러 VII의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 19.1 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.27이며, 표면층의 정전 용량(C)은 $3.54 \times 10^{-8} \text{ F}$ 였다.

<362> 대전 롤러 VII의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<363> 또한, 대전 롤러 VII의 표면층의 조성 분석을 실시예 5의 대전 롤러 V의 표면층의 조성 분석과 마찬가지로 하여 행한 바, 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 33.50 질량%이고, 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 12.90 질량%이며, 폴리실록산 중 페닐기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 6.70 질량%이고, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 46.90 질량%였다. 또한, 400 °C 내지 500 °C에서 발생하는 기체에 대해서는, 질량수(m/z) 78의 벤젠이나 질량수(m/z) 91(톨루엔)의 페닐기도 확인할 수 있었고, 이로부터 상기 페닐기에 대한 함량, 즉 6.70 질량%를 산출하였다.

<364> <실시예 8>

<365> 실시예 5에서 표면층용 도포액 V를 이하의 표면층용 도포액 VIII로 변경한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 VIII로 한다.

<366> 표면층용 도포액 VIII은 이하와 같이 제조하였다.

<367> 즉, 가수분해성 실란 화합물로서의 글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 41.43 g(0.149 mol), 헥실트리메톡시실란(HeTMS) 30.71 g(0.149 mol) 및 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란(FTS, 탄소수 6의 퍼플루오로알킬기) 11.42 g(0.0224 mol(가수분해성 실란 화합물의 총량에 대하여 7 mol%에 상당)), 물 25.93 g 및 에탄올 83.14 g을 혼합한 후, 실온에서 교반하고, 이어서 24 시간 동안 가열 환류를 행함으로써, 가수분해성 실란 화합물의 축합물 VIII을 얻었다.

<368> 이 축합물 VIII을 2-부탄올/에탄올의 혼합 용제에 첨가함으로써, 고형분 7 질량%의 축합물 함유 알코올 용액

VIII을 제조하였다.

<369> 이 축합물 함유 알코올 용액 VIII 7100 g에 대하여 양이온 광중합 개시제로서의 방향족 술포늄염(상품명: 아데카 옵토머 SP-150, 아사히 텐카 고교(주) 제조) 0.35 g을 첨가함으로써, 표면충용 도포액 VIII을 제조하였다.

<370> 제조한 대전 룰러 VIII의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 16.5 mJ/m²이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.25이며, 표면충의 정전 용량(C)은 2.38×10^{-8} F였다.

<371> 대전 룰러 VIII의 평가를 실시예 1의 대전 룰러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<372> 또한, 대전 룰러 VIII의 표면충의 조성 분석을 실시예 5의 대전 룰러 V의 표면충의 조성 분석과 마찬가지로 하여 행한 바, 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 29.18 질량%이고, 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 12.71 질량%이며, 폴리실록산 중 알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 22.50 질량%이고, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 35.61 질량%였다. 또한, 400 °C 내지 500 °C에서 발생하는 기체에 대해서는, 질량수(m/z) 16, 41 등의 알킬기도 확인할 수 있었고, 이로부터 상기 알킬기에 관한 함유량, 즉 22.50 질량%를 산출하였다.

<373> <실시예 9>

<374> 실시예 5에서 표면충용 도포액 V를 이하의 표면충용 도포액 IX로 변경한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 대전 룰러를 제조하였다. 이 대전 룰러를 대전 룰러 IX로 한다.

<375> 표면충용 도포액 IX는 이하와 같이 제조하였다.

<376> 즉, 가수분해성 실란 화합물로서의 글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 32.52 g(0.117 mol), 페닐트리에톡시실란(PhTES) 28.08 g(0.117 mol), 헥실트리메톡시실란(HeTMS) 13.21 g(0.064 mol) 및 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라하이드로옥틸트리에톡시실란(FTS, 탄소수 6의 퍼플루오로알킬기) 11.42 g(0.022 mol(가수분해성 실란 화합물의 총량에 대하여 7 mol%에 상당)), 물 25.93 g 및 에탄올 77.12 g을 혼합한 후, 실온에서 교반하고, 이어서 24 시간 동안 가열 환류를 행함으로써, 가수분해성 실란 화합물의 축합물 IX를 얻었다.

<377> 이 축합물 IX를 2-부탄올/에탄올의 혼합 용제에 첨가함으로써, 고형분 7 질량%의 축합물 함유 알코올 용액 IX를 제조하였다.

<378> 이 축합물 함유 알코올 용액 IX 5100 g에 대하여 양이온 광중합 개시제로서의 방향족 술포늄염(상품명: 아데카 옵토머 SP-150, 아사히 텐카 고교(주) 제조) 0.35 g을 첨가함으로써, 표면충용 도포액 IX를 제조하였다.

<379> 제조한 대전 룰러 IX의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 15.5 mJ/m²이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.25이며, 표면충의 정전 용량(C)은 5.12×10^{-8} F였다.

<380> 대전 룰러 IX의 평가를 실시예 1의 대전 룰러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<381> 또한, 대전 룰러 IX의 표면충의 조성 분석을 실시예 5의 대전 룰러 V의 표면충의 조성 분석과 마찬가지로 하여 행한 바, 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 13.70 질량%이고, 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 6.10 질량%이며, 폴리실록산 중 알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 10.20 질량%이고, 폴리실록산 중 페닐기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 6.40 질량%이며, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 63.60 질량%였다. 알킬기 및 페닐기의 함유량의 산출은 실시예 7 및 8과 마찬가지이다.

<382> <비교예 1>

<383> 실시예 1에서 처리제 I로 도전성 탄성충의 표면 영역을 함침하지 않고, 처리제 I로 함침하지 않은 도전성 탄성충의 표면 영역에 자외선의 조사를 행한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 대전 룰러를 제조하였다. 이 대전 룰러를 대전 룰러 CI이라 한다.

- <384> 제조한 대전 롤러 CI의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 58.2 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.22이며, 표면층의 정전 용량(C)은 $6.10 \times 10^{-9} \text{ F}$ 였다.
- <385> 대전 롤러 CI의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- <386> <비교예 2>
- <387> 실시예 3에서 자외선의 조사 대신에 1 시간 동안 열 처리(160°C)를 처리제 III으로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 대하여 행한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 CII라 한다.
- <388> 제조한 대전 롤러 CII의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 25.5 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 1.96이며, 표면층의 정전 용량(C)은 $1.51 \times 10^{-8} \text{ F}$ 였다.
- <389> 대전 롤러 CII의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- <390> <비교예 3>
- <391> 엘라스토머용 폴리에스테르폴리올(상품명: 넛포란 4042(히드록실기가 56 KOHmg/g), 넛폰 폴리우레탄 고교(주) 제조) 100부 및 도전성 카본(상품명: 도카블랙 #3845, 도카이카본(주) 제조) 1부를 3개의 롤로 혼련함으로써, 혼련물 CIII을 얻었다.
- <392> 이어서, 혼련물 CIII을 100°C 로 승온시키고, 3 mmHg의 감압하에서 3 시간 동안 탈수 처리를 행하였다.
- <393> 이어서, 탈수 처리 후 혼련물 CIII에 NCO/OH 비가 1.05가 되도록 2,6-톨릴렌디이소시아네이트(상품명: 코스모네이트 T-80, 미쓰이 가가꾸(주) 제조) 19.1 g을 첨가하고, 이들을 2 내지 3 분간 격하게 혼합함으로써, 도전성 탄성층용 조성물을 얻었다.
- <394> 이 도전성 탄성층용 조성물을 미리 150°C 로 승온시켜 둔 금형(내형은 실시예 1에서 이용한 지지체와 마찬가지의 지지체)에 유입시키고, 60 분간 방치함으로써, 도전성 탄성층용 조성물을 경화시키고, 그 후 탈형하여 추가로 24 시간 동안 110°C 에서 도전성 탄성층용 조성물을 경화시켰다. 이와 같이 하여 도전성 탄성 롤러 CIII을 얻었다.
- <395> 얻어진 도전성 탄성 롤러 CIII의 표면 자유 에너지는 25.5 mJ/m^2 였다.
- <396> 이어서, 우레탄 수지(상품명: 레자민 ME44-ELP, 다이니찌세이까 고교(주) 제조) 100부, 불소계 개질제(상품명: 다이어로머 FF-101(D), 다이니찌세이까 고교(주) 제조) 1.3부 및 레벨링 수지(상품명: GS-30, 도아고세이(주) 제조) 0.05부를 메틸에틸케톤 177부/디메틸포름아미드 98부의 혼합 용제에 용해시킴으로써, 표면층용 도포액 CIII을 제조하였다.
- <397> 이 표면층용 도포액 CIII을 도전성 탄성 롤러 CIII의 도전성 탄성층 상에 침지 도포하고, 30 분간 100°C 에서 건조시킴으로써, 두께가 $15 \mu\text{m}$ 인 표면층을 형성하였다.
- <398> 이와 같이 하여 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 갖는 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 CIII이라 한다.
- <399> 제조한 대전 롤러 CIII의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 30.0 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.32이며, 표면층의 정전 용량(C)은 $1.83 \times 10^{-9} \text{ F}$ 였다.
- <400> 대전 롤러 CIII의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- <401> <비교예 4>
- <402> 실시예 1에서 혼련물 I을 이하의 혼련물 CIV로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) CIV를 얻었다.

- <403> 혼련물 CIV는 이하와 같이 하여 얻었다.
- <404> 즉, 에피클로로히드린 고무(상품명: 에피클로머 CG102, 다이소(주) 제조) 100부, 충전제로서의 MT 카본(상품명: HTC#20, 신닛까 카본(주) 제조) 5부, 산화아연 5부, 스테아르산 1부, 가소제로서의 아디프산비스(2-에틸헥실)(상품명: DOA (주)제이 · 플러스제) 5부 및 이온 도전제로서의 과염소산 제4급 암모늄염 1부를 개방 롤로 30분간 혼련하였다. 이 30분간 혼련한 것에 경화 촉진제로서의 디-2-벤조티아졸릴디솔피드(상품명: 녹셀러 DM-P, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 1부, 경화 촉진제로서의 테트라메틸티우람모노솔피드(상품명: 녹셀러 TS, 오우찌 신꼬 가가꾸(주) 제조) 1.0부 및 경화제로서의 황 1.2부를 첨가하고, 개방 롤로 15분간 더 혼련함으로써, 혼련물 CIV를 얻었다.
- <405> 얻어진 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) CIV 표면의 십점 평균 조도(Rz)는 5.6 μm 이고, 편차는 28 μm 이며, 경도는 70도(아스커 C)이고, 표면 자유 에너지는 44.0 mJ/m^2 였다.
- <406> 이어서, 락톤 변성 아크릴폴리올(상품명: 플라셀 DC2016(히드록실기가 80 KOHmg/g), 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 42.9부를 메틸이소부틸케톤(MIBK) 557.1부에 용해시켜, 고형분 5.0 질량%의 용액으로 하였다. 이 용액 200부에 이소포론 디이소시아네이트의 블록 타입의 이소시아누레이트형 3량체(IPDI)(상품명: 베스타나트 B1370, 데구사 · 홀스사 제조) 10.7부를 혼합하고, 이들을 볼밀로 1시간 동안 교반하고, 교반한 후, 200 메쉬의 망으로 용액을 여과함으로써, 표면충용 도포액 CIV를 제조하였다.
- <407> 이어서, 도전성 탄성 롤러(표면 연마 후의 도전성 탄성 롤러) CIV의 도전성 탄성층 상에 표면충용 도포액 CIV를 링 도포하고, 이것에 172 nm의 파장을 갖는 자외선을 적산 광량이 4350 mJ/cm^2 가 되도록 조사하고, 표면충용 도포액 CIV를 경화 및 건조시킴으로써 표면충을 형성하였다. 자외선의 조사에는 해리슨 도시바 라이팅(주) 제조의 엑시머 UV 램프를 이용하였다.
- <408> 이와 같이 하여 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면충을 갖는 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 CIV라 한다.
- <409> 제조한 대전 롤러 CIV의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 37.5 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.24이며, 표면충의 정전 용량(C)은 $2.06 \times 10^{-9} \text{ F}$ 였다.
- <410> 대전 롤러 CIV의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- <411> <비교예 5>
- <412> 실시예 5에서 표면충용 도포액 V를 이하의 표면충용 도포액 CV로 변경한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 CV로 한다.
- <413> 표면충용 도포액 CV는 이하와 같이 제조하였다.
- <414> 즉, 가수분해성 실란 화합물로서의 글리시독시프로필트리에톡시실란(GPTES) 35.04 g(0.128 mol), 페닐트리에톡시실란(PhTES) 30.77 g(0.128 mol) 및 헥실트리메톡시실란(HeTMS) 13.21 g(0.064 mol), 물 25.93 g 및 에탄올 63.07 g을 혼합한 후, 실온에서 교반하고, 이어서 24시간 동안 가열 환류를 행함으로써, 가수분해성 실란 화합물의 축합물 CV를 얻었다.
- <415> 이 축합물 CV를 2-부탄올/에탄올의 혼합 용제에 첨가함으로써, 고형분 7 질량%의 축합물 함유 알코올 용액 CV를 제조하였다.
- <416> 이 축합물 함유 알코올 용액 CV 5100 g에 대하여 양이온 광중합 개시제로서의 방향족 솔포늄염(상품명: 아데카 옵토머 SP-150, 아사히 덴까 고교(주) 제조) 0.35 g을 첨가함으로써, 표면충용 도포액 CV를 제조하였다.
- <417> 제조한 대전 롤러 CV의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 45.1 mJ/m^2 이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.23이며, 표면충의 정전 용량(C)은 $1.23 \times 10^{-8} \text{ F}$ 였다.
- <418> 대전 롤러 CV의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.
- <419> 또한, 대전 롤러 CV의 표면충의 조성 분석을 실시예 5의 대전 롤러 V의 표면충의 조성 분석과 마찬가지로 하여

행한 바, 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 16.30 질량%이고, 폴리실록산 중 알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.40 질량%이며, 폴리실록산 중 페닐기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 9.90 질량%이고, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 68.40 질량%였다.

<420> <비교예 6>

<421> 실시예 5에서 표면총용 도포액 V를 이하의 표면총용 도포액 CVI으로 변경한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 대전 롤러를 제조하였다. 이 대전 롤러를 대전 롤러 CVI이라 한다.

<422> 표면총용 도포액 CVI은 이하와 같이 제조하였다.

<423> 즉, 가수분해성 실란 화합물로서의 페닐트리에톡시실란(PhTES) 56.16 g(0.234 mol), 헥실트리메톡시실란(HeTMS) 13.21 g(0.064 mol) 및 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸트리에톡시실란(FTS, 탄소수 6의 퍼플루오로알킬기) 11.42 g(0.022 mol(가수분해성 실란 화합물의 총량에 대하여 7 mol%에 상당)), 물 25.93 g 및 에탄올 61.50 g을 혼합한 후, 실온에서 교반하고, 이어서 24 시간 동안 가열 환류를 행함으로써, 가수분해성 실란 화합물의 축합물 CVI을 얻었다.

<424> 이 축합물 CVI을 2-부탄올/에탄올의 혼합 용제에 첨가함으로써, 고형분 7 질량%의 축합물 함유 알코올 용액 CVI을 제조하였다.

<425> 이 축합물 함유 알코올 용액 CVI 5100 g에 대하여 양이온 광중합 개시제로서의 방향족 술포늄염(상품명: 아데카 옵토머 SP-150, 아사히 덴카 고교(주) 제조) 0.35 g을 첨가함으로써, 표면총용 도포액 CVI을 제조하였다.

<426> 제조한 대전 롤러 CVI의 표면 자유 에너지(γ_2^{Total})는 16.1 mJ/m²이고, 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.46이며, 표면총의 정전 용량(C)은 3.25×10^{-8} F였다.

<427> 대전 롤러 CVI의 평가를 실시예 1의 대전 롤러 I의 평가와 마찬가지로 하여 행하였다. 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

<428> 또한, 대전 롤러 CVI의 표면총의 조성 분석을 실시예 5의 대전 롤러 V의 표면총의 조성 분석과 마찬가지로 하여 행한 바, 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 7.10 질량%이고, 폴리실록산 중 알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.40 질량%이며, 폴리실록산 중 페닐기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 18.00 질량%이고, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 69.50 질량%였다.

<429> 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 6의 측정 결과를 통합한 것을 하기 표 3 및 4에 나타낸다.

표 3

	도전성 탄성총	표면총	적층 형태	$(\gamma_2^{\text{total}})$ [mJ/m ²]	(μ)	(C) [$\times 10^{-8}$ F]
	두께 [μm]	두께 [μm]				
실시 예 1	1249.9	0.1	2	29.1	0.23	1.65
실시 예 2	1249.9	0.1	2	29.1	0.18	1.02
실시 예 3	1249.8	0.2	2	25.5	0.26	1.84
실시 예 4	1249.8	0.2	2	24.9	0.22	0.951
실시 예 5	1250.0	0.3	1	18.4	0.26	1.43
실시 예 6	1250.0	0.4	1	22.1	0.26	4.78
실시 예 7	1250.0	0.3	1	19.1	0.27	3.54
실시 예 8	1250.0	0.5	1	16.5	0.25	2.38
실시 예 9	1250.0	0.3	1	15.5	0.25	5.12
비교 예 1	1249.8	0.2	2	58.2	0.22	0.610
비교 예 2	1249.9	0.1	2	25.5	1.96	1.51
비교 예 3	1250.0	15	1	30.0	0.32	0.183
비교 예 4	1250.0	0.3	1	37.5	0.24	0.206
비교 예 5	1250.0	0.4	1	45.1	0.23	1.23
비교 예 6	1250.0	0.3	1	16.1	0.46	3.25

<430>

표 4

	폴리실록산 중의 함유량 [질량 %]				
	옥시 알킬렌기	플루오로 알킬기	알킬기	페닐기	실록산 부분
실시 예 5	37.36	19.20	—	—	43.44
실시 예 6	40.00	11.90	—	—	48.10
실시 예 7	33.50	12.90	—	6.70	46.90
실시 예 8	29.18	12.71	22.50	—	35.61
실시 예 9	13.70	6.10	10.20	6.40	63.60
비교 예 5	16.30	—	5.40	9.90	68.40
비교 예 6	—	7.10	5.40	18.00	69.50

<431>

표 5

	평가 1	평가 2					
		초기	1000 매수	2000 매수	3000 매수	4000 매수	5000 매수
실시 예 1	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA
실시 예 2	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA
실시 예 3	A	AA	AA	AA	A	A	A
실시 예 4	A	AA	AA	AA	AA	A	A
실시 예 5	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA
실시 예 6	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA
실시 예 7	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA
실시 예 8	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA
실시 예 9	A	AA	AA	AA	AA	AA	AA
비교 예 1	A	AA	B	C	C	C	C
비교 예 2	A	AA	B	B	B	C	C
비교 예 3	C	AA	B	B	C	C	C
비교 예 4	C	AA	A	B	C	C	C
비교 예 5	C	A	B	C	C	C	C
비교 예 6	A	A	B	C	C	C	C

<432>

<433> 이상과 같이 본 발명에 따르면, 장기간 반복 사용하여도 토너나 토너에 이용되는 외첨제 등이 표면에 고착하기 어렵기 때문에, DC 접촉 대전 방식에 이용하여도 장기간 안정적인 대전 및 화상 출력이 가능한 대전 부재, 및 상기 대전 부재를 갖는 공정 카트리지 및 전자 사진 장치를 제공할 수 있다.

<434> 본원은 이에 참고로 포함된, 2004년 9월 2일자로 출원된 일본 특허 출원 제2004-2556972호, 2004년 12월 28일자로 출원된 일본 특허 출원 제2004-379828호, 2005년 5월 23일자로 출원된 일본 특허 출원 제2005-149452호, 및 2005년 8월 30일자로 출원된 일본 특허 출원 제2005-248687호의 우선권을 청구한다.

도면의 간단한 설명

<26> [도 1] 본 발명의 대전 부재의 구성의 일례를 도시한 도면이다.

<27> [도 2] 동마찰 계수의 측정에 이용하는 측정기의 개략도이다.

<28> [도 3] 차트의 일례를 도시한 도면이다.

<29> [도 4] 정전 용량을 측정하기 위한 측정 장치의 구성을 도시한 도면이다.

<30> [도 5] 임피던스 특성을 도시한 도면이다.

<31> [도 6] 도전성 탄성층/도전성 탄성층과 표면층과의 계면/표면층에서의 RC 병렬 등가 회로의 상정도(想定圖)이다.

<32> [도 7] 표면층의 두께와 표면층의 정전 용량의 관계를 나타낸 도면이다.

<33> [도 8] 본 발명의 대전 부재를 갖는 공정 카트리지를 구비한 전자 사진 장치의 개략 구성의 일례를 도시한 도면이다.

<34> <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

<35> 우선, 본 발명의 제1 내지 3의 대전 부재(아울러 이하 "본 발명의 대전 부재"라고도 함)의 공통의 구성에 대해서 설명한다.

<36> 본 발명의 대전 부재는 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 포함한다. 이 "표면층"이란, 대전 부재가 갖는 층 중, 대전 부재의 최외측 표면에 위치하는 층을 의미한다.

<37> 본 발명의 대전 부재의 가장 간단한 구성은 상기 지지체 상에 도전성 탄성층 및 표면층의 2층을 설치한 구성이지만, 지지체와 도전성 탄성층 사이나 도전성 탄성층과 표면층 사이에 별도의 층을 1개 또는 2개 이상 설치할 수도 있다.

<38> 또한, 도전성 탄성층이나 표면층은 각각 도전성 탄성층용 재료, 표면층용 재료를 이용하여 형성된 층일 수도 있고(이하 "적층 형태 1"이라고도 함), 또는 도전성 탄성층용 재료를 이용하여 층을 형성한 후, 상기 층의 표면 영역(표면 및 그 근방)을 개질하고, 개질 후의 영역을 표면층으로 함으로써, 도전성 탄성층 및 표면층이 적층된 구성으로 할 수도 있다(이하 "적층 형태 2"라고도 함).

<39> 도 1에 본 발명의 대전 부재의 구성의 일례를 나타낸다. 도 1 중, 101은 지지체이고, 102는 도전성 탄성층이며, 103은 표면층이다.

<40> 대전 부재의 지지체로는 도전성을 가질 수 있고(도전성 지지체), 예를 들면 철, 구리, 스테인레스, 알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈 등의 금속성(합금제) 지지체를 사용할 수 있다. 또한, 이를 표면에 내상성 부여를 목적으로, 도전성을 손상시키지 않는 범위에서 도금 처리 등의 표면 처리를 실시할 수도 있다.

<41> 도전성 탄성층에는, 종래의 대전 부재의 탄성층(도전성 탄성층)에 이용되고 있는 고무나 열가소성 엘라스토머 등의 탄성체를 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

<42> 고무로는, 예를 들면 우레탄 고무, 실리콘 고무, 부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 클로로프렌 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 폴리노르보르단 고무, 스티렌-부타디엔-스티렌 고무, 아크릴로니트릴 고무, 에피클로로히드린 고무 및 알킬에테르 고무 등을 들 수 있다.

<43> 열가소성 엘라스토머로는, 예를 들면 스티렌계 엘라스토머 및 올레핀계 엘라스토머 등을 들 수 있다. 스티렌계 엘라스토머의 시판품으로는, 예를 들면 미쓰비시 가가꾸(주) 제조 "라발론", 구라레이(주)제 "세프톤 컴파운드"

등을 들 수 있다. 올레핀계 엘라스토머의 시판품으로는, 예를 들면 미쓰비시 가가꾸(주) 제조의 "서모런", 미쓰이 세끼유 가가꾸고교(주) 제조의 "밀라스토머", 스미또모 가가꾸고교(주) 제조의 "스미토모 TPE" 및 어드밴스드엘라스토머시스템사 제조의 "산토프렌" 등을 들 수 있다.

<44> 또한, 도전성 탄성층에는 도전체를 적절하게 사용함으로써, 그 도전성을 소정의 값으로 할 수 있다. 도전성 탄성층의 전기 저항은 도전체의 종류 및 사용량을 적절하게 선택함으로써 조정할 수 있고, 그 전기 저항의 바람직한 범위는 10^2 내지 10^8 Ω이며, 보다 바람직한 범위는 10^3 내지 10^6 Ω이다.

<45> 도전성 탄성층에 이용되는 도전체로는, 예를 들면 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 대전 방지제, 전해질 등을 들 수 있다.

<46> 양이온성 계면활성제로는, 예를 들면 라우릴트리메틸암모늄, 스테아릴트리메틸암모늄, 옥타도데실트리메틸암모늄, 도데실트리메틸암모늄, 헥사데실트리메틸암모늄 및 변성 지방산·디메틸에틸암모늄 등의 제4급 암모늄염을 들 수 있다. 제4급 암모늄염으로서, 구체적으로는 과염소산염, 염소산염, 봉불화수소산염, 에토슬레이트염 및 할로겐화벤질염(브롬화벤질염이나 염화벤질염 등) 등을 들 수 있다.

<47> 음이온성 계면활성제로는, 예를 들면 지방족 술폰산염, 고급 알코올황산에스테르염, 고급 알코올에틸렌옥시드 부가 황산에스테르염, 고급 알코올 인산에스테르염 및 고급 알코올에틸렌옥시드 부가 인산에스테르염을 들 수 있다.

<48> 대전 방지제로는, 예를 들면 고급 알코올에틸렌옥시드, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르 및 다가 알코올 지방산 에스테르 등의 비이온성 대전 방지제 등을 들 수 있다.

<49> 전해질로는, 예를 들면 주기율표 제1족의 금속(Li나 Na나 K 등)의 염(제4급 암모늄염 등)을 들 수 있다. 주기율표 제1족의 금속의 염으로서, 구체적으로는 LiCF₃SO₃, NaClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, NaSCN, KSCN 및 NaCl 등을 들 수 있다.

<50> 또한, 도전성 탄성층용 도전제로서, 주기율표 제2족의 금속(Ca나 Ba 등)의 염(Ca(ClO₄)₂ 등)이나, 그로부터 유도되는 대전 방지제가 이소시아네이트(1급 아미노기나 2급 아미노기 등)와 반응 가능한 활성수소를 갖는 기(히드록실기나 카르복실기 등)을 하나 이상 갖는 것을 이용할 수도 있다. 또한, 이들 물질과 다가 알코올(1,4-부탄디올, 에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 등) 또는 그의 유도체와의 착체나, 이들 물질과 모노올(에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 등)과의 착체 등의 이온 도전제를 이용할 수도 있다.

<51> 또한, 도전성 탄성층용 도전제로서, 케친블랙 EC, 아세틸렌블랙, 고무용 카본, 산화 처리를 실시한 컬러(잉크)용 카본, 및 열 분해 카본 등의 도전성 카본을 이용할 수도 있다. 고무용 카본으로서, 구체적으로는 SAF(Super Abrasion Furnace: 초내마모성), ISAF(Intermediate Super Abrasion Furnace: 준초내마모성), HAF(High Abrasion Furnace: 고내마모성), FEF(Fast Extruding Furnace: 압출 양호성), GPF(General Purpose Furnace: 범용성), SRF(Semi ReinForcing Furnace: 중보강성), FT(Fine Thermal Furnace: 미립 열 분해) 및 MT(Medium Thermal: 중립 열 분해) 등의 각 고무용 카본을 들 수 있다.

<52> 또한, 도전성 탄성층용 도전제로서, 천연 흑연 및 인조 흑연 등의 흑연을 이용할 수도 있다.

<53> 또한, 도전성 탄성층용 도전제로서, 산화주석, 산화티탄 및 산화아연 등의 금속 산화물이나, 니켈, 구리, 은 및 게르마늄 등의 금속을 이용할 수도 있다.

<54> 또한, 도전성 탄성층용 도전제로서 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리아세틸렌 등의 도전성 중합체를 이용할 수도 있다.

<55> 또한, 도전성 탄성층에는 무기 또는 유기 충전제나 가교제를 첨가할 수도 있다. 충전제로는, 예를 들면 실리카(화이트카본), 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 클레이, 탈크, 제올라이트, 알루미나, 황산바륨 및 황산알루미늄 등을 들 수 있다. 가교제로는, 예를 들면 황, 과산화물, 가교 보조제, 가교 촉진제, 가교 촉진 보조제, 가교 지연제 등을 들 수 있다.

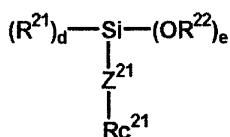
<56> 도전성 탄성층의 경도는 대전 부재와 피대전체인 전자 사진 감광체를 접촉시켰을 때 대전 부재의 변형을 억제하는 관점에서, 아스커(Asker) C로 70도 이상인 것이 바람직하고, 특히 73도 이상인 것이 보다 바람직하다.

<57> 본 발명에서, 아스커 C 경도의 측정은 측정 대상의 표면에 아스커 C형 경도계(고분시 게이끼(주) 제조)의 압침

을 접촉시켜, 1000 g 가중의 조건으로 행하였다.

- <58> 또한, 전자 사진 감광체와의 접촉법을 충분히 확보하기 위해서 설치한 도전성 탄성층의 기능을 충분히 발휘시키는 관점에서, 대전 부재의 표면층의 탄성률은 2000 MPa 이하인 것이 바람직하다. 한편, 일반적으로 이 층의 탄성률이 작아질수록 가교 밀도가 작아지는 경향이 있기 때문에, 대전 부재의 표면에 블리딩아웃한 저분자량 성분에 의한 전자 사진 감광체의 표면의 오염을 억제하는 관점에서, 대전 부재의 표면층의 탄성률은 100 MPa 이상인 것이 바람직하다.
- <59> 또한, 표면층의 두께가 두꺼울수록 저분자량 성분의 블리딩아웃을 억제하는 효과가 커지는 경향이 있지만, 대전 부재의 대전능이 저하되는 경향이 있기 때문에, 표면층의 두께는 0.1 내지 1.0 μm 인 것이 바람직하고, 특히 0.2 내지 0.6 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- <60> 또한, 대전 부재의 표면에 대한 토너나 외첨제의 고착을 억제하는 관점에서, 대전 부재의 표면(=표면층의 표면)의 조도(R_z)는 JIS94로 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 7 μm 이하인 것이 보다 바람직하며, 5 μm 이하인 것이 한층 더 바람직하다.
- <61> 이어서, 본 발명의 제1 대전 부재에 대해서 설명한다.
- <62> 본 발명의 제1 대전 부재는, 상기한 바와 같이 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 갖는 대전 부재에서, 상기 표면층이 플루오로알킬기 및 옥시알킬렌기를 갖는 폴리실록산을 함유하는 것을 특징으로 하는 대전 부재이다.
- <63> 상기 플루오로알킬기로는, 예를 들면 직쇄상 또는 분지상 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 원자로 치환한 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소수 6 내지 31의 직쇄상 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- <64> 상기 옥시알킬렌기란 -0-R-(R: 알킬렌기)로 표시되는 구조를 갖는 2가의 기("알킬렌에테르기"라고도 함)이다. 이 R(알킬렌기)로는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기가 바람직하다.
- <65> 상기 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 50.0 질량%인 것이 바람직하고, 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 70.0 질량%인 것이 바람직하며, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 20.0 내지 90.0 질량%인 것이 바람직하다.
- <66> 또한, 상기 폴리실록산은 추가로 알킬기 및 페닐기를 갖는 것이 바람직하다. 이 알킬기로는, 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 또는 분지상 알킬기가 바람직하고, 또한 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 헥실기, 테실기가 보다 바람직하다.
- <67> 상기 폴리실록산이 추가로 알킬기 및 페닐기를 갖는 경우, 상기 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 50.0 질량%인 것이 바람직하고, 폴리실록산 중 옥시알킬렌기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 30.0 질량%인 것이 바람직하며, 폴리실록산 중 알킬기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 30.0 질량%인 것이 바람직하고, 폴리실록산 중 페닐기의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 30.0 질량%인 것이 바람직하며, 폴리실록산 중 실록산 부분의 함유량은 폴리실록산 전체 질량에 대하여 20.0 내지 80.0 질량%인 것이 바람직하다.
- <68> 상기 폴리실록산은 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물과, 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 가수분해에 의해서 축합시켜 가수분해성 축합물을 얻고, 이어서 상기 양이온 중합성 기를 개열시킴에 따라, 상기 가수분해성 축합물을 가교시킴으로써 얻을 수 있다.
- <69> 상기 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물로는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물이 바람직하다.

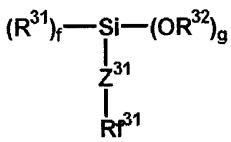
화학식 2



<70>

- <71> 상기 화학식 2 중, R^{21} 은 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R^{22} 는 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기를 나타낸다. Z^{21} 은 2가 유기기를 나타낸다. Rc^{21} 은 양이온 중합성 기를 나타낸다. d는 0 내지 2의 정수이고, e는 1 내지 3의 정수이며, $d+e=3$ 이다.
- <72> 상기 화학식 2 중 Rc^{21} 의 양이온 중합성 기란 개열에 의해서 옥시알킬렌기를 생성하는 양이온 중합성 유기기를 의미하고, 예를 들면 에폭시기나 옥세탄기 등의 환상 에테르기, 및 비닐에테르기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수 용이성 및 반응 제어 용이성의 관점에서 에폭시기가 바람직하다.
- <73> 상기 화학식 2 중 R^{21} 및 R^{22} 의 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기로는, 예를 들면 알킬기, 알케닐기 및 아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상 알킬기가 바람직하며, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하다.
- <74> 상기 화학식 2 중 Z^{21} 의 2가 유기기로는, 예를 들면 알킬렌기 및 아릴렌기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기가 바람직하고, 에틸렌기가 보다 바람직하다.
- <75> 상기 화학식 2 중 e는 3인 것이 바람직하다.
- <76> 상기 화학식 2 중 d가 2인 경우, 2개의 R^{21} 은 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- <77> 상기 화학식 2 중 e가 2 또는 3인 경우, 2개 또는 3개의 R^{22} 는 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- <78> 이하에 상기 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 구체예를 나타낸다.
- <79> (2-1): 글리시독시프로필트리메톡시실란
- <80> (2-2): 글리시독시프로필트리에톡시실란
- <81> (2-3): 에폭시시클로헥실에틸트리메톡시실란
- <82> (2-4): 에폭시시클로헥실에틸트리에톡시실란
- <83> 또한, 상기 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물로는, 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물이 바람직하다.

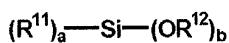
화학식 3



- <84>
- <85> 상기 화학식 3 중, R^{31} 은 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기를 나타낸다. R^{32} 는 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기를 나타낸다. Z^{31} 은 2가 유기기를 나타낸다. Rf^{31} 은 탄소수 1 내지 31의 직쇄상 퍼플루오로알킬기를 나타낸다. f는 0 내지 2의 정수이고, g는 1 내지 3의 정수이며, $f+g=3$ 이다.
- <86> 상기 화학식 3 중 R^{31} 및 R^{32} 의 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기로는, 예를 들면 알킬기, 알케닐기 및 아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기가 보다 바람직하다.
- <87> 상기 화학식 3 중 Z^{31} 의 2가 유기기로는, 예를 들면 알킬렌기 및 아릴렌기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기가 바람직하고, 에틸렌기가 보다 바람직하다.
- <88> 상기 화학식 3 중 Rf^{31} 의 탄소수 1 내지 31의 직쇄상 퍼플루오로알킬기로는, 처리성의 관점에서, 특히 탄소수 6 내지 31의 직쇄상 퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- <89> 상기 화학식 3 중 g는 3인 것이 바람직하다.

- <90> 상기 화학식 3 중 f가 2인 경우, 2개의 R³¹은 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- <91> 상기 화학식 3 중 g가 2 또는 3인 경우, 2개 또는 3개의 R³²는 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- <92> 이하에 상기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 구체예를 도시한다.
- <93> (3-1): $\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OR})_3$
- <94> (3-2): $\text{F}(\text{CF}_2)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OR})_3$
- <95> (3-3): $\text{F}(\text{CF}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OR})_3$
- <96> (3-4): $\text{F}(\text{CF}_2)_6-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OR})_3$
- <97> (3-5): $\text{F}(\text{CF}_2)_8-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OR})_3$
- <98> (3-6): $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-(\text{OR})_3$
- <99> 상기 (3-1) 내지 (3-6) 중 R은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다.
- <100> 상기 (3-1) 내지 (3-6) 중에서도 (3-4) 내지 (3-6)이 바람직하다.
- <101> 상기 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물 및 상기 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물은 각각 1종만 이용하거나, 2종 이상 이용할 수도 있다.
- <102> 특히, 상기 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물로서, 상기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 이용하는 경우, 탄소수 n_A(n_A는 6 내지 31의 정수)의 Rf³¹과, 탄소수 n_B(n_B는 6 내지 31의 정수이고 n_B≠n_A)의 Rf³¹을 갖는 가수분해성 실란 화합물을 병용하면, 얻어지는 폴리실록산은 탄소수가 다른 퍼플루오로알킬기를 갖게 된다. 퍼플루오로알킬기는 대전 부재의 표면을 향해서 배향하는 경향이 있기 때문에, 대전 부재의 표면층에 함유되는 폴리실록산이 탄소수가 다른 퍼플루오로알킬기를 갖고 있으면, 대전 부재의 표면을 향해서 길이가 다른 퍼플루오로알킬기가 배향된다. 이 경우, 단일한 길이의 퍼플루오로알킬기가 대전 부재의 표면을 향해서 배향하는 경우에 비해, 대전 부재의 표면 근방의 불소 원자 농도가 높아지고, 대전 부재의 표면 자유 에너지가 낮아지기 때문에, 장기간 반복 사용했을 때 대전 부재의 표면에 대한 토너나 외침제 등의 고착을 보다 억제할 수 있다.
- <103> 상기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 2종 이상 이용하는 경우는 상기 (3-4) 내지 (3-6) 중 2종 이상을 선택하는 것이 바람직하다.
- <104> 본 발명의 제1 대전 부재에 이용되는 폴리실록산은, 상술한 바와 같이 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물과, 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 가수분해에 의해서 축합시켜 가수분해성 축합물을 얻고, 이어서 상기 양이온 중합성 기를 개열시킴에 따라, 상기 가수분해성 축합물을 가교시킴으로써 얻을 수 있지만, 대전 부재의 표면 물성의 제어의 관점에서, 가수분해성 축합물을 얻을 때에는, 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물 및 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물에, 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 병용하는 것이 바람직하다.

화학식 1



- <106> 상기 화학식 1 중, R¹¹은 폐널기로 치환된 알킬기 또는 비치환된 알킬기, 또는 알킬기로 치환된 아릴기 또는 비치환된 아릴기를 나타낸다. R¹²는 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기를 나타낸다. a는 0 내지 3의 정수이고, b는 1 내지 4의 정수이며, a+b=4이다.
- <107> 상기 화학식 1 중 R¹¹로 표시되는 폐널기로 치환된 알킬기 또는 비치환된 알킬기인 경우 알킬기로는 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 알킬기가 바람직하다.

- <108> 상기 화학식 1 중 R^{11} 로 표시되는 알킬기로 치환된 아릴기 또는 비치환된 아릴기인 경우 아릴기로는 페닐기가 바람직하다.
- <109> 상기 화학식 1 중 a는 1 내지 3의 정수인 것이 바람직하고, 특히 1인 것이 보다 바람직하다.
- <110> 상기 화학식 1 중 b는 1 내지 3의 정수인 것이 바람직하고, 특히 3인 것이 보다 바람직하다.
- <111> 상기 화학식 1 중 R^{12} 로 표시되는 포화 또는 불포화의 1가 탄화수소기로는, 예를 들면 알킬기, 알케닐기 및 아릴기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 탄소수 1 내지 3의 직쇄상 또는 분지상 알킬기가 바람직하고, 메틸기, 에틸기, n-프로필기가 보다 바람직하다.
- <112> 상기 화학식 1 중 a가 2 또는 3인 경우, 2개 또는 3개의 R^{11} 은 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- <113> 상기 화학식 1 중 b가 2, 3 또는 4인 경우, 2개, 3개 또는 4개의 R^{12} 는 동일하거나, 상이할 수도 있다.
- <114> 이하에 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 구체예를 나타낸다.
- <115> (1-1): 테트라메톡시실란
- <116> (1-2): 테트라에톡시실란
- <117> (1-3): 테트라프로폭시실란
- <118> (1-4): 메틸트리메톡시실란
- <119> (1-5): 메틸트리에톡시실란
- <120> (1-6): 메틸트리프로폭시실란
- <121> (1-7): 에틸트리메톡시실란
- <122> (1-8): 에틸트리에톡시실란
- <123> (1-9): 에틸트리프로폭시실란
- <124> (1-10): 프로필트리메톡시실란
- <125> (1-11): 프로필트리에톡시실란
- <126> (1-12): 프로필트리프로폭시실란
- <127> (1-13): 헥실트리메톡시실란
- <128> (1-14): 헥실트리에톡시실란
- <129> (1-15): 헥실트리프로폭시실란
- <130> (1-16): 데실트리메톡시실란
- <131> (1-17): 데실트리에톡시실란
- <132> (1-18): 데실트리프로폭시실란
- <133> (1-19): 페닐트리메톡시실란
- <134> (1-20): 페닐트리에톡시실란
- <135> (1-21): 페닐트리프로폭시실란
- <136> (1-22): 디페닐디메톡시실란
- <137> (1-23): 디페닐디에톡시실란
- <138> 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물 및 상기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 병용하는 경우, 상기 화학식 1 중 a는 1 내지 3의 정수인 것이 바람직하고, b는 1 내지 3의 정수인 것이 바람직하며, a개의 R^{11} 중 1개의 R^{11} 은 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 알킬기인 것이 바람직하고,

상기 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 알킬기의 탄소수를 n_1 (n_1 은 1 내지 21의 정수)로 하고, 상기 화학식 3 중 Rf^{31} 의 탄소수를 n_2 (n_2 는 1 내지 31의 정수)로 했을 때, $n_2-1 \leq n_1 \leq n_2+1$ 인 것이 바람직하다.

<139> 상기 탄소수 1 내지 21의 직쇄상 알킬기는 퍼플루오로알킬기와 마찬가지로 대전 부재의 표면을 향해서 배향하는 경향이 있지만, $n_1 < n_2+2$ 가 되면, 상기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 퍼플루오로알킬기에 의한 효과가 떨어지게 되는 경우가 있다. 한편, $n_1 > n_2-2$ 가 되면, 상세한 이유는 불명확하지만, 대전시 방전에 영향을 미치고, 하프톤 화상을 출력했을 때에, 그 전의 문자나 흑색 패턴 등의 상이 약간 남는 현상(고스트 현상)이 발생하기 쉬워진다.

<140> 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물은 1종만 이용하거나, 2종 이상 이용할 수도 있다. 2종 이상 이용하는 경우에는, 상기 화학식 1 중 R^{11} 이 알킬기인 가수분해성 실란 화합물과 상기 화학식 1 중 R^{11} 이 페닐기인 가수분해성 실란 화합물을 병용하는 것이 바람직하다. 알킬기는 대전 부재의 표면 물성의 제어의 관점에서 바람직하고, 페닐기는 상기한 고스트 현상 억제의 관점에서 바람직하기 때문이다.

<141> 이하, 본 발명의 제1 대전 부재의 구체적인 제조 방법(상기 폴리실록산을 함유하는 표면층의 구체적인 형성 방법)에 대해서 설명한다.

<142> 우선, 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물 및 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물, 및 필요에 따라서 상기한 다른 가수분해성 실란 화합물을 물의 존재하에서 가수분해 반응시킴으로써 가수분해성 축합물을 얻는다.

<143> 가수분해 반응시 온도나 pH 등을 제어함으로써, 원하는 축합도의 가수분해성 축합물을 얻을 수 있다.

<144> 또한, 가수분해 반응시, 가수분해 반응의 촉매로서 금속 알콕시드 등을 이용하여 축합도를 제어할 수도 있다. 금속 알콕시드로는, 예를 들면 알루미늄알콕시드, 티타늄알콕시드 및 지르코니아알콕시드 등, 및 이들의 착체(아세틸아세톤 착체 등)를 들 수 있다.

<145> 또한, 가수분해성 축합물을 얻을 때, 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물 및 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 배합 비율, 또는 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물, 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물 및 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 배합 비율은 얻어지는 폴리실록산 중 플루오로알킬기의 함유량이 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 50.0 질량%가 되도록, 옥시알킬렌기의 함유량이 폴리실록산 전체 질량에 대하여 5.0 내지 70.0 질량%가 되도록, 실록산 부분의 함유량이 폴리실록산 전체 질량에 대하여 20.0 내지 90.0 질량%가 되도록 하는 것이 바람직하다.

<146> 구체적으로는, 플루오로알킬기를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 전체 가수분해성 실란 화합물에 대하여 0.5 내지 20.0 mol%의 범위가 되도록 배합하는 것이 바람직하고, 특히 1.0 내지 10.0 mol%의 범위가 되도록 배합하는 것이 보다 바람직하다.

<147> 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물을 병용하는 경우에는, 추가로 양이온 중합성 기를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 몰(M_c)과 상기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 실란 화합물의 몰(M_1)과의 몰비($M_c:M_1$)가 10:1 내지 1:10의 범위가 되도록 배합하는 것이 바람직하다.

<148> 이어서, 얻어진 가수분해성 축합물을 포함하는 표면층용 도포액을 제조하고, 제조한 표면층용 도포액을 지지체 및 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층을 갖는 부재(이하 "도전성 탄성 부재"라고도 함) 상에 도포한다.

<149> 표면층용 도포액을 제조할 때에는, 도포성 향상을 위해 가수분해성 축합물 이외에 적당한 용제를 이용할 수도 있다. 적당한 용제로는, 예를 들면 에탄올 및 2-부탄올 등의 알코올이나, 아세트산에틸이나, 메틸에틸케톤 등이나, 또는 이들을 혼합한 것을 들 수 있다. 또한, 표면층용 도포액을 도전성 탄성 부재 상에 도포할 때에는, 롤 코터를 이용한 도포, 침지 도포, 링 도포 등을 채용할 수 있다.

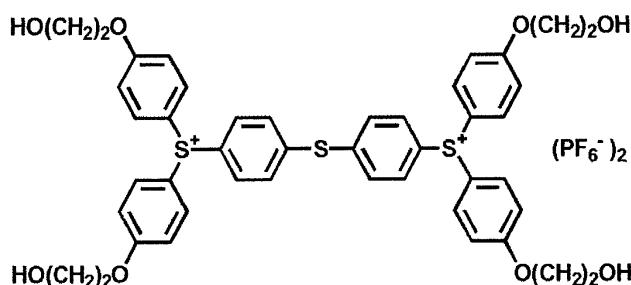
<150> 이어서, 도전성 탄성 부재 상에 도포된 표면층용 도포액에 활성 에너지선을 조사한다. 이와 같이 하면, 표면층용 도포액에 포함되는 가수분해성 축합물 중 양이온 중합성 기가 개열하고, 이에 따라 상기 가수분해성 축합물을 가교시킬 수 있다. 가수분해성 축합물은 가교에 의해서 경화한다.

<151> 활성 에너지선으로는 자외선이 바람직하다.

- <152> 상기 활성 에너지 조사시에 발생한 열에 의해 도전성 탄성 부재의 도전성 탄성층이 팽창되고, 그 후 냉각에 의해서 수축되었을 때, 표면층이 이 팽창·수축에 충분히 추종하지 못하면, 주름이나 균열이 많은 표면층이 되는 경우가 있지만, 가교 반응에 자외선을 이용한 경우, 단시간(15 분 이내)에 가수분해성 축합물을 가교할 수 있을 뿐만 아니라, 열의 발생도 적기 때문에, 표면층의 주름이나 균열이 발생하기 어렵다.
- <153> 또한, 대전 부재가 놓여진 환경이 온·습도의 변화가 급격한 환경인 경우, 그 온·습도의 변화에 의한 도전성 탄성층의 팽창·수축에 표면층이 충분히 추종하지 않으면, 표면층에 주름이나 균열이 발생하는 경우가 있지만, 가교 반응을 열의 발생이 적은 자외선에 의해서 행하면, 도전성 탄성층과 표면층과의 밀착성이 높아지고, 도전성 탄성층의 팽창·수축에 표면층이 충분히 추종할 수 있게 되기 때문에, 환경의 온·습도의 변화에 의한 표면층의 주름이나 균열도 억제할 수 있다.
- <154> 또한, 가교 반응을 자외선에 의해서 행하면, 열 히스테리시스에 의한 도전성 탄성층의 열화를 억제할 수 있기 때문에, 도전성 탄성층의 전기적 특성의 저하를 억제할 수도 있다.
- <155> 자외선의 조사에는 고압 수은 램프, 금속 할라이드 램프, 저압 수은 램프, 엑시머 UV 램프 등을 사용할 수 있고, 이들 중에서 파장이 150 nm 내지 480 nm인 자외선을 풍부하게 포함하는 자외선원이 이용된다.
- <156> 또한, 자외선의 적산 광량은 이하와 같이 정의된다.

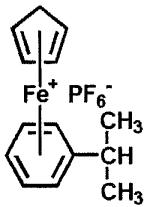
수학식 1

- <157> 자외선 적산 광량 [mJ/cm^2] = 자외선 강도 [mW/cm^2] × 조사 시간 [s]
- <158> 자외선의 적산 광량의 조절은 조사 시간이나, 램프 출력이나, 램프와 피조사체와의 거리 등으로 행할 수 있다. 또한, 조사 시간 내에 적산 광량에 구배를 가할 수도 있다.
- <159> 저압 수은 램프를 이용하는 경우, 자외선의 적산 광량은 우시오텐끼(주) 제조의 자외선 적산 광량계 UIT-150-A나 UVD-S254를 이용하여 측정할 수 있고, 엑시머 UV 램프를 이용하는 경우, 자외선의 적산 광량은 우시오텐끼(주) 제조의 자외선적산 광량계 UIT-150-A나 VUV-S172를 이용하여 측정할 수 있다.
- <160> 또한, 가교 반응시 가교 효율 향상의 관점에서, 양이온 중합 촉매(중합 개시제)를 공존시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 에폭시기는 활성 에너지선에 의해서 활성화되는 루이스산의 오늄염에 대하여 높은 반응성을 나타내기 때문에, 상기한 양이온 중합성 기가 에폭시기인 경우, 양이온 중합 촉매로는 루이스산의 오늄염을 이용하는 것이 바람직하다.
- <161> 그 밖의 양이온 중합 촉매로는, 예를 들면 보레이트염, 이미드 구조를 갖는 화합물, 트리아진 구조를 갖는 화합물, 아조 화합물, 과산화물 등을 들 수 있다.
- <162> 각종 양이온 중합 촉매 중에서도, 감도, 안정성 및 반응성의 관점에서 방향족 술포늄염이나 방향족 요오도늄염이 바람직하고, 특히 비스(4-tert-부틸페닐)요오도늄염이나, 하기 화학식으로 표시되는 구조를 갖는 화합물(상품명: 아데카 옵토머 SP150, 아사히 텐카 고교(주) 제조)이나,



<163>

<164> 하기 화학식으로 표시되는 구조를 갖는 화합물(상품명: 이르가큐어 261, 시바 스페셜티 케미컬즈사 제조)



<165>

이 바람직하다.

<167>

양이온 중합 촉매의 사용량은 가수분해성 축합물에 대하여 1 내지 3 질량%인 것이 바람직하다.

<168>

이어서, 본 발명의 제2 대전 부재에 대해서 설명한다.

<169>

본 발명의 제2 대전 부재는, 상기한 바와 같이 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 갖는 대전 부재에서, 상기 표면층이

<170>

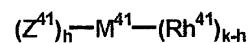
(VII) 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산과, 폴리에스테르 성분 및 폴리스티렌 성분 중 하나 이상의 공중합체, 및 하기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물을 포함하는 처리제로 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시키는 함침 공정, 및

<171>

(VIII) 상기 처리제로 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 자외선을 조사하는 조사 공정을 거쳐 형성된 층인 것을 특징으로 하는 대전 부재이다.

<172>

<화학식 4>

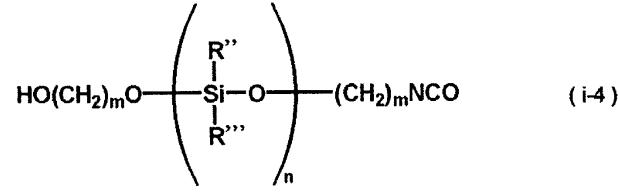
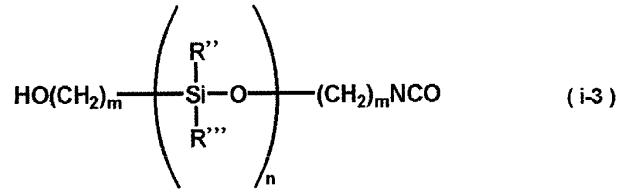
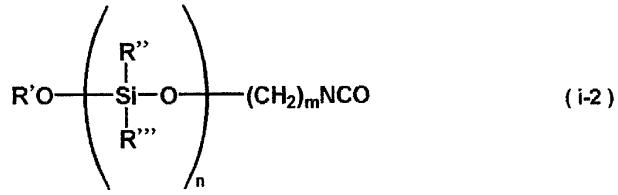
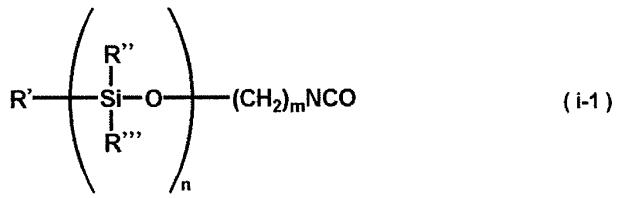


<173>

(화학식 4 중, h는 1 이상의 정수이고, k는 3 이상의 정수이며, Z^{41} 은 1가 유기기를 나타내고, M^{41} 은 원자가가 k인 원소를 나타내며, Rh^{41} 은 가수분해성기를 나타낸다.)

<175>

상기 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산으로는, 하기 화학식 (i-1) 내지 (i-4)로 표시되는 구조를 갖는 실록산이 바람직하다.



<176>

상기 화학식 (i-1) 내지 (i-4) 중, R' , R'' 및 R''' 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기를 나타낸다. m 은 1 이상의 정수이고, n 은 1 이상의 정수이다.

<177>

탄소수 1 내지 8의 1가 탄화수소기로는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 부틸기 등의 알킬기나, 비닐기 및 알릴기 등의 알케닐기나, 페닐기 등의 아릴기나, 벤질기 등의 아랄케닐기 등을 들 수 있다.

<178>

상기 화학식 4의 Rh^{41} 로 표시되는 가수분해성기로는, 예를 들면 메톡시기 및 에톡시기 등의 알콕시기나, 프로페녹시기 등의 애녹시기나, 아세톡시기 등의 아실옥시기나, 부탄옥심기 등의 케톡심기나, 아미노기나, 아미드기나, 아미노옥심기나, 알케닐옥시기 등을 들 수 있다.

<179>

상기 화학식 4의 Z^{41} 로 표시되는 1가 유기기로는, 예를 들면 아미노기, 메타크릴기, 비닐기, 에폭시기 및 메르캅토기 등의 유기 관능기나 알킬기 등을 들 수 있다.

<180>

상기 화학식 4의 M^{41} 로 표시되는 원자가 k ($k \geq 3$)의 원소로는, 예를 들면 Si, Ti, Al, Sn 및 Zr 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, Si가 바람직하다 (M^{41} 이 Si인 가수분해성 화합물을, 이하 "가수분해성 실란 화합물"이라고도 함).

<181>

상기 화학식 4 중 h 는 1인 것이 바람직하고, k 는 4인 것이 바람직하다.

<182>

상기 화학식 4 중 h 개의 Z^{41} 은 동일하거나, 상이할 수도 있다.

<183>

상기 화학식 4 중 $k-h$ 가 2 이상인 경우, $k-h$ 개의 Rh^{41} 은 동일하거나, 상이할 수도 있다.

<184>

상기 가수분해성 실란 화합물로는, 예를 들면 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -메르캅토프로필트리메톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, N- β -(아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란, γ -우레이도프로필트리에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 폴리에틸렌옥시드 변성 실란 단량체, 폴리메틸에톡시실록산, 헥사메틸디실라잔, 메틸트리스(디메틸케톡심)실란, 메틸트리스(메틸에틸케톡심)실란, 에틸트리스(메틸에틸케톡심)실란, 메틸트리스(메

틸이소부틸케톡심)실란, 비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란, 비닐트리부타노옥심실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리아세톡시실란, 메틸트리이소프로페녹시실란, 비닐트리메톡시실란 및 비닐트리아세톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란 및 메틸트리스(메틸에틸케톡심)실란이 바람직하다.

<186> 상기 폴리에스테르 성분을 얻기 위한 산 성분으로는, 예를 들면 속신산, 말레산, 푸마르산, 클루타르산, 아디프산, 아젤라산, 세박산, 도데칸디카르복실산, 프탈산(이소프탈산, 테레프탈산 등), 테트라하드로프탈산 및 헥사하드로프탈산 등을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리에스테르 성분을 얻기 위한 글리콜 성분으로는, 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 네오펜틸글리콜, 펜타디올, 헥산디올, 옥탄디올, 노난디올 및 테칸디올 등을 들 수 있다.

<187> 본 발명에서, 상기 폴리스티렌 성분에는 스티렌($C_6H_5-CH=CH_2$)의 중합체뿐만 아니라, 스티렌의 유도체의 중합체도 포함된다. 이러한 폴리스티렌 성분으로는, 예를 들면 폴리(p -, m - 또는 o -메틸스티렌), 폴리($2,4$ -, $2,5$ -, $3,4$ - 또는 $3,5$ -디메틸스티렌) 및 폴리(p -tert-부틸스티렌) 등의 폴리(알킬스티렌)이나, 폴리(p -, m - 또는 o -클로로스티렌), 폴리(p -, m - 또는 o -브로모스티렌), 폴리(p -, m - 또는 o -플루오로스티렌), 폴리(o -메틸- p -플루오로스티렌) 등의 폴리(할로겐화스티렌)이나, 폴리(p -, m - 또는 o -클로로메틸스티렌) 등의 폴리(할로겐화알킬스티렌)이나, 폴리(p -, m - 또는 o -메톡시스티렌) 및 폴리(p -, m - 또는 o -에톡시스티렌) 등의 폴리(알콕시스티렌)이나, 폴리(p -, m - 또는 o -카르복시메틸스티렌) 등의 폴리(카르복시알킬스티렌)이나, 폴리(p -비닐벤질프로필에테르) 등의 폴리(알킬에테르스티렌)이나, 폴리(p -트리메틸실릴스티렌) 등의 폴리(알킬실릴스티렌)이나, 폴리(비닐벤질디메톡시포스파이드) 등을 들 수 있다.

<188> 이하, 본 발명의 제2 대전 부재의 구체적인 제조 방법에 대해서 설명한다.

<189> 우선 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산과, 폴리에스테르 성분 및 폴리스티렌 성분 중 하나 이상과의 공중합체를 얻는다. 이 때, 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산의 질량(m_1)과 폴리에스테르 성분 및 폴리스티렌 성분의 합계 질량(m_p)과의 비($m_1:m_p$)는 100:0 내지 60:40인 것이 바람직하고, 특히 80:20 내지 70:30인 것이 보다 바람직하다. 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산의 양이 많을수록 반복 사용에 의한 토너나 외첨제의 대전 부재의 표면에 대한 고착 정도가 작아지는 경향이 있다.

<190> 이어서, 상기 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산과, 폴리에스테르 성분 및 폴리스티렌 성분 중 하나 이상과의 공중합체, 및 상기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물을 용제(유기 용제)에 용해시켜 상기 처리제를 제조한다. 상기 처리제 중 상기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물의 비율은, 상기 공중합체 중 말단에 이소시아네이트기를 갖는 실록산 유래의 유닛의 질량에 대하여 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 미만인 것이 바람직하며, 5 질량% 미만인 것이 보다 바람직하다. 상기 화학식 4로 표시되는 구조를 갖는 가수분해성 화합물이 지나치게 많으면, 후속 공정에서의 자외선의 조사에 의한 경화 반응시에 미반응된 상기 가수분해성 화합물의 양이 많아지고, 이것이 대전 부재의 표면에 다량으로 블루밍(blooming)하는 경우가 있다. 미반응된 상기 가수분해성 화합물이 대전 부재의 표면에 다량으로 블루밍하면, 피대전체인 전자 사진 감광체를 오염시키는 경우가 있다.

<191> 상기 용제(유기 용제)로는, 처리의 용이성이나 건조의 용이성 등의 관점에서, 아세트산에틸, 메틸에틸케톤 및 톨루엔이 바람직하다. 용제(유기 용제)는 1종만 이용하거나, 2종 이상 이용할 수도 있다.

<192> 또한, 처리제의 농도(처리제 중 용제 이외의 성분의 농도)는 함침이 용이하다는 관점에서 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 특히 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 처리제의 농도가 낮을수록 처리제의 점도가 저하되기 때문에, 처리제를 도전성 탄성 부재 상에 균일하게 도포하기 쉬워진다.

<193> 이어서, 지지체 및 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층을 갖는 부재(도전성 탄성 부재) 상에 제조한 처리제를 도포하고, 상기 처리제로 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시킨다. 처리제를 도전성 탄성 부재 상에 도포할 때에는 롤 코터를 이용한 도포, 침지 도포, 링 도포 등을 채용할 수 있다.

<194> 이어서, 처리제가 함침된 도전성 탄성층의 표면 영역에 자외선을 조사한다.

<195> 처리제로 도전성 탄성층의 표면 영역을 함침시키면, 도전성 탄성층 내부의 수분에 의해 이소시아네이트와 가수분해성 화합물이 우레탄 반응을 일으켜 우레탄 결합을 형성할 수 있다. 이 부분이 경화(자외선 경화)에서의 가교점이 되고, 처리제의 성분과 도전성 탄성층이 견고하게 고정되게 된다.

- <196> 또한, 상기 공중합체로서 폴리에스테르 성분을 포함하는 것을 이용하면, 폴리에스테르 성분의 말단 히드록실기와 상기 실록산의 말단에 있는 이소시아네이트기 사이에서도 우레탄 결합을 형성할 수 있어, 처리제의 성분과 도전성 탄성층과의 고정이 보다 견고해진다.
- <197> 도전성 탄성 부재의 도전성 탄성층 중, 상기 처리제의 함침 및 자외선의 조사를 받아 개질된 표면 영역이 본 발명의 제2 대전 부재의 표면층에 상당한다. 또한, 도전성 탄성 부재의 도전성 탄성층 중 개질되지 않은 영역이 본 발명의 제2 대전 부재의 도전성 탄성층에 상당한다.
- <198> 자외선의 조사에는 고압 수은 램프, 금속 할라이드 램프, 저압 수은 램프, 엑시머 UV 램프 등을 이용할 수 있고, 이들 중에서 파장이 150 nm 내지 480 nm인 자외선을 풍부하게 포함하는 자외선원이 이용된다.
- <199> 또한, 자외선의 적산 광량의 정의는 상술한 바와 같다.
- <200> 이어서, 본 발명의 제3 대전 부재에 대해서 설명한다.
- <201> 본 발명자들은 본 발명의 제1 및 제2 대전 부재를 기초로, 대전 부재의 각종 특성 중 어떤 특성이 상술한 과제의 해결에 작용하는지를 검토한 결과, 주로 대전 부재의 표면층(표면)의 화학적 특성 및 물리적 특성, 또한 전기적 특성이 상술한 과제의 해결에 작용하고 있다는 것을 발견하고, 본 발명의 제3 대전 부재에 관한 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <202> 본 발명의 제3 대전 부재는, 상기한 바와 같이 지지체, 상기 지지체 상에 형성된 도전성 탄성층, 및 상기 도전성 탄성층 상에 형성된 표면층을 갖는 대전 부재에서, 상기 표면층이
- <203> (i) $6 < \text{표면 자유 에너지} (\gamma_2^{\text{Total}}) \leq 35 \text{ [mJ/m}^2\text{]},$
- <204> (ii) $0.1 \leq \text{표면의 동마찰 계수} (\mu) \leq 0.3$, 및
- <205> (iii) $1.0 \times 10^{-6} \geq \text{정전 용량} (C) \geq 5.0 \times 10^{-9} \text{ [F]}$ 로 나타내는 물성을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 대전 부재이다 (이하, "본 발명의 제3 대전 부재"라고도 함).
- <206> 상기 표면 자유 에너지 (γ_2^{Total})는 대전 부재의 표면층(표면)의 화학적 특성을 나타내는 파라미터이고, 상기 표면의 동마찰 계수 (μ)는 대전 부재의 표면층(표면)의 물리적 특성을 나타내는 파라미터이며, 상기 정전 용량 (C)은 대전 부재의 표면층의 전기적 특성을 나타내는 파라미터이다.
- <207> 우선, 대전 부재의 표면 자유 에너지 (γ_2^{Total})에 대해서 설명한다.
- <208> 본 발명의 제3 대전 부재의 표면 자유 에너지 (γ_2^{Total})는 6 mJ/m^2 초과 35 mJ/m^2 이하이다. 표면 자유 에너지가 작을수록 대전 부재의 표면에 토너나 외침제가 고착하기 어려워지는 경향이 있다. 한편, 본 발명자들은 표면 자유 에너지의 감소에는 트리불화메틸기 ($-CF_3$)가 가장 효과가 있다고 생각한다. 이 트리불화메틸기가 대전 부재의 표면 전역을 차지한 경우, 대전 부재의 표면 자유 에너지는 이론적으로 6 mJ/m^2 가 된다.
- <209> 또한, 도전성 탄성층 중 저분자량 성분이 대전 부재의 표면에 블리딩아웃되는 것을 억제하는 관점에서, 도전성 탄성층의 표면 자유 에너지 (γ_1^{Total})와 대전 부재의 표면 자유 에너지 (γ_2^{Total})와의 차가 10 mJ/m^2 이상인 것이 바람직하다. 한편, 전자 사진 감광체와의 접촉을 충분히 확보하기 위해서, 도전성 탄성층 중에 가소제 등을 함유시킴으로써 그의 탄성률을 조정하는 경우, 가소제의 양의 증대에 따라 도전성 탄성층의 표면 자유 에너지가 증대하는 경향이 있어, 저분자량 성분과의 상용성이 저하되고, 저분자량 성분이 블리딩아웃하기 쉬워지기 때문에, 도전성 탄성층의 표면 자유 에너지 (γ_1^{Total})는 40 mJ/m^2 이하인 것이 바람직하다.
- <210> 대전 부재의 표면 자유 에너지나 도전성 탄성층의 표면 자유 에너지는 표 1에 나타내는 표면 자유 에너지 3 성분을 이미 알려진 시험액을 사용하여 측정하였다.

표 1

시험액	기타자키-하타(Kitazaki-Hata) 이론			
	γL^d	γL^p	γL^h	γL^{Total}
물	29.1	1.3	42.4	72.8
디요오도메탄	46.8	4.0	0.0	50.8
에틸렌글리콜	30.1	0.0	17.6	47.7

단위: mJ/m^2

<211>

구체적으로는, 교와 가이멘(주) 제조의 접촉각계 CA-X ROLL 모델을 사용하여, 대전 부재의 표면/도전성 탄성층의 표면에서의 상기 각 시험액의 접촉각 θ 를 측정하고, 기타자키·하타식(하기 수학식 2)를 이용하여, 표 1의 시험액 3종에 대한 표면 자유 에너지 γL^d , γL^p , γL^h 와, 각각 구한 접촉각 θ 로부터 3개의 식을 만들고, 그 3원 연립 방정식을 풀어 γs^d , γs^p , γs^h 를 산출하고, γs^d , γs^p 및 γs^h 의 합으로 대전 부재의 표면 자유 에너지/도전성 탄성층의 표면 자유 에너지라 하였다.

수학식 2

$$\sqrt{\gamma L^d \times \gamma s^d} + \sqrt{\gamma L^p \times \gamma s^p} + \sqrt{\gamma L^h \times \gamma s^h} = \frac{\gamma L (1 + \cos \theta)}{2}$$

<213>

접촉각 θ 의 상세한 측정 조건은 이하와 같다.

측정: 액적법(원형 퍼팅)

액량: $1 \mu\ell$

액적 인식: 자동

화상 처리: 알고리즘-무반사

이미지 모드: 프레임

한계 수준: 자동

이어서 대전 부재 표면의 동마찰 계수(μ)에 대해서 설명한다.

본 발명의 제3 대전 부재의 표면의 동마찰 계수(μ)는 0.1 이상 0.3 이하이다. 대전 부재가 전자 사진 감광체와 같이 회전하는 경우, 동마찰 계수가 지나치게 크면, 회전시에 대전 부재가 회전 방향으로 활상으로 휘기 쉬워지고, 대전 부재가 활상으로 휘면, 대전 부재의 표면에 부분적으로 토너나 외첨제가 고착하거나, 토너나 외첨제의 고착 영역이 증대하는 경우가 있다. 또한, 대전 부재가 전자 사진 감광체와 같이 회전하는 경우, 동마찰 계수가 지나치게 작으면 대전 부재가 회전하기 어려워지는 경우가 있다.

본 발명에서, 대전 부재 표면의 동마찰 계수(μ)는 다음과 같이 하여 측정되는 값을 의미한다. 이 측정 방법은 오일러의 벨트 방법에 준거하고 있다.

본 발명에서 동마찰 계수의 측정에 이용하는 측정기의 개략도를 도 2에 도시한다.

도 2에서, 부호 (201)은 측정 대상인 대전 부재이고, 부호 (202)는 대전 부재에 소정의 각도 θ 로 접촉시킨 벨트(두께 $100 \mu\text{m}$, 폭 30 mm , 길이 180 mm , 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)제(상품명: 루미러 S10 #100, 도레이(주) 제조))이고, 부호 (203)은 벨트 (202)의 한 말단에 걸린 추이고, 부호 (204)는 벨트 (202)의 다른 말단에 걸린 하중계이며, 부호 (205)는 하중계 (204)에 연결된 기록계이다.

도 2에 도시한 상태에서 대전 부재 (201)을 소정의 방향 및 소정의 속도로 회전시켰을 때, 하중계 (204)로 측정된 힘을 F [$\text{g}_\text{중}$], 하중과 벨트의 무게와의 합을 W [$\text{g}_\text{중}$]로 하면, 마찰계수는 이하의 수학식 3으로 구해진다.

수학식 3

마찰계수 = $(1/\theta) \ln(F/W)$

- <228> 이 측정 방법에 의해 얻어지는 차트의 일례를 도 3에 도시한다.
- <229> 대전 부재를 회전시킨 직후의 값이 회전을 개시하는 데에 필요한 힘이고, 그 이후의 값이 회전을 계속하는 데 필요한 힘이기 때문에, 회전 개시점(즉 $t=0$ [초]의 시점)의 마찰계수가 정마찰계수이고, $t>0$ [초]인 임의의 시간에서의 마찰계수가 임의의 시간에서의 동마찰 계수이다. 본 발명에서는, 회전 개시점으로부터 10 초 후에 얻어지는 마찰계수를 상기한 동마찰 계수(μ)라 한다.
- <230> 본 발명에서는, $W=100$ [g중]으로 하고, 대전 부재의 회전 속도를 115 rpm으로 하고, 측정 환경을 23 °C/53% RH로 하였다.
- <231> 이어서, 대전 부재의 표면층의 정전 용량(C)에 대해서 설명한다.
- <232> 본 발명의 제3 대전 부재의 표면층의 정전 용량(C)은 5.0×10^{-9} F 이상 1.0×10^{-6} F 이하이다. 정전 용량이 클수록 대전 부재 표면의 정전기적 반발력이 커지므로, 대전 부재의 표면에 토너나 외침체가 고착하기 어려워지지만, 지나치게 크면 고스트 현상이 발생하는 경우가 있다.
- <233> 본 발명에서, 대전 부재의 표면층의 정전 용량은 다음과 같이 측정하였다.
- <234> 우선, 측정 대상인 대전 부재를 30 °C/80 % RH 환경하에 24 시간 동안 방치한다.
- <235> 이어서, 도 4에 도시한 구성의 측정 장치에 대전 부재를 장착하고, 인가 전압 3 V, 측정 주파수 0.1 Hz 내지 1 MHz의 조건으로 유전율을 측정한다. 측정의 결과, 예를 들면 도 5에 도시한 바와 같은 임피던스 특성이 얻어진다.
- <236> 이어서, 도 6에 도시한 바와 같이 상기 대전 부재를 도전성 탄성층/표면층/표면층과 원통 전극과의 계면에서의 RC 병렬 등가 회로로 상정하고, 도전성 탄성층의 저항을 R1, 정전 용량을 C1로 하고, 표면층의 저항을 R2, 정전 용량을 C2로 하고, 표면층과 원통 전극과의 계면의 저항을 R3, 정전 용량을 C3이라 하여 C2의 값을 산출하였다.
- <237> 또한, 도 4 중, 부호 (401)은 대전 부재이고, 부호 (402)는 원통 전극(금속 롤러)이며, 부호 (403)은 유전율 측정계(영국 소재의 솔라트론사 제조 1296형 유전율 측정 인터페이스와 1260형 임피던스 분석기를 병용)이다.
- <238> 본 발명의 제3 대전 부재는, 예를 들면 상술한 본 발명의 제1 대전 부재나 본 발명의 제2 대전 부재와 마찬가지로 하여 제조할 수 있고, 상기 각 파라미터에 관해서는 사용하는 재료의 종류나 배합비, 표면의 조도 및 표면층의 두께 등을 적절하게 조정함으로써 원하는 값으로 조정할 수 있다.
- <239> 예를 들면, 상기 자외선 조사는 대전 부재의 표면을 산화시키기 때문에, 대전 부재의 표면 자유 에너지는 증대하는 경향이 있다(도 7 참조). 상기 처리제를 사용함으로써, 상기 자외선 조사를 행하여도 대전 부재의 표면 자유 에너지의 증대를 억제시킬 수 있을 뿐만 아니라, 대전 부재의 표면이 어느 정도 조면화되어 그 동마찰 계수를 작게 할 수도 있다. 또한, 표면층의 두께를 두껍게 할수록 표면층의 정전 용량은 작아지고, 표면층의 두께를 얇게 할수록 표면층의 정전 용량은 커지는 경향이 있다. 정전 용량을 상기 범위에 포함시키는 관점에서는, 표면층의 두께는 $5.0 \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $3.0 \mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하며, $1.0 \mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 한층 바람직하다.
- <240> 또한, 본 발명의 제1 및 제2 대전 부재는 각각 상술한 요건을 충족하면 상술한 바와 같은 우수한 효과가 얻어지지만, 보다 현저하게 우수한 효과를 얻는다는 관점에서는, 이들의 χ_2^{Total} , C, μ , 또한 χ_1^{Total} 도 상술한 조건을 충족하는 것이 바람직하다.
- <241> 도 8에, 본 발명의 대전 부재를 갖는 공정 카트리지를 구비한 전자 사진 장치의 개략 구성의 일례를 나타낸다.
- <242> 도 8에서, 부호 (1)은 원통상의 전자 사진 감광체로, 축 2를 중심으로 화살표 방향으로 소정의 주속도로 회전 구동된다. 전자 사진 감광체는 지지체 및 지지체 상에 형성된 무기 감광층 또는 유기 감광층을 갖는 것이 일반적이다. 또한, 전자 사진 감광체는 표면층으로서 전하 주입층을 가질 수도 있다.
- <243> 회전 구동되는 전자 사진 감광체 (1)의 표면은 본 발명의 대전 부재 (3)(도 8에서는 롤러 형상의 대전 부재)에 의해 양 또는 음의 소정 전위로 균일하게 대전되고, 이어서 슬릿 노광이나 레이저빔 주사 노광 등의 노광 수단(도시되지 않음)으로부터 출력되는 노광광(화상 노광광) (4)를 받는다. 이와 같이 하여 전자 사진 감광체 (1)

의 표면에 목적으로 하는 화상에 대응한 정전 잠상이 차례로 형성되어 간다.

<244> 대전 부재 (3)에 의한 전자 사진 감광체 (1)의 표면의 대전시, 대전 부재 (3)에 전압 인가 수단(도시되지 않음)으로부터 직류 전압만의 전압 또는 직류 전압에 교류 전압을 중첩한 전압이 인가된다. 후술하는 실시예에서는, 대전 부재에 직류 전압만의 전압(-1200 V)을 인가하였다. 또한, 후술하는 실시예에서, 암부 전위는 -600 V, 명부 전위는 -350 V로 하였다.

<245> 전자 사진 감광체 (1)의 표면에 형성된 정전 잠상은, 현상 수단 (5)의 현상제에 포함되는 토너에 의해 현상(반전 현상 또는 정규 현상)되어 토너상이 된다. 이어서, 전자 사진 감광체 (1)의 표면에 형성 담지되어 있는 토너상은, 전사 수단(전사 롤러 등) (6)으로부터의 전사 바이어스에 의해서 전사재 공급 수단(도시되지 않음)으로부터 전자 사진 감광체 (1)과 전사 수단 (6) 사이(접촉부)에 전자 사진 감광체 (1)의 회전과 동일한 시기에 축출되어 급송된 전사재(종이 등) (P)에 차례로 전사된다.

<246> 현상 수단으로는, 예를 들면 점핑 현상 수단, 접촉 현상 수단 및 자기 브러시 수단 등을 들 수 있지만, 토너의 비산성 개선의 관점에서 접촉 현상 수단이 바람직하고, 후술하는 실시예에서는 접촉 현상 수단을 채용하였다.

<247> 또한, 전사 롤러로는 중간 저항으로 조정된 탄성 수지층을 지지체 상에 피복한 것이 예시된다.

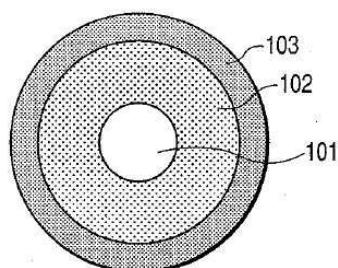
<248> 토너상이 전사된 전사재 (P)는 전자 사진 감광체 (1)의 표면으로부터 분리되고, 정착 수단 (8)에 도입되어 상정착함으로써 화상 형성물(인쇄, 복사)로서 장치 외로 프린트 아웃된다. 양면 화상 형성 모드나 다중 화상 형성 모드의 경우, 이 화상 형성물은 도시되지 않는 재순환 반송기 기구에 도입되어 전사부에 재도입된다.

<249> 토너상 전사 후 전자 사진 감광체 (1)의 표면은, 클리닝 수단(클리닝 블레이드 등) (7)에 의해서 전사 잔여물 현상제(토너)를 제거하여 청정면화되고, 예비 노광 수단(도시되지 않음)으로부터의 예비 노광광(도시되지 않음)에 의해 제전 처리된 후, 반복하여 화상 형성에 사용된다. 또한, 대전 수단이 접촉 대전 수단인 경우 예비 노광이 반드시 필요하지는 않다.

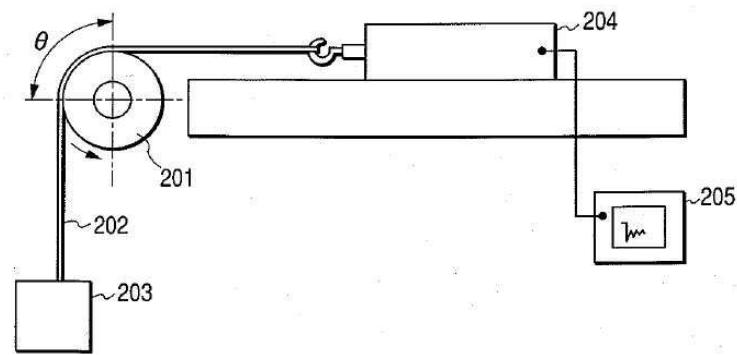
<250> 상술한 전자 사진 감광체 (1), 대전 부재 (3), 현상 수단 (5), 전사 수단 (6) 및 클리닝 수단 (7) 등의 구성 요소 중 복수개를 용기에 넣고 공정 카트리지로서 일체로 결합하여 구성하고, 이 공정 카트리지를 복사기나 레이저빔 프린터 등의 전자 사진 장치 본체에 대하여 착탈이 자유롭게 구성할 수도 있다. 도 8에서는, 전자 사진 감광체 (1), 대전 부재 (3), 현상 수단 (5) 및 클리닝 수단 (7)을 일체로 지지하여 카트리지를 형성하고, 이를 전자 사진 장치 본체의 레일 등의 안내 수단 (10)을 이용하여 전자 사진 장치 본체에 착탈이 자유로운 공정 카트리지 (9)로 하고 있다.

도면

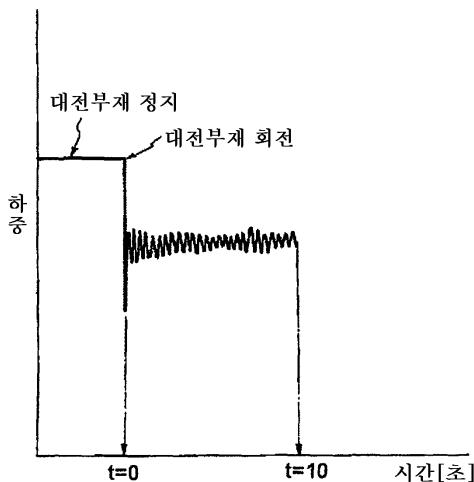
도면1



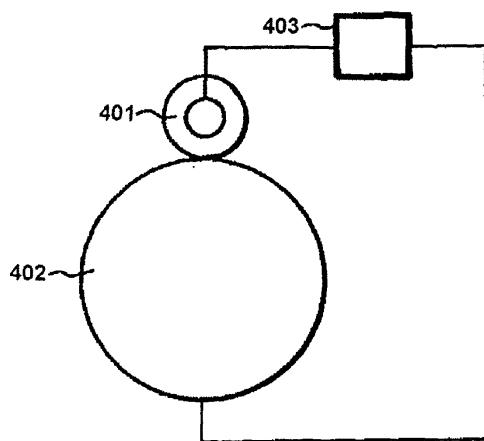
도면2



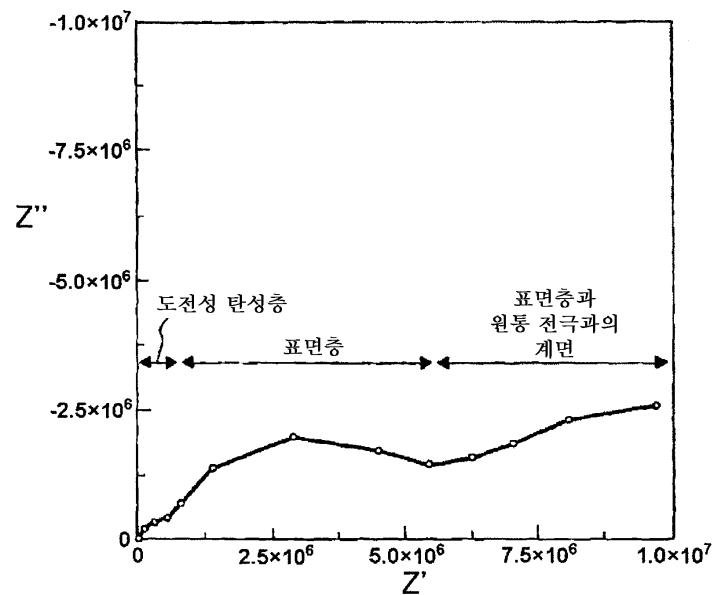
도면3



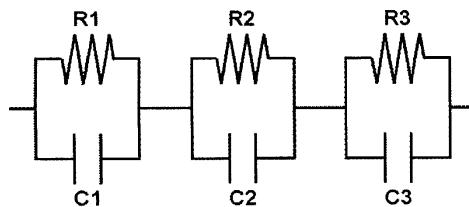
도면4



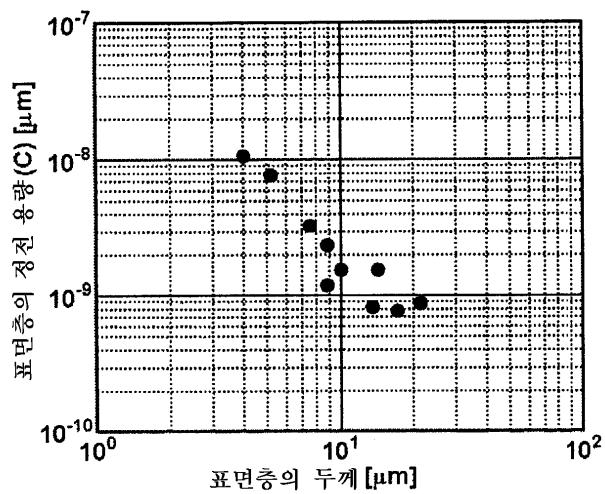
도면5



도면6



도면7



도면8

