



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월19일

(11) 등록번호 10-1570592

(24) 등록일자 2015년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03G 15/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7026996

(22) 출원일자(국제) 2012년03월16일

심사청구일자 2013년10월14일

(85) 번역문제출일자 2013년10월14일

(65) 공개번호 10-2013-0135957

(43) 공개일자 2013년12월11일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/001851

(87) 국제공개번호 WO 2012/127835

국제공개일자 2012년09월27일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-062717 2011년03월22일 일본(JP)

JP-P-2012-051718 2012년03월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005120158 A*

JP2007138113 A

JP2001074033 A

JP2002132014 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

캐논 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고

(72) 발명자

야마우치 가즈히로

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

무라나카 노리후미

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 5 항

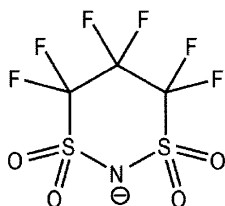
심사관 : 심유봉

(54) 발명의 명칭 전자 사진용 도전성 부재

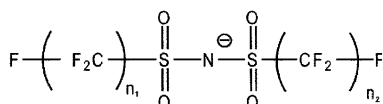
(57) 요약

대전 부재에 요구되는 도전성을 확보하면서도, 장기 사용, 사용 환경에 의존하지 않고 방전 불균일 기인의 화상 결함의 발생을 최대한 저감시킨 전자 사진용 도전성 부재를 제공하는 것. 도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 도전층은, 분자 구조 중에 4급 암모늄 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수 지로서 포함하면서, 하기 화학식 1 또는 2로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재 (화학식 2 중, n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 n 은 1 내지 4의 정수를 나타냄).

<화학식 1>



<화학식 2>



(72) 발명자

니시오카 사토루

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

기쿠치 유키치

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

명세서

청구범위

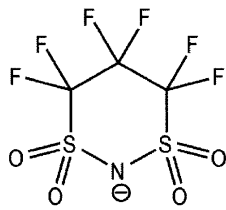
청구항 1

도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서,

상기 도전층은,

분자 구조 중에 4급 암모늄 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수지로서 포함하면서, 하기 화학식 1로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재.

<화학식 1>



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이온 도전성 수지의 분자 구조 중에 에틸렌옥사이드 유닛을 갖는 도전성 부재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이온 도전성 수지가 페놀 수지인 도전성 부재.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 부재를 갖는 것을 특징으로 하는 전자 사진 장치.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 도전성 부재를 갖고, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 프로세스 카트리지.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 사진 장치 및 프로세스 카트리지에 사용되는 전자 사진용 도전성 부재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 사진 방식을 채용한 화상 형성 장치, 즉 전자 사진 장치에는, 도전성 부재가 다양한 용도, 예를 들어 대전 부재, 현상 부재, 전사 부재 등의 부재로서 사용되고 있다. 전자 사진 장치에 있어서 전자 사진 감광체에 접촉하여 배치되고, 상기 전자 사진 감광체를 대전시키는 대전 부재로서의 대전 롤러의 도전층에는, 상기 도전층의 도전성의 조절을 위해서, 카본 블랙으로 대표되는 전자 도전제나, 4급 암모늄염 화합물 등의 이온 도전제가 첨가되어 있다. 상기 이온 도전제는, 전자 도전제와 비교하여, 바인더 수지 중에 균일하게 분산된다. 특허문헌 1에 있어서는, 바인더 수지 중에서의 도전제의 분산 불균일 기인의 전기 저항 불균일을 저감시키기 위해서, 도전제로서 이온 도전제를 선택하고 있다.

[0003] 또한, 특허문헌 2에 있어서는, 이온 도전제로서 소수성의 이온 액체를 이용하여, 저온 저습 하에서의 전기 저항의 상승을 개선하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평01-142569호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2003-202722호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 국소적인 전기 저항의 불균일을 갖는 대전 부재는, 감광체에 국소적인 방전 불균일을 발생시키고, 나아가서는, 전자 사진 화상에 백색 또는 흑색의 얼룩을 발생시키고, 나아가서는 줄무늬 형상의 농도 불균일을 발생시키는 경우가 있다.

[0006] 상기한 바와 같이, 대전 부재의 전기 저항 불균일을 억제한 후에, 도전층 중에 함유시키는 도전제로서 이온 도전제는 전자 도전제보다도 유리하다. 그러나, 이온 도전제를 이용하여 도전화하여 이루어지는 도전층을 구비한 대전 롤러라 해도, 국소적인 방전 불균일에 기인하는 상기한 바와 같은 결함을 전자 사진 화상에 발생시키는 경우가 있다. 특히, 장기간의 사용에 의해 전자 사진 화상의 출력 매수가 증가한 경우, 또는 저온·저습 환경 하에서 화상 형성을 행한 경우에는, 대전 부재의 국소적인 전기 저항의 불균일에 기인하는 화상에 결함 발생이 많아지는 경향이 있다.

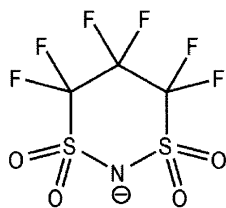
[0007] 또한, 이온 도전제는 대전 롤러의 표면으로 스며나와(블리드), 접촉하고 있는 전자 사진 감광체의 표면에 부착되는 경우가 있다.

[0008] 본 발명의 목적은, 대전 롤러에 요구되는 도전성을 확보하면서, 이온 도전제의 스며나움을 억제하면서, 국소적인 방전 불균일에 기인하는 화상 결함의 발생을 저감시킬 수 있는 전자 사진용 도전성 부재를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

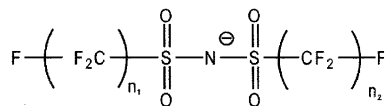
[0009] 본 발명에 의하면, 도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 도전층은, 분자 구조 중에 4급 암모늄 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수지로서 포함하면서, 하기 화학식 1 또는 2로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재가 제공된다:

[0010] <화학식 1>



[0011]

[0012] <화학식 2>



[0013]

[0014] (화학식 2 중, n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타냄)

[0015] 본 발명에 의하면, 도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 도전층은, 분자 구조 중에 4급 암모늄 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수지로서 포함하면서, 하기 화학식 3 또는 4로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재가 제공된다:

[0016] <화학식 3>



[0017]

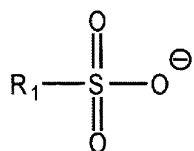
[0018] <화학식 4>



[0019]

[0020] 본 발명에 의하면, 도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 도전층은, 분자 구조 중에 4급 암모늄 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수지로서 포함하면서, 하기 화학식 5로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재가 제공된다:

[0021] <화학식 5>

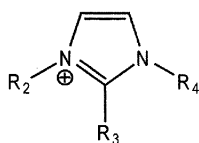


[0022]

[0023] (화학식 5 중, R_1 은, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있음)

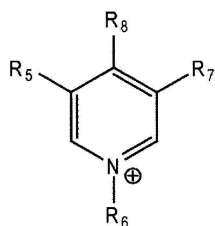
[0024] 본 발명에 의하면, 도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 도전층은, 분자 구조 중에 술포산 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수지로서 포함하면서, 하기 화학식 6 또는 7로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재가 제공된다:

[0025] <화학식 6>



[0026]

[0027] <화학식 7>

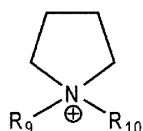


[0028]

[0029] (화학식 6 및 7 중, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로, 수소, 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있음)

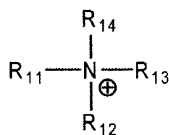
[0030] 본 발명에 의하면, 도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 도전층은, 분자 구조 중에 술포산 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수지로서 포함하면서, 하기 화학식 8 또는 9로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재가 제공된다:

[0031] <화학식 8>



[0032]

[0033] <화학식 9>

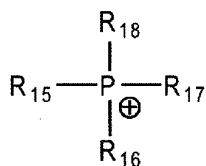


[0034]

[0035] (화학식 8 및 식 9 중, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있음)

[0036] 또한, 본 발명에 의하면, 도전성 지지체 및 도전층을 갖는 전자 사진용 도전성 부재로서, 상기 도전층은, 분자 구조 중에 술포산 이온을 갖는 이온 도전성 수지를 바인더 수지로서 포함하면서, 하기 화학식 10으로 나타내는 캐리어 분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 도전성 부재가 제공된다:

[0037] <화학식 10>



[0038]

[0039] (화학식 10 중, R₁₅, R₁₆, R₁₇ 및 R₁₈은 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있음)

발명의 효과

[0040] 본 발명에 의하면, 이온 도전제의 블리드가 억제되고, 또한 국소적인 전기 저항의 불균일에 기인하는 화상 결함을 발생시키기 어려운 전자 사진용 도전성 부재가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1a는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 일 형태인 대전 롤러의 개략도이다.

도 1b는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 일 형태인 대전 롤러의 개략도이다.

도 1c는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 일 형태인 대전 롤러의 개략도이다.

도 2a는 전류값 측정기의 개략도이다.

도 2b는 전류값 측정기의 개략도이다.

도 3은 본 발명에 따른 도전층의 모식도이다.

도 4는 본 발명에 따른 전자 사진 장치의 설명도이다.

도 5는 본 발명에 따른 프로세스 카트리지의 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명자들은, 이온 도전체에 의해 도전화한 도전층을 구비한 대전 롤러에 있어서의 국소적인 방전 불균일의 발생 원인을 이하와 같이 추측하고 있다.

[0043] 즉, 도전층 중에 포함되는 이온 도전체에 유래하는 캐리어 분자는, 그 종류마다 도전층 중에 있어서의 이동 속도가 서로 다르다.

[0044] 여기서, 캐리어 분자의 이동 속도는, 캐리어 이동도 μ 로 표현할 수 있고, 캐리어 이동도 μ 와 전기 저항률 ρ 의 관계는 하기 수학식 1로 표현할 수 있다.

[0045] <수학식 1>

$$\frac{1}{\rho} = qn\mu$$

[0046] 상기 수학식 1 중, ρ 는 전기 저항률, q 는 캐리어 전하, n 은 캐리어 밀도, μ 는 캐리어 이동도를 나타낸다. 상기 수학식 1로부터 명백해진 바와 같이, 대전 롤러 중에서 국소적으로 μ 가 작은 캐리어 분자가 편재된 영역이나, μ 가 큰 캐리어 분자가 편재된 영역이 존재하면, 대전 롤러의 전기 저항 불균일에 관여하는 것이 예상된다.

[0048] 특히, μ 가 큰 캐리어 분자가 편재된 영역은, 국소적으로 전기 저항이 내려가기 때문에, 이상 방전에 의한 백반점 화상이 발생하기 쉽다.

[0049] 여기서, 본 발명자들은, 대전 롤러에 대하여 직류 전압을 인가한 경우에 있어서의, 캐리어 분자의 이동 속도의 불균일을 저감시키기 위해, 도전층 중을 이동하는 캐리어 분자의 이동 속도를 저감시키는 것을 시도하였다. 구체적으로는, 도전층 중에 존재하는 캐리어 분자의 μ 를 작게 한 경우에 있어서의, 대전 롤러에의 전기 저항 불균일의 저감 효과에 대하여, 검토를 행하였다.

[0050] 그 결과, μ 가 작은 캐리어 분자를 갖는 이온 도전체를 이용하여 도전화한 도전층을 갖는 대전 롤러는, 장시간에 걸쳐 직류 전압을 계속해서 인가한 경우에 있어서도, 전기 저항의 불균일이 발생하기 어렵고, 그 결과로서, 방전 불균일에 기인하는 화상 결함의 발생도 저감할 수 있음을 알아내었다.

[0051] 본 발명에 따른 도전성 부재는, 이온 도전체를 바인더 수지에 공유 결합을 통해 결합하고 있기 때문에, 이온 도전에 기여하는 성분을 양이온, 또는 음이온 어느 한쪽으로 한정할 수 있다. 또한, 바인더 수지에 결합되어 있음으로써, 장시간에 걸쳐 대전 롤러에 직류 전압이 인가한 경우에도, 도전층으로부터의 이온 도전체의 스며나움을 최대한 저감시킬 수 있다.

[0052] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 또한, 이하, 전자 사진용 도전성 부재로서, 대전 부재에 대하여 그 상세를 기재하지만, 본 발명은 그 용도를 대전 부재만으로 한정하는 것은 아니다. 도 1a 내지 도 1c에, 본 발명의 대전 부재의 개략도를 나타낸다.

[0053] 본 발명에 따른 대전 부재는, 도 1a에 도시한 바와 같이, 도전성 지지체로서의 코어 금속(11)과, 그 외주에 형성된 탄성층(12)을 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 탄성층(12)은 도전층이며, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지를 포함하여 이루어진다. 도 1b에 도시한 바와 같이, 탄성층(12)의 표면에 표면층(13)을 형성하여도 된다. 이 경우, 탄성층(12), 또는 표면층(13) 중 적어도 어느 하나가 도전층이며, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지를 포함하여 이루어진다. 도 1c에 도시한 바와 같이, 탄성층(12)과 표면층(13)의 사이에 중간층(14)을 배치한 3층 구조, 또는 중간층(14)을 복수 배치한 다층 구성이어도 된다. 이 경우, 적어도 어느 한쪽의 층이 도전층이며,

이 도전층은 본 발명에 따른 이온 도전성 수지를 포함하여 이루어진다.

[0054] <도전성 지지체>

[0055] 도전성 지지체로서는, 전자 사진용 도전성 부재의 분야에서 공지한 것으로부터 적절히 선택하여 이용할 수 있다.

[0056] <도전층>

[0057] 본 발명에 따른 도전층은, 바인더 수지로서, 분자 구조 중에 4급 암모늄 이온 및 술포산 이온으로부터 선택되는 어느 한쪽, 또는 양쪽의 이온 교환기를 갖는 이온 도전성 수지를 포함함과 함께, 특정한 캐리어 분자를 포함한다. 본 발명에 따른 이온 교환기는, 수지에 공유 결합에 의해 결합되고 있으면서, 이온 해리하고 있다.

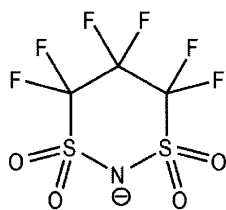
[0058] 도 3은, 본 발명에 따른 도전층의 일 형태의 모식적 단면도이며, 도전층(31)은, 이온 교환기로서 4급 암모늄 이온이 중합체쇄에 공유 결합에 의해 결합하여 이루어지는 이온 도전성 수지(32)를 바인더 수지로서 포함하고 있다. 또한, 도전층(31)은, 자유의 캐리어 분자로서, 상기 수화식 1로 표현되는 캐리어 분자(33)를 포함하고 있다.

[0059] (1) 캐리어 분자

[0060] 캐리어 분자란, 원래는 전술한 이온 교환기의 카운터 이온인 것이다. 도전층 중에 있어서는, 적어도 일부의 캐리어 분자는, 전술한 이온 교환기로부터 해리하여 자유의 상태로 존재하고 있는 것이라고 생각된다. 그리고, 도전성 부재에의 직류 전압의 인가에 의해, 상기 자유의 캐리어 분자는, 바인더 수지 중을 이동하여 이온 도전이 달성된다.

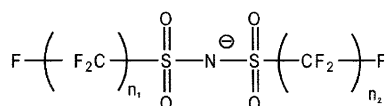
[0061] 그리고, 상기한 바와 같이, μ 가 작은 캐리어 분자를 이용함으로써, 대전 부재에 대하여 장시간에 걸쳐 전압을 인가한 경우에 있어서는 대전 부재에의 전기 저항 불균일의 발생을 저감할 수 있다. 그 한편, μ 가 작은 캐리어 분자는, 도전층의 도전화에 있어서는, μ 가 큰 캐리어 분자와 비교하여 상대적으로 불리하다. 따라서, 본 발명자들은, 도전층의 도전화와, 도전성 부재에의 전기 저항 불균일의 발생 저감을 높은 레벨로 양립할 수 있는 캐리어 분자에 대하여 검토를 거듭하였다. 그 결과, 바인더 수지가 4급 암모늄 이온을 분자 내에 갖는 경우에 있어서는, 도전층이 하기 화학식 1 내지 5로 나타내는 캐리어 분자로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다는 것을 알아내었다. 또한, 바인더 수지가 술포산 이온을 분자 내에 포함하는 경우에 있어서는, 도전층이 하기 화학식 6 내지 10으로 나타내는 캐리어 분자로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 바람직하다는 것을 알아내었다.

[0062] <화학식 1>



[0063]

[0064] <화학식 2>



[0065]

[0066] 화학식 2 중, n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

[0067] <화학식 3>



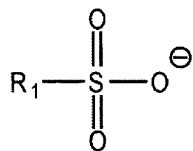
[0068]

[0069] <화학식 4>



[0070]

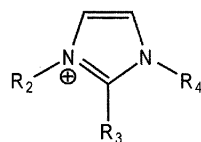
[0071] <화학식 5>



[0072]

[0073] 화학식 5 중, R₁은, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 그리고, 이하에 상기 화학식 5로 표현되는 캐리어 분자의 구체예를 든다. 메틸술포네이트, 에틸술포네이트, n-부틸술포네이트, sec-부틸술포네이트, tert-부틸술포네이트, n-헥실술포네이트, n-옥틸술포네이트, n-데실술포네이트 등.

[0074] <화학식 6>



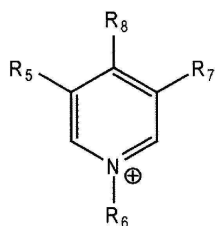
[0075]

[0076] 화학식 6 중, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있다.

[0077] 이하에 화학식 6으로 표현되는 화합물의 구체예를 든다.

[0078] 1-메틸이미다졸륨, 1-에틸이미다졸륨, 1-부틸이미다졸륨, 1-옥틸이미다졸륨, 1-데실이미다졸륨, 1,3-디메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-옥틸-3-메틸이미다졸륨, 1-데실-3-메틸이미다졸륨, 1,3-디에틸이미다졸륨, 1-프로필-3-에틸이미다졸륨, 1-부틸-3-에틸이미다졸륨, 1-헥실-3-에틸이미다졸륨, 1-옥틸-3-에틸이미다졸륨, 1-데실-3-에틸이미다졸륨, 1,2,3-트리메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-프로필-2,3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-헥실-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-옥틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-데실-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-에틸이미다졸륨 등.

[0079] <화학식 7>



[0080]

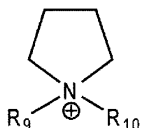
[0081] 화학식 7 중, R₅, R₆, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있다.

[0082] 이하에 화학식 7로 표현되는 화합물의 구체예를 든다.

[0083] N-메틸피리디늄, N-에틸피리디늄, N-부틸피리디늄, N-헥실피리디늄, N-옥틸피리디늄, N-데실피리디늄, N-메틸-3-메틸피리디늄, N-에틸-3-메틸피리디늄, N-부틸-3-메틸피리디늄, N-헥실-3-메틸피리디늄, N-옥틸-3-메틸피리디늄, N-데실-3-메틸피리디늄, N-메틸-4-메틸피리디늄, N-에틸-4-메틸피리디늄, N-부틸-4-메틸피리디늄, N-헥실-4-메틸피리디늄, N-옥틸-4-메틸피리디늄, N-데실-4-메틸피리디늄, N-메틸-3,4-디메틸피리디늄, N-에틸-3,4-디메

틸피리디늄, N-부틸-3,4-디메틸피리디늄, N-헥실-3,4-디메틸피리디늄, N-옥틸-3,4-디메틸피리디늄, N-데실-3,4-디메틸피리디늄, N-메틸-3,5-디메틸피리디늄, N-에틸-3,5-디메틸피리디늄, N-부틸-3,5-디메틸피리디늄, N-헥실-3,5-디메틸피리디늄, N-옥틸-3,5-디메틸피리디늄, N-데실-3,5-디메틸피리디늄 등.

<화학식 8>

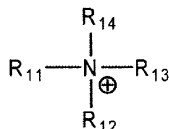


화학식 8 중, R_9 및 R_{10} 은 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있다.

이하에 화학식 8로 표현되는 화합물의 구체예를 든다.

1,1-디메틸피롤리디늄, 1-에틸-1-메틸피롤리디늄, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄, 1-헥실-1-메틸피롤리디늄, 1-옥틸-1-메틸피롤리디늄, 1-데실-1-메틸피롤리디늄, 1,1-디에틸피롤리디늄, 1-부틸-1-에틸피롤리디늄, 1-헥실-1-에틸피롤리디늄, 1-옥틸-1-에틸피롤리디늄, 1-데실-1-에틸피롤리디늄, 1,1-디부틸피롤리디늄 등.

<화학식 9>

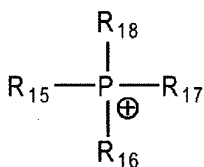


화학식 9 중, R_{11} , R_{12} , R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있다.

이하에 화학식 9로 표현되는 화합물의 구체예를 든다.

테트라메틸 암모늄, 테트라에틸 암모늄, 테트라부틸 암모늄, 테트라펜틸 암모늄, 테트라헥실 암모늄, 테트라옥틸 암모늄, 테트라데실 암모늄, 메틸트리에틸 암모늄, 메틸트리부틸 암모늄, 메틸트리옥틸 암모늄, 메틸트리데실 암모늄, 에틸트리메틸 암모늄, 부틸트리메틸 암모늄, 헥실트리메틸 암모늄, 옥틸트리메틸 암모늄, 데실트리메틸 암모늄, 페닐트리메틸 암모늄, 시클로헥실트리메틸 암모늄, 디알릴디메틸 암모늄, (2-클로로에틸)트리메틸 암모늄, (2-히드록시에틸)트리메틸 암모늄 등.

<화학식 10>



화학식 10 중, R_{15} , R_{16} , R_{17} 및 R_{18} 은 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기를 나타내고, 헤테로 원자를 포함할 수 있다.

이하에 화학식 10으로 표현되는 화합물의 구체예를 든다.

테트라메틸 포스포늄, 테트라에틸 포스포늄, 테트라부틸 포스포늄, 테트라펜틸 포스포늄, 테트라헥실 포스포늄, 테트라옥틸 포스포늄, 테트라데실 포스포늄, 메틸트리에틸 포스포늄, 메틸트리부틸 포스포늄, 메틸트리옥틸 포스포늄, 메틸트리데실 포스포늄, 에틸트리메틸 포스포늄, 부틸트리메틸 포스포늄, 헥실트리메틸 포스포늄, 옥틸트리메틸 포스포늄, 데실트리메틸 포스포늄, 페닐트리메틸 포스포늄, 시클로헥실트리메틸 포스포늄, (2-클로로에틸)트리메틸 포스포늄, (2-히드록시에틸)트리메틸 포스포늄 등.

또한, 전술한 캐리어 분자를 복수종 이용하여도 무방하다.

- [0100] 화학식 1 내지 화학식 10으로 표현되는 구조를 갖는 캐리어 분자는, 프로톤이나 할로젠 이온 등의 일반적인 캐리어 분자와 비교하여, 분자 사이즈가 매우 큰 것이 특징이다. 그로 인해, 이온 이동도 μ 가 작아, 본 발명의 목적을 달성할 수 있다고 생각하고 있다.
- [0101] 또한, 예를 들어 화학식 9로 표현되는 캐리어 분자에 있어서, R_{11} 내지 R_{14} 가 탄소수가 11 이상인 탄화수소기인 경우에는, 장시간에 걸쳐 직류 전압을 인가할 때 대전 부재의 전기 저항이 상승하기 쉬워지는 경향이 보였다. 이것은, 바인더 수지와, R_{11} 내지 R_{14} 의 얹힘이 발생하는 것에 기인한다고 생각하고 있다. 바인더 수지와의 얹힘에 의해, 캐리어 분자의 이동이 제한된 결과, 전기 저항이 상승한 것이라고 추측된다.
- [0102] 이상과 같은 이유에서, 분자 사이즈가 크면서, 바인더 수지와의 얹힘이 발생하기 어려운 구조를 갖는 캐리어 분자가 본 발명에 있어서 바람직하고, 상기 캐리어 분자 중에서도, 특히 화학식 1 내지 4와 화학식 6 내지 8의 캐리어 분자가 적합하다.
- [0103] 또한, 본 발명에 있어서는, 화학식 1로 표현되는 캐리어 분자, 및 화학식 2로 표현되는 캐리어 분자가 특히 적합하다. 즉, 화학식 1, 및 화학식 2로 표현되는 캐리어 분자는, 도전층 중에 있어서, 바인더 수지와 얹히기 어려운 점, 및 캐리어 분자의 소수성이 높기 때문에, 저습 환경 하에서도 대전 부재의 전기 저항을 충분히 저하시킬 수 있기 때문이다.
- [0104] 또, 화학식 1로 표현되는 캐리어 분자는, 환상 구조를 갖기 때문에, 도전층 중에 있어서, 바인더 수지와의 얹힘이 더 발생하기 어렵다. 그로 인해, μ 가 낮음에도 불구하고, 도전층을 보다 양호하게 도전화할 수 있다.
- [0105] 또한, 본 발명에 따른 캐리어 분자는, 바인더 수지와의 친화성이 높기 때문에, 바인더 수지와 균일하게 분산하고, 분산 불균일 기인의 전기 저항 불균일을 보다 저감할 수 있는 점에 있어서도 적합하다.
- [0106] 또한, 본 발명에 따른 캐리어 분자는, 이온 액체의 성질을 나타내기 때문에, 수분량이 적은 상태에 있어서도 액체로서 존재하고, 바인더 수지 중을 이동할 수 있다. 또한 저습 환경 하에 있어서의 전기 저항의 저하를 개선할 수 있는 점에 있어서도 적합하다. 여기서, 이온 액체란, 용점이 100℃ 이하인 용융염을 나타낸다.
- [0107] 그런데, 본 발명에 따른 도전층은, 상기 화학식 1 내지 10으로 표현되는 캐리어 분자 이외의, 이온 도전에 기여하는 캐리어 분자를 함유하는 것을 포함하고 있어도 된다. 그러나, 도전층 중에, 캐리어 이동도 μ 가 서로 다른 복수종의 캐리어 분자가 존재하고 있으면, 도전층에 전기 저항 불균일이 발생하기 쉬워진다. 그로 인해, 본 발명에 따른 도전층에 포함되는 이온 전송에 기여하는 캐리어 분자에 대하여 상기 화학식 1 내지 10으로 표현되는 캐리어 분자가 차지하는 비율이, 50몰% 이상, 100몰% 이하, 특히 70몰% 이상, 100몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0108] 도전층 중에 있어서의, 본 발명에 따른 캐리어 분자의 존재, 및 정량은, 이온 교환 반응을 이용한 캐리어 분자의 추출에 의해 검증할 수 있다. 상기 이온 도전성 수지를 염산, 또는 수산화나트륨의 희박 수용액 중에서 교환하여, 이온 도전성 수지 중의 캐리어 분자를 수용액 중으로 추출한다. 추출 후의 수용액을 건조하고, 추출물을 회수 후, 비행 시간형 질량 분석 장치(TOF-MS)에 의해 질량 분석을 행함으로써 캐리어 분자의 동정, 및 정량이 가능하다. 또한, 추출물 중의 캐리어 분자는 양이온, 또는 음이온 분자이기 때문에, 캐리어 분자의 분자량이 높은 경우에 있어서도, TOF-MS 측정에 있어서 캐리어 분자를 분해시키지 않고 분석할 수 있다. 또한, 추출물의 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분석에 의해 원소 분석을 행하고, 질량 분석 결과와 조합함으로써, 캐리어 분자의 동정, 정량은 보다 용이해진다.
- [0109] (2) 바인더 수지
- [0110] 본 발명에 따른 바인더 수지로서는, 분자 구조 중에 4급 암모늄기 및 술포산기로부터 선택되는 어느 한쪽 또는 양쪽을 갖는 이온 도전성 수지를 이용한다.
- [0111] 그리고, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지로서는, 4급 암모늄기의 카운터 이온으로서, 본 발명에 따른 캐리어 분자 이외의, 이온 도전에 기여하는 캐리어 분자를 갖지 않는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 도전층 중에 캐리어 이동도가 서로 다른 캐리어 분자가 혼재함으로써, 도전층에 큰 전기 저항 불균일이 발생하는 것을 억제하기 위해서이다.
- [0112] 예를 들어, 에피클로로하이드린계 고무로 대표되는 이온 도전성 고무는, 가황 함으로써 전기 저항이 낮아지는 것이 알려져 있다. 이것은, 가황 시에 이용하는 가황 촉진제가, 가열에 의해 방출되는 염소나, 첨가제의 황, 가황 촉진제로부터 방출되는 황 등과 염을 형성하고, 이온 도전제로서의 기능을 발현하기 때문이라고 생각된다.

즉, 에피클로로히드린계 고무는, 가황의 결과, 염소 이온, 황 이온, 가황 촉진제 유래의 이온 등이 캐리어 분자로서 생성하게 된다.

[0113] 이상과 같은 이유에서, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지로서, 중합, 또는 가열에 의해 이온 도전성을 나타내는 화합물이 생성하기 어려운 수지가 바람직하다. 상기 조건에 해당하는 수지로서, 예를 들어 이온 교환기를 갖는 에폭시 수지, 우레탄 수지, 에스테르 수지, 아마이드 수지, 이미드 수지, 아마이드 이미드 수지, 페놀 수지, 비닐 수지, 실리콘 수지, 불소 수지를 들 수 있다.

[0114] 전술한 수지군은, 원료로서의 단량체 성분 또는 중합체 성분과, 수지와 반응하여 수지 중에 공유 결합을 통해 결합하는 이온 도전제만으로 수지를 제조할 수 있기 때문에, 이온 도전에 기여하는 캐리어 분자의 종류를 최대한 저감할 수 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 수지군 중에서도 특히, 페놀 수지를 이용하는 것이 바람직하다. 페놀 수지는, 수지의 주쇄 골격이 방향환에 의해 형성되어 있기 때문에, 캐리어 분자와의 얽힘이 발생하기 어렵고, 본 발명의 목적에 대하여 적합하다.

[0115] 또한, 이온 도전의 관점에서, 상기 이온 도전성 수지는, 분자 구조 중에 에틸렌옥시드 유닛을 갖는 것이 바람직하다. 에틸렌옥시드 유닛의 함유량은 적절히 설정할 수 있다. 단, 에틸렌옥시드 유닛 함유량은, 이온 도전성 수지 중의 수분량과 상관하기 때문에, 상기 이온 도전성 수지의 전기 저항값의 온도·습도 의존성을 지배하는 경향이 있다. 이상과 같은 이유에서, 에틸렌옥시드 유닛의 함유량을 30wt% 이상 80wt% 이하의 범위로 조정할 수 있는 함유량인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 40wt% 이상 60wt% 이하인 것이 바람직하다. 함유량이 40wt% 이상인 경우에는, 저온·저습 환경 하에 있어서의 전기 저항의 상승을 방지할 수 있다. 함유량이 60wt% 이하인 경우에는, 고온·고습 환경 하에 있어서의 전기 저항의 저하를 방지할 수 있다. 또한, 에틸렌옥시드 유닛의 함유량은, 원료로서의 바인더 수지 중의 에틸렌옥시드 유닛의 중량비로서 산출할 수 있다.

[0116] <이온 도전성 수지의 제조 방법>

[0117] 본 발명에 따른 이온 도전성 수지는, 예를 들어 (1) 원료로서의 이온 도전제 및 (2) 바인더 수지의 원료로서의 중합체 또는 단량체를 이용하여, 이하의 방법으로 제조할 수 있다.

[0118] (1-1) 원료로서의 이온 도전제의 준비;

[0119] 이온 도전성 수지의 원료로서, 바인더 수지와 화학 반응할 수 있는 부분을 가짐과 함께, 4급 암모늄기, 또는 술포산기 중 어느 하나를 갖는 이온 도전제를 준비한다.

[0120] 여기서, 바인더 수지와 화학 반응할 수 있는 부분으로서, 예를 들어 할로젠 원자(불소, 염소, 브롬 및 요오드 원자)의 결합 부위나, 반응성 관능기를 들 수 있다. 반응성 관능기의 구체예로서는, 카르복실기, 산 무수물 등의 산기, 수산기, 아미노기, 머캅토기, 알콕시기, 비닐기, 글리시딜기, 에폭시기, 니트릴기, 카르바모일기 등을 들 수 있다.

[0121] (1-2) 이온 도전제에의 캐리어 분자의 도입;

[0122] 다음으로, 본 발명에 따른 캐리어 분자를, 상기 (1-1)에서 준비한 이온 도전제에 도입한다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 캐리어 분자의 염과, 상기 (1-1)에서 준비한 이온 도전제의 4급 암모늄기 또는 술포산기의 사이에서, 이온 교환 반응을 행함으로써, 본 발명에 따른 캐리어 분자가 도입된 이온 도전제를 얻을 수 있다.

[0123] 예를 들어, 상기 (1-1)에서 준비한 이온 도전제가, 글리시딜트리메틸 암모늄 클로라이드인 경우를 예로 들어 설명한다. 우선, 상기 캐리어 분자의 염으로서, 리튬비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드를 준비한다. 그리고, 상기 이온 도전제 및 상기 캐리어 분자의 염의 각각을 정제수에 용해한다. 계속해서, 각 수용액을 혼합하고, 교반함으로써 이온 교환 반응이 발생하고, 이온 교환성이 높은 염소 이온이 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 이온과 치환된다.

[0124] 이 경우, 생성된 글리시딜트리메틸 암모늄·비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드는 소수성을 나타내는 이온 액체이기 때문에, 부생성물인 수용성의 리튬 클로라이드를 용이하게 제거할 수 있다. 마찬가지로, 본 발명에 따른 캐리어 분자를 포함하여 이루어지는 이온 도전제는 모두 이온 액체의 특성을 갖기 때문에, 전술한 방법으로 얻어진 반응성 이온 도전제가 친수성인 경우에 있어서도, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 메틸이소부틸케톤 등의 용제를 선택함으로써 부생성물을 용이하게 제거할 수 있다.

[0125] (2) 이온 도전제와, 바인더 수지의 원료 중합체 또는 원료 단량체의 반응;

[0126] 바인더 수지의 원료로서의 중합체 또는 단량체는, 전술한 이온 도전제에 포함되는 반응성 관능기와 반응하는

한, 특별히 제한은 없이 이용할 수 있다. 이하에 구체예를 든다. 폴리글리시딜 화합물, 폴리아민 화합물, 폴리카르복시 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 다가 알코올 화합물, 폴리이소시아네이트 화합물, 페놀 화합물, 비닐 화합물 등, 반응성 관능기를 2개 이상 갖는 화합물, 화합물 단독으로 중합성을 갖는 화합물 등.

[0127] 상기 (1-2)에 따른 이온 도전체로서, 글리시딜트리메틸 암모늄 클로라이드의 염소 이온을, 시클로헥사폴루오로 프로판-1,3-비스(술포닐)이미드에 이온 교환한 이온 도전체를 이용하는 경우를 예로 들어, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지를 합성하는 방법을 설명한다.

[0128] 바인더 수지의 원료 중합체로서, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르 및 폴리프로필렌글리콜비스(2-아미노프로 필에테르)를 준비한다.

[0129] 그리고, 상기 이온 도전체와, 상기 원료 중합체를, 이소프로필알코올 등의 용매에 용해시킨 도료를 제조한다.

[0130] 이 도료의 도막을, 온도 90 내지 200℃에서 가열함으로써, 글리시딜기와 아미노기가 반응하고, 본 발명에 따른 캐리어 분자를 카운터 이온으로서 갖는 4급 암모늄이 결합한 이온 도전성 수지가 얻어진다.

[0131] 본 발명에 따른 이온 도전체의 첨가량은 적절히 설정할 수 있고, 바인더 수지의 원료로서의 중합체나 단량체에 대하여, 상기 이온 도전체를 0.5질량% 이상, 20질량% 이하의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 도전성이 우수함과 함께, 전기 저항 불균일이 발생하기 어려운 도전층의 형성에 적합한 이온 도전성 수지를 얻을 수 있다.

[0132] 또한, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지의 합성 방법은, 전술한 방법에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 캐 리어 분자로서 프로톤이나 할로젠 이온을 갖는 이온 도전체가 도입된 이온 도전성 수지를 합성한 후에, 프로톤 이나 할로젠 이온을, 본 발명에 따른 캐리어 분자와 이온 교환함으로써 본 발명에 따른 이온 도전성 수지를 합 성하는 방법도 채용할 수 있다.

[0133] <다른 성분>

[0134] 이온 도전성 수지에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 수지의 배합제로서 일반적으로 이용되고 있는 충전제, 연화제, 가공 보조제, 점착 부여제, 점착 방지제, 분산제, 발포제 등을 첨가할 수 있다.

[0135] <도전성 롤러>

[0136] 본 발명에 따른 도전성 부재는, 예를 들어 감광체 등의 피대전 부재에 접촉하여 상기 피대전체를 대전시키기 위 한 대전 부재로서 적합하게 이용할 수 있다. 또한, 상 담지체와, 상기 상 담지체에 접촉하여 전압의 인가에 의 해 상기 상 담지체를 대전하는 대전 부재를 갖고, 화상 형성 장치 본체에 대하여 착탈 가능하게 구성되어 이루어 지는 프로세스 카트리지에 있어서, 상기 대전 부재로서, 본 발명에 따른 도전성 부재를 적합하게 이용할 수 있다.

[0137] 또한, 본 발명의 이온 도전성 수지는, 대전 롤러 등의 대전 부재 이외에, 현상 부재, 전사 부재, 제전 부재나, 급지 롤러 등의 반송 부재로서도 사용 가능하다.

[0138] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 전자 사진용 도전성 부재의 1종인 대전 롤러의 형태를 나타내는 개략도이다. 대 전 롤러의 구성은 도 1a에 도시한 바와 같이, 코어 금속(11)과 그 외주에 형성된 탄성층(12)을 포함하여 이루어 지는 단층 구성이어도 되고, 도 1b에 도시한 바와 같이, 탄성층(12)의 외측에 표면층(13)을 배치한 2층 구성이 어도 된다. 또한, 도 1c에 도시한 바와 같이, 탄성층(12)과 표면층(13)의 사이에 중간층(14)이나 점착층을 몇 층인가 배치한 다층 구성이어도 된다. 도 1a 내지 도 1c 중의 탄성층(12), 표면층(13), 중간층(14) 중 적어도 어느 하나가 도전층이며, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지는, 어느 하나의 층에 이용하여도 무방하다.

[0139] 또한, 대전 롤러로서 방전에 관여하는 것은 대전 롤러의 표면 근처이기 때문에, 방전 불균일을 개선할 수 있는 본 발명의 이온 도전성 수지를 표층 근방에 이용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 반드시 본 발명의 이온 도전 성 수지를 최표층에 이용할 필요는 없으며, 방전 불균일에 영향을 주지 않는 한, 토너나 외침체의 부착을 방지 할 목적으로, 최표층을 비점착 처리하여도 무방하다. 최표층의 비점착 처리로서는, 대전 롤러 표면에 전자선, 자외선, X선 및 마이크로웨이브 등의 에너지선을 조사하여 표면을 경화하고 비점착성으로 하는 방법이나, 아크 릴 수지, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀 및 실리콘 수지 등의 비점착성 수지를 최표면층으 로서 형성하여도 된다.

[0140] 본 발명에 따른 도전성 부재의 전기 저항의 목표로서는, $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하이지만, 전기 저항

을 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 한 경우에 효과가 있다. $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상으로 함으로써 누설에 의한 이상 방전의 발생을 억제할 수 있고, $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하로 함으로써 전기 저항의 부족에 의한 화상폐해의 발생을 억제할 수 있다.

[0141] 본 발명에 따른 이온 도전성 수지를 도 1b에 도시한 바와 같은, 탄성층(12)의 표면층(13)으로서 이용한 경우, 탄성층(12)을 형성하는 고무 성분으로서는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 전자 사진용 도전성 부재의 분야에 있어서 공지된 고무를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 에피클로로히드린 단독 중합체, 에피클로로히드린-에틸렌옥시드 공중합체, 에피클로로히드린-에틸렌옥시드-알릴글리시딜에테르 3원 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체의 수소 첨가물, 아크릴 고무 및 우레탄 고무 등을 들 수 있다.

[0142] 본 발명에 따른 이온 도전성 수지를 탄성층(12) 또는 탄성층(12)과 표면층(13)의 중간층으로서 이용한 경우, 표면층(13)은, 전자 사진용 도전성 부재의 분야에 있어서 공지된 수지를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 아크릴 수지, 폴리우레탄, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀 및 실리콘 수지 등을 들 수 있다. 상기 표면층을 형성하는 수지에 대하여, 필요에 따라서 카본 블랙, 그래파이트 및 산화주석 등의 도전성을 갖는 산화물, 구리, 은 등의 금속, 산화물이나 금속을 입자 표면에 피복하여 도전성을 부여한 도전성 입자, 4급 암모늄염 등의 이온 교환 성능을 갖는 이온 도전제를 이용하여도 된다.

[0143] [전자 사진 장치]

[0144] 본 발명에 따른 전자 사진 장치는, 본 발명에 따른 전자 사진용 도전성 부재를 갖고 있는 것이면 되고, 그 일례의 개략 구성을 도 4에 나타낸다. 전자 사진 감광체(44) (이하, 「감광체」라고도 함), 본 발명에 따른 도전성 부재를 포함하여 이루어지는 대전 부재(45)를 갖는 대전 장치가 일체로 된 프로세스 카트리지, 잠상 형성 장치(도시생략), 잠상을 토너 상으로 하는 현상 장치, 토너 상을 종이 등의 전사재(47)에 전사하는 전사 장치를 갖는다. 또한, 토너 상을 전사 후의 감광체에 잔류하는 토너를 회수하는 클리닝 장치(48), 전사재 위의 토너 상을 정착하는 정착 장치(49) 등으로 구성되어 있다.

[0145] 감광체(44)는, 도전성 기체 위에 감광층을 갖는 회전 드럼형이며, 화살 표시 방향으로 소정의 주변 속도(프로세스 스피드)로 회전 구동된다. 대전 롤러(45)는, 교류 전원(50)으로부터 인가되는 전원에 의해 소정의 전압으로 되고, 소정의 가압력으로 접촉되는 감광체의 회전에 따라 중동 회전하고, 감광체를 소정의 전위로 대전한다. 잠상 형성 장치(도시생략)는, 감광체(44)에 잠상을 형성하는 레이저광(41)을 출력하는 레이저 빔 스캐너 등의 노광 장치를 갖는다. 화상 정보에 의해 변조된 레이저광(41)을 감광체(44)에 조사함으로써, 균일하게 대전된 감광체(44)에 정전 잠상이 형성된다.

[0146] 감광체(44)에 형성된 정전 잠상은, 감광체(44)에 근접 또는 접촉하여 배치되는 현상 슬리브 또는 현상 롤러(46)에 의해, 감광체(44)와 동일한 극성의 토너가 반송되어 반전 현상에 의해, 정전 잠상이 현상되고 토너 상이 형성된다. 감광체(44) 상의 토너 상은, 전사 장치에 있어서, 전사 롤러(42)와 감광체 간에 급지 시스템에 의해 반송되는 보통지 등의 전사재(47)에 전사된다. 그 후, 정착 장치(49)에 있어서, 가열 롤러 등에 의해 전사재(47) 위의 토너 상이 전사재에 정착되고, 장치 밖으로 배출되어, 출력 화상을 얻는다.

[0147] 한편, 감광체(44) 위의 잔류 토너는 클리닝 장치(48)에 있어서 블레이드형 클리닝 부재(43)에 의해, 기계적으로 긁어 떨어뜨려 클리닝 장치(48)의 회수 용기에 회수된다. 여기서, 현상 장치에 의해 전사 잔류 토너를 회수하는 현상 동시 클리닝 방식을 채용함으로써, 클리닝 장치를 생략하는 것도 가능하다.

[0148] [프로세스 카트리지]

[0149] 본 발명에 따른 프로세스 카트리지는, 예를 들어 본 발명에 따른 도전성 부재를 포함하여 이루어지는 대전 롤러(45)와, 다른 전자 사진용 부재, 예를 들어 감광체(44)가 일체화되고, 전자 사진 장치 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있는 것이다.

[0150] 본 발명에 따른 프로세스 카트리지의 단면도를 도 5에 나타낸다. 도 5에 도시한 프로세스 카트리지는, 감광체(44), 대전 롤러(45)를 갖는 대전 장치, 현상 롤러(46)와 토너 공급 롤러(51)와 현상 블레이드(52)를 구비한 현상 장치, 클리닝 블레이드(53)를 구비한 클리닝 장치(54) 등이 일체화되고, 전자 사진 장치의 본체에 착탈 가능하게 구성되어 있다.

[0151] [실시예]

[0152] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

- [0153] A: 도전층 형성용의 도공액 No. 1 내지 42의 제조;
- [0154] <제조예 A1: 도공액 No. 1의 제조>
- [0155] (1-1) 이온 도전제의 준비;
- [0156] 반응성 관능기를 갖는 이온 도전제로서, 글리시딜트리메틸 암모늄 클로라이드 8.56g(56.5mmol)을 정제수 50ml로 용해하고, 1시간 교반하여, 이온 도전제의 수용액을 얻었다.
- [0157] 다음으로, 시클로헥사플루오로프로판-1,3-비스(술포닐)이미드 리튬 16.22g (56.5mmol)을 정제수 50ml에 용해하고, 1시간 교반하였다.
- [0158] 얻어진 수용액을 혼합하고, 2시간 교반하여 반응시켰다. 반응액을, 12시간 정치하여, 반응 부생성물로서의 리튬 클로라이드가 용해한 수층과, 시클로헥사플루오로프로판-1,3-비스(술포닐)이미드를 갖는 글리시딜트리메틸 암모늄 이온 도전제를 포함하여 이루어지는 유층의 2층으로 분리시켰다. 분액 깔대기를 이용하여, 하층의 유층을 회수하였다. 그 후, 회수한 유층을, 정제수를 이용하여 2회 세정하고, 유층에 소량 잔존한 리튬 클로라이드를 제거하고, 글리시딜기를 반응성 관능기로서 갖는 이온 도전제를 제작하였다.
- [0159] (1-2) 이온 도전성 수지의 합성;
- [0160] 이온 도전성 수지의 원료 중합체로서, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르(중량 평균 분자량: 640)와, 폴리프로필렌글리콜비스(2 아미노프로필에테르)(중량 평균 분자량: 400)를 준비하였다.
- [0161] 상기 (1-1)에서 얻은 이온 도전제 0.47g, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르 13.68g(21.4mmol) 및 폴리프로필렌글리콜비스(2 아미노프로필에테르) 10.27g(25.6mmol)을 이소프로필알코올(IPA)에 용해하고, 고형분이 27중량%로 되도록 조정하여, 도전층의 도공액 No. 1을 제조하였다.
- [0162] <제조예 2 내지 42: 도공액 No. 2 내지 42의 제조>
- [0163] 이온 도전제종, 이온 교환에 제공한 캐리어 분자종, 이온 도전성 수지의 원료, 및 이온 도전제의 첨가량을 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것 이외에는, 도공액 No. 1과 마찬가지로 하여 도공액 No. 2 내지 42를 제조하였다.
- [0164] 또한, 표 1 중, 이온 도전제종을 나타내는 기호 A-1 내지 A-7, 이온 교환에 제공한 캐리어 분자종을 나타내는 기호 B-1 내지 B-15, 및 이온 도전성 수지의 원료 단량체/원료 중합체를 나타내는 기호 C-1 내지 C-11이 나타내는 화합물명 등은, 표 2 내지 표 4에 나타냈다.

표 1

도공예 No.	이온 도전제			이온 도전성 수치		
	이온 교환 건의 반응성기 함유 이온 도전제층	이온 교환에 제공한 케리어 분자층	첨가량 (질량부)	원료 단량체/원료 중합체		EO 함유량 (질량%)
				종류	질량비	
1	A-1	B-1	2	C-2 및 C-4	C-2/C-4=53/47	0
2	A-1	B-1	2	C-2 및 C-3	C-2/C-3=68/32	18.8
3	A-1	B-1	2	C-1, C-2 및 C-3	C-1/C-2/C-3=42/30/28	48.2
4	A-1	B-1	2	C-1 및 C-3	C-1/C-3=75/25	70.7
5	A-1	B-1	1	C-1, C-2 및 C-3	C-1/C-2/C-3=42/30/28	48.2
6	A-1	B-1	5	상동	상동	48.2
7	A-1	B-1	10	상동	상동	48.2
8	A-1	B-2	2	상동	상동	48.2
9	A-1	B-3	2	상동	상동	48.2
10	A-1	B-4	2	상동	상동	48.2
11	A-1	B-5	2	상동	상동	48.2
12	A-1	B-6	2	상동	상동	48.2
13	A-1	B-7	2	상동	상동	48.2
14	A-2	B-8	2	상동	상동	48.2
15	A-2	B-9	2	상동	상동	48.2
16	A-2	B-10	2	상동	상동	48.2
17	A-2	B-11	2	상동	상동	48.2
18	A-2	B-12	2	상동	상동	48.2
19	A-2	B-13	2	상동	상동	48.2
20	A-2	B-14	2	상동	상동	48.2
21	A-2	B-15	2	상동	상동	48.2
22	A-1	B-1	2	C-5	100	0
23	A-1	B-1	2	C-1 및 C-5	C-1/C-5=65/35	50
24	A-1	B-1	10	상동	상동	50
25	A-1	B-4	2	상동	상동	50
26	A-1	B-5	2	상동	상동	50
27	A-1	B-6	2	상동	상동	50
28	A-1	B-7	2	상동	상동	50
29	A-3	B-8	2	상동	상동	50
30	A-3	B-9	2	상동	상동	50
31	A-3	B-10	2	상동	상동	50
32	A-3	B-11	2	상동	상동	50
33	A-3	B-12	2	상동	상동	50
34	A-3	B-13	2	상동	상동	50
35	A-3	B-14	2	상동	상동	50
36	A-3	B-15	2	상동	상동	50
37	A-4	B-4	2	C-6 및 C-7	C-6/C-7=61/39	0
38	A-4	B-4	2	C-6 및 C-8	C-6/C-8=49/51	46.7
39	A-5	B-8	2	상동	상동	46.7
40	A-6	B-4	2	C-9 및 C-10	C-9/C-10=59/41	0
41	A-6	B-4	2	C-10 및 C-11	C-10/C-11=19/81	47.2
42	A-7	B-8	2	상동	상동	47.2

[0165]

표 2

반응성 관능기를 갖는 이온 도전제	
A-1	글리시딜트리메틸 암모늄 클로라이드
A-2	타우린
A-3	p-히드록시벤젠술포산
A-4	폴린
A-5	히드록시메탄술포산
A-6	디메틸아미노에틸 아크릴레이트
A-7	비닐 술포산

[0166]

표 3

이온 교환에 제공한 캐리어 분자	
B-1	비스(트리플루오로메틸술폰닐)이미드
B-2	비스(펜타플루오로에틸술폰닐)이미드
B-3	비스(노나플루오로부탄술폰닐)이미드
B-4	시클로헥사플루오로프로판-1,3-비스(술폰닐)이미드
B-5	헥사플루오로 인산
B-6	테트라플루오로 붕산
B-7	부탄술폰산
B-8	1-에틸-3-메틸이미다졸륨
B-9	1-헥실-3-메틸이미다졸륨
B-10	1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨
B-11	1-에틸-3-메틸피리디늄
B-12	1-부틸-1-메틸피롤리디늄
B-13	테트라부틸 인산
B-14	테트라부틸 암모늄
B-15	도데실트리메틸 암모늄

[0167]

표 4

바인더 수지의 원료 중합제, 또는 바인더 수지의 원료 단량체	
C-1	폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르 (평균 분자량: 526)
C-2	폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르 (평균 분자량: 640)
C-3	2,2-(에틸렌디옥시)비스(에틸아민)
C-4	폴리프로필렌글리콜비스(2-아미노프로필에테르) (평균 분자량: 400)
C-5	레졸형 페놀 수지 용액(메탄올 50중량% 함유) 레졸형 페놀 수지의 중량 평균 분자량: 960
C-6	헥사메틸렌 디이소시아네이트
C-7	헥산디올
C-8	폴리에틸렌글리콜 (평균 분자량: 1000)
C-9	n-부틸아크릴레이트
C-10	메틸메타크릴레이트
C-11	폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (평균 분자량: 508)

[0168]

[0169]

B: 탄성 롤러 No. 1 내지 2의 제작;

[0170]

<제조예 B1: 탄성 롤러 No. 1의 제작>

[0171]

하기 표 5에 기재된 원료를 오픈 롤에 의해 혼합하여 미가황 고무 조성물을 얻었다.

표 5

에피클로로하이드린-에틸렌 옥사이드-아크릴글리시딜에테르 3원 공중합체(GECO)(상품명: 에피클로머 CG-102 다이소사 제조)	100 질량부
산화아연(산화아연 2종: 세이도카가쿠사 제조)	5 질량부
탄화칼슘(상품명: 실버-W 시라이시칼슘사 제조)	35 질량부
카본블랙(상품명: 시스트 SO 도카이카본사 제조)	0.5 질량부
스테아린산	2 질량부
아디핀산 에스테르 (상품명: 폴리사이저 W305ELS 넛폰잉크카가쿠교사 제조)	10 질량부
황	0.5 질량부
디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드 (상품명: Nocceler TRA 오우치신코카가쿠사 제조))	2 질량부
세틸트리메틸 암모늄브로마이드	2 질량부

[0172]

[0173]

다음으로, 크로스헤드 압출기에 코어 금속의 공급 기구, 도전성 롤러의 배출 기구를 갖는 장치를 준비하고, 코어 금속의 반송 속도를 60mm/sec, 크로스헤드에는 내경이 $\phi 12.5\text{mm}$ 인 다이스를 부착하고, 압출기와 크로스헤드를 80℃로 조정하였다. 크로스헤드에 공급한 외경 $\phi 6\text{mm}$, 길이 258mm의 스테인리스 막대의 코어 금속의 주위에 미가황 고무 조성물의 층을 형성하였다. 이어서, 170℃의 열풍 가황로 중에 미가황 고무 조성물의 층으로 둘레면이 피복된 코어 금속을 투입하고, 60분간 가열하여 상기 미가황 고무 조성물의 층을 가교시켜 고무 탄성층으로 하였다. 그 후, 고무의 길이가 228mm가 되도록 단부를 절단, 제거하였다. 마지막으로, 고무 탄성층의 표면을 회수 지석으로 연마하고, 중앙부 직경 12mm, 중앙부에서 좌우 90mm 단부측의 평균 직경 11.8mm인 크라운 형상으로 성형하고, 탄성 롤러 No. 1을 얻었다.

[0174]

<제조예 B2: 탄성 롤러 No. 2의 제작>

[0175]

하기 표 6에 기재된 원료를 오픈 롤에 의해 혼합하여 얻은 미가황 고무 조성물을 이용한 것 이외에는, 탄성 롤러 No. 1과 마찬가지로 하여 탄성 롤러 No. 2를 제작하였다.

표 6

아크릴니트릴-부타디엔 공중합체 (NBR) (상품명: Nipol DN219 넛폰제온사 제조)	100 질량부
산화아연(산화아연 2종: 세이도카가쿠사 제조)	5 질량부
탄화칼슘(상품명: 실버-W 시라이시칼슘사 제조)	20 질량부
카본 블랙 (상품명: 시스트 SO 도카이카본사 제조)	38 질량부
스테아린산	2 질량부
황	0.5 질량부
디펜타메틸렌티우람 테트라설파이드 (상품명: Nocceler TRA 오우치신코카가쿠사 제조)	2 질량부

[0176]

[0177]

<제조예 B3: 탄성 롤러 No. 3의 제작>

[0178]

직경 6mm, 길이 258mm의 스테인리스 막대를 원통 금형 내에 배치하였다. 이 원통 금형의 캐비티에, 하기 표 7에 기재된 재료를 포함하여 이루어지는 액상 실리콘 고무 혼합물을 주입하여 충전하였다.

표 7

액상 실리콘 고무 (상품명: SE6724 A/B 도레이·다우코닝사 제조)	100 질량부
카본 블랙 (상품명: 토크 블랙 #7360SB 도카이카본사 제조)	35 질량부
실리카 분말	0.2 질량부
백금 촉매	0.1 질량부

[0179]

[0180]

계속해서, 원통 금형을 온도 120℃에서 8분간 가열하고, 그 후, 온도 25℃로 냉각하여, 둘레면에 실리콘 고무층이 형성된 스테인리스 막대를 탈형하였다. 그 후, 실리콘 고무층을, 온도 200℃에서 60분간 처리하여, 상기 실리콘 고무층을 경화하고, 두께 3.0mm의 탄성체층이 스테인리스 막대의 둘레면에 형성된 탄성 롤러 No. 3을 얻었다.

다.

[0181] <실시에 1: 대전 롤러 No. 1의 제작>

[0182] 탄성 롤러 No. 1을, 먼저 제조한 도공액 No. 1에 1회 디핑하고, 탄성층의 표면에 도공액 No. 1의 도막을 형성하였다. 또한, 디핑 도포 침지 시간은 9초, 디핑 도포 인상 속도는, 초기 속도가 20mm/sec, 최종 속도가 2mm/sec가 되도록 조정하고, 20mm/sec 내지 2mm/sec의 동안에는, 시간에 대하여 직선적으로 속도를 변화시켰다.

[0183] 그 후, 표면에 도막이 형성된 탄성 롤러(1)를, 온도 25℃의 환경에 30분간 두었다. 계속해서, 상기 탄성 롤러(1)를 온도 90℃로 설정한 열풍 순환 건조기 내에 1시간 두고, 나아가 온도 160℃로 설정한 열풍 순환 건조기 내에 1시간 두고, 도막을 반응시켜서, 탄성층 위에 도전층으로서의 표면층을 형성하였다. 이와 같이 하여, 대전 롤러 No. 1을 얻었다. 얻어진 대전 롤러(1)를, 이하의 평가에 제공하였다.

[0184] <평가 1: 체적 저항률의 측정>

[0185] 대전 롤러의 전류값을 측정하고, 측정 결과를 이용하여 대전 롤러(1)의 체적 저항률을 산출하였다.

[0186] 도 2a 및 2b는, 대전 롤러 전류값의 측정 방법의 설명도이다. 도 2a 및 2b에 도시한 바와 같이, 전자 사진 방식의 화상 형성 장치에 이용한 경우의 사용 상태와 마찬가지로, 대전 롤러를, 전자 사진 장치 내의 감광체와 동일한 곡률을 갖는 금속 원기둥(22)에 대하여, 전자 사진 장치의 사용 상태에서의 것과 동일한 하중으로 접촉시킨 상태에서, 전류를 흘렸을 때의 전류값을 측정한다.

[0187] 도 2a에 있어서, 참조부호 23a와 23b는 추에 고정된 베어링이며, 21은 피검체로서의 대전 롤러이다. 그리고, 대전 롤러(21)의 도전성 지지체(11)의 양단에 연직 하측 방향으로 누르는 응력을 인가한다. 대전 롤러의 연직 하방에는, 대전 롤러(21)와 회전축이 평행해지도록 금속 원기둥(22)이 배치되어 있다. 그리고, 구동 장치(도시 생략)에 의해, 금속 원기둥(22)을 회전시키면서, 도 2b와 같이 대전 롤러를 베어링(23a와 23b)을 향해 누른다. 전자 사진 장치의 사용 상태에 있어서의 감광체의 회전 속도와 동일한 속도로 금속 원기둥(22)을 회전시켜서, 대전 롤러(21)를 금속 원기둥(22)의 회전에 종동 회전시키면서, 전원(24)에 의해 직류 전압 -200V를 인가한다. 전압을 인가하여 2초 후부터, 원기둥형 금속(22)으로부터 흘러나오는 전류의 시간 평균을 전류계 A로 측정하고, 5초간 측정한 결과의 시간 평균을 산출하였다.

[0188] 그리고, 본 평가에 있어서는, 피검체로서의 대전 롤러 No. 1을 2개 준비하였다.

[0189] 한쪽 대전 롤러 No. 1에 대해서는, 온도 23℃/습도 55% R.H.(N/N 환경)에 48시간 두고, N/N 환경에 대전 롤러 No. 1을 순화시켰다. 그 후, 동일한 환경 하에서, 대전 롤러 No. 1의 축 양단에 각각 5N의 힘을 가하여, 직경 30mm의 원기둥형 금속에 접촉시키고, 상기 원기둥형 금속을 주위 속도 150mm/s로 회전시켜서 전류값을 측정하고, 전기 저항값을 구하였다.

[0190] 다른 쪽 대전 롤러 No. 1에 대해서는, 온도 15℃/습도 10% R.H.(L/L 환경)의 환경에 48시간 두고, L/L 환경으로 순화시켰다. 그 후, 동일한 환경 하에서, 대전 롤러 No. 1의 축의 양단에 각각 5N의 힘을 가하여, 직경 30mm의 원기둥형 금속에 접촉시키고, 상기 원기둥형 금속을 주위 속도 150mm/s로 회전시켜서 전기 저항값을 측정하고, 전기 저항률을 구하였다.

[0191] 또한, L/L 환경 하에 있어서의 대전 롤러 No. 1의 전기 저항률을, N/N 환경 하에 있어서의 대전 롤러 No. 1의 전기 저항률로 나누고, 대수 변환한 것을 환경 변동 자릿수로 하였다. 이에 의해, 대전 롤러 No. 1의 전기 저항률의 환경 변동 의존성을 평가할 수 있다.

[0192] <평가 2: 블리드 평가>

[0193] 대전 롤러 No. 1을, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 시트 위에 놓고, 대전 롤러 No. 1의 축의 양단에 각각 500g의 하중을 가하여, 대전 롤러 No. 1의 표면을 PET 시트에 접촉시켰다. 이 상태를, 온도 40℃/습도 95% R.H.의 환경 하에서 1주일 유지하였다. 그 후, 대전 롤러 No. 1을, PET 시트로부터 제거하고, PET 시트의 대전 롤러 No. 1이 접촉하고 있던 면을, 광학 현미경(10배)으로 관찰하였다. 대전 롤러 No. 1의 탄성층으로부터의 블리드 물이, 표면층을 통과하여 PET 시트의 표면에 부착되어 있는지 여부를, 하기 표 8에 기재된 기준에 기초하여 평가하였다.

표 8

랭크	평가 기준
A	PET 시트의, 대전 롤러가 접촉하고 있던 면에 블리드물의 부착이 보이지 않음
B	PET 시트의, 대전 롤러가 접촉하고 있던 면에 블리드물의 부착에 의한, 약간의 「흐려짐」이 관찰됨.
C	PET 시트의, 대전 롤러가 접촉하고 있던 면의 전체 면에 블리드물의 부착이 보임

[0194]

[0195]

<평가 3: 대전 능력의 평가>

[0196]

전자 사진식의 레이저 프린터(상품명: Laserjet 4700dn)에 대하여, 기록 미디어의 출력 스피드가 300mm/sec가 되도록 개조하였다. 이 개조한 레이저 프린터의 대전 롤러로서, 대전 롤러 No. 1을 장착하였다. 또한, 이 레이저 프린터의 화상 해상도는 600dpi이다.

[0197]

상기 레이저 프린터에 간헐적인 화상 형성 동작을 시킴으로써, 40001매의 전자 사진 화상을 출력하였다. 간헐적인 화상 형성 동작이란, 화상을 2매 출력시킨 후, 전자 사진 감광체 드럼의 회전을 약 3초 정지시키고, 다시 화상 형성의 동작을 행하는 것이다. 또한, 이때 출력한 화상으로서, 1매째 내지 40000매째까지는, 인자 농도 1%의 문자 화상으로 하고, 마지막 1장은 하프톤 화상으로 하였다. 또한, 여기에서의 하프톤 화상은 전자 사진 감광체의 회전 방향과 수직 방향으로 폭 1 도트, 간격 2 도트의 가로선을 그리는 화상으로 하였다. 그리고, 40001매째의 하프톤 화상을 육안으로 관찰하고, 하기 표 9에 기재된 기준으로 평가하였다.

표 9

랭크	평가 기준
A	하프톤 화상에, 대전 롤러에 기인하는 가로 줄무늬가 관찰되지 않음.
B	하프톤 화상의 일부에 대전 롤러에 기인하는 매우 경미한 가로 줄무늬가 관찰됨
C	하프톤 화상의 일부에, 대전 롤러에 기인하는 경미한 가로 줄무늬가 관찰됨
D	하프톤 화상에 대전 롤러에 기인하는, 명료한 가로 줄무늬가 관찰됨

[0198]

[0199]

<평가 4: 반점 형상의 화상 결함에 의한 평가>

[0200]

전자 사진식의 레이저 프린터(상품명: Laserjet 4515n, HP사 제조)의 대전 롤러로서 대전 롤러 No. 1을 장착하였다. 또한, 이 레이저 프린터의 기록 미디어의 출력 스피드는 370mm/sec, 화상 해상도는 1200dpi이다.

[0201]

상기 레이저 프린터에 간헐적인 화상 형성 동작을 시킴으로써, 40000매의 전자 사진 화상을 출력하였다. 간헐적인 화상 형성 동작이란, 화상을 2매 출력시킨 후, 전자 사진 감광체 드럼의 회전을 약 3초 정지시켜서, 다시 화상 형성의 동작을 행하는 것이다.

[0202]

또한, 이때 출력한 화상으로서, H-Line 화상으로 하였다. H-Line 화상이란, 전자 사진 감광체의 회전 방향과 수직 방향으로 폭 2 도트, 간격 176 도트의 가로선을 그리는 화상으로 하였다.

[0203]

그 후, 직류 인가 전압 -600V, 주파수 2931Hz, 교류 인가 전압을 $V_{pp}=1200V$ 부터 올리면서 하프톤 화상을 출력하고, 반점 형상의 화상 결함이 소실하는 전압을 측정하였다. 본 평가에 있어서, 반점 형상의 화상 결함이 소실하는 전압이 낮을수록, 전기 저항값이 균일한 대전 롤러라고 할 수 있다.

[0204]

<평가 5: 도전층 중의 전체 캐리어 분자에 대한 본 발명에 따른 캐리어 분자의 몰비>

[0205]

대전 롤러(1)의 표면층을 깎아내고, 염산의 회박 수용액에 용해시켜서, 이온 도전성 수지 중의 캐리어 분자를 추출하였다. 추출 후의 수용액을 건조하고, 추출물을 회수 후, 비행 시간형 질량 분석 장치(TOF-MS)에 의한 질량 분석과, ICP 발광 분석을 행하여, 표면층 중에 존재하는 전체 캐리어 분자의 양, 및 본 발명에 따른 캐리어 분자의 양을 검출하고, 도전층 중의 전체 캐리어 분자에 대한 본 발명에 따른 캐리어 분자의 몰비를 구하였다.

[0206] <실시예 2 내지 42>

[0207] 표면층인 도전층의 형성에, 표 10에 나타난 No.의 도공액을 이용한 것 이외에는, 대전 롤러(1)와 마찬가지로 하여 대전 롤러 No. 2 내지 42를 제작하였다. 그리고, 이들 대전 롤러에 대하여, 대전 롤러(1)와 마찬가지로 평가하였다.

표 10

실시 예	도공액 No.	평가 1			평가 2	화상 평가		평가 5 (%)
		체적 저항률		체적 저항률의 환경 변동 자릿수		평가 3	평가 4 (kV)	
		N/N 환경	L/L 환경					
1	1	1.1E+07	3.4E+08	1.49	A	C	1.44	98
2	2	8.1E+06	1.9E+08	1.37	A	C	1.45	98
3	3	6.3E+06	2.5E+07	0.61	A	A	1.46	98
4	4	4.1E+06	2.4E+07	0.76	A	B	1.53	98
5	5	8.6E+06	3.9E+07	0.65	A	A	1.48	98
6	6	5.5E+06	2.1E+07	0.58	A	A	1.52	98
7	7	4.6E+06	1.8E+07	0.59	B	A	1.57	98
8	8	6.6E+06	2.9E+07	0.65	A	A	1.45	99
9	9	8.4E+06	3.2E+08	0.58	A	A	1.41	98
10	10	8.1E+06	2.6E+07	0.51	A	A	1.39	99
11	11	5.9E+06	3.2E+07	0.74	A	A	1.48	83
12	12	5.5E+06	4.1E+07	0.87	A	B	1.59	64
13	13	7.0E+06	4.5E+07	0.81	A	B	1.57	66
14	14	6.1E+06	3.2E+07	0.72	A	A	1.46	89
15	15	7.1E+06	4.0E+07	0.74	A	B	1.55	87
16	16	6.8E+06	3.3E+07	0.68	A	A	1.49	89
17	17	6.3E+06	3.1E+07	0.69	A	A	1.52	88
18	18	6.6E+06	3.5E+07	0.73	A	B	1.54	88
19	19	6.5E+06	4.5E+07	0.84	A	B	1.53	71
20	20	7.1E+06	5.2E+07	0.86	A	B	1.56	69
21	21	6.8E+06	4.9E+07	0.86	A	B	1.56	70
22	22	1.4E+07	1.1E+09	1.90	A	C	1.44	98
23	23	6.6E+06	2.7E+07	0.62	A	A	1.41	99
24	24	4.6E+06	2.5E+07	0.74	B	A	1.38	98
25	25	7.5E+06	2.5E+07	0.53	A	A	1.35	98
26	26	6.4E+06	3.3E+07	0.72	A	B	1.44	84
27	27	6.0E+06	4.3E+07	0.85	A	B	1.57	62
28	28	7.7E+06	6.3E+07	0.91	A	B	1.55	65
29	29	6.4E+06	3.2E+07	0.70	A	A	1.43	90
30	30	7.7E+06	4.2E+07	0.73	A	B	1.56	87
31	31	7.2E+06	3.3E+07	0.67	A	A	1.52	89
32	32	6.7E+06	3.2E+07	0.68	A	A	1.53	89
33	33	7.1E+06	3.8E+07	0.73	A	B	1.56	87
34	34	7.0E+06	4.5E+07	0.81	A	B	1.51	70
35	35	7.4E+06	5.0E+07	0.83	A	B	1.53	71
36	36	7.2E+06	5.1E+07	0.85	A	B	1.55	71
37	37	9.1E+06	1.5E+09	2.23	A	C	1.43	98
38	38	7.6E+06	3.5E+07	0.66	A	A	1.42	98
39	39	7.4E+06	3.3E+07	0.66	A	A	1.47	89
40	40	8.9E+06	1.4E+09	2.20	A	C	1.43	98
41	41	7.4E+06	3.3E+07	0.66	A	A	1.43	98
42	42	7.1E+06	3.4E+07	0.68	A	A	1.48	90

[0208]

[0209] <실시예 43 내지 53>

[0210] 탄성 롤러 No. 1을 탄성 롤러 No. 2로 바꾸고, 표면층의 형성을 표 11에 기재한 No.의 도공액을 이용한 것 이외에는, 대전 롤러 No. 1과 마찬가지로 하여 대전 롤러 No. 43 내지 53을 제작하고, 평가 1 내지 평가 5에 제공하였다. 결과를 표 11에 함께 나타내었다.

표 11

		평가 1			평가 2	화상 평가		평가 5 (%)
실시예	도공액 No.	체적 저항률 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		체적 저항률의 환경 변동 자릿수		평가 3	평가 4 (kV)	
		N/N 환경	L/L 환경					
43	1	2.9E+07	8.5E+08	1.46	A	C	1.45	99
44	3	2.2E+07	4.4E+07	0.30	A	B	1.52	99
45	4	1.7E+07	4.1E+07	0.38	A	B	1.58	99
46	10	2.5E+07	4.6E+07	0.27	A	B	1.37	99
47	14	2.4E+07	5.3E+07	0.35	A	B	1.43	91
48	15	2.4E+07	5.7E+07	0.37	A	B	1.5	87
49	22	4.6E+07	1.7E+09	1.57	A	C	1.41	99
50	23	2.9E+07	7.4E+07	0.40	A	B	1.38	99
51	25	3.3E+07	7.6E+07	0.36	A	B	1.33	99
52	29	3.1E+07	8.1E+07	0.42	A	B	1.4	90
53	30	3.2E+07	9.0E+07	0.45	A	B	1.52	89

[0211]

[0212]

<실시예 54>

[0213]

직경 6mm, 길이 258mm의 스테인리스 막대를 원통 금형 내에 배치하였다. 이 원통 금형의 캐비티에, 도공액 No. 3으로부터 IPA를 제외한 수지 혼합물을 주입하여 충전하였다. 계속해서, 원통 금형을 온도 90℃에서 1시간 가열하고, 다시 온도 160℃에서 1시간 가열하였다. 그 후, 온도 25℃로 원통 금형을 냉각하여, 둘레면에, 두께 3.0mm의 도전층이 형성된 스테인리스 막대를 탈형하였다. 이것을 대전 롤러 No. 54로 한다. 이 대전 롤러 No. 54를 평가 1 내지 평가 5에 제공하였다. 결과를 표 12에 나타내었다.

[0214]

<실시예 55>

[0215]

탄성 롤러 No. 10의 표면층 위에 이하의 방법에 따라서 보호층을 형성하였다.

[0216]

카프로락톤 변성 아크릴폴리올 용액에 메틸이소부틸케톤을 첨가하고, 고형분이 10질량%로 되도록 조정하였다. 전술한 아크릴폴리올 용액의 고형분 100질량부에 대하여 카본 블랙(HAF) 15질량부, 바늘형상 루틸형 산화티타늄 미립자 35질량부, 변성 디메틸실리콘 오일 0.1질량부, 핵사메틸렌디이소시아네이트(HDI)와 이소포론디이소시아네이트(IPDI)의 각 부타논옥심 블록체의 7:3의 혼합물, 80.14질량부를 넣어 혼합 용액을 조정하였다. 이때, 블록 HDI와 블록 IPDI의 혼합물은, 「NCO/OH=1.0」이 되도록 첨가하였다.

[0217]

450mL의 유리병에 상기 혼합 용액 210g과, 미디어로서 평균 입경 0.8mm의 글래스 비즈 200g을 혼합하고, 페인트 셰이커 분산기를 이용하여 24시간 분산하였다. 분산 후, 수지 입자로서 가교 타입 아크릴 입자(상품명: MR50G; 소켄가가쿠사 제조)의 5.44질량부(아크릴폴리올 100중량부에 대하여 20중량부 상당량)를 첨가한 후, 30분간 더 분산하여 보호층 형성용의 도료를 얻었다.

[0218]

얻어진 보호층 형성용의 도료를, 실시예 10의 대전 롤러의 외주 위에 1회 디핑 도포하고, 상온에서 30분간 이상 풍건하였다. 계속해서 90℃로 설정한 열풍 순환 건조기에서 1시간 건조하고, 나아가 160℃로 설정한 열풍 순환 건조기에서 1시간 건조하고, 대전 롤러 위에 최외층을 형성하였다. 디핑 도포 침지 시간은 9초, 디핑 도포 인상 속도는, 초기 속도가 20mm/sec, 최종 속도가 2mm/sec가 되도록 조절하고, 20mm/sec 내지 2mm/sec인 동안에는, 시간에 대하여 직선적으로 속도를 변화시켰다. 이상과 같이, 보호층을 갖는 대전 롤러 No. 55를 제작하였다. 이 대전 롤러 No. 55를 평가 1 내지 평가 5에 제공하였다. 결과를 표 12에 나타내었다.

표 12

실시예	평가 1			평가 2	화상 평가		평가 5 (%)
	체적 저항률		체적 저항률의 환경 변동 자릿수		평가 3	평가 4 (kV)	
	N/N 환경	L/L 환경					
54	3.3E+06	3.2E+07	0.98	A	A	1.51	98
55	8.8E+06	2.1E+07	0.38	A	A	1.38	98

[0219]

[0220]

<비교예 1>

- [0221] 제조예 1의 (1-2)에 있어서, 이온 도전체로서, 글리시딜트리메틸 암모늄 클로라이드를 이용한 것 이외에는, 제조예 1의 (1-2)와 마찬가지로 하여 도공액 No. 43을 제조하였다.
- [0222] 표면층의 형성에 도공액 No. 43을 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 대전 롤러 No. C-1을 제작하고, 평가 1 내지 5에 제공하였다. 결과를 표 13에 나타내었다.
- [0223] 또한, 평가 5에 관하여, 본 비교예에 따른 대전 롤러 No. C-1의 도전층에 포함되는 캐리어 분자는 염소 이온만이었다. 염소 이온은, 본 발명에 따른 캐리어 분자에는 해당하지 않는다. 그로 인해, 평가 5의 결과는 0몰%로 되었다.
- [0224] <비교예 2>
- [0225] 제조예 1의 (1-2)에 있어서, 이온 도전체로서, 트리메틸헥실 암모늄-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드를 이용한 것 이외에는, 제조예 1의 (1-2)와 마찬가지로 하여 도공액 No. 44를 제조하였다.
- [0226] 표면층의 형성에 도공액 No. 44를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 대전 롤러 No.C-2를 제작하고, 평가 1 내지 5에 제공하였다. 결과를 표 13에 나타내었다.
- [0227] 본 비교예에 따른 이온 도전체는, 반응성 관능기를 갖지 않는다. 그로 인해, 본 비교예에 따른 바인더 수지는, 분자 구조 중에 4급 암모늄기 및 술포산기를 갖지 않고, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지에 해당하지 않는다.
- [0228] <비교예 3>
- [0229] 제조예 1의 (1-2)에 있어서, 이온 도전체로서, 스테아르산-비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드를 이용한 것 이외에는, 제조예 1의 (1-2)와 마찬가지로 하여 도공액 No. 45를 제조하였다.
- [0230] 표면층의 형성에 도공액 No. 45를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 대전 롤러 No.C-3을 제작하고, 평가 1 내지 5에 제공하였다. 결과를 표 13에 나타내었다.
- [0231] 또한, 본 비교예에 있어서 이용한 이온 도전체는, 카르복실기를 이온 교환기로 갖는다. 그로 인해, 본 비교예에 따른 바인더 수지는, 분자 구조 중에 4급 암모늄기 및 술포산기를 갖지 않고, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지에 해당하지 않는다.

표 13

비 교 예	평가 1			평가 2	화상 평가		평가 5 (%)
	체적 저항률 (Ω·cm)		체적 저항률의 환경 변동 자릿수		평가 3	평가 4 (kV)	
	N/N 환경	L/L 환경					
1	3.3E+06	2.5E+07	0.89	A	A	1.75	0
2	5.3E+06	3.1E+07	1.37	C	D	1.62	98
3	1.0E+09	8.4E+09	0.90	A	D	평가불가	97

- [0232]
- [0233] <실시예 56>
- [0234] 탄성 롤러 No. 3을 이용함과 함께, 표면층의 형성에 도공액 No. 4를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 현상 롤러 No. 1을 제작하였다.
- [0235] 현상 롤러 No. 1을, 평가 1, 평가 2, 평가 5, 및 하기의 평가 6에 제공하였다.
- [0236] <평가 6; 전자 사진 화상의 형성 시험>
- [0237] 전자 사진 장치로서, 레이저 프린터(상품명: LBP5400, 캐논사 제조)를 준비하였다. 그리고, 현상 롤러와 감광체의 접촉 압력과 침입량을, 현상 롤러 위의 토너 피복량이 $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 조정하였다. 또한, 현상 롤러로부터 오래된 토너를 긁어 떨어뜨리고, 현상 롤러에 새로운 토너를 공급하는 연질 우레탄 스펀지제의 토너 공급 롤러를 설치하였다.
- [0238] 이 레이저 프린터의 현상 롤러로서, 현상 롤러 No. 1을 장착하고, 감광체의 회전 방향과 수직 방향으로 폭 2도트, 간격 50도트의 가로선을 그리는 전자 사진 화상을 20000매 연속하여 형성하였다. 계속해서, 하프톤 화상을

1매 형성하였다. 이 하프톤 화상을 육안으로 관찰하고, 하기 표 14에 기재된 기준에 따라서 평가하였다. 결과를 표 15에 나타내었다.

표 14

랭크	평가 기준
A	현상 롤러의 회전 주기와 동기한 화상 농도 변화가 보이지 않음
D	현상 롤러의 회전 주기와 동기한 명료한 화상 농도 변화가 보임

<실시에 57 내지 59>

표면층의 형성에 표 15에 나타낸 No.의 도공액을 이용한 것 이외에는, 실시예 56과 마찬가지로 하여 현상 롤러 No. 2 내지 4를 제작하고, 평가 1 내지 2, 평가 5 및 평가 6에 제공하였다. 결과를 표 15에 함께 나타내었다.

표 15

실 시 예	도공액 No.	평가 1			평가 2	평가 5 (%)	평가 6
		체적 저항률		체적 저항률의 환경 변동 자릿수			
		N/N 환경	L/L 환경				
56	4	1.4E+07	3.5E+07	0.39	A	99	A
57	10	2.0E+07	3.9E+07	0.29	A	99	A
58	14	1.9E+07	4.4E+07	0.36	A	92	A
59	25	2.6E+07	6.1E+07	0.37	A	99	A

(비교예 4)

도공액 No. 4를 도공액 No. 44로 바꾸어 표면층을 형성한 것 이외에는, 실시예 56과 마찬가지로 하여 현상 롤러 C-4를 제작하고, 평가 1 내지 2, 5 및 6에 제공하였다. 결과를 표 16에 나타내었다.

또한, 본 비교예에 따른 이온 도전체는, 반응성 관능기를 갖지 않는다. 그로 인해, 본 비교예에 따른 바인더 수지는, 분자 구조 중에 4급 암모늄기 및 술폰산기를 갖지 않고, 본 발명에 따른 이온 도전성 수지에 해당하지 않는다.

표 16

비 교 예	평가 1			평가 2	평가 5 (%)	평가 6
	체적 저항률 (Ω·cm)		체적 저항률의 환경 변동 자릿수			
	N/N 환경	L/L 환경				
4	1.5E+07	4.0E+07	0.42	C	99	D

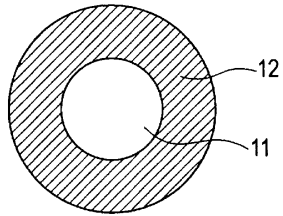
본 출원은 2011년 3월 22일에 출원된 일본 특허 출원 제2011-062717 및 2012년 3월 8일에 출원된 일본 특허 출원 제2012-051718로부터의 우선권을 주장하는 것이며, 그 내용을 인용하여 이 출원의 일부로 하는 것이다.

부호의 설명

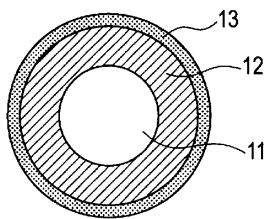
- 11: 코어 금속
- 12: 탄성층
- 13: 표면층
- 14: 중간층

도면

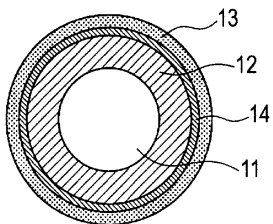
도면1a



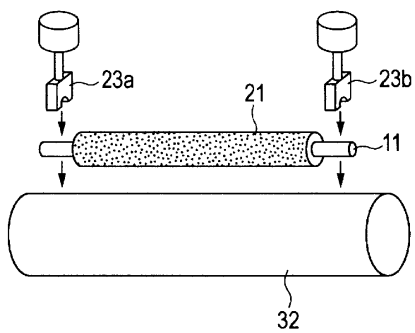
도면1b



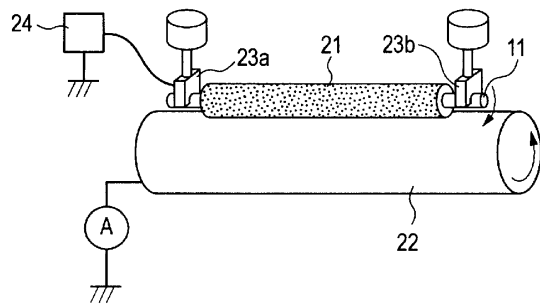
도면1c



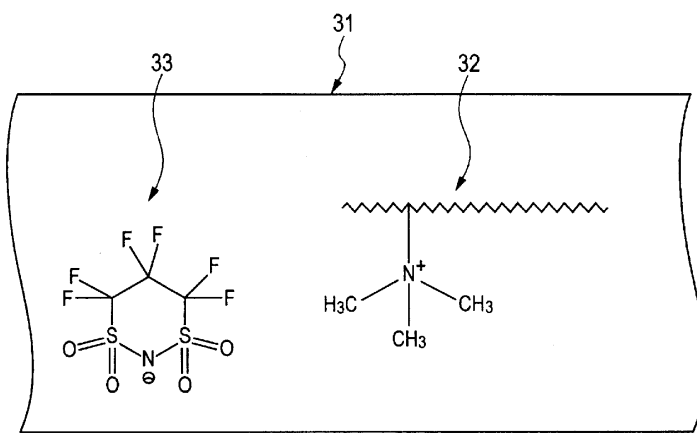
도면2a



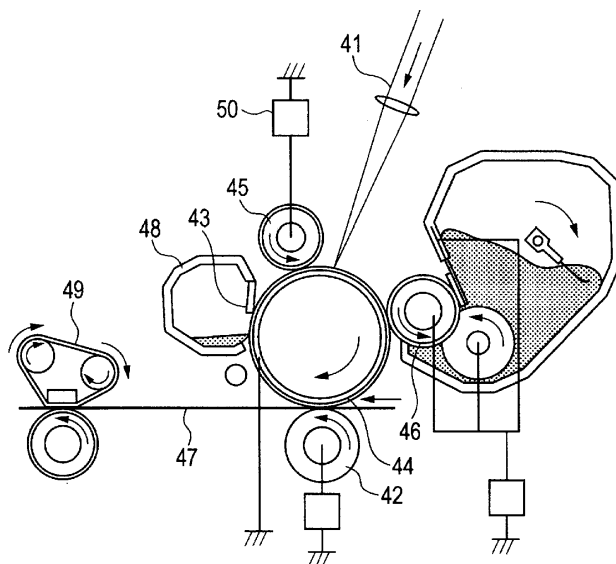
도면2b



도면3



도면4



도면5

