



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월19일
(11) 등록번호 10-2770547
(24) 등록일자 2025년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/04 (2006.01) C08G 64/18 (2006.01)
C08G 81/00 (2006.01) G03G 5/147 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 64/04 (2013.01)
C08G 64/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7036080

(22) 출원일자(국제) 2021년04월01일
심사청구일자 2024년03월12일

(85) 번역문제출일자 2022년10월17일

(65) 공개번호 10-2022-0164514

(43) 공개일자 2022년12월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/014163

(87) 국제공개번호 WO 2021/201227
국제공개일자 2021년10월07일

(30) 우선권주장
JP-P-2020-066230 2020년04월01일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2008511728 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
이데미쓰 고산 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고

(72) 발명자
히코사카 다카야키
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시킴가이샤 나이
지바 가즈노리
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시킴가이샤 나이
히라타 겐고
일본 도쿄도 지요다쿠 오테마치 1쵸메 2방 1고 이데미쓰 고산 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 수지, 수지 전구체 조성물, 도액 조성물, 전자 사진 감광체, 전자 사진 감광체의 제조 방법, 성형물 및 전자 디바이스

(57) 요약

방향족 폴리카보네이트 및 폴리아릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 수지로서, 상기 수지는, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의한 고분자 사슬간의 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 수지.

(52) CPC특허분류

C08G 81/00 (2013.01)

G03G 5/147 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003286347 A

JP평성04366174 A

JP평성04117458 A

JP평성02088613 A

JP평성02233760 A

JP평성08059533 A

JP소화61130338 A

명세서

청구범위

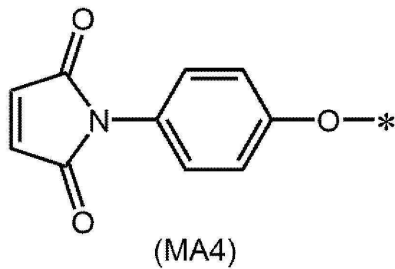
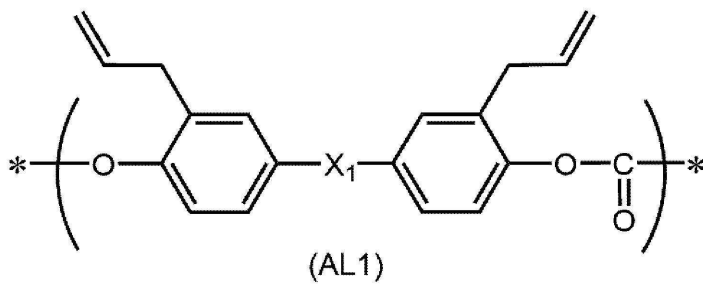
청구항 1

방향족 폴리카보네이트 수지로서,

상기 방향족 폴리카보네이트 수지는, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의한 고분자 사슬간의 결합을 갖고,

상기 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬에 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자와, 2 관능 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물의 반응에 의한 결합으로서, 엔 반응에 의한 결합만 갖거나, 딜스·알더 반응에 의한 결합만 갖거나, 또는 엔 반응에 의한 결합 및 딜스·알더 반응에 의한 결합의 양방을 갖고,

상기 알릴 구조는, 하기 일반식 (AL1) 로 나타내는 구조를 포함하고, 상기 말레이미드기는, 하기 일반식 (MA4) 로 나타내는 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 수지.



(상기 일반식 (AL1) 에 있어서,

X₁ 은, 각각 독립적으로,

단결합,

-C(-R₁₁)₂-,

-O-,

-S-,

-SO-,

-SO₂-,

-N(-R₁₂)-,

-P(-R₁₃)-,

-P=O(-R₁₄)-,

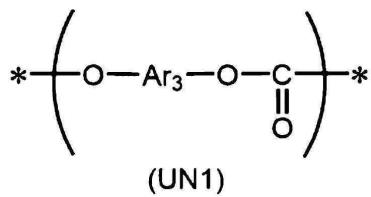
카르보닐,

에스테르,

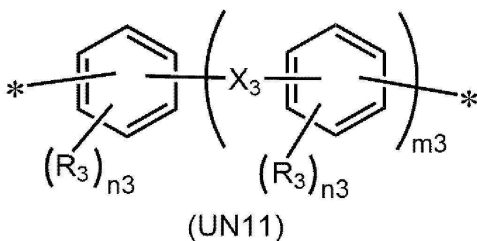
아미드,
 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬렌,
 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬리덴,
 탄소수 8 이상, 20 이하의 알킬리덴아릴렌알킬리덴,
 고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬렌,
 고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬리덴,
 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴렌,
 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알칸디일,
 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알칸디일,
 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알킬리덴,
 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알킬리덴, 및
 나프틸렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상으로 이루어지는 기이며,
 $R_{11} \sim R_{14}$ 는, 각각 독립적으로,
 수소 원자,
 할로젠 원자,
 탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬,
 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴, 또는
 탄소수 1 이상, 10 이하의 불화알킬이다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 하기 일반식 (UN1) 로 나타내는 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 수지.



(상기 일반식 (UN1) 에 있어서, Ar_3 은, 각각 독립적으로, 하기 일반식 (UN11) 로 나타내는 기이다.)



(상기 일반식 (UN11) 에 있어서,
 m_3 은, 0, 1 또는 2 이며,
 n_3 은, 4 이며,

복수의 R_3 은, 각각 독립적으로

수소 원자,

할로겐 원자,

탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬,

고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴, 또는

탄소수 1 이상, 10 이하의 불화알킬이며,

X_3 은, 각각 독립적으로,

단결합,

$-C(-R_{31})_2-$,

$-O-$,

$-S-$,

$-SO-$,

$-SO_2-$,

$-N(-R_{32})-$,

$-P(-R_{33})-$,

$-P=O(-R_{34})-$,

카르보닐,

에스테르,

아미드,

탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬렌,

탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬리덴,

고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬렌,

고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬리덴,

고리 형성 탄소수 6 이상, 20 이하의 아릴렌,

고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알칸디일,

고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알칸디일,

고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알킬리덴, 및

고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알킬리덴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상으로 이루어지는 기이며,

$R_{31} \sim R_{34}$ 는, 각각 독립적으로,

수소 원자,

할로겐 원자,

탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬,

고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴, 또는

탄소수 1 이상, 10 이하의 불화알킬이다.)

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬의 주사슬에 2 개 이상의 알릴기를 갖는 고분자와, 2 관능 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물의 반응에 의한 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고분자는, 상기 고분자 사슬의 말단에, 알릴 구조를 2 개 이상 갖지 않는 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고분자는, 상기 고분자 사슬의 주사슬 중에, 알릴 구조를 1 개 이상 갖는 것을 특징으로 하는 수지.

청구항 6

가교 반응에 의해, 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지를 제작할 수 있는 것을 특징으로 하는 수지 전구체 조성물.

청구항 7

제 6 항에 기재된 수지 전구체 조성물과 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 도액 조성물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지를 최외층에 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체.

청구항 9

제 7 항에 기재된 도액 조성물을 습식 성형법으로 도전성 기체에 도포하는 공정과,

가열을 실시함으로써, 상기 도액 조성물 중의 유기 용제를 제거하는 공정과,

상기 유기 용제를 제거하는 공정에 있어서의 가열과 동시, 또는 계속 가열을 실시함으로써, 상기 도액 조성물 중의 수지 전구체 조성물의 가교 반응을 실시하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 성형물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수지, 수지 전구체 조성물, 도액 조성물, 전자 사진 감광체, 전자 사진 감광체의 제조 방법, 성형물 및 전자 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리카보네이트 수지는, 기계적 성질, 열적 성질 및 전기적 성질이 우수한 점에서, 다양한 산업 분야에 있어서 성형품의 소재에 이용되어 왔다. 최근, 폴리카보네이트 수지는, 그 광학적 성질 등도 함께 이용한 기능적인 제품의 분야에서도 많이 이용되고 있다. 그리고, 폴리카보네이트 수지가 이용되는 분야의 확대에 수반하여, 폴리카보네이트 수지에 대한 요구 성능도 다양화되고, 종래의 폴리카보네이트 수지만 아니라, 다양한 화학 구조를 갖는 폴리카보네이트 수지가 제안되고 있다.

[0003] 기능적인 제품의 일례로서, 폴리카보네이트 수지를 전하 발생 재료 및 전하 수송 재료와 같은 기능성 재료의 바인더 수지로서 사용한 유기 전자 사진 감광체가 있다.

[0004] 이 유기 전자 사진 감광체에는, 적용되는 전자 사진 프로세스에 따라, 소정의 감도, 전기 특성, 및 광학 특성을 구비하고 있는 것이 요구된다. 전자 사진 감광체는, 그 감광층의 표면에, 코로나 대전, 토너 현상, 종이에 대한 전사, 및 클리닝 처리 등의 조작이 반복 실시되기 때문에, 이들 조작을 실시할 때마다 전기적 및 기계적 외력이 가해진다. 따라서, 장기간에 걸쳐서 전자 사진의 화질을 유지하기 위해서는, 전자 사진 감광체의 표면에 형성된 감광층에, 이들 외력에 대한 내구성이 요구된다. 또, 유기 전자 사진 감광체는, 통상, 기능성 재료와 함께 바인더 수지를 유기 용제에 용해하고, 도전성 기판 등에 캐스트 제막하는 방법으로 제조되기 때문에, 유기 용제에 대한 용해성 및 안정성이 요구된다.

[0005] 종래, 감광체용 바인더 수지로서, 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로판 또는 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥산 등을 원료로 하는 폴리카보네이트 수지가 사용되어 왔지만, 내구성의 점에서 충분히 만족할 수 없었다. 내구성의 개선책의 하나로서, 감광층의 내마모성을 향상시키는 것을 생각할 수 있다. 감광층의 내마모성을

향상시키기 위한 효과적인 기술로는, 폴리카보네이트를 가교하는 기술이 알려져 있다.

- [0006] 특허문헌 1 에는, 라디칼 개시제를 사용한 가교 반응에 의해, 알릴기를 갖는 폴리카보네이트 수지를 가교하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 1 에 의하면, 가교 폴리카보네이트 수지는, 비스페놀 A 형 폴리카보네이트 수지보다 기계 강도 (인장 강도 등) 가 양호하다.
- [0007] 특허문헌 2 에는, 에폭시기 등을 갖는 폴리카보네이트 수지를, 이온 기구로 가교한 가교 폴리카보네이트 수지가 기재되어 있다.
- [0008] 특허문헌 3 에는, 이중 결합을 갖는 폴리카보네이트와 복수의 규소-수소 결합을 갖는 화합물을 백금 촉매 존재 하에 반응시키는 것에 의한 가교 기술이 기재되어 있다.
- [0009] 또, 특허문헌 3 에는, 이중 결합을 갖는 폴리카보네이트와 규소 원자 상에 알콕시기 및 수소를 갖는 화합물을 백금 촉매 존재하에 반응시키고, 그 후에 가수분해와 축합 반응을 실시하는 것에 의한 가교 기술이 기재되어 있다.
- [0010] 특허문헌 4 에는, 알릴기를 갖는 폴리카보네이트 공중합체를 120 °C 이상 260 °C 이하로 가열한 상태에서 전자 선을 조사하는 것에 의한 가교 기술이 개시되어 있다.
- [0011] 특허문헌 5 에는, 알릴기를 갖는 폴리카보네이트에, 특정 구조의 트리아릴아민, 및 트리아릴아민 구조를 갖지 않는 라디칼 중합성 화합물을 사용하여, 무촉매로 가열에 의해 가교하는 방법이 개시되어 있다.
- [0012] 특허문헌 6 에는, 지방족-방향족 폴리에스테르의 말단에 안트라센 골격을 갖는 수지를 비스말레이미드로 사슬 길이 신장한 수지가 기재되어 있다.
- [0013] 특허문헌 7 에는, 푸란 구조를 갖는 지방족 폴리에스테르, 폴리아미드, 또는 폴리우레아와 다관능 말레이미드의 반응에 의한 가교 수지가 개시되어 있다.
- [0014] 비특허문헌 1 에는, 지방족-방향족 폴리에스테르의 일부에 안트라센디카르복실산 골격을 도입한 수지를 2 관능의 말레이미드 화합물로 가교한 수지가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-77338호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평9-319102호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2000-44668호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2007-314719호
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2010-72019호
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2003-286347호
- (특허문헌 0007) 미국 특허 제3435003호 명세서

비특허문헌

- [0016] (비특허문헌 0001) Macromolecules 1999, 32, 5786 ~ 5792

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 폴리카보네이트 수지에 있어서는, 라디칼 개시제를 사용함으로써 전하 수송 물질 (Charge Transport Material, CTM) 이 변질되거나, 첨가한 개시제가 감광체에 잔존하기 때문에 감광체로서 사용

했을 때에 잔류 전위가 상승하거나 할 우려가 있었다.

- [0018] 특허문헌 2 에 기재된 가교 폴리카보네이트 수지에 있어서는, 개시 반응에 아미노기 등의 구핵성기를 갖는 화합물, 또는 무수 카르복실산기 등의 산성기를 사용한다. 그 때문에, CTM 가 변질되거나, 첨가한 화합물이 감광체에 잔존하기 때문에 감광체로서 사용했을 때에 잔류 전위가 상승한다는 문제가 있었다. 또, 특허문헌 2 에는, 개시된 수지가 가교하고 있는 것을 확인한 기재가 없고, 개시된 물성 향상의 효과가, 가교 구조에서 유래한 것인지가 불명확하다.
- [0019] 특허문헌 3 에 기재된 폴리카보네이트에 있어서는, 백금 촉매를 사용하기 때문에, CTM 가 변질되거나, 첨가한 촉매가 감광체에 잔존하기 때문에 감광체로서 사용했을 때에 잔류 전위가 상승한다는 문제가 있었다. 또, 도액 중에서의 반응 억제가 곤란하고, 도액 보관 중에 점도가 상승하거나, 겔화하는 등의 문제가 있었다.
- [0020] 특허문헌 4 에 기재된 폴리카보네이트에 있어서는, 전자선을 조사했을 때에 CTM 가 변질되고, 감광체로서 사용했을 때에 잔류 전위가 상승한다는 문제가 있었다.
- [0021] 상기에서 볼 수 있는 바와 같이, 전기 특성 악화의 원인이 되는 라디칼 개시제, 반응 촉매를 포함하지 않고, 또 CTM 을 변질시키는 UV, 전자선 등을 사용하지 않고 가교 폴리카보네이트, 및 가교 폴리알릴레이트가 얻어지는 예도 있다.
- [0022] 이와 같은 예로서, 특허문헌 5 에는, 라디칼 중합 활성이 높고, 개시제의 사용이나 UV 의 조사 없이 가열하는 것만으로 라디칼 중합하는 모노머를 사용하고, 거기에 알릴기를 갖는 폴리카보네이트를 공중시키는 기술이 보고되어 있다. 그러나, 개시제나 광조사가 없어도 라디칼 중합하는 모노머를 사용하고 있어 당해 중합성 모노머 단독의 중합물이 주로 생성되고, 상대적으로 라디칼 중합 활성이 낮은 알릴기를 갖는 폴리카보네이트와 당해 중합성 모노머의 반응 확률은 낮다고 생각된다. 그 때문에, 얻어진 조성물은 폴리머의 치밀한 3 차원 망목 구조를 갖는 것이 아니라, 폴리카보네이트 수지와 라디칼 중합 모노머의 가교 중합물이 따로 따로 존재하고, 그 일부분만이 결합된 조성물로 되어 있다고 생각된다. 그리고, 통상, 저분자로서 존재하는 전하 수송 물질이 고분자량화하는 것에 의한 물성 향상의 효과가 지배적이며, 폴리카보네이트 부분이 가교되는 것에 의한 물성 향상은 불충분한 것이었다. 또, 개시제가 없어도 라디칼 중합이 진행되는 고효율인 화합물을 사용하고 있기 때문에, 도액 조성물의 단계에서 중합이 진행되는 것을 억제하는 것이 곤란하고, 도액 보관 중의 점도의 상승이나, 겔화 등의 문제가 있었다.
- [0023] 이들 요구를 만족시킬 수 있는 가교 기술로서, 특허문헌 6 에는, 폴리카보네이트 이외의 수지를 사용한 예로는, 딜스·알더 반응에 의한 지방족-방향족 폴리에스테르의 분자량 신장 반응에 의한 직사슬 고분자가 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 6 에 기재된 발명의 목적은, 딜스·알더 반응에 의해 형성된 결합이 고온에서 해리하는 레트로딜스·알더 반응을 일으키는 것을 이용하고, 고온에서는 저점도화에 의해 용융 점도가 저하됨으로써 열성형성이 향상되고, 실용 온도역에서는 분자량이 증대되어 있음으로써 기계 물성이 향상되고, 또한 직사슬 구조를 가짐으로써 가용성을 유지하는 것을 특징으로 한 기술이다. 그리고, 이 목적은, 가교 구조를 도입함으로써 내용제성의 향상이나 기계적 강도를 향상시키는 것을 목표로 하는 본 발명의 목적과는 상이하다. 또, 특허문헌 6 에는, 당해 특허문헌 6 에 기재된 기술을 방향족 폴리카보네이트, 또는 전방향족 폴리에스테르에 적용하는 것은 기재도 시사도 없다.
- [0024] 또, 지방족 폴리에스테르, 폴리아미드, 또는 폴리우레아를 딜스·알더 반응으로 가교하는 예가 특허문헌 7 에 기재되어 있다. 그러나, 이들 예는, 연질인 지방족 수지를 가교함으로써 내용제성의 부여와, 사용 목적인 다이어램 시일이나 접착제에 적용 가능한 엘라스토머를 얻는 것을 목적으로 하고 있다. 그리고, 이들 예의 기술 사상은, 기계적 강도가 높은 방향족 폴리카보네이트나, 전방향족 폴리에스테르를 가교에 의해 더욱 고강도화하는 본 발명의 사상과는 상이한 것이다. 또, 특허문헌 7 에는, 당해 특허문헌 7 에 기재된 기술을 방향족 폴리카보네이트, 또는 전방향족 폴리에스테르에 적용하는 것은 기재도 시사도 없다.
- [0025] 비특허문헌 1 에는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET) 에 안트라센디카르복실산 골격을 도입하고, 2 관능의 말레이미드 화합물에 의해 가교하는 예가 기재되어 있다. 이 예의 목적은, 가열 가교에 의해 기계 물성을 향상시키는 점에서는 본 발명의 목적과 유사하지만, 비특허문헌 1 에는, 당해 비특허문헌 1 에 기재된 기술을 폴리카보네이트나 폴리알릴레이트에 적용하는 예는 기재도 시사도 없다. 또 PET 는, 전자 사진 감광체 용도에 사용하는 것을 생각하면, 통상, 도포 용제로서 사용되는 THF 등의 유기 용제에 대한 용해성이 낮고, 또 트리아릴아민 등의 전하 수송 물질과의 상용성이 나빠, 당해 용도로는 사용할 수 없다.
- [0026] 본 발명의 제 1 목적은, 전기 특성 악화의 원인이 되는 라디칼 개시제 또는 반응 촉매 등을 포함하지 않고, 또

한, 전하 수송 물질 (CTM) 을 변질시키는 UV 또는 전자선 등을 사용하지 않고 제조할 수 있고, 복수의 중합성 성분이 있는 경우에 단독 성분만의 중합체가 실질적으로 포함되지 않는 신규한 구조를 갖는 방향족 폴리카보네이트 및 폴리아릴레이트 중 적어도 어느 하나의 수지를 제공하는 것이다. 본 발명의 제 2 목적은, 도액 조성물의 단계에서의 반응이 일어나기 어려움으로써 특성 변화가 적은 특징을 갖는 수지 전구체 조성물, 및 도액 조성물을 제공하는 것이다. 또, 본 발명의 제 3 목적은, 상기 수지를 포함함으로써, 내마모성이 양호하고, 내마모성이 우수하고, 기계적 열화가 일어나기 어렵고, 잔류 전위의 악화가 없는 전자 사진 감광체 및 전자 사진 감광체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0027] 본 발명의 일 양태에 의하면, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리아릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 수지로서, 상기 수지는, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의한 고분자 사슬간의 결합을 갖는 것을 특징으로 하는 수지가 제공된다.
- [0028] 본 발명의 일 양태에 의하면, 가교 반응에 의해, 전술한 본 발명의 일 양태에 관련된 수지를 제작할 수 있는 것을 특징으로 하는 수지 전구체 조성물이 제공된다.
- [0029] 본 발명의 일 양태에 의하면, 전술한 본 발명의 일 양태에 관련된 수지 전구체 조성물과, 유기 용제를 포함하는 것을 특징으로 하는 도액 조성물이 제공된다.
- [0030] 본 발명의 일 양태에 의하면, 전술한 본 발명의 일 양태에 관련된 수지를 최외층에 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체가 제공된다.
- [0031] 본 발명의 일 양태에 의하면, 전술한 본 발명의 일 양태에 관련된 도액 조성물을 습식 성형법으로 도전성 기체에 도포하는 공정과, 가열을 실시함으로써, 상기 도액 조성물 중의 유기 용제를 제거하는 공정과, 상기 유기 용제를 제거하는 공정에 있어서의 가열과 동시, 또는 계속 가열을 실시함으로써, 상기 도액 조성물 중의 수지 전구체 조성물의 가교 반응을 실시하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 전자 사진 감광체의 제조 방법이 제공된다.
- [0032] 본 발명의 일 양태에 의하면, 전술한 본 발명의 일 양태에 관련된 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 성형물이 제공된다.
- [0033] 본 발명의 일 양태에 의하면, 전술한 본 발명의 일 양태에 관련된 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스가 제공된다.
- [0034] 본 발명의 일 양태에 의하면, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리아릴레이트 중 적어도 어느 한 수지에 있어서, 전기 특성 악화의 원인이 되는 라디칼 개시제 또는 반응 촉매 등을 포함하지 않고, 또한, 전하 수송 물질 (CTM) 을 변질시키는 UV 또는 전자선 등을 사용하지 않고 제조할 수 있고, 중합성 성분의 단독 중합체가 실질적으로 포함되지 않는 신규한 구조를 갖는 수지를 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태에 의하면, 도액 조성물의 단계에서의 반응이 일어나기 어려움으로써 특성 변화가 적은 특징을 갖는 수지 전구체 조성물, 및 도액 조성물을 제공할 수 있다. 또, 본 발명의 일 양태에 의하면, 상기 수지를 포함함으로써, 내마모성이 우수하고, 기계적 열화가 일어나기 어렵고, 잔류 전위의 악화가 없는 전자 사진 감광체를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명자들은, 상기한 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의해 가교 가능한 구조를 갖는 가교 전구체 폴리카보네이트 수지, 폴리아릴레이트 수지, 및 그 공중합 수지가 용액 안정성이 우수하고, 얻어진 가교 수지의 내용제성, 내마모성이 우수하고, 전자 사진 감광체로서 사용했을 때의 전기 특성이 양호한 것을 알아냈다. 본 발명은, 이와 같은 지견에 기초하여 완성되었다.
- [0036] [수지]
- [0037] 본 실시형태에 관련된 수지는, 방향족 폴리카보네이트 및 폴리아릴레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 개의 수지이다. 구체적인 수지로는, 방향족 폴리카보네이트, 폴리아릴레이트, 및 방향족 폴리카보네이트-폴리아릴레이트 공중합체 (이하, 이들을 단순히 「PC 류」 라고도 한다) 를 들 수 있다.
- [0038] 이하에, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 PC 류, 이 PC 류를 사용한 도액 조성물, 전자 사진 감광체 및 전자 디바이스에 대해 상세하게 설명한다.

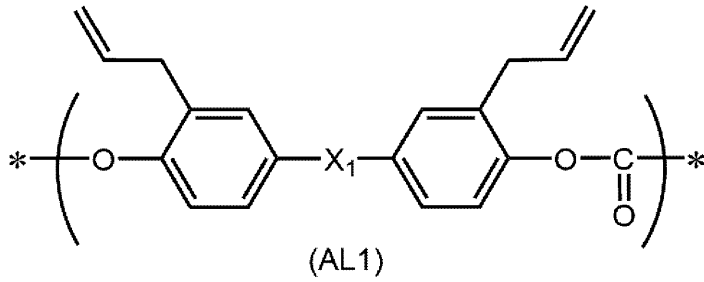
- [0039] 본 실시형태에 관련된 수지는, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의한 고분자 사슬간의 결합을 갖는다.
- [0040] 본 실시형태에 관련된 수지는, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의해 가교 가능한 구조를 갖는 알릴 및 말레이미드의 적어도 1 개를 구조 중에 갖는 고분자와, 각각의 상대방의 기를 갖는 가교제 또는 고분자와의 조합으로 가교 반응시켜 얻을 수 있다.
- [0041] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 예를 들어, 이하와 같은 조합의 반응에 의해 형성할 수 있다.
- [0042] (i) 고분자 사슬에 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자와 2 관능 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물의 반응
- [0043] (ii) 고분자 사슬에 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자와 2 관능 이상의 알릴기를 갖는 화합물의 반응
- [0044] (iii) 고분자 사슬에 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자와 고분자 사슬에 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자의 반응
- [0045] (iv) 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖고, 고분자 사슬 한 개당의 상기 알릴기 및 상기 말레이미드기의 평균 개수가 각각 1 이상인 고분자의 반응
- [0046] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 예를 들어, 하기 (i-1)의 반응이어도 된다.
- [0047] (i-1)
- [0048] 고분자 사슬의 주사슬에 2 개 이상의 알릴기를 갖는 고분자와 2 관능 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물의 반응
- [0049] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 예를 들어, 하기 (iii-1) ~ (iii-8) 중 적어도 어느 하나의 반응이어도 된다.
- [0050] (iii-1)
- [0051] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,
- [0052] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자의 반응
- [0053] (iii-2)
- [0054] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,
- [0055] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖고, 또한 주사슬 내에도 당해 알릴 구조를 1 이상 갖는 고분자의 반응
- [0056] (iii-3)
- [0057] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,
- [0058] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 일방의 말단에 당해 알릴 구조를 1 개 갖고, 타방의 말단에는 당해 알릴 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 당해 알릴 구조를 2 개 이상 갖는 고분자의 반응
- [0059] (iii-4)
- [0060] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,
- [0061] 고분자 사슬의 양 말단에는 알릴 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자의 반응
- [0062] (iii-5)
- [0063] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,

- [0064] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자의 반응
- [0065] (iii-6)
- [0066] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,
- [0067] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 양 말단에 말레이미드 구조를 1 개씩 갖고, 또한 주사슬 내에도 말레이미드 구조를 1 개 이상 갖는 고분자의 반응
- [0068] (iii-7)
- [0069] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,
- [0070] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 일방의 말단에 말레이미드 구조를 1 개 갖고, 타방의 말단에는 말레이미드 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 말레이미드 구조를 2 개 이상 갖는 고분자의 반응
- [0071] (iii-8)
- [0072] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자와,
- [0073] 고분자 사슬의 양 말단에는 말레이미드 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자의 반응
- [0074] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합에 사용되는 고분자는, 고분자 사슬의 말단에, 알릴 구조 및 말레이미드 구조의 적어도 일방을 2 개 이상 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0075] 예를 들어, 상기 (i) 의 반응의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 알릴 구조가 결합하고 있지 않아도 되고, 또, 고분자 사슬의 말단에는 알릴 구조가 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0076] 예를 들어, 상기 (ii) 의 반응의 경우, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 되고, 또, 고분자 사슬의 말단에는 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0077] 예를 들어, 상기 (iii) 의 반응의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 알릴 구조가 결합하고 있지 않고, 또한, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 되고, 또, 고분자 사슬의 말단에는 알릴 구조 및 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0078] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합에 사용되는 고분자는, 고분자 사슬의 주사슬 중에, 알릴 구조 및 말레이미드 구조의 적어도 일방을 1 개 이상 갖는 것도 바람직하다.
- [0079] 예를 들어, 상기 (i) 의 반응의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴 구조가 1 개 이상 결합하고 있어도 되고, 또, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 알릴 구조가 결합하고 있어도 된다.
- [0080] 예를 들어, 상기 (ii) 의 반응의 경우, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 말레이미드 구조가 1 개 이상 결합하고 있어도 되고, 또, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 말레이미드 구조가 결합하고 있어도 된다.
- [0081] 예를 들어, 상기 (iii) 의 반응의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴 구조가 1 개 이상 결합하고, 또한, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 말레이미드 구조가 1 개 이상 결합하고 있어도 된다.
- [0082] 또, 예를 들어, 상기 (iii) 의 반응의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 알릴 구조가 결합하고, 또한, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 말레이미드 구조가 결합하고 있어도 된다.
- [0083] 고분자 사슬의 주사슬에 알릴 구조 또는 말레이미드 구조가 결합하는 경우, 알릴 구조 또는 말레이미드 구조가, 고분자 사슬의 주사슬에 직접 결합하고 있어도 되고, 다른 기를 개재하여 고분자 사슬의 주사슬에 결합하고 있

어도 된다.

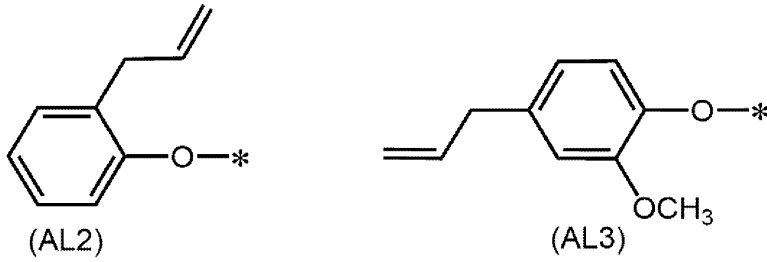
- [0084] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합에 사용되는 고분자는, 고분자 사슬의 말단에, 알릴기 및 말레이미드기의 적어도 일방을 2 개 이상 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0085] 예를 들어, 상기 (iv) 의 반응의 경우, 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖는 고분자로는, 이하의 양태의 고분자를 들 수 있다.
- [0086] (iv-1) 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 알릴기 및 말레이미드기가 결합하고 있지 않은 고분자
- [0087] (iv-2) 고분자 사슬의 일방의 말단에는, 알릴기 및 말레이미드기의 일방이 결합하고, 고분자 사슬의 타방의 말단에는, 알릴기 및 말레이미드기의 어느 것도 결합하지 않고, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 타방이 적어도 1 개 결합하는 고분자
- [0088] (iv-3) 고분자 사슬의 말단에는 알릴기 및 말레이미드기가 결합하고 있지 않은 고분자
- [0089] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합에 사용되는 고분자는, 고분자 사슬의 주사슬 중에, 알릴기 및 말레이미드기의 적어도 일방을 1 개 이상 갖는 것도 바람직하다.
- [0090] 예를 들어, 상기 (iv) 의 반응의 경우, 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 어느 1 개 이상이 결합하고 있어도 되고, 또, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 알릴기 및 말레이미드기가 결합하고 있어도 된다.
- [0091] 예를 들어, 상기 (iv) 의 반응의 경우, 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖는 고분자로는, 이하의 양태의 고분자를 들 수 있다.
- [0092] (iv-4) 고분자 사슬의 양 말단에 말레이미드기가 1 개씩 결합하고, 또한 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기가 적어도 1 개 결합하는 고분자
- [0093] 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기 또는 말레이미드기가 결합하는 경우, 알릴기 또는 말레이미드기가, 고분자 사슬의 주사슬에 직접 결합하고 있어도 되고, 다른 기를 개재하여 고분자 사슬의 주사슬에 결합하고 있어도 된다.
- [0094] 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬의 말단끼리만의 결합이 아닌 것도 바람직하다.
- [0095] 즉, 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 일방의 고분자의 말단에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 일방과, 타방의 고분자의 주사슬에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 타방과의 결합이거나, 및 일방의 고분자의 주사슬에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 일방과, 타방의 고분자의 주사슬에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 타방과의 결합의 적어도 어느 것을 갖는 것도 바람직하다.
- [0096] 고분자 사슬의 말단끼리만의 결합이 아님으로써, 고분자 사슬끼리의 3 차원 가교가 일어나, 수지의 내용제성 등이 향상되기 쉬워진다.
- [0097] 또, 고분자 사슬의 말단끼리의 결합이 아니어도, 반응성기를 2 개 갖는 고분자 사슬끼리의 결합의 경우에도, 동일하게 3 차원 가교는 일어나지 않고, 직사슬형의 고분자가 된다. 그 때문에, 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬에 2 개의 반응점 (반응성기) 을 갖는 고분자끼리 (예를 들어, 말단에 반응성기를 갖는 고분자끼리) 만의 반응에 의한 결합이 아닌 것도 바람직하다.
- [0098] 또, 본 실시형태에 관련된 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬의 말단끼리의 결합을 포함하고 있어도 된다.
- [0099] 본 실시형태에 있어서, 알릴기 또는 알릴 구조로는, 말레이미드기와 반응을 일으키는 구조이면, 특별히 한정되지 않고 적용할 수 있다. 반응성의 높이부터, 예를 들어, 디알릴비스페놀 골격을 갖는 화합물 또는 수지, 알릴페놀, 그리고 오이게놀을 들 수 있다.
- [0100] 본 실시형태에 있어서, 알릴기 또는 알릴 구조는, 하기 식 (AL1), (AL2) 및 (AL3) 으로 나타내는 구조 중 적어도 어느 하나의 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 하기 식 (AL1) 로 나타내는 알릴 구조는, 알릴기를 2 개 갖는다.

[0101] [화학식 1]



[0102]

[0103] [화학식 2]



[0104]

[0105] (상기 일반식 (AL1) 에 있어서,

[0106] X_1 은, 각각 독립적으로,

[0107] 단결합,

[0108] $-C(-R_{11})_2-$,

[0109] $-O-$,

[0110] $-S-$,

[0111] $-SO-$,

[0112] $-SO_2-$,

[0113] $-N(-R_{12})-$,

[0114] $-P(-R_{13})-$,

[0115] $-P=O(-R_{14})-$,

[0116] 카르보닐,

[0117] 에스테르,

[0118] 아미드,

[0119] 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬렌,

[0120] 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬리덴,

[0121] 탄소수 8 이상, 20 이하의 알킬리덴아릴렌알킬리덴,

[0122] 고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬렌,

[0123] 고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬리덴,

[0124] 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴렌,

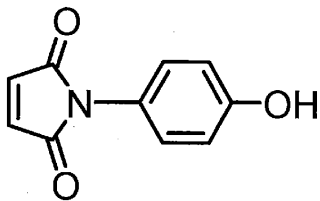
[0125] 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알칸디일,

- [0126] 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알칸디일,
- [0127] 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알킬리덴,
- [0128] 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알킬리덴, 및
- [0129] 나프틸렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상으로 이루어지는 기이며,
- [0130] $R_{11} \sim R_{14}$ 는, 각각 독립적으로,
- [0131] 수소 원자,
- [0132] 할로겐 원자,
- [0133] 탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬,
- [0134] 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴, 또는
- [0135] 탄소수 1 이상, 10 이하의 불화알킬이다.)
- [0136] 상기 일반식 (AL1) ~ (AL3) 에 있어서, * 는, 결합 위치를 나타낸다.

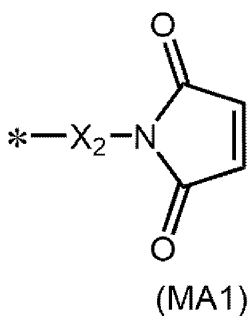
[0137] 본 실시형태에 있어서, 말레이미드기 또는 말레이미드 구조로는, 알릴기와 반응을 일으키는 구조이면, 특별히 한정되지 않고 적용할 수 있고, 이하의 것이 바람직하게 사용된다.

[0138] 말레이미드기 또는 말레이미드 구조를 갖는 화합물 또는 수지로는, 예를 들어, 4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, m-페닐렌비스말레이미드, 비스페놀 A 디페닐에테르비스말레이미드(2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판), 3,3'-디메틸-5,5'-디에틸-4,4'-디페닐메탄비스말레이미드, 4-메틸-1,3-페닐렌비스말레이미드, 1,6-비스말레이미드-(2,2,4-트리메틸)헥산, 4,4'-디페닐에테르비스말레이미드, 4,4'-디페닐술폰비스말레이미드, 1,3-비스(3-말레이미드페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-말레이미드페녹시)벤젠, 4,4'-메틸렌디아닐린을 갖는 디페닐메탄-4,4'-비스말레이미드 폴리머, N,N'-(2,2'-디에틸-6,6'-디메틸렌디페닐렌)비스말레이미드, N,N'-(4-메틸-m-페닐렌)비스말레이미드, N,N'-m-페닐렌디말레이미드, N,N'-m-페닐렌비스말레이미드, 폴리페닐메탄비스말레이미드 등의 비스말레이미드류, N-페닐말레이미드 등의 모노말레이미드류, 하기 화합물 (MA4-1) 로 분자 말단이 정지된 구조를 갖는 PC 류를 들 수 있다.

[0139] [화학식 3]



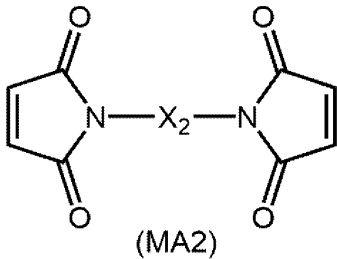
- [0140] 본 실시형태에 있어서, 말레이미드기 또는 말레이미드 구조는, 하기 일반식 (MA1) 로 나타내는 구조를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0141]
- [0142] [화학식 4]



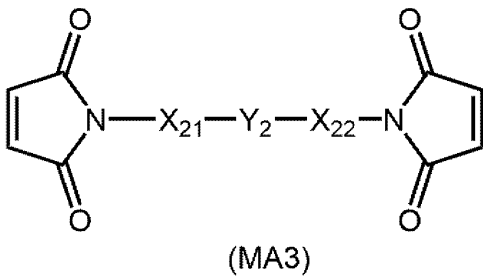
[0143]

- [0144] (상기 일반식 (MA1) 에 있어서,
- [0145] X_2 는, 단결합, 또는 다른 골격과의 연결기이며,
- [0146] 당해 연결기로서의 X_2 는, 탄소 원자, 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 규소 원자, 인 원자 및 붕소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 원자를 포함하고, 연결기를 구성하는 원자끼리의 결합 양식이 모두 공유 결합으로 이루어지는 기이다.)
- [0147] 상기 일반식 (MA1) 에 있어서, * 는, 결합 위치를 나타낸다.
- [0148] 본 실시형태에 있어서, 말레이미드기 또는 말레이미드 구조를 복수 갖는 화합물 또는 고분자가, 상기 일반식 (MA1) 로 나타내는 구조를 복수 포함하는 것도 바람직하다.
- [0149] 당해 화합물 또는 고분자가 상기 일반식 (MA1) 로 나타내는 구조를 복수 포함하는 경우, 복수의 상기 일반식 (MA1) 로 나타내는 구조는, 서로 동일하거나 또는 상이하고, 복수의 상기 일반식 (MA1) 로 나타내는 구조는, 서로 단결합으로 결합하거나 또는 다른 기를 개재하여 연결되어 있는 것이 바람직하다.
- [0150] 본 실시형태에 있어서, 말레이미드기 또는 말레이미드 구조는, 하기 일반식 (MA2) 및 일반식 (MA3) 으로 나타내는 구조 중 적어도 어느 하나의 구조 중에 포함되는 것이 바람직하다.

[0151] [화학식 5]

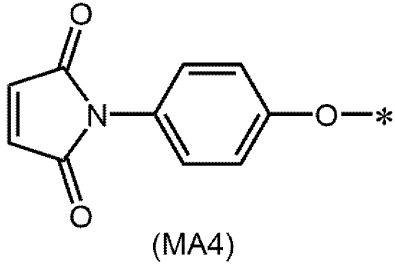


[0152]
[0153] [화학식 6]



- [0154]
- [0155] (상기 일반식 (MA2) 에 있어서의 X_2 , 그리고 상기 일반식 (MA3) 에 있어서의 X_{21} 및 X_{22} 는, 각각 독립적으로, 상기 일반식 (MA1) 에 있어서의 X_2 와 동일한 의미이고,
- [0156] 상기 일반식 (MA3) 에 있어서의 Y_2 는, 방향족 폴리카보네이트 골격 또는 폴리아릴레이트 골격을 포함하는 기이다.)
- [0157] 본 실시형태에 있어서, 말레이미드기 또는 말레이미드 구조는, 하기 일반식 (MA4) 로 나타내는 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 하기 일반식 (MA4) 에 있어서, * 는, 결합 위치를 나타낸다.

[0158] [화학식 7]



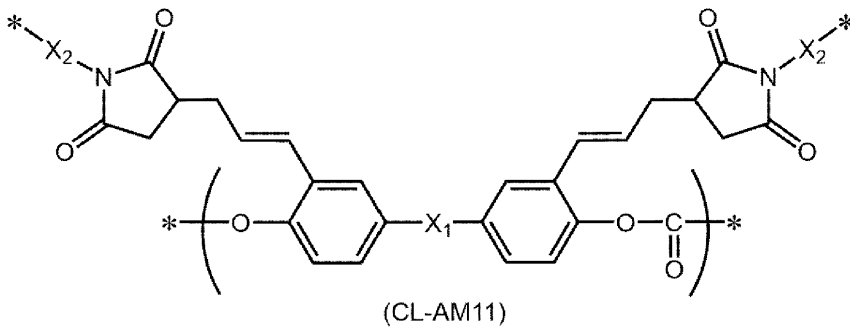
[0159]

[0160] 본 실시형태에 있어서, 알릴기 또는 알릴 구조와, 말레이미드기 또는 말레이미드 구조와의 비율은, 목표로 하는 물성이나 목적으로 하는 용도에 따라 적절히 설정 가능하다.

[0161] 말레이미드기의 몰수 M_{MA} 에 대한 알릴기의 몰수 M_{AL} 의 몰비 (M_{AL}/M_{MA}) 는, 0.01 이상, 100 이하인 것이 바람직하고, 0.1 이상, 10 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.2 이상, 5 이하인 것이 더욱 바람직하다. 몰비 M_{AL}/M_{MA} 가 0.01 이상, 100 이하이면, 가교가 충분히 진행되어, 내용제성 및 기계 물성이 향상되기 쉽다.

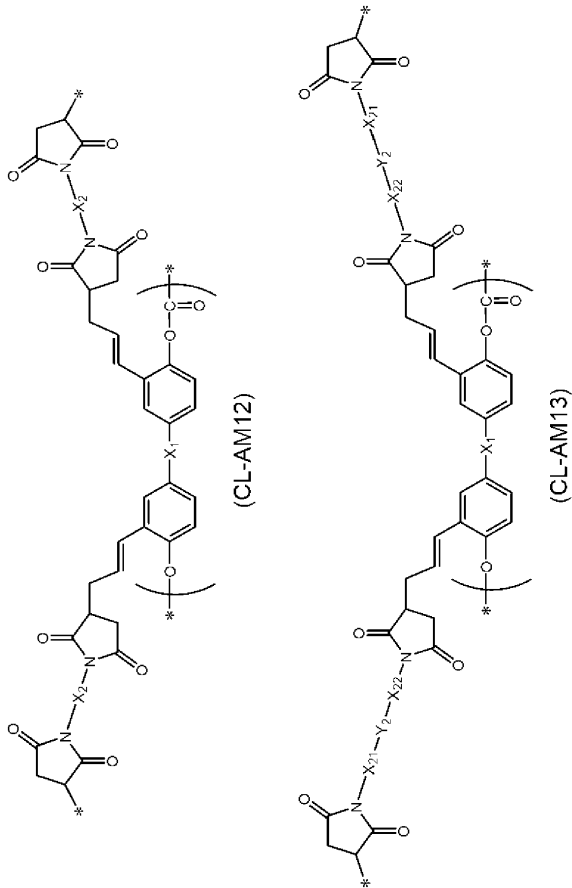
[0162] 본 실시형태에 관련된 수지가 갖는, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의한 고분자 사슬간의 결합으로는, 예를 들어, 이하의 구조와 같은 결합을 들 수 있다.

[0163] [화학식 8]



[0164]

[0165] [화학식 9]

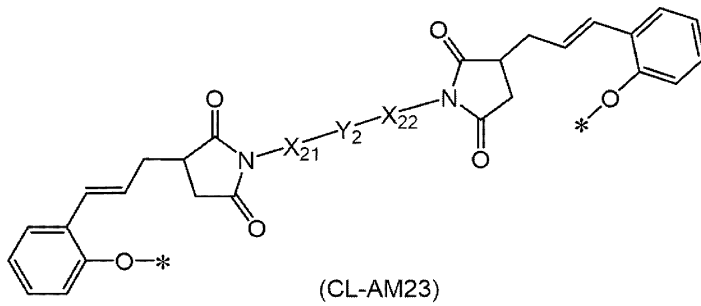
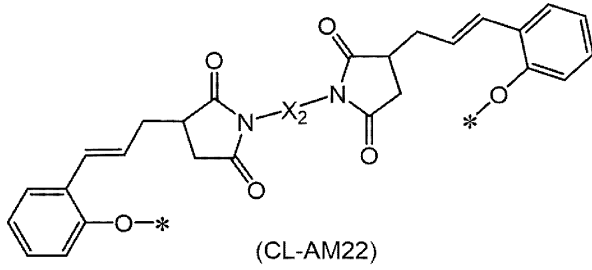
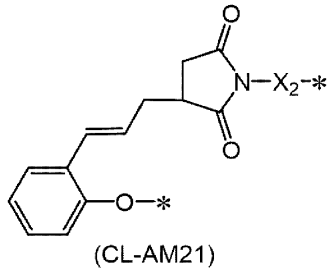


[0166]

[0167] (상기 일반식 (CL-AM11) 및 (CL-AM12) 에 있어서, X_1 은, 상기 일반식 (AL1) 에 있어서의 X_1 과 동일한 의미이고, X_2 는, 상기 일반식 (MA1) 에 있어서의 X_2 와 동일한 의미이며, * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

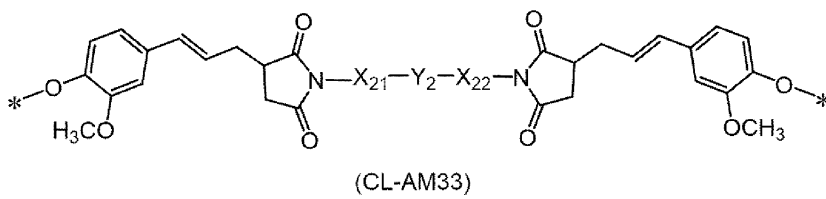
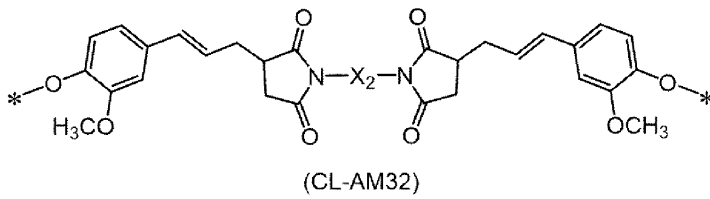
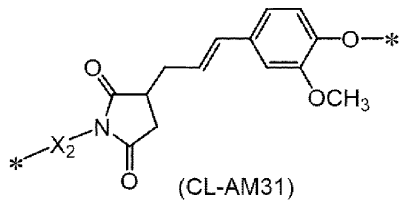
[0168] (상기 일반식 (CL-AM13) 에 있어서, X_1 은, 상기 일반식 (AL1) 에 있어서의 X_1 과 동일한 의미이고, X_{21} 및 X_{22} 는, 각각 독립적으로, 상기 일반식 (MA1) 에 있어서의 X_2 와 동일한 의미이며, Y_2 는, 상기 일반식 (MA3) 에 있어서의 Y_2 와 동일한 의미이며, * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

[0169] [화학식 10]



[0170]

[0171] [화학식 11]



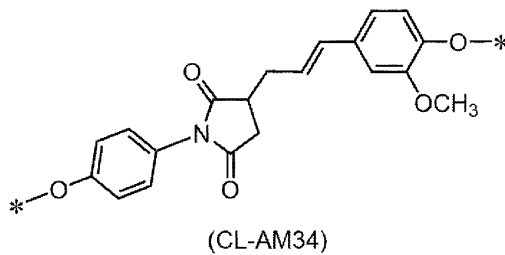
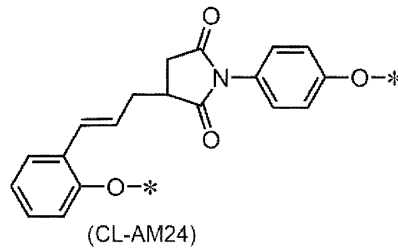
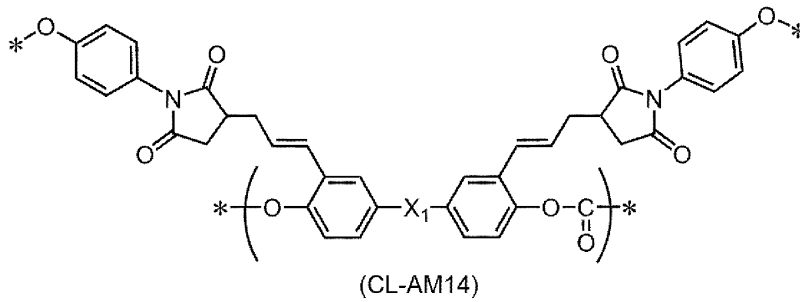
[0172]

[0173] (상기 일반식 (CL-AM21), (CL-AM22), (CL-AM31) 및 (CL-AM32) 에 있어서, X_2 는, 상기 일반식 (MA1) 에 있어서의 X_2 와 동일한 의미이고, * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

[0174] (상기 일반식 (CL-AM23) 및 (CL-AM33) 에 있어서, X_{21} 및 X_{22} 는, 각각 독립적으로, 상기 일반식 (MA1) 에 있어

서의 X₂ 와 동일한 의미이고, Y₂ 는, 상기 일반식 (MA3) 에 있어서의 Y₂ 와 동일한 의미이며, * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

[0175] [화학식 12]



[0176]

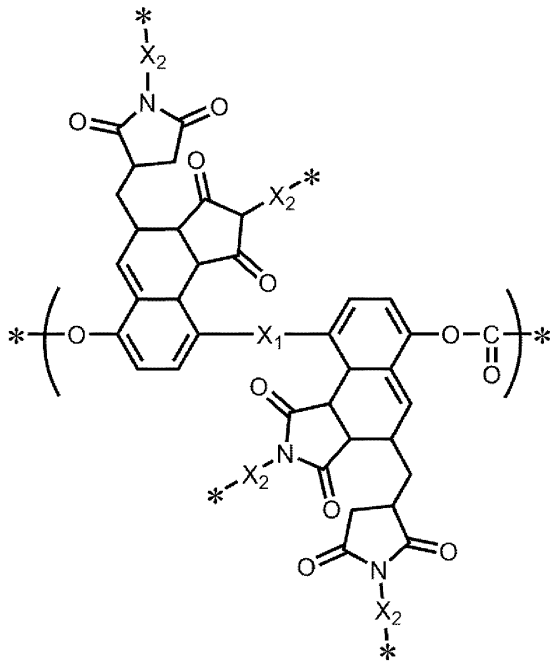
[0177] (상기 일반식 (CL-AM14) 에 있어서, X₁ 은, 상기 일반식 (AL1) 에 있어서의 X₁ 과 동일한 의미이고, 상기 일반식 (CL-AM14), (CL-AM24) 및 (CL-AM34) 에 있어서, * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

[0178]

고분자 사슬간의 결합은, 알릴기와 말레이미드기의 엔 반응 (Ene reaction) 에 의한 결합이어도 되고, 알릴기와 말레이미드기의 엔 반응에 이어서 일어나는 딜스·알더 반응 (Diels-Alder reaction) 에 의한 결합이어도 된다.

본 실시형태에 관련된 수지는, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의한 고분자 사슬간의 결합으로서, 엔 반응에 의한 결합만 가지고 있어도 되고, 딜스·알더 반응에 의한 결합만 가지고 있어도 되고, 엔 반응에 의한 결합 및 딜스·알더 반응에 의한 결합의 양방을 가지고 있어도 된다. 예를 들어, 상기 일반식 (CL-AM11) 에 있어서, 엔 반응에 의한 양방의 결합에 대해, 추가로 딜스·알더 반응이 일어나, 하기 일반식 (CL-AM111) 로 나타내는 결합이 형성되어 있어도 된다. 또, 예를 들어, 상기 일반식 (CL-AM11) 에 있어서, 엔 반응에 의한 일방의 결합에 대해, 추가로 딜스·알더 반응이 일어나고, 엔 반응에 의한 타방의 결합에 대해서는 딜스·알더 반응이 일어나지 않고, 하기 일반식 (CL-AM112) 또는 (CL-AM113) 으로 나타내는 결합이 형성되어 있어도 된다. 상기 일반식 (CL-AM12), (CL-AM13), (CL-AM14), (CL-AM21), (CL-AM22), (CL-AM23), (CL-AM24), (CL-AM31), (CL-AM32), (CL-AM33) 및 (CL-AM34) 로 나타내는 결합에 있어서도, 엔 반응에 의한 결합 중 적어도 어느 하나의 결합에 대해 딜스·알더 반응이 일어나 결합이 형성되어 있어도 된다.

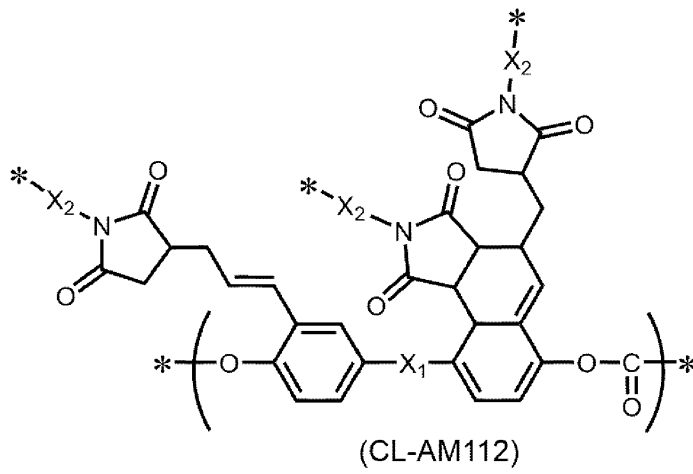
[0179] [화학식 13]



(CL-AM111)

[0180]

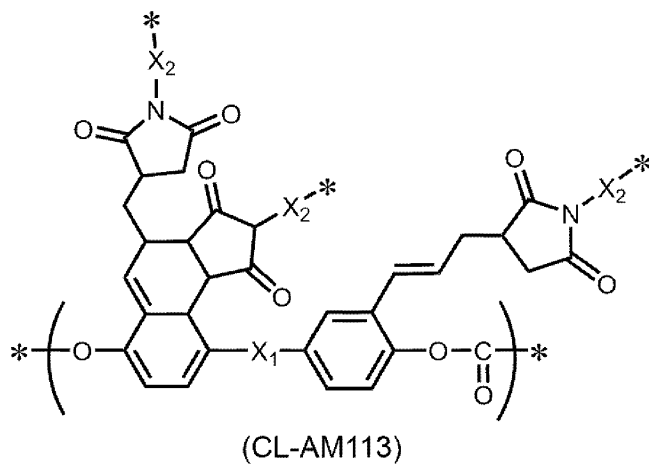
[0181] [화학식 14]



(CL-AM112)

[0182]

[0183] (상기 일반식 (CL-AM111), (CL-AM112) 및 (CL-AM113) 에 있어서, X₁ 은, 상기 일반식 (AL1) 에 있어서의 X₁ 과



(CL-AM113)

- [0208] $-P(-R_{33})-$,
- [0209] $-P=O(-R_{34})-$,
- [0210] 카르보닐,
- [0211] 에스테르,
- [0212] 아미드,
- [0213] 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬렌,
- [0214] 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬리덴,
- [0215] 고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬렌,
- [0216] 고리 형성 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬리덴,
- [0217] 고리 형성 탄소수 6 이상, 20 이하의 아릴렌,
- [0218] 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알칸디일,
- [0219] 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알칸디일,
- [0220] 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알킬리덴, 및
- [0221] 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알킬리덴으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상으로 이루어지는 기이며,
- [0222] $R_{31} \sim R_{34}$ 는, 각각 독립적으로,
- [0223] 수소 원자,
- [0224] 할로겐 원자,
- [0225] 탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬,
- [0226] 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴, 또는
- [0227] 탄소수 1 이상, 10 이하의 불화알킬이다.)
- [0228] 상기 일반식 (UN11) 에 있어서, * 는, 결합 위치를 나타낸다.
- [0229] 상기 일반식 (AL1) 중의 $R_{11} \sim R_{14}$ 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 R_3 이 나타내는 할로겐 원자는, 각각 독립적으로, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다.
- [0230] 상기 일반식 (AL1) 중의 $R_{11} \sim R_{14}$ 그리고 일반식 (UN11) 중의 R_3 이 나타내는 탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, n-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데실, 이소프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, 이소헥실, sec-헥실, tert-헥실, 이소헵틸, sec-헵틸, tert-헵틸, 이소옥틸, sec-옥틸, tert-옥틸, 이소노닐, sec-노닐, tert-노닐, 이소데실, sec-데실, 및 tert-데실 등의 기를 들 수 있다.
- [0231] 상기 일반식 (AL1) 중의 $R_{11} \sim R_{14}$ 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 R_3 이 나타내는 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 페닐, 나프틸, 및 비페닐 등의 기를 들 수 있다.
- [0232] 상기 일반식 (AL1) 중의 $R_{11} \sim R_{14}$ 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 R_3 이 나타내는 탄소수 1 이상, 10 이하의 불화알킬은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 전술한 일반식 (UN11) 의 R_3 이 나타내는 탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬로 예시한 알킬에 있어서, 탄소 원자가 갖는 적어도 1 개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬의 기를 들 수 있다.
- [0233] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 X_3 이 나타내는 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬렌은, 각각 독립적으로, 직사슬형 또는 분기형의 알킬렌기를 들 수 있고, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로

필렌, 부틸렌, 헥실렌, 옥틸렌, 및 데실렌 등의 기를 들 수 있다.

[0234] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 X_3 이 나타내는 탄소수 2 이상, 20 이하의 알킬리덴은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 에틸리덴, 프로필리덴, 부틸리덴, 헥실리덴, 옥틸리덴, 데실리덴, 펜타데실리덴, 및 이코실리덴 등의 기를 들 수 있다.

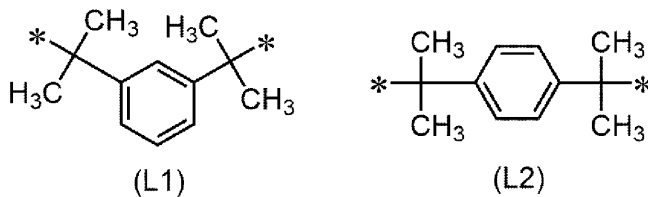
[0235] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 X_3 이 나타내는 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬렌은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 시클로프로필렌, 시클로부틸렌, 시클로헥실렌, 시클로옥틸렌, 시클로데실렌, 시클로펜타데실렌, 및 시클로이코실렌 등의 기를 들 수 있다.

[0236] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 X_3 이 나타내는 탄소수 3 이상, 20 이하의 시클로알킬리덴은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 시클로프로필리덴, 시클로부틸리덴, 시클로헥실리덴, 시클로옥틸리덴, 시클로데실리덴, 시클로펜타데실리덴, 시클로도데실리덴, 및 시클로이코실리덴 등의 기를 들 수 있다.

[0237] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 이 나타내는 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴렌 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 X_3 이 나타내는 고리 형성 탄소수 6 이상, 20 이하의 아릴렌은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 페닐렌, 나프틸렌, 및 비페니렌 등의 기를 들 수 있다.

[0238] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 이 나타내는 탄소수 8 이상, 20 이하의 알킬리덴아릴렌알킬리덴은, 각각 독립적으로, 앞서 예시한 알킬리덴 및 아릴렌이 이 순서로 결합하여 이루어지는 기를 들 수 있다. 알킬리덴아릴렌알킬리덴으로는, 예를 들어, 하기 식 (L1) 또는 식 (L2) 로 나타내는 기를 들 수 있다.

[0239] [화학식 17]



[0240] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 X_3 이 나타내는 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알칸디일은, 각각 독립적으로, 예를 들어, 상기 서술한 시클로알킬렌의 2 고리체가 예시되고, 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알칸디일은, 각각 독립적으로, 상기 서술한 시클로알킬렌의 3 고리체가 예시된다. 예를 들어, 아다만탄디일기, 및 트리시클로테칸디일기 등의 기를 들 수 있다.

[0242] 상기 일반식 (AL1) 중의 X_1 그리고 상기 일반식 (UN11) 중의 X_3 이 나타내는 고리 형성 탄소수 4 이상, 20 이하의 비시클로알킬리덴은, 각각 독립적으로, 상기 서술한 시클로알킬리덴의 2 고리체가 예시되고, 고리 형성 탄소수 5 이상, 20 이하의 트리시클로알킬리덴은, 각각 독립적으로, 상기 서술한 시클로알킬리덴의 3 고리체가 예시된다. 예를 들어, 아다만틸리덴기, 트리시클로테카닐리덴기, 및 트리시클로데실리덴기 등의 기를 들 수 있다.

[0243] 상기 일반식 (UN11) 중, X_3 의 R_{31} 로부터 R_{34} 가 나타내는 할로젠 원자, 탄소수 1 이상, 10 이하의 알킬, 고리 형성 탄소수 6 이상, 12 이하의 아릴, 및 탄소수 1 이상, 10 이하의 불화알킬은, 상기 일반식 (UN11) 중의 R_3 이 나타내는 기와 동일한 기가 예시된다.

[0244] [수지 전구체 조성물]

[0245] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물은, 가교 반응에 의해, 전술한 본 실시형태에 관련된 수지를 제작할 수 있다.

[0246] 즉, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물은, 알릴기와 말레이미드기의 반응에 의해 가교 가능한 구조를 갖는 알릴 및 말레이미드의 적어도 1 개를 구조 중에 갖는 고분자와, 각각의 상대방의 기를 갖는 가교제 또는 고분자를 포함한다.

- [0247] 또한, 가교 반응 가능한 기의 조합으로서, 일방이 알릴기인 경우의 「상대방」은 말레이미드기이며, 일방이 말레이미드기인 경우의 「상대방」은 알릴기이다.
- [0248] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물에 있어서, 알릴기 또는 알릴 구조를 갖는 화합물 또는 고분자, 말레이미드기 또는 말레이미드 구조를 갖는 화합물 또는 고분자, 그리고 알릴기와 말레이미드기의 비율에 대해서는, 본 실시형태에 관련된 수지와 동일하다.
- [0249] 수지 전구체 조성물 중의 알릴기, 및 말레이미드기의 농도는, 목표로 하는 물성이나 목적으로 하는 용도에 따라 적절히 설정 가능하지만, 알릴기, 및 말레이미드기 중 적어도 어느 하나의 기를 갖는 조성물의 합계량에 대해, 알릴기의 합계 몰수, 및 말레이미드기의 합계 몰수 중 적은 쪽의 몰수로 계산한 것을 관능기 농도로 했을 경우, 이 관능기 농도는, 0.01 mmol/g 이상, 10 mmol/g 이하인 것이 바람직하고, 0.03 mmol/g 이상, 7 mmol/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 mmol/g 이상, 5 mmol/g 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3 mmol/g 이상, 5 mmol/g 이하인 것이 보다 더 바람직하다.
- [0250] 이 관능기 농도가 0.01 mmol/g 이상이면, 내용제성 및 기계 물성을 향상시키기 위한 가교 밀도를 얻기 쉽다.
- [0251] 이 관능기 농도가 10 mmol/g 이하이면, 가교 밀도가 지나치게 높아지는 것을 억제하기 쉽다. 가교 밀도가 지나치게 높아지면, 가교물의 인성이 부족하거나, 미반응의 관능기가 남기 쉽고, 가교 반응이나 그 밖의 부반응이 시간 경과적으로 진행되어, 재료의 물성이 변화되거나 열화되거나 할 우려가 있다.
- [0252] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물은, 예를 들어, 이하의 (b1) ~ (b4) 중 적어도 어느 하나의 성분을 함유하고 있는 것이 바람직하다.
- [0253] (b1) 고분자 사슬에 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자 및 2 관능 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물
- [0254] (b2) 고분자 사슬에 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자 및 2 관능 이상의 알릴기를 갖는 화합물
- [0255] (b3) 고분자 사슬에 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자 및 고분자 사슬에 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자
- [0256] (b4) 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖고, 고분자 사슬 한 개당의 상기 알릴기 및 상기 말레이미드기의 평균 개수가 각각 1 이상인 고분자
- [0257] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물은, 예를 들어, 하기 (b1-1)의 성분을 함유하고 있는 것도 바람직하다.
- [0258] (b1-1)
- [0259] 고분자 사슬의 주사슬에 2 이상의 알릴기를 갖는 고분자와 2 관능 이상의 말레이미드기를 갖는 화합물
- [0260] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물은, 예를 들어, 이하의 (b3-1) ~ (b3-8) 중 적어도 어느 하나의 성분을 함유하고 있는 것도 바람직하다.
- [0261] (b3-1)
- [0262] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및
- [0263] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자
- [0264] (b3-2)
- [0265] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및
- [0266] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖고, 또한 주사슬 내에도 당해 알릴 구조를 1 이상 갖는 고분자
- [0267] (b3-3)
- [0268] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및

- [0269] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 일방의 말단에 당해 알릴 구조를 1 개 갖고, 타방의 말단에는 당해 알릴 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 당해 알릴 구조를 2 개 이상 갖는 고분자
- [0270] (b3-4)
- [0271] 2 개의 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 말레이미드 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및
- [0272] 고분자 사슬의 양 말단에는 알릴 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 2 개를 초과하는 알릴 구조를 갖는 고분자
- [0273] (b3-5)
- [0274] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및
- [0275] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자
- [0276] (b3-6)
- [0277] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및
- [0278] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 양 말단에 말레이미드 구조를 1 개씩 갖고, 또한 주사슬 내에도 말레이미드 구조를 1 개 이상 갖는 고분자
- [0279] (b3-7)
- [0280] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및
- [0281] 고분자 사슬에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자로서, 당해 고분자 사슬의 일방의 말단에 말레이미드 구조를 1 개 갖고, 타방의 말단에는 말레이미드 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 말레이미드 구조를 2 개 이상 갖는 고분자
- [0282] (b3-8)
- [0283] 2 개의 알릴 구조를 갖는 고분자로서, 고분자 사슬의 양 말단에 당해 알릴 구조를 1 개씩 갖는 고분자, 및
- [0284] 고분자 사슬의 양 말단에는 말레이미드 구조를 갖지 않고, 또한 주사슬 내에 2 개를 초과하는 말레이미드 구조를 갖는 고분자
- [0285] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물이 함유하는 고분자는, 고분자 사슬의 말단에, 알릴 구조 및 말레이미드 구조의 적어도 일방을 2 개 이상 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0286] 예를 들어, 상기 (b1) 의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 알릴 구조가 결합하고 있지 않아도 되고, 또, 고분자 사슬의 말단에는 알릴 구조가 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0287] 예를 들어, 상기 (b2) 의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 되고, 또, 고분자 사슬의 말단에는 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0288] 예를 들어, 상기 (b3) 의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 알릴 구조가 결합하고 있지 않고, 또한, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 되고, 또, 고분자 사슬의 말단에는 알릴 구조 및 말레이미드 구조가 결합하고 있지 않아도 된다.
- [0289] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물이 함유하는 고분자는, 고분자 사슬의 주사슬 중에, 알릴 구조 및 말레이미드 구조의 적어도 일방을 1 개 이상 갖는 것도 바람직하다.
- [0290] 예를 들어, 상기 (b1) 의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴 구조가 1 개 이상 결합하고 있어도 되고, 또, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 알릴 구조가 결합하고 있어도 된다.

- [0291] 예를 들어, 상기 (b2)의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 말레이미드 구조가 1 개 이상 결합하고 있어도 되고, 또, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 말레이미드 구조가 결합하고 있어도 된다.
- [0292] 예를 들어, 상기 (b3)의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴 구조가 1 개 이상 결합하고, 또한, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 말레이미드 구조가 1 개 이상 결합하고 있어도 된다.
- [0293] 또, 예를 들어, 상기 (b3)의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 알릴 구조가 결합하고, 또한, 2 개 이상의 말레이미드 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 말레이미드 구조가 결합하고 있어도 된다.
- [0294] 고분자 사슬의 주사슬에 알릴 구조 또는 말레이미드 구조가 결합하는 경우, 알릴 구조 또는 말레이미드 구조가, 고분자 사슬의 주사슬에 직접 결합하고 있어도 되고, 다른 기를 개재하여 고분자 사슬의 주사슬에 결합하고 있어도 된다.
- [0295] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물이 함유하는 고분자는, 고분자 사슬의 말단에, 알릴기 및 말레이미드기의 적어도 일방을 2 개 이상 갖지 않는 것도 바람직하다.
- [0296] 예를 들어, 상기 (b4)의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖는 고분자로는, 이하의 양태의 고분자를 들 수 있다.
- [0297] (b4-1) 고분자 사슬의 일방의 말단 및 타방의 말단 중 적어도 어느 하나의 말단에는, 알릴기 및 말레이미드기가 결합하고 있지 않은 고분자
- [0298] (b4-2) 고분자 사슬의 일방의 말단에는, 알릴기 및 말레이미드기의 일방이 결합하고, 고분자 사슬의 타방의 말단에는, 알릴기 및 말레이미드기의 어느 것도 결합하지 않고, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 타방이 적어도 1 개 결합하는 고분자
- [0299] (b4-3) 고분자 사슬의 말단에는 알릴기 및 말레이미드기가 결합하고 있지 않은 고분자
- [0300] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물이 함유하는 고분자는, 고분자 사슬의 주사슬 중에, 알릴기 및 말레이미드기의 적어도 일방을 1 개 이상 갖는 것도 바람직하다.
- [0301] 예를 들어, 상기 (b4)의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖는 고분자에 있어서, 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 어느 1 개 이상이 결합하고 있어도 되고, 또, 고분자 사슬의 주사슬에 모든 알릴기 및 말레이미드기가 결합하고 있어도 된다.
- [0302] 예를 들어, 상기 (b4)의 성분을 함유하는 조성물의 경우, 한 개의 고분자 사슬에 알릴기 및 말레이미드기의 쌍방의 구조를 갖는 고분자로는, 이하의 양태의 고분자를 들 수 있다.
- [0303] (b4-4) 고분자 사슬의 양 말단에 말레이미드기가 1 개씩 결합하고, 또한 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기가 적어도 1 개 결합하는 고분자
- [0304] 고분자 사슬의 주사슬에 알릴기 또는 말레이미드기가 결합하는 경우, 알릴기 또는 말레이미드기가, 고분자 사슬의 주사슬에 직접 결합하고 있어도 되고, 다른 기를 개재하여 고분자 사슬의 주사슬에 결합하고 있어도 된다.
- [0305] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용한 경우에 형성되는 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬의 말단끼리만의 결합이 아닌 것도 바람직하다.
- [0306] 즉, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용한 경우에 형성되는 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 일방의 고분자의 말단에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 일방과, 타방의 고분자의 주사슬에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 타방과의 결합이거나, 및 일방의 고분자의 주사슬에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 일방과, 타방의 고분자의 주사슬에 결합하고 있는 알릴기 및 말레이미드기의 타방과의 결합의 적어도 어느 것을 갖는 것도 바람직하다.
- [0307] 고분자 사슬의 말단끼리만의 결합이 아님으로써, 고분자 사슬끼리의 3 차원 가교가 일어나고, 수지의 내용제성 등이 향상되기 쉬워진다.
- [0308] 또, 고분자 사슬의 말단끼리의 결합이 아니어도, 반응성기를 2 개 갖는 고분자 사슬끼리의 결합의 경우에도, 마

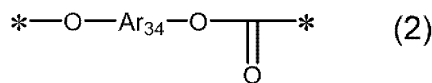
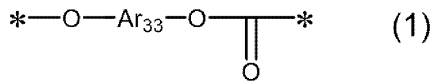
찬가지로 3 차원 가교는 일어나지 않고, 직사슬형의 고분자가 된다. 그 때문에, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용한 경우에 형성되는 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬에 2 개의 반응점 (반응성기) 을 갖는 고분자끼리 (예를 들어, 말단에 반응성기를 갖는 고분자끼리) 만의 반응에 의한 결합이 아닌 것이 바람직하다.

[0309] 또, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용한 경우에 형성되는 수지에 있어서의 고분자 사슬간의 결합은, 고분자 사슬의 말단끼리의 결합을 포함하고 있어도 된다.

[0310] 상기 각 성분 가운데, 고분자 사슬에 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자 (폴리카보네이트 중합체) 를 예로 들어 상세하게 설명한다.

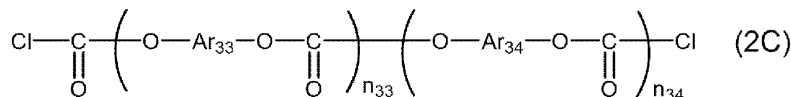
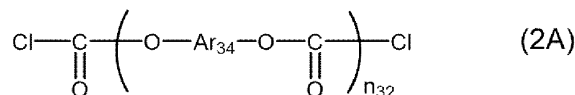
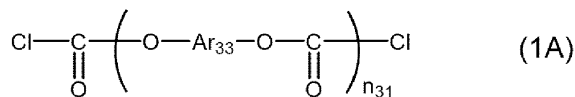
[0311] 본 실시형태에 관련된 폴리카보네이트 중합체 (이하, PC 중합체라고도 한다) 의 제 1 형태는, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 반복 단위 A 단독의 반복 단위를 갖는 PC 중합체이거나, 혹은 하기 일반식 (1) 로 나타내는 반복 단위 A 와, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 반복 단위 B 를 갖는 PC 중합체로서, 또한, 하기 일반식 (1A) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 올리고머, 하기 일반식 (2A) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 올리고머 및 하기 일반식 (2C) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 올리고머의 적어도 어느 것을 원료로 하여 얻어진다.

[0312] [화학식 18]



[0313]

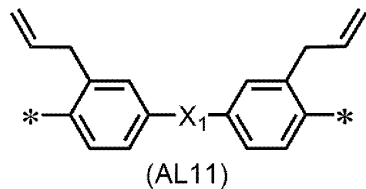
[0314] [화학식 19]



[0315]

[0316] 상기 일반식 (1) 및 일반식 (1A) 에 있어서, Ar₃₃ 은, 상기 일반식 (AL1) 중의 하기 일반식 (AL11) 로 나타내는 기이며, n₃₁ 은, 평균량체수를 나타낸다. 또, 평균량체수 n₃₁ 은, 1.0 이상, 10 이하이다.

[0317] [화학식 20]



[0318]

[0319] (상기 일반식 (AL11) 에 있어서, X₁ 은, 상기 일반식 (AL1) 에 있어서의 X₁ 과 동일한 의미이며, * 는, 결합 위치를 나타낸다.)

[0320] 상기 일반식 (2) 및 일반식 (2A) 에 있어서, Ar₃₄ 는, 상기 일반식 (UN11) 로 나타내는 기이며, n₃₂ 는, 평균량체수를 나타낸다. 또, 평균량체수 n₃₂ 는, 1.0 이상, 10 이하이다.

[0321] * 는, 결합 위치를 나타낸다.

[0322] 상기 일반식 (2C) 에 있어서, Ar₃₃ 은, 상기 일반식 (AL1) 중의 상기 일반식 (AL11) 로 나타내는 기이며, Ar₃₄ 는, 상기 일반식 (UN11) 로 나타내는 기이다. 또, n₃₃ 및 n₃₄ 는, 각각 평균량체수를 나타낸다. 또, 평균량체수 n₃₃ 및 n₃₄ 의 합계는, 1.0 이상, 10 이하이다.

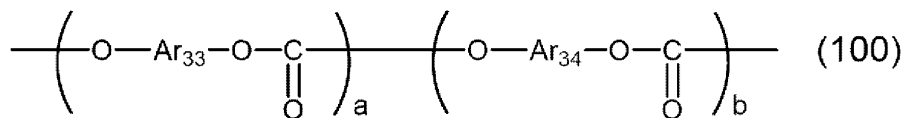
[0323] 단, Ar₃₃ 및 Ar₃₄ 는, 서로 상이하다. 상기 일반식 (2C) 에 있어서, 각 반복 단위는 반드시 연속하지 않아도 된다.

[0324] 평균량체수의 산출 방법은, 후술하는 실시예에 있어서 설명하는 방법을 들 수 있다.

[0325] 이와 같은 PC 중합체는, 적어도 2 개의 알릴기를 갖는 상기 일반식 (AL1) 중의 상기 일반식 (AL11) 로 나타내는 기 등이 포함되는 반복 단위 A 를 가지므로, 고분자 사슬에 2 개 이상의 알릴 구조를 갖는 고분자가 된다.

[0326] 상기 일반식 (1) 로 나타내는 반복 단위 A 단독의 반복 단위를 갖는 PC 중합체, 및 상기 일반식 (1) 로 나타내는 반복 단위 A 와, 상기 일반식 (2) 로 나타내는 반복 단위 B 를 갖는 PC 중합체는, 하기 일반식 (100) 으로 나타내는 것이 바람직하다.

[0327] [화학식 21]



[0328]

[0329] 상기 일반식 (100) 에 있어서, a 는, 상기 반복 단위 A 에 있어서의 몰 공중합비를 나타내고, b 는, 상기 반복 단위 B 에 있어서의 몰 공중합비를 나타낸다.

[0330] a 는, [Ar₃₃]/([Ar₃₃] + [Ar₃₄]) 이며, b 는, [Ar₃₄]/([Ar₃₃] + [Ar₃₄]) 이며, b 가 0 인 경우도 포함한다. [Ar₃₃] 은, PC 중합체 중의 Ar₃₃ 으로 나타내는 기를 포함하는 반복 단위 A 의 몰수를 나타내고, [Ar₃₄] 는, PC 중합체 중의 Ar₃₄ 로 나타내는 기를 포함하는 반복 단위 B 의 몰수를 나타낸다.

[0331] 또한, 상기 일반식 (100) 에 있어서, 각 반복 단위는 반드시 연속하지는 않는다.

[0332] 상기 일반식 (100) 으로 나타내는 PC 중합체는, 블록 공중합체, 교호 공중합체, 및 랜덤 공중합체 등, 어느 것이어도 된다.

[0333] 본 실시형태에 관련된 PC 중합체의 제 2 형태는, 상기한 PC 중합체의 연쇄 말단으로서, 상기 일반식 (AL2) 및 일반식 (AL3) 으로 나타내는 구조의 어느 것을 갖는 것이다. 또, 상기 일반식 (100) 으로 나타내는 PC 중합체에 있어서, Ar₃₃ 을 포함하지 않아도 되지만, Ar₃₃ 을 포함하지 않는 PC 중합체의 경우, 연쇄 말단은 상기 일반식 (AL2) 및 일반식 (AL3) 으로 나타내는 어느 것의 구조를 합계로, 1 분자당 평균으로 2 개 이상 포함하는 것이 필요하다. 단, 고분자 사슬의 말단에, 알릴기를 2 개 이상 갖지 않을 때, 상기 일반식 (100) 으로 나타내는 PC 중합체는, Ar₃₃ 을 포함하는 것이 바람직하다. 한편, Ar₃₃ 을 포함하는 골격의 경우에는, 1 분자당에 Ar₃₃ 에 포함되는 알릴기와 상기 연쇄 말단에 포함되는 알릴기의 수의 합계가 2 이상이면 된다.

[0334] 본 실시형태에 관련된 PC 중합체의 연쇄 말단은, 상기 특정한 말단기 이외에, 본원의 요구를 만족시키는 범위에서 1 개의 방향족기 또는 1 개의 불소 함유 지방족기에 의해 봉지되어 있는 것이 바람직하다.

[0335] 1 개의 방향족기는, 지방족기를 함유하는 기여도 된다.

[0336] 1 개의 불소 함유 지방족기는, 방향족기를 함유하는 기여도 된다.

[0337] 또, 1 개의 방향족기 및 1 개의 불소 함유 지방족기에는, 알킬기, 할로젠 원자, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 치환기가 부가하고 있어도 된다. 이들 치환기에는, 알킬기, 할로젠 원자, 및 아릴기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 치환기가 추가로 부가하고 있어도 된다. 또, 치환기가 복수 있는 경우, 이들 치환기끼리가 서로 결합하여 고리를 형성해도 된다.

[0338] 연쇄 말단을 구성하는 1 개의 방향족기는, 고리 형성 탄소수 6 에서 12 의 아릴기를 포함하는 것이 바람직하다.

이와 같은 아릴기로는, 예를 들어, 페닐기나 비페닐기를 들 수 있다.

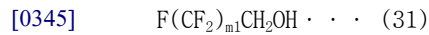
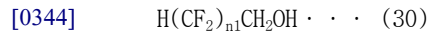
[0339] 방향족기에 부가하는 치환기, 및 방향족기에 부가하고 있는 알킬기에 부가하는 치환기로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자를 들 수 있다. 또, 방향족기에 부가하는 치환기로서 탄소수 1 에서 20 의 알킬기를 들 수 있다. 이 알킬기는, 상기와 같이 할로겐 원자가 부가한 기여도 되고, 아릴기가 부가한 기여도 된다.

[0340] 연쇄 말단을 구성하는 1 개의 불소 함유 지방족기로는, 불소 함유 알코올로부터 유도되는 1 개의 기를 들 수 있다.

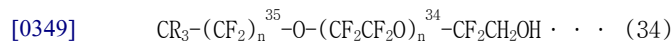
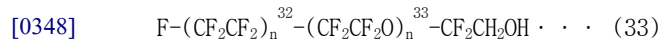
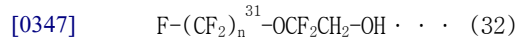
[0341] 불소 함유 알코올로는, 탄소수 2 에서 6 인 복수의 플루오로알킬 사슬끼리가, 에테르 결합을 개재하여 연결되고, 전불소 원자수가 13 에서 19 인 것이 바람직하다. 전불소 원자수가 13 이상이면, 충분한 발수성, 발유성을 발현시킬 수 있다. 한편, 전불소 원자수가 19 이하이면, 중합시의 반응성의 저하를 억제하고, 얻어진 PC 중합체의 기계적 강도, 표면 경도, 및 내열성 등의 적어도 어느 것이 향상될 수 있다.

[0342] 또한, 1 개의 불소 함유 지방족기로는, 에테르 결합을 2 개 이상 갖는 불소 함유 알코올로부터 유도되는 1 개의 기여도 바람직하다. 이와 같은 불소 함유 알코올을 사용함으로써, 도액 조성물에 있어서의 PC 중합체의 분산성이 좋아지고, 성형체나 전자 사진 감광체에 있어서의 내마모성을 향상시켜, 마모 후의, 표면 윤활성, 발수성 및 발유성을 유지할 수 있다.

[0343] 혹은, 불소 함유 알코올로는, 하기 일반식 (30) 혹은 (31) 로 나타내는 불소 함유 알코올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 등의 불소 함유 알코올, 또는 하기 일반식 (32), (33), 혹은 (34) 로 나타내는 에테르 결합을 개재한 불소 함유 알코올도 바람직하다.



[0346] 상기 일반식 (30) 에 있어서, n1 은 1 에서 12 의 정수이며, 상기 일반식 (31) 에 있어서, m1 은 1 에서 12 의 정수이다.



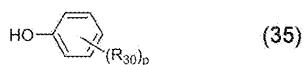
[0350] 상기 일반식 (32) 에 있어서, n³¹ 은 1 에서 10 의 정수이며, 바람직하게는, 5 에서 8 의 정수이다.

[0351] 상기 일반식 (33) 에 있어서, n³² 는 0 에서 5 의 정수이며, 바람직하게는, 0 에서 3 의 정수이다. n³³ 은 1 에서 5 의 정수이며, 바람직하게는, 1 에서 3 의 정수이다.

[0352] 상기 일반식 (34) 에 있어서, n³⁴ 는 1 에서 5 의 정수이며, 바람직하게는, 1 에서 3 의 정수이다. n³⁵ 는 0 에서 5 의 정수이며, 바람직하게는, 0 에서 3 의 정수이다. R 은, CF₃ 또는 F 이다.

[0353] 본 실시형태에 있어서, 전기 특성이나 내마모성의 개선의 점에서, PC 중합체의 연쇄 말단은, 하기 일반식 (35) 로 나타내는 페놀로부터 유도되는 1 개의 기 또는 하기 일반식 (36) 으로 나타내는 불소 함유 알코올로부터 유도되는 1 개의 기에 의해 방지되어 있는 것이 바람직하다.

[0354] [화학식 22]

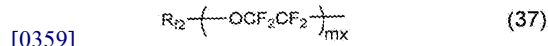


[0355]

[0356] 상기 일반식 (35) 에 있어서, R₃₀ 은 탄소수 1 에서 10 의 알킬기, 또는 탄소수 1 에서 10 의 플루오로알킬기를 나타내고, p 는 1 에서 3 의 정수이다.

[0357] 상기 일반식 (36) 에 있어서, R_f 는, 탄소수가 5 이상, 또한, 불소 원자수가 11 이상인 퍼플루오로알킬기, 혹은 하기 일반식 (37) 로 나타내는 퍼플루오로알킬옥시기를 나타낸다.

[0358] [화학식 23]



[0360] 상기 일반식 (37) 에 있어서, R_{f2} 는 탄소수 1 에서 6 의 직사슬 또는 분기의 퍼플루오로알킬기이다. mx 는 1 에서 3 의 정수이다.

[0361] 본 실시형태에 관련된 PC 중합체의 제조 방법의 일 양태로는, 상기 일반식 (1A) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 올리고머 화합물, 및 상기 일반식 (2A) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 올리고머 화합물의 적어도 어느 것과, 유기 용제와, 알칼리 수용액과, 비스페놀 화합물 등의 모노머를 사용하고, 유기층과 수층을 혼합하여 계면 중축합 반응을 실시하는 제조 방법을 들 수 있다.

[0362] 본 실시형태에 관련된 PC 중합체의 제조 방법에 있어서, 연쇄 말단을 생성시키는 말단 방지제로는, 1 개의 카르복실산 및 그 유도체나, 1 개의 페놀을 사용할 수 있다.

[0363] 예를 들어, p-tert-부틸-페놀, p-페닐페놀, p-쿠밀페놀, p-퍼플루오로노닐페놀, p-(퍼플루오로노닐페닐)페놀, p-(퍼플루오로헥실)페놀, p-tert-퍼플루오로부틸페놀, p-퍼플루오로옥틸페놀, 1-(p-하이드록시벤질)퍼플루오로데칸, p-[2-(1H,1H-퍼플루오르트리고데실옥시)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로필] 페놀, 3,5-비스(퍼플루오로헥실옥시카르보닐)페놀, p-하이드록시벤조산퍼플루오로도데실, p-(1H,1H-퍼플루오로옥틸옥시)페놀, 2H,2H,9H-퍼플루오로노난산 등이 바람직하게 사용된다.

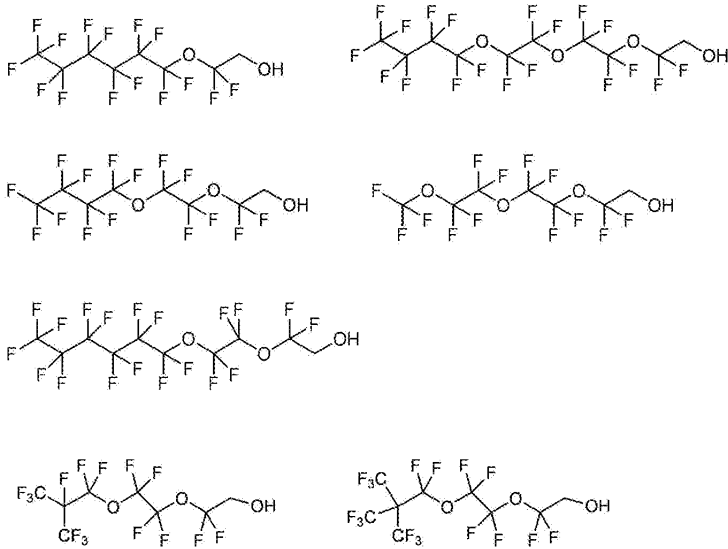
[0364] 혹은, 연쇄 말단을 생성시키는 말단 방지제로서, 상기 일반식 (30) 또는 (31) 로 나타내는 불소 함유 알코올, 또는 1,1,1,3,3,3-헥사플로로-2-프로판올 등의 1 개의 불소 함유 알코올도 바람직하게 사용된다. 또, 연쇄 말단을 생성시키는 말단 방지제로서, 상기 일반식 (32), (33), 또는 (34) 로 나타내는 에테르 결합을 개재한 불소 함유 알코올을 사용하는 것도 바람직하다.

[0365] 연쇄 말단을 생성시키는 말단 방지제로는, 이들 중에서도, 전기 특성이나 내마모성의 개선의 점에서, 상기 일반식 (35) 로 나타내는 1 개의 페놀 또는 상기 일반식 (36) 으로 나타내는 1 개의 불소 함유 알코올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0366] 상기 일반식 (35) 로 나타내는 1 개의 페놀로는, 예를 들어, p-tert-부틸-페놀, p-퍼플루오로노닐페놀, p-퍼플루오로헥실페놀, p-tert-퍼플루오로부틸페놀, p-퍼플루오로옥틸페놀 등이 바람직하게 사용된다. 즉, 본 실시형태에 있어서는, 연쇄 말단은, p-tert-부틸-페놀, p-퍼플루오로노닐페놀, p-퍼플루오로헥실페놀, p-tert-퍼플루오로부틸페놀, 및 p-퍼플루오로옥틸페놀로 이루어지는 군에서 선택되는 말단 방지제를 사용하여 방지되어 있는 것이 바람직하다.

[0367] 상기 일반식 (36) 으로 나타내는 에테르 결합을 개재한 불소 함유 알코올로는, 예를 들어, 이하의 화합물을 들 수 있다. 즉, 본 실시형태의 연쇄 말단은, 하기 불소 함유 알코올의 어느 것으로부터 선택되는 말단 방지제를 사용하여 방지되어 있어도 바람직하다.

[0368] [화학식 24]



[0369]

[0370] 말단 봉지제의 첨가 비율은, 가교 반응성 관능기 (알릴, 또는 말레이미드기) 가 말단에 있는 경우와, 주사슬 또는 측사슬에 있는 경우에서 적정한 비율이 상이하다.

[0371] 알릴, 또는 말레이미드기를 말단에 포함하는 경우에는, 말단의 분율에 의해 가교성 반응기의 농도, 및 분자량이 연동되어 변화한다. 주사슬, 및 말단의 반복 단위의 합계에 대한 알릴, 또는 말레이미드 말단기의 공중합 조성의 몰 백분율로서 바람직하게는 0.1 몰% 이상, 33 몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.5 몰% 이상, 25 몰% 이하이다. 말단 봉지제의 첨가 비율이, 33 몰% 이하이면 기계적 강도의 저하를 억제할 수 있고, 0.1 몰% 이상이면 가교에 의한 특성 향상의 효과를 얻을 수 있다.

[0372] 알릴, 또는 말레이미드 이외의 말단이 포함되는 경우에는, 주사슬 및 말단의 반복 단위의 합계에 대한 연쇄 말단의 공중합 조성의 몰 백분율로서, 바람직하게는 0.05 몰% 이상, 30 몰% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.1 몰% 이상, 10 몰% 이하이다. 말단 봉지제의 첨가 비율이, 30 몰% 이하이면 기계적 강도의 저하를 억제할 수 있고, 0.05 몰% 이상이면 성형성의 저하를 억제할 수 있다.

[0373] 또, 본 실시형태에 관련된 PC 중합체의 제조 방법에 있어서 사용할 수 있는 분기체는, 특별히 한정되지 않지만, 분기체의 구체예로는, 플로로글루신, 피로갈롤, 4,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)-2-헵텐, 2,6-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)-3-헵텐, 2,4-디메틸-2,4,6-트리스(4-하이드록시페닐)헵텐, 1,3,5-트리스(2-하이드록시페닐)벤젠, 1,3,5-트리스(4-하이드록시페닐)벤젠, 1,1,1-트리스(4-하이드록시페닐)에탄, 트리스(4-하이드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스 [4,4-비스(4-하이드록시페닐)시클로헥실] 프로판, 2,4-비스 [2-비스(4-하이드록시페닐)-2-프로필] 페놀, 2,6-비스(2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페놀, 2-(4-하이드록시페닐)-2-(2,4-디하이드록시페닐)프로판, 테트라키스(4-하이드록시페닐)메탄, 테트라키스 [4-(4-하이드록시페닐이소프로필)페녹시] 메탄, 2,4-디하이드록시벤조산, 트리메스산, 시아놀산, 3,3-비스(3-메틸-4-하이드록시페닐)-2-옥소-2,3-디하이드로인돌, 3,3-비스(4-하이드록시아릴)옥시인돌, 5-클로로이사틴, 5,7-디클로로이사틴, 5-브로모이사틴 등을 들 수 있다.

[0374] 이들 분기체의 첨가 비율은, 반복 단위 A, 반복 단위 B, 및 연쇄 말단의 공중합 조성의 몰 백분율로, 또는 반복 단위 A, 및 연쇄 말단의 공중합 조성의 몰 백분율로 30 몰% 이하인 것이 바람직하고, 5 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 분기체의 첨가 비율이 30 몰% 이하이면, 성형성의 저하를 억제할 수 있다.

[0375] 계면 중축합을 실시하는 경우, 산결합제로는, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 수산화세슘 등의 알칼리 금속 수산화물이나, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 등의 알칼리 토금속 수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 아세트산칼슘 등의 알칼리 금속 약산염, 알칼리 토금속 약산염, 피리딘 등의 유기염기를 들 수 있다. 계면 중축합을 실시하는 경우에 바람직한 산결합제는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등의 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 토금속 수산화물이다. 또, 이들 산결합제는, 혼합물로도 사용할 수 있다. 산결합제의 사용 비율도 반응의 화학량론비 (당량) 를 고려하여 적절히 조제하면 된다. 구체적으로는, 원료인 2 가 페놀의 수산기의 합계 1 몰당, 1 당량 혹은 그보다 과잉량의 산결합제를 사용하면 되고, 바람직하게는 1 ~

10 당량의 산결합제를 사용하면 된다.

- [0376] 본 실시형태에 관련된 PC 중합체의 제조 방법에서 사용하는 용매로는, 얻어진 중합체에 대해 일정 이상의 용해성을 나타내면 문제 없다. 용매로는, 예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소나, 염화메틸렌, 클로로포름, 1,1-디클로로에탄, 1,2-디클로로에탄, 1,1,1-트리클로로에탄, 1,1,2-트리클로로에탄, 1,1,1,2-테트라클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 펜타클로로에탄, 클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소, 시클로헥사논, 아세톤, 아세토페논 등의 케톤류, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류 등을 바람직한 것으로 들 수 있다. 이들 용매는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 서로 섞이지 않는 2 종의 용매를 사용하여 계면 중축합 반응을 실시해도 된다.
- [0377] 본 실시형태에 관련된 PC 중합체의 제조 방법에서 사용하는 유기 용제로서, 실질적으로 물과 서로 섞이지 않고, 최종적으로 얻어지는 폴리카보네이트 중합체를 5 질량% 이상 용해 가능한 유기 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 유기 용제는, 실질적으로 물과 서로 섞이지 않고, 최종적으로 얻어지는 폴리카보네이트 중합체를 5 질량% 이상 용해 가능한 유기 용제인 것이 바람직하다.
- [0378] 여기서, 「실질적으로 물과 서로 섞이지 않는」 유기 용제란, 상온 상압 조건에서, 물과 유기 용제를 1 : 9 ~ 9 : 1 의 조성 범위에서 혼합했을 경우에, 균일한 층으로 이루어지는 용액 (겔화물 및 불용물이 모두 보이지 않는 용액) 이 얻어지지 않는 유기 용제이다.
- [0379] 또, 유기 용제가 「최종적으로 얻어지는 폴리카보네이트 중합체를 5 질량% 이상 용해 가능」 이란, 온도 20 ~ 30 ℃, 상압의 조건에서 측정했을 때의 폴리카보네이트 중합체의 용해도이다.
- [0380] 또, 「최종적으로 얻어지는 폴리카보네이트 중합체」란, 본 실시형태의 폴리카보네이트 중합체의 제조 방법에 있어서의 중합 공정을 거쳐 얻어지는 중합체를 말한다.
- [0381] 이와 같은 유기 용제로는, 예를 들어, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류, 시클로헥사논 등의 케톤류, 및 염화메틸렌 등의 할로겐화탄화수소 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용해성이 높은 점에서, 염화메틸렌이 바람직하다.
- [0382] 또, 본 실시형태의 PC 중합체의 제조 방법에서 사용하는 촉매로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 트리메틸아민이나, 트리에틸아민, 트리부틸아민, N,N-디메틸시클로헥실아민, 피리딘, N,N-디에틸아닐린, N,N-디메틸아닐린 등의 제 3 급 아민, 트리메틸벤질암모늄클로라이드, 트리에틸벤질암모늄클로라이드, 트리부틸벤질암모늄클로라이드, 트리옥틸메틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄클로라이드, 테트라부틸암모늄브로마이드 등의 4 급 암모늄염, 테트라부틸포스포늄클로라이드, 테트라부틸포스포늄브로마이드 등의 4 급 포스포늄염 등이 바람직하다.
- [0383] 또한, 필요에 따라, 본 실시형태의 PC 중합체의 반응계에 아황산나트륨이나 하이드로술파이트염 등의 산화 방지제를 소량 첨가해도 된다.
- [0384] [도액 조성물]
- [0385] 본 실시형태에 관련된 도액 조성물은, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물과 유기 용제를 포함한다.
- [0386] 본 실시형태에 관련된 유기 용제로는, 수지 전구체 조성물 등의 재료의 용해성, 성형 후의 건조 속도, 성형물에 대한 잔류시의 영향, 및 위험성 (화재, 또는 건강 유해성) 을 고려하여, 적절히 선정 가능하다.
- [0387] 본 실시형태에 관련된 유기 용제로는, 고리형 에테르류 (테트라하이드로푸란 (THF), 디옥산, 및 디옥솔란 등), 고리형 케톤류 (시클로헥사논, 시클로펜타논, 및 시클로헥타논 등), 방향족 탄화수소류 (톨루엔, 자일렌, 및 클로로벤젠 등), 케톤류 (메틸에틸케톤 (MEK), 및 메틸이소부틸케톤 (MIBK) 등), 할로겐화탄화수소류 (디클로로메탄, 및 클로로포름 등), 에스테르류 (아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산이소부틸, 및 아세트산부틸 등), 에테르류 (에틸렌글리콜디메틸에테르, 및 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등), 아미드류 (디메틸포름아미드 (DMF), 및 디메틸아세트아미드 (DMAc) 등), 및 비프로톤성 극성 용매 (디메틸설폭사이드 (DMSO) 등) 등을 들 수 있다.
- [0388] 본 실시형태에 관련된 도액 조성물 중의, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물의 농도는, 동 도액 조성물의 사용법에 맞춘 적절한 점도가 되는 농도이면 되고, 0.1 질량% 이상 40 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상 35 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이상 30 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 40 질량% 이하이면, 점도가 지나치게 높아지는 경우도 없고 도공성이 양호해진다. 0.1 질량%

이상이면, 적당한 점도로 유지할 수 있어, 균질한 막이 얻어진다. 또, 도공 후의 건조 시간의 단축이나, 용이하게 목표로 하는 막두께로 하는 데에 적당한 농도가 된다.

- [0389] 도액 조성물에는, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물 및 유기 용제 이외에, 첨가제가 포함되어 있어도 된다. 첨가제로는, 예를 들어, 저분자 화합물, 착색제 (예를 들어, 염료, 및 안료 등), 기능성 화합물 (예를 들어, 전하 수송층, 전자 수송층, 정공 수송층, 및 전하 발생층 등), 충전제 (예를 들어, 무기 또는 유기 필러, 파이버, 및 미립자 등), 산화 방지제, 자외선 흡수제, 그리고 산 포착제 등을 들 수 있다. 또, 도액 조성물에는, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물 이외의 다른 수지가 포함되어 있어도 된다.
- [0390] 이들 첨가제나 다른 수지로는, 수지 전구체 조성물과 배합할 수 있는 물질로서 공지된 물질을 사용할 수 있다.
- [0391] 또, 전하 수송 물질을 포함하는 경우, 제품 성능의 관점에서, 본 실시형태에 관련된 도액 조성물 중의 수지 전구체 조성물과 전하 수송 물질의 비율은, 질량비로 20 : 80 에서 80 : 20 의 범위인 것이 바람직하고, 30 : 70 에서 70 : 30 의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0392] 본 실시형태에 관련된 도액 조성물 중, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물은 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0393] 본 실시형태에 관련된 도액 조성물은, 통상, 적층형 전자 사진 감광체의 감광층의 형성에 바람직하게 사용된다. 적층형 전자 사진 감광체의 감광층은, 적어도 전하 발생층과 전하 수송층을 포함하는 것이 바람직하고, 본 실시형태에 관련된 도액 조성물은, 전하 수송층의 형성에 바람직하게 사용된다. 또, 본 실시형태에 관련된 도액 조성물에, 상기 전하 발생 물질을 추가로 함유시킴으로써, 단층형의 전자 사진 감광체의 감광층의 형성에 사용할 수도 있다.
- [0394] 또, 본 실시형태에 관련된 도액 조성물은, 감광체의 보호층의 형성에 사용할 수도 있다.
- [0395] [성형물]
- [0396] 본 실시형태에 관련된 성형물은, 본 실시형태에 관련된 수지를 포함한다. 본 실시형태에 관련된 성형물은, 후술하는 전자 사진 감광체의 용도 외에, 다양한 용도에 사용할 수 있다. 예를 들어, 전자 디바이스 등의 기관, 절연층, 보호층, 접착층, 도전층, 및 구조재로서의 용도에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0397] 또, 본 실시형태에 관련된 성형물은, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용하여 제작할 수 있다.
- [0398] 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용하는 경우, 그 성형 방법으로는, 습식 성형법, 및 용융 성형법의 어느 방법도 적용할 수 있다.
- [0399] 습식 성형법에 의해 성형물을 얻는 경우에는, (i) 가교 반응이 진행되는 온도에서 성형하는 방법, (ii) 가교가 실질적으로 진행하지 않는 온도에서 웨트 성형물을 얻은 후, 용제를 제거하는 공정 중에 가교 반응이 진행되는 온도로 상승시켜, 건조와 가교를 동시에 실시하는 방법, (iii) 가교가 실질적으로 진행하지 않는 온도에서 습식 성형, 건조에 의해 드라이 성형물을 얻은 후, 성형물을 가교 반응이 진행되는 온도로 상승시켜 가교하는 방법을 채용할 수 있다. 이들 방법은, 어느 것이어도 상관없다.
- [0400] 또한, 습식 성형법에 있어서는, 전술한 본 실시형태에 관련된 도액 조성물을 사용할 수 있다.
- [0401] 가교 온도는, 목표로 하는 물성이나 목적으로 하는 용도에 따라 적절히 설정 가능하다. 이 가교 온도에 맞추어 가교성 관능기의 종류, 알릴/말레이미드비, 관능기 농도를 조정하여 가교 방법을 설정하면 된다.
- [0402] 일례로서, 전자 사진 감광체용의 가교 온도는, 통상, 습식 성형에 의해 웨트 성형품을 얻은 후, 건조 공정에서 가교시키는 것이 바람직하고, 그 온도는 기능성 저분자 화합물이 변질하지 않는 온도에서 실시하는 것이 요구된다. 예를 들어, 전자 사진 감광체용의 가교 온도는, 60 °C 이상 170 °C 이하인 것이 바람직하고, 80 °C 이상 160 °C 이하인 것이 보다 바람직하고, 100 °C 이상 150 °C 이하인 것이 더욱 바람직하다. 가교 온도가 170 °C 이하이면, 전하 수송 물질 등의 기능성 저분자 화합물의 변질을 억제하기 쉽다. 가교 온도가 60 °C 이상이면, 건조가 충분히 진행되어, 장시간 건조시키지 않아도 가교시키기 쉽다.
- [0403] 한편, 전자 디바이스의 용도에서는, 도공 제막시의 건조나 경화 속도에 의해 막 물성을 조정하기 때문에 프로세스가 고온이 되는 경우가 있다. 그래서, 전자 디바이스용의 가교 온도는, 60 °C 이상 250 °C 이하인 것이 바람직하고, 100 °C 이상 200 °C 이하인 것이 보다 바람직하다. 가교 온도가 250 °C 이하이면, 전자 부품의 고장 및 그 밖의 유기 재료의 분해를 방지할 수 있다. 가교 온도가 60 °C 이상이면, 가교가 충분히 진행된다.

다. 또한, 60 ℃ 미만과 같은 저온에서 가교가 진행되는 재료는, 도액 조성물 중에서도 일부 반응이 진행됨으로써 점도가 상승하는 등, 도공액의 안정성에 문제가 생길 우려가 있다.

- [0404] 본 실시형태에 있어서, 수지 전구체 조성물의 가교는, 촉매나 중합 개시제 등을 첨가하지 않고 실시할 수 있다. 단, 본 실시형태의 효과를 저해하지 않는 한에서는, 다른 가교 시스템과의 병용 등의 목적으로, 촉매나 중합 개시제 등의 물질을 첨가해도 상관없다.
- [0405] [전자 사진 감광체]
- [0406] 본 실시형태에 관련된 전자 사진 감광체는, 본 실시형태에 관련된 수지를 최외층에 포함하는 것이 바람직하다.
- [0407] 본 실시형태에 관련된 전자 사진 감광체는, 기관과, 이 기관 상에 형성된 감광층을 갖고, 이 감광층에, 본 실시형태에 관련된 수지를 포함한다.
- [0408] 본 실시형태의 전자 사진 감광체는, 본 실시형태에 관련된 수지를 감광층 중에 사용하는 한, 공지된 여러 가지의 형태의 일반식의 전자 사진 감광체는 물론, 어떠한 전자 사진 감광체로 해도 되지만, 감광층이, 적어도 1 층의 전하 발생층과 적어도 1 층의 전하 수송층을 갖는 적층형 전자 사진 감광체, 또는, 1 층에 전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 갖는 단층형 전자 사진 감광체로 하는 것이 바람직하다.
- [0409] 본 실시형태에 관련된 수지는, 감광층 중의 어느 부분이나 사용해도 되지만, 본 실시형태의 효과를 충분히 발휘하기 위해서는, 전하 수송층 중에 있어서 전하 이동 물질의 바인더 수지로서 사용하거나, 단일의 감광층의 바인더 수지로서 사용하는 것이 바람직하다. 또, 감광층뿐만 아니라, 표면 보호층으로서 사용하는 것이 바람직하다. 전하 수송층을 2 층 갖는 다층형의 전자 사진 감광체의 경우에는, 그 어느 것의 전하 수송층에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0410] 본 실시형태의 전자 사진 감광체에 있어서, 본 실시형태에 관련된 수지는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또, 원하는 바에 따라 본 실시형태의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 다른 폴리카보네이트 등의 바인더 수지 성분을 함유시켜도 된다. 또한, 산화 방지제 등의 첨가물을 함유시켜도 된다.
- [0411] 본 실시형태의 전자 사진 감광체는, 감광층을 도전성 기관 상에 갖는다. 감광층이 전하 발생층과 전하 수송층을 갖는 경우, 전하 발생층 상에 전하 수송층이 적층되어 있어도 되고, 또 반대로 전하 수송층 상에 전하 발생층이 적층되어 있어도 된다. 또, 1 층 중에 전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 동시에 포함하는 감광층이어도 된다. 나아가 또, 필요에 따라 표면층에 도전성 또는 절연성의 보호막이 형성되어 있어도 된다. 최외층에 본 실시형태에 관련된 수지를 사용함으로써, 내용제성이나, 내마모성이 우수한 전자 사진 감광체를 얻을 수 있다.
- [0412] 또한, 각 층간의 접착성을 향상시키기 위한 접착층 혹은 전하의 블로킹 역할을 하는 블로킹층 등의 중간층 등이 형성되어 있어도 된다.
- [0413] 본 실시형태의 전자 사진 감광체에 사용되는 도전성 기관 재료로는, 공지된 재료 등 각종 재료를 사용할 수 있고, 구체적으로는, 알루미늄, 니켈, 크롬, 팔라듐, 티탄, 몰리브덴, 인듐, 금, 백금, 은, 구리, 아연, 붓쇠, 스테인리스강, 산화납, 산화주석, 산화인듐, ITO (인듐틴옥사이드 : 주석 도포 산화인듐) 혹은 그라파이트로 이루어지는, 판, 드럼, 및 시트, 증착, 스퍼터링, 또는 도포 등에 의해 코팅하거나 하여 도전 처리한, 유리, 천, 종이, 및 플라스틱의 필름, 시트 혹은 심리스 벨트, 그리고 전극 산화 등에 의해 금속 산화 처리한 금속 드럼 등을 사용할 수 있다.
- [0414] 상기 전하 발생층은 적어도 전하 발생 재료를 갖는다. 이 전하 발생층은 그 하지가 되는 기관 상에 진공 증착 혹은 스퍼터법 등에 의해 전하 발생 재료의 층을 형성하거나, 또는 그 하지가 되는 기관 상에 전하 발생 재료를, 바인더 수지를 사용하여 결합하여 이루어지는 층을 형성함으로써 얻을 수 있다. 바인더 수지를 사용하는 전하 발생층의 형성 방법으로는 공지된 방법 등 각종 방법을 사용할 수 있다. 통상, 예를 들어, 전하 발생 재료를 바인더 수지와 함께 적당한 용매에 의해 분산 혹은 용해한 도액 조성물을, 소정의 하지가 되는 기관 상에 도포하고, 건조시켜 습식 성형체로서 얻는 방법이 바람직하다.
- [0415] 상기 전하 발생층에 있어서의 전하 발생 재료로는, 공지된 각종 재료를 사용할 수 있다. 구체적인 화합물로는, 셀렌 단체 (예를 들어, 비정질 셀렌, 및 삼방정 셀렌 등), 셀렌 합금 (예를 들어, 셀렌-텔루르 등), 셀렌 화합물 혹은 셀렌 함유 조성물 (예를 들어, As₂Se₃ 등), 주기율표 제 12 족 및 제 16 족 원소로 이루어지는 무기

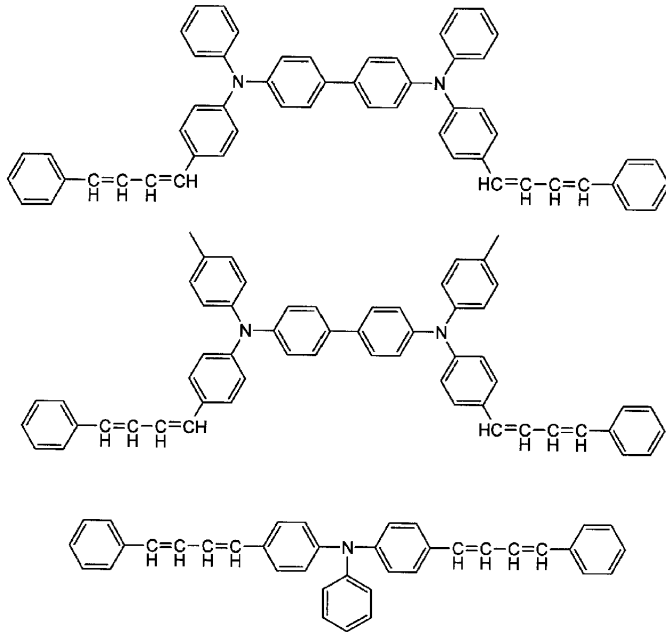
재료 (예를 들어, 산화아연, 및 CdS-Se 등), 산화물계 반도체 (예를 들어, 산화티탄 등), 실리콘계 재료 (예를 들어, 아모르퍼스 실리콘 등), 무금속 프탈로시아닌 안료 (예를 들어, τ 형 무금속 프탈로시아닌, 및 χ 형 무금속 프탈로시아닌 등), 금속 프탈로시아닌 안료 (예를 들어, α 형 구리프탈로시아닌, β 형 구리프탈로시아닌, γ 형 구리프탈로시아닌, ϵ 형 구리프탈로시아닌, X 형 구리프탈로시아닌, A 형 티타닐프탈로시아닌, B 형 티타닐프탈로시아닌, C 형 티타닐프탈로시아닌, D 형 티타닐프탈로시아닌, E 형 티타닐프탈로시아닌, F 형 티타닐프탈로시아닌, G 형 티타닐프탈로시아닌, H 형 티타닐프탈로시아닌, K 형 티타닐프탈로시아닌, L 형 티타닐프탈로시아닌, M 형 티타닐프탈로시아닌, N 형 티타닐프탈로시아닌, Y 형 티타닐프탈로시아닌, Y 형 옥소티타닐프탈로시아닌, α 형 옥소티타닐프탈로시아닌, β 형 옥소티타닐프탈로시아닌, X 선 회절도에 있어서의 블랙각 2θ 가 27.3 ± 0.2 도에서 강한 회절 피크를 나타내는 티타닐프탈로시아닌, 및 갈륨프탈로시아닌 등), 시아닌 염료, 안트라센 안료, 비스아조 안료, 피렌 안료, 다고리 퀴논 안료, 퀴나크리돈 안료, 인디고 안료, 페릴렌 안료, 피릴륨염료, 스쿠아릴륨 안료, 안트안트론 안료, 벤즈이미다졸 안료, 아조 안료, 티오인디고 안료, 퀴놀린 안료, 레이크 안료, 옥사진 안료, 디옥사진 안료, 트리페닐메탄 안료, 아줄레늄 염료, 트리아릴메탄 염료, 크산틴 염료, 티아진 염료, 티아피릴륨염료, 폴리비닐카르바졸, 그리고 비스벤조이미다졸 안료 등을 들 수 있다. 이들 화합물은, 1 종을 단독으로 혹은 2 종 이상의 화합물을 혼합하여, 전하 발생 물질로서 사용할 수 있다. 이들 전하 발생 물질 중에서도, 바람직한 전하 발생 물질로는, 일본 공개특허공보 평11-172003호에 구체적으로 기재된 전하 발생 물질을 들 수 있다.

- [0416] 상기 전하 수송층은, 하지가 되는 기관 상에, 전하 수송 물질을 바인더 수지로 결합하여 이루어지는 층을 형성함으로써, 습식 성형체로서 얻을 수 있다.
- [0417] 상기한 전하 발생층이나 전하 수송층의 바인더 수지로는, 특별히 제한은 없고, 공지된 각종 수지를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리아세트산비닐, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 폴리비닐아세탈, 알키드 수지, 아크릴 수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리아미드, 폴리케톤, 폴리아크릴아미드, 부티랄 수지, 폴리에스테르 수지, 염화 비닐리덴-염화비닐 공중합체, 메타크릴 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 염화비닐리덴-아크릴로니트릴 공중합체, 염화비닐-아세트산비닐-무수 말레산 공중합체, 실리콘 수지, 실리콘알키드 수지, 페놀-포름알데히드 수지, 스티렌-알키드 수지, 멜라민 수지, 폴리에테르 수지, 벤조구아나민 수지, 에폭시아크릴레이트 수지, 우레탄아크릴레이트 수지, 폴리-N-비닐카르바졸, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐포르말, 폴리술폰, 카세인, 젤라틴, 폴리비닐알코올, 에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 카르복시-메틸셀룰로오스, 염화비닐리덴계 폴리머 라텍스, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 비닐톨루엔-스티렌 공중합체, 대두유 변성 알키드 수지, 니트로화폴리스티렌, 폴리메틸스티렌, 폴리이소프렌, 폴리티오카보네이트, 폴리아릴레이트, 폴리할로아릴레이트, 폴리알릴에테르, 폴리비닐아크릴레이트, 및 폴리에스테르아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0418] 이들은, 1 종을 단독으로 사용할 수도 있고, 또, 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 전하 발생층 및 전하 수송층의 적어도 어느 것에 있어서의 바인더 수지로는, 상기한 본 실시형태의 PC 중합체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0419] 전하 수송층의 형성 방법으로는, 공지된 각종 방법을 사용할 수 있지만, 전하 수송 물질을 본 실시형태의 PC 중합체와 함께 적당한 용매에 분산 또는 용해시킨 도액 조성물을, 소정의 하지가 되는 기관 상에 도포하고, 건조시켜 습식 성형체로서 얻는 방법이 바람직하다. 전하 수송층 형성에 사용되는 전하 수송 물질과 PC 중합체의 배합 비율은, 바람직하게는 질량비로 20 : 80 에서 80 : 20 까지의 범위, 더욱 바람직하게는 30 : 70 에서 70 : 30 까지의 범위이다.
- [0420] 이 전하 수송층에 있어서, 본 실시형태의 PC 중합체는 1 종 단독으로 사용할 수도 있고, 또 2 종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 또, 본 실시형태의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 다른 바인더 수지를 본 실시형태의 PC 중합체와 병용할 수도 있다.
- [0421] 이와 같이 하여 형성되는 전하 수송층의 두께는, 통상 5 μm 이상 100 μm 이하 정도, 바람직하게는 10 μm 이상 50 μm 이하, 더욱 바람직하게는 15 μm 이상 40 μm 이하이다. 이 두께가 5 μm 이상이면, 초기 전위가 낮아지는 경우도 없고, 100 μm 이하이면, 전자 사진 특성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0422] 본 실시형태의 PC 중합체와 함께 사용할 수 있는 전하 수송 물질로는, 공지된 각종 화합물을 사용할 수 있다. 이와 같은 화합물로는, 예를 들어, 카르바졸 화합물, 인돌 화합물, 이미다졸 화합물, 옥사졸 화합물, 피라졸 화합물, 옥사디아졸 화합물, 피라졸린 화합물, 티아디아졸 화합물, 아닐린 화합물, 하이드라존 화합물, 방향족 아민 화합물, 지방족 아민 화합물, 스티벤 화합물, 플루오레논 화합물, 부타디엔 화합물, 퀴논 화합물, 퀴노디

메탄 화합물, 티아졸 화합물, 트리아졸 화합물, 이미다졸론 화합물, 이미다졸리딘 화합물, 비스이미다졸리딘 화합물, 옥사졸론 화합물, 벤조티아졸 화합물, 벤즈이미다졸 화합물, 퀴나졸린 화합물, 벤조푸란 화합물, 아크리딘 화합물, 페나진 화합물, 폴리-N-비닐카르바졸, 폴리비닐피렌, 폴리비닐안트라센, 폴리비닐아크리딘, 폴리-9-비닐페닐안트라센, 피렌-포름알데히드 수지, 에틸카르바졸 수지, 혹은 이들 구조를 주사슬이나 측사슬에 갖는 중합체 등이 바람직하게 사용된다. 이들 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

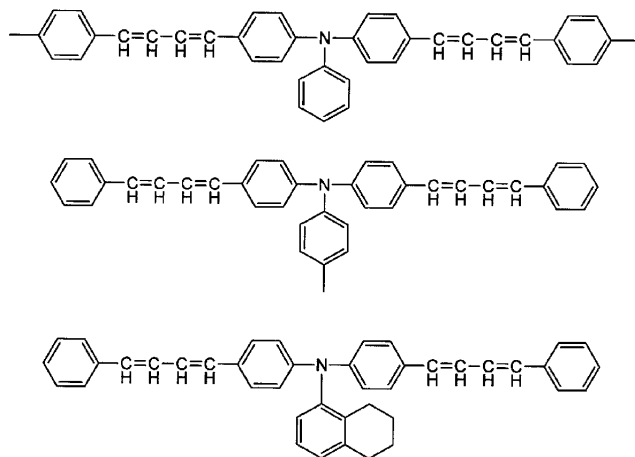
[0423] 이들 전하 수송 물질 중에서도, 일본 공개특허공보 평11-172003호에 있어서 구체적으로 예시되어 있는 화합물, 및 이하의 구조로 나타내는 전하 수송 물질이 특히 바람직하게 사용된다.

[0424] [화학식 25]



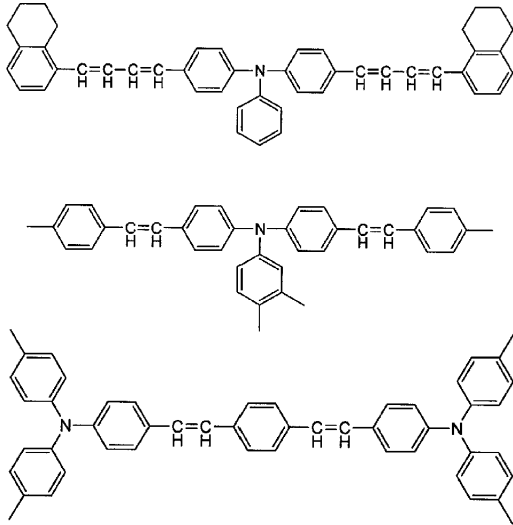
[0425]

[0426] [화학식 26]



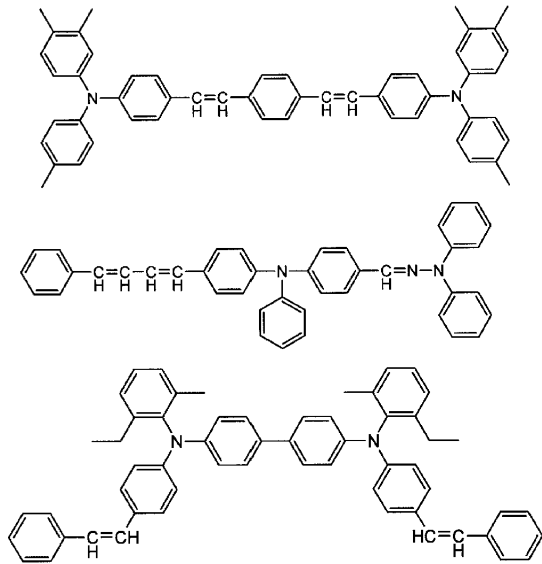
[0427]

[0428] [화학식 27]



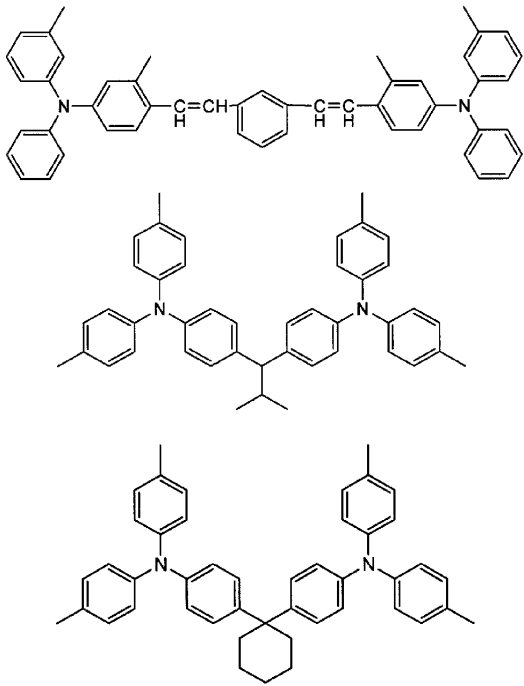
[0429]

[0430] [화학식 28]



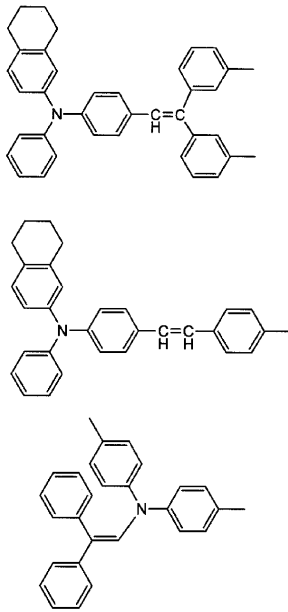
[0431]

[0432] [화학식 29]



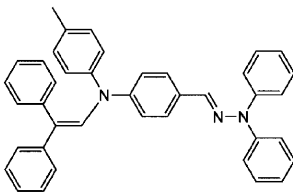
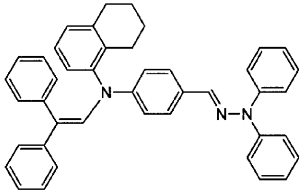
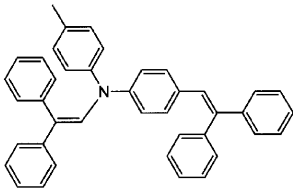
[0433]

[0434] [화학식 30]



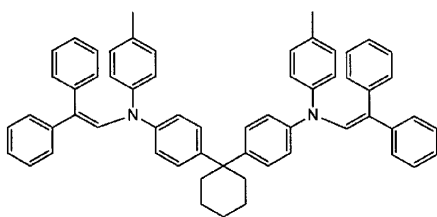
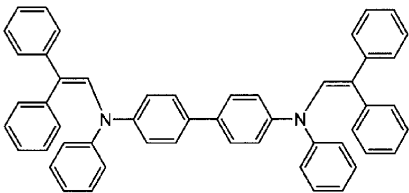
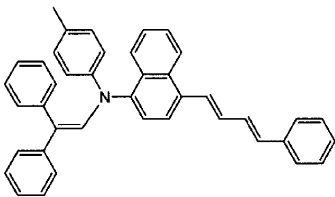
[0435]

[0436] [화학식 31]



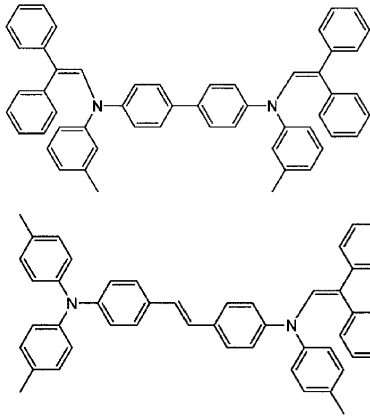
[0437]

[0438] [화학식 32]



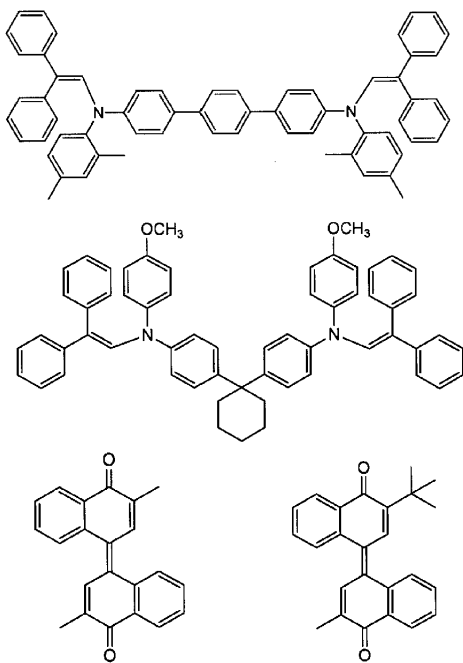
[0439]

[0440] [화학식 33]



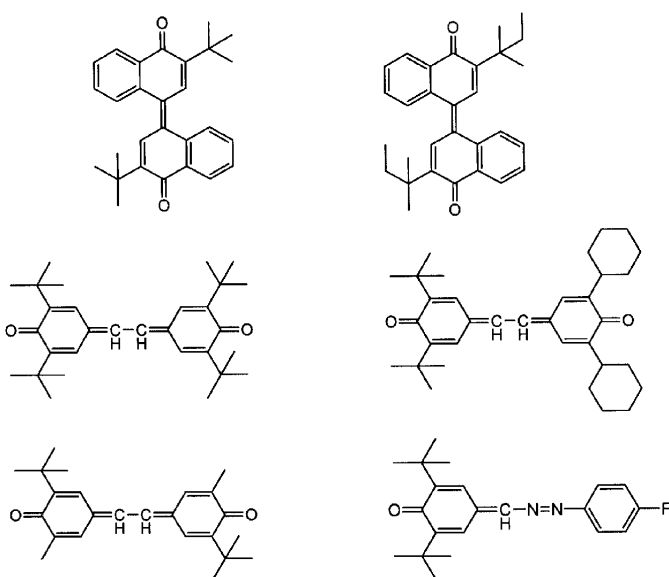
[0441]

[0442] [화학식 34]



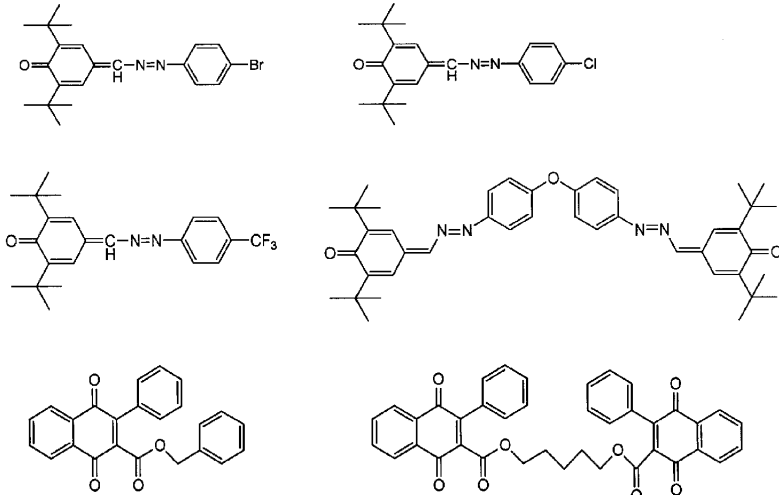
[0443]

[0444] [화학식 35]



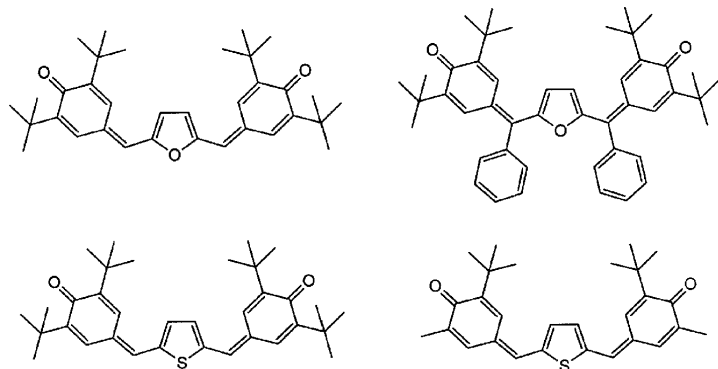
[0445]

[0446] [화학식 36]



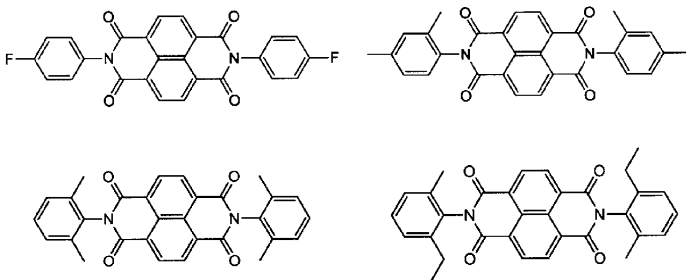
[0447]

[0448] [화학식 37]



[0449]

[0450] [화학식 38]



[0451]

[0452] 또한, 본 실시형태에 관련된 전자 사진 감광체에 있어서는, 전하 발생층, 전하 수송층, 및 표면 보호층의 적어도 어느 것에 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 바인더 수지로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0453] 본 실시형태에 관련된 전자 사진 감광체에 있어서는, 상기 도전성 기판과 감광층의 사이에, 통상 사용되는 언더코팅층을 형성할 수 있다. 이 언더코팅층으로는, 예를 들어, 미립자 (예를 들어, 산화티탄, 산화알루미늄, 지르코니아, 티탄산, 지르콘산, 란탄납, 티탄 블랙, 실리카, 티탄산납, 티탄산바륨, 산화주석, 산화인듐, 및 산화규소 등), 폴리아미드 수지, 페놀 수지, 카세인, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 그리고 폴리비닐부티랄 수지 등의 성분을 사용할 수 있다. 또, 이 언더코팅층에 사용하는 수지로서 상기 바인더 수지를 사용해도 되고, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용해도 된다. 이들 미립자 및 수지는, 단독 또는 여러 가지 혼합하여 사용할 수 있다. 이들 혼합물로서 사용하는 경우에는, 무기질 미립자와 수지를 병용하면, 평활성이 좋은 피막이 형성되는 점에서 바람직하다.

[0454] 이 언더코팅층의 두께는, 0.01 μm 이상 10 μm 이하, 바람직하게는 0.1 μm 이상 7 μm 이하이다. 이 두께가

0.01 μm 이상이면, 언더코팅층을 균일하게 형성하는 것이 가능해지고, 또 10 μm 이하이면 전자 사진 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0455] 또, 상기 도전성 기체와 감광층의 사이에는, 통상 사용되는 공지된 블로킹층을 형성할 수 있다. 이 블로킹층으로는, 상기 바인더 수지와 동종의 수지를 사용할 수 있다. 또 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용해도 된다. 이 블로킹층의 두께는, 0.01 μm 이상 20 μm 이하, 바람직하게는 0.1 μm 이상 10 μm 이하이다. 이 두께가 0.01 μm 이상이면, 블로킹층을 균일하게 형성하는 것이 가능해지고, 또 20 μm 이하이면 전자 사진 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다.

[0456] 또한, 본 실시형태에 관련된 전자 사진 감광체에는, 감광층 상에, 보호층을 적층해도 된다. 이 보호층에는, 상기 바인더 수지와 동종의 수지를 사용할 수 있다. 또, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이 보호층의 두께는, 0.01 μm 이상 20 μm 이하, 바람직하게는 0.1 μm 이상 10 μm 이하이다. 그리고, 이 보호층에는, 상기 전하 발생 물질, 전하 수송 물질, 첨가제, 금속 및 그 산화물, 질화물, 또는 염, 합금, 카본 블랙, 그리고 유기 도전성 화합물 등의 도전성 재료를 함유하고 있어도 된다.

[0457] 또한, 이 전자 사진 감광체의 성능 향상을 위해서, 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서 상기 전하 발생층 및 전하 수송층에는, 결합제, 가소제, 경화 촉매, 유동성 부여제, 핀홀 제어제, 및 분광 감도 증감제 (증감 염료) 등을 첨가해도 된다. 또, 반복 사용에 대한 잔류 전위의 증가, 대전 전위의 저하, 및 감도의 저하를 방지하는 목적으로 여러 가지의 화학 물질, 산화 방지제, 계면 활성제, 쉘 방지제, 및 레벨링제 등의 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0458] 상기 결합제로는, 예를 들어, 실리콘 수지, 폴리아미드 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리케톤 수지, 폴리카보네이트 공중합체, 폴리스티렌 수지, 폴리메타크릴레이트 수지, 폴리아크릴아미드 수지, 폴리부타디엔 수지, 폴리이소프렌 수지, 멜라민 수지, 벤조구아나민 수지, 폴리클로로프렌 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 에틸셀룰로오스 수지, 니트로셀룰로오스 수지, 우레아 수지, 페놀 수지, 페녹시 수지, 폴리비닐부티랄 수지, 포르말 수지, 아세트산비닐 수지, 아세트산비닐/염화비닐 공중합 수지, 및 폴리에스테르카보네이트 수지 등을 들 수 있다. 또, 열경화성 수지 및 광경화성 수지의 적어도 일방도 사용할 수 있다. 어쨌든, 전기 절연성으로 통상적인 상태로 피막을 형성할 수 있는 수지이며, 본 실시형태의 효과를 저해하지 않는 범위이면, 특별히 제한은 없다.

[0459] 상기 가소제의 구체예로는, 예를 들어, 비페닐, 염화비페닐, o-터페닐, 할로겐화파라핀, 디메틸나프탈렌, 디메틸프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디옥틸프탈레이트, 디에틸렌글리콜프탈레이트, 트리페닐포스페이트, 디이소부틸아디페이트, 디메틸세바케이트, 디부틸세바케이트, 라우르산부틸, 메틸프탈릴에틸글리콜레이트, 디메틸글리콜프탈레이트, 메틸나프탈렌, 벤조페논, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 및 플루오로 탄화수소 등을 들 수 있다.

[0460] 상기 경화 촉매의 구체예로는, 예를 들어, 메탄술폰산, 도데실벤젠술폰산, 및 디노닐나프탈렌디술폰산 등을 들 수 있고, 유동성 부여제로는, 예를 들어, 모다플로우, 및 아크로날 4F 등을 들 수 있고, 핀홀 제어제로는, 예를 들어, 벤조인, 및 디메틸프탈레이트를 들 수 있다. 이들 가소제, 경화 촉매, 유동성 부여제, 및 핀홀 제어제는, 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서 상기 전하 수송 물질에 대해, 5 질량% 이하로 사용하는 것이 바람직하다.

[0461] 또, 분광 감도 증감제로는, 증감 염료를 사용하는 경우에는, 예를 들어, 트리페닐메탄계 염료 (예를 들어, 메틸바이올렛, 크리스탈 바이올렛, 나이트 블루, 및 빅토리아 블루 등), 아크리딘 염료 (예를 들어, 에리트로신, 로다민 B, 로다민 3R, 아크리딘 오렌지, 및 플라페오신 등), 티아진 염료 (예를 들어, 메틸렌 블루, 및 메틸렌 그린 등), 옥사진 염료 (카프리 블루, 및 멜돌라 블루 등), 시아닌 염료, 메로시아닌 염료, 스티릴 염료, 피릴륨 염료, 그리고 티오피릴륨 염료 등이 적합하다.

[0462] 감광층에는, 감도의 향상, 잔류 전위의 감소, 반복 사용시의 피로 저감 등의 목적으로, 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서 전자 수용성 물질을 첨가할 수 있다. 그 구체예로는, 예를 들어, 무수 숙신산, 무수 말레산, 디브로모 무수 말레산, 무수 프탈산, 테트라클로로 무수 프탈산, 테트라브로모 무수 프탈산, 3-니트로 무수 프탈산, 4-니트로 무수 프탈산, 무수 피로멜리트산, 무수 멜리트산, 테트라시아노에틸렌, 테트라시아노퀴노디메탄, o-디니트로벤젠, m-디니트로벤젠, 1,3,5-트리니트로벤젠, p-니트로벤조니트릴, 피크릴 클로라이드, 퀴논클로르이미드, 클로라닐, 브로마닐, 벤조퀴논, 2,3-디클로로벤조퀴논, 디클로로디시아노파라벤조퀴논, 나프토퀴논, 디페노퀴논, 트로포퀴논, 안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 디니트로안트라퀴논, 4-니트로벤조페논, 4,4'-디니트로벤조페논, 4-니트로벤잘말론디니트릴, α -시아노- β -(p-시아노페닐)아크릴산에틸, 9-안

트라세닐메틸말론디니트릴, 1-시아노-(p-니트로페닐)-2-(p-클로로페닐)에틸렌, 2,7-디니트로플루오레논, 2,4,7-트리니트로플루오레논, 2,4,5,7-테트라니트로플루오레논, 9-플루오레닐리텐-(디시아노메틸렌말로노디니트릴), 폴리니트로-9-플루오레닐리텐-(디시아노메틸렌말로노디니트릴), 피크르산, o-니트로벤조산, p-니트로벤조산, 3,5-디니트로벤조산, 펜타플루오로벤조산, 5-니트로살리실산, 3,5-디니트로살리실산, 프탈산, 및 멜리트산 등의 전자 친화력이 큰 화합물이 바람직하다. 이들 화합물은 전하 발생층 및 전하 수송층 중 어느 것에 첨가해도 되고, 그 배합 비율은, 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서 전하 발생 물질 또는 전하 수송 물질의 양을 100 질량부로 했을 때에, 0.01 질량부 이상 200 질량부 이하, 바람직하게는 0.1 질량부 이상 50 질량부 이하이다.

[0463] 또, 표면성의 개량을 위해, 4불화에틸렌 수지, 3불화염화에틸렌 수지, 4불화에틸렌6불화프로필렌 수지, 불화비닐 수지, 불화비닐리텐 수지, 2불화2염화에틸렌 수지 및 그들의 공중합체, 그리고 불소계 그래프트 폴리머 등을 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서 사용해도 된다. 이들 표면 개질체의 배합 비율은, 상기 바인더 수지에 대해, 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서 0.1 질량% 이상 60 질량% 이하, 바람직하게는 5 질량% 이상 40 질량% 이하이다. 이 배합 비율이 0.1 질량% 이상이면, 표면 내구성 및 표면 에너지 저하 등의 표면 개질이 충분해지고, 60 질량% 이하이면, 전자 사진 특성의 저하를 초래하는 경우도 없다.

[0464] 상기 산화 방지제로는, 예를 들어, 힌더드페놀계 산화 방지제, 방향족 아민계 산화 방지제, 힌더드아민계 산화 방지제, 술폰이드계 산화 방지제, 및 유기 인산계 산화 방지제 등이 바람직하다. 이들 산화 방지제의 배합 비율은, 본 발명의 효과를 잃지 않는 범위에서 상기 전하 수송 물질에 대해, 통상, 0.01 질량% 이상 10 질량% 이하, 바람직하게는 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하이다.

[0465] 이와 같은 산화 방지제의 구체예로는, 일본 공개특허공보 평11-172003호의 명세서에 기재된 화학 일반식 [화학식 94] 에서 [화학식 101] 의 화합물이 바람직하다.

[0466] 이들 산화 방지제는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 혼합하여 사용해도 된다, 그리고, 이들은 상기 감광층 외, 표면 보호층이나 언더코팅층, 블로킹층에 첨가해도 된다.

[0467] 상기 전하 발생층 및 전하 수송층의 적어도 일방의 형성시에 사용하는 상기 용매의 구체예로는, 예를 들어, 방향족계 용매 (예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 및 클로로벤젠 등), 케톤 (예를 들어, 아세톤, 메틸에틸케톤, 및 시클로헥사논 등), 알코올 (예를 들어, 메탄올, 에탄올, 및 이소프로판올 등), 에스테르 (예를 들어, 아세트산에틸, 및 에틸셀로솔브 등), 할로젠화탄화수소 (예를 들어, 4염화탄소, 4브롬화 탄소, 클로로포름, 디클로로메탄, 테트라클로로에탄 등), 에테르 (예를 들어, 테트라하이드로푸란, 디옥솔란, 및 디옥산 등), 술폰시드 (예를 들어, 디메틸술폰시드 등), 그리고 아미드 (예를 들어, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드 등) 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 혹은, 2 종 이상을 혼합 용매로서 사용해도 된다.

[0468] 단층형 전자 사진 감광체의 감광층은, 상기 전하 발생 물질, 전하 수송 물질, 및 첨가제를 사용하고, 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물을 바인더 수지로서 적용함으로써 용이하게 형성할 수 있다. 또, 전하 수송 물질로는 전술한 홀 수송성 물질 및 전자 수송 물질의 적어도 일방을 첨가하는 것이 바람직하다. 전자 수송 물질로는, 일본 공개특허공보 2005-139339호에 예시되는 전자 수송 물질을 바람직하게 적용할 수 있다.

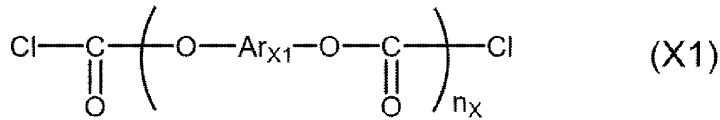
[0469] 각 층의 도포는 공지된 장치 등 각종 도포 장치를 사용하여 실시할 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어, 어플리케이터, 스프레이 코터, 바 코터, 칩 코터, 롤 코터, 딥 코터, 및 닥터 블레이드 등을 사용하여 실시할 수 있다.

[0470] 전자 사진 감광체에 있어서의 감광층의 두께는, 5 μm 이상 100 μm 이하, 바람직하게는 8 μm 이상 50 μm 이하이며, 이것이 5 μm 이상이면 초기 전위가 낮아지는 것을 방지할 수 있고, 100 μm 이하이면 전자 사진 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 전자 사진 감광체의 제조에 사용되는 전하 발생 물질 : 바인더 수지의 비율은, 질량비로 1 : 99 에서 30 : 70 까지의 범위, 바람직하게는 3 : 97 에서 15 : 85 까지의 범위이다. 또, 전하 수송 물질 : 바인더 수지의 비율은, 질량비로 20 : 80 에서 80 : 20 까지의 범위, 바람직하게는 30 : 70 에서 70 : 30 까지의 범위이다.

[0471] 이와 같이 하여 얻어지는 전자 사진 감광체는, 감광층 중에 본 실시형태에 관련된 수지 전구체 조성물로 이루어지는 가교 수지를 바인더 수지로서 갖고 있기 때문에, 내용제성, 내구성 (내마모성) 이 우수함과 함께, 우수한 전기 특성 (전자 사진 특성) 을 가지고 있어, 장기간에 걸쳐서 우수한 전자 사진 특성을 유지하는 감광체이다. 그리고, 전자 사진 감광체는, 복사기 (모노크롬, 멀티 컬러, 풀 컬러, 아날로그, 디지털), 프린터 (레이저, LED, 액정 셔터), 팩시밀리, 제판기, 및 이들 복수의 기능을 갖는 기기 등 각종 전자 사진 분야에 바람직하게 사용된다.

- [0472] [전자 사진 감광체의 제조 방법]
- [0473] 본 실시형태에 관련된 전자 사진 감광체의 제조 방법은, 본 실시형태에 관련된 도액 조성물을 습식 성형법으로 도전성 기체에 도포하는 공정과, 가열을 실시함으로써, 이 도액 조성물 중의 유기 용제를 제거하는 공정과, 이 유기 용제를 제거하는 공정에 있어서의 가열과 동시, 또는 계속해서 가열을 실시함으로써, 이 도액 조성물 중의 수지 전구체 조성물의 가교 반응을 실시하는 공정을 구비하는 방법이다.
- [0474] 도전성 기체에 도포하는 공정에 있어서, 도액 조성물의 도포 두께는, 본 실시형태에 관련된 전자 사진 감광체의 감광층의 두께에 따라, 적절히 설정할 수 있다.
- [0475] 유기 용제를 제거하는 공정에 있어서, 본 실시형태에 관련된 도액 조성물에 있어서의 유기 용제의 종류에 따라, 적절히 설정할 수 있다.
- [0476] 수지 전구체 조성물의 가교 반응을 실시하는 공정에 있어서, 가열 온도는, 본 실시형태에 관련된 성형물에 있어서의 전자 사진 감광체용의 가교 온도와 동일하다.
- [0477] [전자 디바이스]
- [0478] 본 실시형태에 관련된 전자 디바이스는, 본 실시형태에 관련된 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0479] 또, 본 실시형태에 관련된 전자 디바이스는, 본 실시형태에 관련된 성형물을 포함하는 것도 바람직하다.
- [0480] 실시예
- [0481] 다음으로, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 이들 실시예로 한정되지 않고, 본 발명의 사상을 이탈하지 않는 범위에서의 여러 가지의 변형 및 응용이 가능하다.
- [0482] [제조예 : 올리고머의 조제]
- [0483] <제조예 1 : 비스페놀 Z 올리고머 (비스클로로포르메이트) 의 합성 >
- [0484] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산 (비스페놀 Z) 60.0 g (224 밀리몰) 을 염화메틸렌 1080 mL 로 현탁하고, 그곳에 포스젠 66.0 g (667 밀리몰) 을 더해 용해시켰다. 이것에 트리에틸아민 44.0 g (435 밀리몰) 을 염화메틸렌 120 mL 에 용해시킨 액을, 온도 5 °C 에서 15 °C 의 범위에서 적하하였다. 다음으로, 30 분간 교반 후, 염화메틸렌을 소정 농도가 될 때까지 증류 제거하였다. 잔액에, 순수 210 mL, 농염산 1.2 g, 하이드로술파이트 450 mg 을 더해 세정하였다. 그 후, 순수 210 mL 로 5 회 세정을 반복하고, 분자 말단에 클로로포르메이트기를 갖는 비스페놀 Z 올리고머의 염화메틸렌 용액을 얻었다. 얻어진 용액의 클로로포르메이트 농도는 1.12 몰/L, 고형물 농도는 0.225 kg/L, 평균량체수는 1.03 이었다. 이후 이 얻어진 원료를 Z-CF 라고 한다.
- [0485] 또한, 하기 일반식 (X1) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 화합물의 평균량체수 (n_x) 는, 다음의 수학적 (수 1) 을 사용하여 구하였다.
- [0486]
$$\text{평균량체수 } (n_x) = 1 + (M_{av} - M_1)/M_2 \cdot \cdot \cdot \text{ (수 1)}$$
- [0487] (상기 수학적 (수 1) 에 있어서, M_{av} 는 $(2 \times 1000)/(CF \text{ 가})$ 이며, M_2 는 $(M_1 - 98.92)$ 이며, M_1 은, 하기 일반식 (X1) 에 있어서, $n_x = 1$ 일 때의 비스클로로포르메이트 화합물의 분자량이며, CF 가 (N/kg) 는 (CF 치/농도) 이며, CF 치 (N) 는 반응 용액 1 L 에 포함되는 하기 일반식 (X1) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 화합물 중의 클로르 원자수이며, 농도 (kg/L) 는 반응 용액 1 L 를 농축하여 얻어지는 고형분의 양이다. 여기서, 98.92 는, 비스클로로포르메이트 화합물끼리의 중축합으로 탈리하는 2 개의 염소 원자, 1 개의 산소 원자 및 1 개의 탄소 원자의 합계의 원자량이다.)
- [0488] 또한, 2 종류 이상의 원료를 사용하여 비스클로로포르메이트를 합성했을 경우의 평균량체수를 구할 때에는, 사용한 원료의 분자량을 몰비로 평균한 분자량에 기초하여 M_1 을 산출하여 구한다. 예로서, 분자량 268 의 모노머를 366 몰, 분자량 214 의 모노머를 108 몰 사용하여 합성했을 경우, M_1 은, 다음의 계산식으로 산출된다.
- [0489]
$$M_1 = (268 \times (366 \div (366 + 108))) + 214 \times (108 \div (366 + 108)) + 124.9$$
- [0490] 이 M_1 의 계산식에 있어서의 「124.9」 는, 사용하는 모노머의 수소 원자 2 개가 없어지고, 탄소 원자, 산소 원자, 및 염소 원자가 각각 2 개 증가했을 때의 분자량 증분이다.

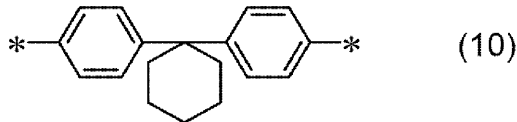
[0491] [화학식 39]



[0492]

[0493] 상기 일반식 (X1) 에 있어서, Ar_{X1} 은, 2 개의 기이다. 예를 들어, 제조예 1 에 관련된 비스클로로포르메이트 화합물 (비스페놀 Z 올리고머) 의 경우에는, 하기 일반식 (10) 으로 나타내는 2 개의 기가, Ar_{X1} 에 상당한다.

[0494] [화학식 40]



[0495]

[0496] 상기 일반식 (1A) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 올리고머의 경우에는, Ar_{33} 이, Ar_{X1} 에 상당하고, n_{31} 이, n_{X} 에 상당한다.

[0497] 상기 일반식 (2A) 로 나타내는 비스클로로포르메이트 올리고머의 경우에는, Ar_{34} 가, Ar_{X1} 에 상당하고, n_{32} 가, n_{X} 에 상당한다.

[0498] <제조예 2 : 비스페놀 Z · 3,3'-디메틸-4,4'-디하이드록시비페닐 올리고머 (비스클로로포르메이트) 의 합성 >

[0499] 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산 (비스페놀 Z) 98 g (366 밀리몰), 3,3'-디메틸-4,4'-디하이드록시비페닐 22 g (103 밀리몰) 을 염화메틸렌 2400 mL 로 현탁하고, 그곳에 포스겐 138 g (1395 밀리몰) 을 더해 용해시켰다. 이것에 트리에틸아민 93.8 g (929 밀리몰) 을 염화메틸렌 256 mL 에 용해시킨 액을, 온도 16 °C 에서 19 °C 의 범위에서 적하하였다. 다음으로, 140 분간 교반 후, 염화메틸렌을 소정 농도가 될 때까지 증류 제거하였다. 잔액에, 순수 1100 mL, 농염산 2.4 g, 하이드로술파이트 450 mg 을 더해 세정하였다. 그 후, 순수 210 mL 로 5 회 세정을 반복하고, 분자 말단에 클로로포르메이트기를 갖는 비스페놀 Z 올리고머, 및 3,3'-디메틸-4,4'-디하이드록시비페닐 올리고머의 염화메틸렌 용액을 얻었다. 얻어진 용액의 클로로포르메이트 농도는 0.57 몰/L, 고형물 농도는 0.11 kg/L, 평균량체수는 1.02 였다. 이후 이 얻어진 원료를 ZOCBP-CF 라고 한다.

[0500] [합성예 1]

[0501] (PC 중합체의 제조)

[0502] 메커니컬 스테러, 교반 날개, 방패판을 장착한 반응 용기에, 제조예 1 의 Z-CF (76 mL) 와 염화메틸렌 (114 mL) 을 주입하였다. 이것에 말단 정지제로서 p-tert-부틸페놀 (이하, PTBP 로 표기) (0.151 g) 을 첨가하고, 충분히 혼합되도록 교반하였다. 반응기내의 온도가 10 °C 가 될 때까지 냉각한 후, 이 용액에 조제한 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산과 2,2-비스(3-알릴-4-하이드록시페닐)프로판 용액 (용액 조제법 : 2.36 N 의 수산화칼륨 수용액 65 mL (수산화칼륨 8.6 g) 를 조제하고, 실온 이하로 냉각한 후, 산화 방지제로서 하이드로술파이트를 0.25 g, 1,1-비스(4-하이드록시페닐)시클로hex산 7.9 g, 및 2,2-비스(3-알릴-4-하이드록시페닐)프로판 4.9 g 을 첨가하고, 완전하게 용해시켜 조제하였다) 을 전체량 첨가하고, 교반하면서 트리에틸아민 수용액 (7vol %) 을 1.0 mL 첨가하고, 3 시간 교반을 계속하였다.

[0503] 얻어진 반응 혼합물을 염화메틸렌 1 L, 물 0.1 L 로 희석하고, 세정을 실시하였다. 하층을 분리하고, 나머지가 물 0.25 L 로 1 회, 0.03 N 염산 0.25 L 로 1 회, 물 0.25 L 로 3 회의 순서로 세정을 실시하였다. 얻어진 염화메틸렌 용액을, 교반하 메탄올에 적하 투입하고, 얻어진 재침전물을 여과, 건조시킴으로써 하기 구조의 PC 중합체 (PC-1) 를 얻었다.

[0504] (PC 중합체의 특징)

[0505] 이와 같이 하여 얻어진 PC 중합체 (PC-1) 를 염화메틸렌에 용해하여, 농도 0.5 g/dL 의 용액을 조제하고, 20 °C

에 있어서의 환원 점도 $[\eta_{sp}/C]$ 를 측정할 결과, 1.10 dL/g 이었다. 또한, 얻어진 PC 중합체 (PC-1) 의 구조 및 조성을 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에 의해 분석한 결과, 하기 반복 단위, 반복 단위수, 및 조성으로 이루어지는 PC 중합체인 것이 확인되었다.

[0506] 또한, 환원 점도는, 리고사 제조, 자동 점도 측정 장치 VMR-042 를 사용하고, 자동 점도용 우베로데 개량형 점도계 (RM 형) 로 측정하였다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은, 니혼 전자 주식회사 제조의 핵자기 공명 장치 JNM-ECZ400S 로 측정하였다.

[0507] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정 조건은 이하와 같다.

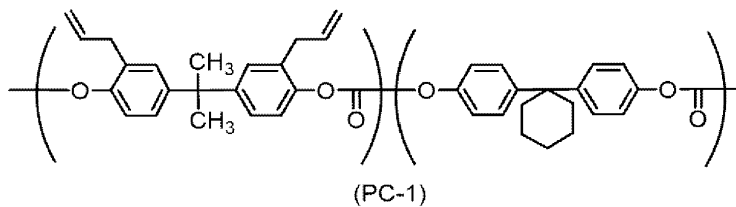
[0508] ($^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정 조건)

[0509] · 용매 : CD_2Cl_2

[0510] · 측정 농도 (샘플량/용매량) : 1.5 mg/mL

[0511] · 적산 횟수 : 64 회 (약 3 분)

[0512] [화학식 41]



[0513] PC 중합체 (PC-1) 에 있어서의 조성비 (몰%) 는, 디알릴비스 A : BisZ = 15 : 85 였다. 또한, 이 조성비에 있어서, 「디알릴비스 A」 는, 2,2-비스(3-알릴-4-하이드록시페닐)프로판에서 유래하는 반복 단위의 약칭이며, 「BisZ」 는, 비스페놀 Z 에서 유래하는 반복 단위의 약칭이다.

[0515] PC 중합체 (PC-1) 에 있어서의 알릴기 농도는, 1.05 mmol/g 이었다.

[0516] [합성예 2]

[0517] (PC 중합체의 제조)

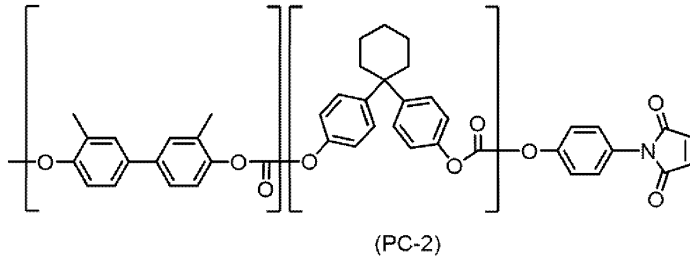
[0518] 메커니컬 스테러, 교반 날개, 및 방해판을 장착한 반응 용기에, 제조예 2 의 ZOCBP-CF (184 mL) 와 염화메틸렌 (41 mL) 을 주입하였다. 이것에 말단 정지제로서 N-(4-하이드록시페닐)말레이미드 (이하, Male1 로 표기) (2.968 g) 를 첨가하고, 충분히 혼합되도록 교반하였다. 반응기내의 온도가 10 °C 가 될 때까지 냉각한 후, 이 용액에 조제한 3,3'-디메틸-4,4'-디하이드록시비페닐 용액 (용액 조제법 : 2.5 mol/L 의 탄산칼륨 수용액 60 mL (탄산칼륨 20.9 g) 을 조제하고, 실온 이하로 냉각한 후, 산화 방지제로서 하이드로술파이트를 0.1 g, 3,3'-디메틸-4,4'-디하이드록시비페닐 7.3 g 을 첨가하여 조제하였다) 을 전체량 첨가하고, 교반하면서 트리에틸아민 수용액 (7vol %) 을 2.7 mL 첨가하고, 3 시간 교반을 계속하였다.

[0519] 3 시간 교반 후, 얻어진 반응 혼합물을 염화메틸렌 0.5 L, 및 물 0.1 L 로 희석하고, 세정하였다. 세정 후의 하층을 분리하고, 상층을 추가로 물 0.15 L 로 1 회, 0.03 N 염산 0.15 L 로 1 회, 물 0.15 L 로 3 회의 순서로 세정하였다. 얻어진 염화메틸렌 용액을, 교반하 메탄올에 적하 투입하고, 얻어진 재침전물을 여과, 건조시킴으로써 하기 구조의 PC 중합체 (PC-2) 를 얻었다.

[0520] (PC 중합체의 특정)

[0521] PC 중합체 (PC-2) 를 염화메틸렌에 용해하고, 농도 0.5 g/dL 의 용액을 조제하고, 20 °C 에 있어서의 환원 점도 $[\eta_{sp}/C]$ 를 측정할 결과, 0.23 dL/g 이었다. 얻어진 PC 중합체 (PC-2) 의 구조 및 조성을 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에 의해 분석한 결과, 하기 반복 단위, 반복 단위수, 및 조성으로 이루어지는 PC 중합체인 것이 확인되었다.

[0522] [화학식 42]



[0523]

[0524] PC 중합체 (PC-2) 에 있어서의 조성비 (몰%) 는, OCBP : BisZ : Male1 = 50 : 40 : 10 이었다. 또한, 이 조성비에 있어서, 「OCBP」는, 3,3'-디메틸-4,4'-디하이드록시비페닐에서 유래하는 반복 단위의 약칭이며, 「BisZ」는, 비스페놀 Z 에서 유래하는 반복 단위의 약칭이며, Male1 은, N-(4-하이드록시페닐)말레이미드에서 유래하는 단위의 약칭이다.

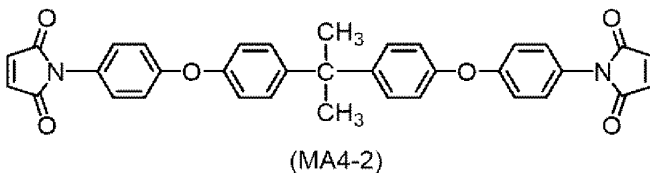
[0525] PC 중합체 (PC-2) 에 있어서의 말레이미드기 농도는, 0.39 mmol/g 이었다.

[0526] (실시예 1)

[0527] <알릴기를 갖는 폴리카보네이트와 말레이미드기를 갖는 폴리카보네이트로 이루어지는 도액 조제와 가교 수지막의 조제>

[0528] PC 중합체 (PC-1) 를 1.05 g, 그리고 하기 식 (MA4-2) 로 나타내는 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판 0.45 g 을 스크루 캡이 부착된 샘플 튜브에 계량하여 넣고, THF 10 mL 에 용해시켜, THF 용액을 조제하였다. 갭 200 μm 의 어플리케이터를 사용하여, 50 μm 두께의 폴리이미드 필름에 캐스트 성막하였다. 캐스트 성막 후, 1 시간 풍건하고, 또한, 진공 건조기로 50 °C, 16 시간 가열 처리하여, 용제를 제거하였다. 16 시간 가열 처리 후에 얻어진 필름을 감압 건조기로, 감압도 1 Pa 이상 100 Pa 이하, 200 °C, 3 시간 가열하여 가교 처리하였다. 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판은, MI-BisA 로 약기하는 경우가 있다.

[0529] [화학식 43]



[0530]

[0531] (비교예 1)

[0532] 마모 시험에 사용하기 위한 비교예 1 에 관련된 평가 필름은, 실시예 1 에 있어서의 2,2-비스[4-(4-말레이미드페녹시)페닐]프로판을 사용하지 않고, PC-1 의 사용량을 1.5 g 으로 변경하는 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 제작하였다.

[0533] [성능 평가]

[0534] (내용제성 (염화메틸렌 용해성) 의 평가)

[0535] 폴리이미드 필름으로부터 가교 처리 후의 막을 박리하였다. 박리한 가교 처리 후의 막을 염화메틸렌 중에 투입하고, 외관을 확인하고, 하기 평가 기준에 입각하여 평가하였다. 얻어진 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0536] 내용제성의 평가의 자세한 것은, 이하와 같다. 두께 20 ~ 30 μm 의 필름을 1 cm × 2 cm 의 장방향으로 잘라내어 샘플을 제작하였다. 샘플을 8 mL 의 샘플 튜브에 넣었다. 계속해서, 샘플 튜브에 염화메틸렌을 8 mL 넣고, 샘플을 염화메틸렌 중에 완전하게 침지시켰다. 진탕기를 사용하여, 샘플 튜브를 실온에서 1 시간, 진탕 속도 120 rpm 으로 진탕한 후, 외관을 확인하였다. 평가 기준은 이하와 같다.

[0537] A : 불용 (팽윤이 생기지 않거나 또는 약간 팽윤하고, 필름 형상을 유지하고 있었다.)

[0538] B : 팽윤 (불용분은, 한 덩어리이지만, 용제 팽윤에 의해 필름 형상을 유지하지 않았었다.)

[0539] C : 세절 (세절의 불용분이 있었지만, 대부분이 용해되었다.)

[0540] D : 용해 (불용분을 육안으로 확인할 수 없었다.)

[0541] (내마모성)

[0542] 상기 실시예 및 비교예에서 조제한 필름 샘플의 캐스트면의 내마모성을 스가 마모 시험기 NUS-ISO-3 형 (스가 시험기사 제조) 을 사용하여 평가하였다. 시험 조건은, 4.9 N 의 하중을 가한 마모지 (입경 3 μm 의 알루미늄 입자를 함유) 를 캐스트면 (감광층 표면을 본뜬 면) 과 접촉시켜 2,000 회 왕복 운동을 실시하고, 질량 감소량 (마모량) 을 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	알릴		말레이미드		가열 조건		내용제성 염화메틸렌 용해성	마모량 (mg)
	종류	양 (g)	종류	양 (g)	온도 (°C)	시간 (h)		
실시예 1	PC-1	1.05	MI-BisA	0.45	200	3	A	0.92
비교예 1	PC-1	1.50	-	-	100	3	D	1.01

[0543]