



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월13일

(11) 등록번호 10-1481857

(24) 등록일자 2015년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03G 15/14 (2006.01) *F16G 5/16* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0100152
 (22) 출원일자 2011년09월30일
 심사청구일자 2013년02월01일
 (65) 공개번호 10-2013-0035692
 (43) 공개일자 2013년04월09일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2010237672 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코오롱인더스트리 주식회사
 경기도 과천시 코오롱로 11(별양동)
 (72) 발명자
곽기남
 경기도 용인시 기흥구 마북로 186, 103동 1001호
 (마북동, 교동마을 신창아파트)
김상균
 경기 용인시 기흥구 용구대로 2460, 111동 502호
 (보정동, 연원마을삼성명가타운아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
박우근, 경진영

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 정세환

(54) 발명의 명칭 **무단 벨트**

(57) 요약

본 발명은 분자량 분포 및 중량 평균 분자량 범위가 일정 범위를 만족하도록 하는 폴리이미드 수지를 포함하여 하나의 벨트 내 또는 다수의 벨트 간 표면저항을 편차가 적어, 균일성 및 신뢰성이 있는 화상 형성 장치용 무단 벨트와, 반도체성 폴리아믹산을 제조할 때에, 전도성 필러를 분산시킨 분산액 중에 디아민과 디안하이드라이드 모노머를 투입하여 반응시키고, 원료 투입 후 반응조에서 숙성하여 토출하는 방법을 이용한 것에 의해 하나의 벨트 내 또는 다수의 벨트 간 표면저항을 편차를 줄여, 균일성 및 신뢰성이 있는 화상 형성 장치용 무단벨트의 제조방법에 대해 개시한다.

(72) 발명자

백성훈

경기 용인시 기흥구 구성로 123, 103동 1904호 (연
남동, 연남동부아파트)

이춘임

경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, e동 편
한세상 103-1203 (영통동)

송상민

경기도 성남시 분당구 탄천상로 164, D동 520호 (구
미동, 시그마II오피스텔)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리이미드 수지 및 전도성 필러를 포함하는 무단 벨트에 있어서,
 상기 무단벨트는 벨트 1개 내에서 선택된 5개 점의 표면 저항율 편차의 상용대수치가 1.0 이내이며,
 상기 폴리이미드 수지는 디아민 모노머와 디안하이드라이드 모노머를 반응시킨 후 25 내지 55℃에서 3 내지 72 시간 동안 숙성한 반응물로, 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하인 동시에, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 300,000 이하인 것인 무단 벨트.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서, 내절 강도가 1000회 이상인 무단 벨트.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 광택도가 100 이상인 무단 벨트.

청구항 6

전도성 필러를 분산시킨 분산액 중에 디아민 모노머와 디안하이드라이드 모노머를 반응조에 투입하여 반응시키고, 원료 투입 이후로 반응조에서 25 내지 55℃에서 3 내지 72시간 동안 숙성한 후 토출하여 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하인 동시에, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 300,000 이하인 반도체성 폴리이미드 용액을 얻는 단계; 및

반도체성 폴리이미드 용액을 이음매 없는 성형 금형에 균일하게 도포하고 이미드화 반응을 완료한 후 폴리이미드 필름을 얻는 단계를 포함하여 벨트 10개 간의 표면 저항율 편차의 상용대수치를 1.0 이내로 제조하는 것을 특징으로 하는 무단 벨트의 제조방법.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 화상형성장치의 중간 전사 벨트로 사용할 수 있는 무단 벨트에 관한 것으로, 표면저항율에 균일성이 있고, 내구성이 향상되어 신뢰성이 있는 무단벨트 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 벨트의 용도는 매우 다양하며 전자기기, 자동차 또는 컨베이어 등과 같이 회전축과 전동기를 이용하는 산업에 있어서 기어를 대체하는 주요 부품으로 사용되어 왔다. 특히, 전자기기에 있어서 복사기나 레이저빔

프린터, 팩시밀리 등에 사용되어 복사지나 전사지 위에 형성된 토너상을 정착 및 전사시키는 용도로 정착벨트 또는 중간전사벨트, 이송벨트로 사용되기도 하였다.

[0003] 벨트는 대체로 회전하는 중에 정전기가 쉽게 발생하기 때문에 대전 방지 기능을 요구한다. 대전 방지 기능을 위한 반도체성은 전자기기에 있어서 토너 전사를 위한 물성으로 활용되기도 한다.

[0004] 이러한 벨트는 관형 기준으로 직경이 20mm 수준인 소형 벨트에서부터 수 m 까지 다양하다. 그러나 대부분의 벨트는 평벨트 또는 V벨트 등을 이어 붙인 이음매가 있는 벨트인데, 이는 이음매 부위에 요철을 가지고 있고 이음매 부위의 표면 특성이 주변과 다른 문제점을 가지고 있다. 특히 벨트의 고른 평면을 이용하는 전자기기, 특히 칼라레이저 프린터의 중간전사 벨트는 벨트 표면의 요철이 광학 드럼에 손상을 입히거나 인쇄 화상의 품질을 저하시키기도 한다. 또한 이음매가 조금씩 뒤뜰릴 경우 관형벨트의 직진성이 훼손되어 회전중에 사행(邪行)의 원인이 되기도 한다. 벨트의 사행으로 인해 구동물로부터 벨트가 이탈하는 경우 기기 자체의 손상도 발생할 가능성이 있는 문제점이 있다.

[0005] 따라서 관형 벨트에 이음매가 없다면 벨트 소재가 가지는 최대의 내구성을 얻을 수 있으며, 요철이 없기 때문에 회전 중에 벨트 또는 벨트와 접촉하는 사물이 튀는 현상을 방지할 수 있고, 용이하게 벨트의 직진성을 확보할 수 있다.

[0006] 특히 프린터, 복사기, 복합기, 팩스 등의 전자기기용으로 사용되는 정착벨트, 중간전사벨트 등은 내오염성, 내열성, 방열특성, 탄성률, 제전성, 내구성, 발수성, 발유성, 및 대전방지 특성이 우수해야 하고, 토너(toner)를 전사시키는 기능을 위하여 적절한 표면저항값을 구비하는 특성이 요구되는데, 요구되는 표면저항 값보다 높거나 낮은 경우 이들의 대전방지특성, 전사성, 화상특성, 이형성 및 내오염성과 같은 물성이 저하되어 이로 인한 인쇄 화상 불량률의 치명적인 결함이 발생할 수 있다.

[0007] 이러한 정착벨트, 중간전사벨트 등의 제조에는 폴리카보네이트, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 수지나 고무를 사용하고 있으며, 여기에 카본블랙, 등의 전도성 첨가제를 혼합, 분산시켜 제조한다. 그러나 인쇄의 고속화를 위해서는 전사 벨트의 주행 중에 변형에 의한 색 결침 및 어긋남이 생기지 않고, 반복적으로 사용하는 데 견딜 만한 고강도의 벨트가 요구되고, 또, 난연성도 요구되기 때문에 폴리아미드 수지가 바람직하게 사용된다. 또한 전도성 필러로서 카본블랙과 같은 전도성 첨가제를 사용하는데, 이의 경우 상당량이 첨가되지 않는 한 반도체성 수지의 전기전도성을 원하는 정도로 충분히 확보하기 어려우며 표면저항의 균일성을 확보하기 위해서는 다량의 분산제가 포함되어야 하는데, 이는 결과적으로 벨트의 내구성을 떨어뜨릴 수 있다.

[0008] 폴리아미드 수지와 전도성 필러를 포함하는 무단벨트와 관련하여 종래 기술로는 국내특허공개 10-2011-0032917에 개시된 기술을 들 수 있는데, 여기에는 폴리아미드 또는 폴리아미드이미드 수지를 포함하고, 열중량 분석법에 의해 측정되는 5% 무게감소 개시온도가 300℃ 이상의 온도에서 존재하며, 표면저항값이 $10^7 \sim 10^{13} \Omega/\square$ 이고, 한 개의 제품 내 임의의 10군데 위치에서 켜 표면저항의 최대값과 최소값의 차이로 정의되는 표면저항 편차가 10^1 이하인 무단 벨트에 대해 기재하고 있다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 한 구현예에서는 내구성이 향상되고 우수한 표면저항율의 균일성을 가지는 무단벨트를 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 한 구현예에서는 폴리아미드 수지 및 전도성 필러를 포함하는 무단 벨트에 있어서, 폴리아미드 수지는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하인 동시에, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 300,000 이하인 무단 벨트를 제공한다.

[0011] 상기 종래 기술의 문제는 화상 형성 장치용 반도체성 무단벨트 1개 내의 저항 불규칙성 뿐만 아니라, 여러 배치에서 생산된 반도체성 무단벨트가 벨트 간의 표면저항을 차이가 있다는 점이다. 화상 형성 장치용 반도체성 무단벨트는 감광체 등에 전사 롤을 맞게 하고, 전압을 인가시켜 감광체로부터 대전 토너를 벨트에 전하는 것과 동시에, 종이 등 기록하는 매체에 전사 롤을 맞게 하고, 전압을 인가시켜 대전 토너를 종이에 2차 전사하는 역할을 한다.

- [0012] 화상 형성 장치용 반도체성 무단 벨트의 표면 저항율이 1개 벨트 내에서 균일하고, 임의의 어떤 무단 벨트를 선택하더라도 표면 저항율이 다른 벨트들과 동일하다면, 균일한 토너 전사가 가능하게 된다.
- [0013] 전도성 필러를 첨가하여 제조한 폴리이미드 수지가 무단 벨트로 성형되기 전 상태인 반도체성 폴리아믹산은 이미드화 전 단계이므로 유동성이 있다. 여기에 저분자량 폴리아믹산과 고분자량 폴리아믹산이 혼합되어 있으면, 저분자량 폴리아믹산이 고분자량 폴리아믹산에 비하여 시간이 지남에 따라 분자량이 떨어지는 속도가 빠르다. 따라서 불균일한 상태의 폴리아믹산이 전도성 필러의 재응집을 촉진시킨다. 그러므로 반도체성 폴리아믹산은 분자량의 분포가 단일 피크에 가까울수록 환경에 영향을 덜 받는다.
- [0014] 또한 제조된 반도체성 폴리아믹산 내에 저분자량의 폴리아믹산이 많은 경우, 폴리아믹산 보관 시 또는 성형 금형에 도포하여 건조 시, 미반응된 모노머가 반응을 일으키며 전도성 필러의 재응집을 야기시킨다.
- [0015] 반면, 제조된 반도체성 폴리아믹산 내에 고분자량의 폴리아믹산이 많은 경우에는 폴리아믹산의 점도가 높아지게 되며, 일정 분자량 이상이 되면 도공액의 퍼짐성이 나빠지므로 성형 금형에 고르게 도포하기 어렵다.
- [0016] 이러한 점을 고려할 때 무단 벨트로 최적하기는, 폴리이미드 수지는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하인 동시에, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 300,000 이하이다.
- [0017] 본 발명의 일 구현예에 의한 무단 벨트는, 제조된 임의의 벨트 10개 간의 표면 저항율 편차의 상용대수치가 1.0 이내인 무단 벨트를 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일 구현예에 의한 무단 벨트는, 무작위로 선정된 임의의 벨트 1개 내의 표면 저항율 편차의 상용대수치가 1.0 이내인 무단 벨트를 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일 구현예에 의한 무단 벨트는, 내절 강도가 1000회 이상인 무단 벨트를 제공한다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 의한 무단 벨트는, 광택도가 100 이상인 무단 벨트를 제공한다.
- [0021] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 전도성 필러를 분산시킨 분산액 중에 디아민 모노머와 디안하이드라이드 모노머를 반응조에 투입하여 반응시키고, 원료 투입 이후로 반응조에서 숙성한 후 토출하여 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하인 동시에, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 300,000 이하인 반도체성 폴리아믹산 용액을 얻는 단계; 및 반도체성 폴리아믹산 용액을 이음매 없는 성형 금형에 균일하게 도포하고 이미드화 반응을 완료하여 폴리이미드 필름을 얻는 단계를 포함하는 무단 벨트의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 전도성 필러를 분산시킨 분산액 중에 원료를 투입하여 반응을 수행한 후, 일정 조건으로 일정 시간 동안 숙성하게 되면 미반응된 모노머 및 저분자량 폴리아믹산의 양을 최소화시켜 폴리아믹산 전체가 균일한 분자량을 갖도록 할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 일 구현예에 의한 무단 벨트의 제조방법에 있어서, 숙성은 상기 일 구현예에 의한 폴리아믹산의 분자량 분포 및 중량 평균 분자량 범위를 만족하는 범위 내에서 조절될 수 있는데, 구체적인 일 구현예로는 25 내지 55℃에서 3 내지 72 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 무단 벨트는 화상형성장치의 중간 전사 벨트로서의 용도를 가질 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 구현예에 의하면 균일한 표면저항율을 가지며 저분자량 폴리아믹산이 제거되어 우수한 기계적 물성을 갖는 무단 벨트를 제공할 수 있으며, 얻어지는 무단 벨트는 내구성을 갖는 중간 전사 벨트로 유용할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0027] 본 발명의 무단 벨트는 디안하이드라이드와 디아민으로 제조된 폴리아믹산 용액에 탄소나노튜브를 포함하여 얻어진 반도체성 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 제조된 것이다.
- [0028] 디안하이드라이드 및 디아민은 폴리이미드 수지 제조시 사용되는 것이라면 특별히 제한되지는 않는 바, 예컨대, 디아민으로는 1,4-페닐렌디아민(1,4-PDA), 1,3-페닐렌디아민(1,3-PDA), 4,4'-메틸렌디아닐린(MDA), 4,4'-옥

시디아닐린(ODA), 4,4'-옥시페닐렌디아민(OPDA) 등을 사용할 수 있으며, 상기 디안하이드라이드로는 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(PMDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 다이안하이드라이드(BPDA), 4,4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드(ODPA), 4,4'-헥사플로로아이소프로필리덴디프탈릭 안하이드라이드 등을 사용할 수 있다. 통상 디아민과 디안하이드라이드는 동몰량 수준으로 사용된다.

[0029] 본 발명의 폴리이미드 수지의 분자량의 조절은, 디안하이드라이드 성분이나 디아민 성분의 종류, 중합 조건에 따라라도 할 수 있지만, 디안하이드라이드 성분과 디아민 성분의 몰비의 조절에 의하여 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는 디안하이드라이드/디아민 성분을 100/100~90, 또는 100~90/100의 범위에서 조정하는 것이 바람직하다. 단 몰 비율을 과잉으로 무너뜨리면 수지의 분자량이 저하되고, 형성한 벨트의 기계적 강도가 낮아지고, 반도체성 폴리아믹산 내에 분산되어 있는 전도성 필러의 재응집이 야기되어, 형성한 벨트의 표면저항율의 불균일도가 커진다.

[0030] 본 발명의 폴리이미드 수지를 중합하는 때에 사용되는 용매는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸 아세트아마이드, N,N-디메틸 포름아마이드, N,N-디에틸 아세트아마이드, N,N-디에틸 포름아마이드, N-메틸 카프로락탐 등의 아마이드계 극성 용매를 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0031] 본 발명의 폴리이미드 수지를 중합하는 때에 중합 조건은, 디안하이드라이드 및 디아민을 모두 투입한 이후에 점도가 상승한 직후 토출하여 사용하는 방법도 있다. 그러나 디안하이드라이드 및 디아민을 모두 투입한 직후에 겔보기 점도가 상승하였을 경우라도 충분한 시간 및 온도 하에 숙성시키지 않으면 디안하이드라이드 및 디아민 중 일부가 반응하지 않고 잔존하여 미반응물로 남게 된다. 이 경우에 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 측정하여 보면 저분자량 폴리아믹산과 고분자량 폴리아믹산이 혼재되어 분자량 분포가 넓음을 알 수 있다. 디안하이드라이드 및 디아민을 모두 투입한 후 일정한 시간 및 온도 하에서 숙성시키는 경우, 디안하이드라이드 및 디아민의 미반응물 및 저분자량 폴리아믹산이 서서히 반응하게 되어, 폴리아믹산 전체가 균일한 분자량을 갖게 된다. 이 경우에 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 측정하여 보면 폴리아믹산의 분자량 분포가 좁아짐을 알 수 있다. 폴리아믹산의 분자량 분포가 넓을 경우에도 이미드화 후 무단 벨트가 형성되지 않는 것은 아니다. 그러나 분자량 분포가 넓을 경우에는 대량으로 제조된 폴리아믹산의 불균일을 초래하고, 불균일한 폴리아믹산 내에 분산되어 있던 전도성 필러는 재응집되어 분산성 저하를 일으켜, 무단 벨트 성형 시 벨트 간 또는 벨트 내의 표면 저항을 편차가 발생되고, 이 벨트를 화상 형성 장치에 장착하였을 때 토너 전사의 불균일 및 화상 형성 장치 간 인쇄 화질 차이를 발생시킨다. 재응집된 전도성 필러는 무단 벨트의 광택도 저하를 가져오므로, 무단 벨트의 광택도를 측정하여 보면 전도성 필러가 얼마나 재응집되었는지 알 수 있다. 또한 저분자량 폴리아믹산은 성형된 무단 벨트 내에서 기계적 물성의 부분적 약화를 초래하여, 무단 벨트의 내결 강도 테스트 시 크랙으로 작용하게 되어 내결 강도가 급격히 작아진다.

[0032] 이와 같이 중합시 숙성 과정을 도입함에 따라 얻어지는 폴리이미드 수지는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하인 동시에, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 300,000 이하를 만족할 수 있다.

[0033] 상술한 것과 같이, 전도성 필러를 첨가하여 제조한 폴리이미드 수지가 무단 벨트로 성형되기 전 상태인 반도체성 폴리아믹산은 이미드화 전 단계이므로 유동성이 있다. 여기에 저분자량 폴리아믹산과 고분자량 폴리아믹산이 혼합되어 있으면, 저분자량 폴리아믹산이 고분자량 폴리아믹산에 비하여 시간이 지남에 따라 분자량이 떨어지는 속도가 빠르다. 따라서 불균일한 상태의 폴리아믹산이 전도성 필러의 재응집을 촉진시킨다. 그러므로 반도체성 폴리아믹산은 분자량의 분포가 단일 피크에 가까울수록 환경에 영향을 덜 받는다. 또한 제조된 반도체성 폴리아믹산 내에 저분자량의 폴리아믹산이 많은 경우, 폴리아믹산 보관 시 또는 성형 금형에 도포하여 건조 시, 미반응된 모노머가 반응을 일으키며 전도성 필러의 재응집을 야기시킨다. 반면, 제조된 반도체성 폴리아믹산 내에 고분자량의 폴리아믹산이 많은 경우에는 폴리아믹산의 점도가 높아지게 되며, 일정 분자량 이상이 되면 도공액의 퍼짐성이 나빠지므로 성형 금형에 고르게 도포하기 어렵다. 이러한 점을 고려할 때 무단 벨트로 최적하기는, 폴리이미드 수지는 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하인 동시에, 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 이상 300,000 이하이다.

[0034] 본 발명의 전도성 필러로는 탄소나노튜브를 사용한다. 상기 탄소나노튜브는 이이지마에 의하여 최초로 발견된 후로[S. Iijima, Nature Vol. 354, P.56(1991년)] 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 탄소나노튜브는 기존의 재료에서는 찾아볼 수 없는 약 1.0~1.8TPa의 높은 탄성을 뿐만 아니라, 진공상태에서 2800℃의 온도에서도 견딜 수 있는 내열특성, 다이아몬드의 2배에 가까운 열전도도 및 구리와 비교하여 1000배 정도 높은 전류 이송 능력 등의 잠재적 물성으로 인하여 나노 스케일의 전기소자, 전자 소자, 나노센서, 광전자소자 및 고기능 복합

재 등 모든 분야에서의 응용 가능성이 매우 높은 것으로 평가되고 있다.

- [0035] 종래 기술은 화상 형성 장치용 무단 벨트에 전도성을 부여하기 위한 필러로 카본블랙을 사용하는 방법이 알려져 있다. 그러나 절연의 성질을 가지는 폴리이미드 수지의 전도성을 토너 대전이 가능한 영역으로 높이는 데에는 10중량% 이상의 카본블랙을 첨가해야 하기 때문에 이와 같은 카본블랙의 대량 첨가물은 폴리이미드 수지가 기존에 가지고 있는 우수한 기계적 물성을 저하시키는 문제점이 있다.
- [0036] 한편, 무단 벨트는 무솔기(seamless)로 제조하는 것이 바람직하며, 그 제조방법을 특별히 한정하지 않는다. 본 발명에서는 예컨대 원통형 몰드의 표면에 용액상의 폴리이미드 수지를 디스펜서로 코팅시킨후 열처리함으로써 무단 벨트를 제조할 수 있다. 상기 열처리는 50~400℃에서 단계적으로 이루어지는데, 우선 프리베이킹(pre-baking)을 50~100℃에서 10~120분간 실시하여 표면에 잔존하고 있는 용매 및 수분을 일차적으로 제거한다. 이후 분당 2~10℃의 승온 속도를 유지시켜 350~400℃까지 최종적으로 후경화(post-curing)시킴으로써 표면에 존재하는 용매 및 수분을 완전히 제거하여 이미드화를 진행 및 완료시킴과 동시에 고상화된 무단 벨트를 제조한다.
- [0037] 무단 벨트 제조시 이의 열전도성을 개선시킬 목적으로 벨트의 두께를 너무 얇게 한다면 벨트의 강성이 대폭적으로 감소하는 현상이 발생하므로, 인쇄과정 중 반복적인 회전응력에 의하여 벨트에 균열이 발생 하거나 혹은 찌그러지는 현상이 일어날 수 있다. 적절한 무단 벨트의 두께는 30~300 μ m이다.
- [0038] 이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0039] **실시예 1**

- [0040] 기계적 교반기, 환류 냉각기 및 질소유입구가 장착된 2L 용량의 4구 플라스크에 DMF 1488g과 탄소나노튜브 1.30g(Nanocyl社, 제품명 NC7000인 다중벽탄소나노튜브) 및 분산제로 Triton X-100을 1.30g 혼합하고, 질소를 유입시켜주고, 200W 40kHz의 초음파로 30분간 분산한 후, Sorvall Instruments社 RC5C 원심분리기에서 12000rpm으로 5분간 원심분리 후, 가라앉는 고형분을 제거하여 상층부에 남은 탄소나노튜브 분산액을 얻었다. 여기에 온도를 조절할 수 있는 항온조를 설치하고, 반응 온도를 35도로 설정한 후, ODA(Wakayama社, 일본) 68.7g과 1,4-PDA(듀폰社) 24.7g을 용해하고, BPDA(우베社, 일본) 166.6g을 투입하였다. 원료를 모두 투입한 후 반응조의 온도를 55도로 높이고, 3시간 숙성하여 반도체성 폴리아믹산을 제조하였다.

[0041] 제조된 반도체성 폴리아믹산은 균일한 상태의 검정색 용액이며, 점도가 200poise였다.

- [0042] 크롬 도금된 SUS 304 재질의 직경 300mm, 두께 5mm, 폭 500mm인 이음매 없는 성형 금형에 이형제((주)카피아, 한국)를 스프레이 코팅한 후 회전 성형기 위에서 회전시키고, 상기 제조된 반도체성 폴리아믹산 용액을 디스펜서 코터를 통해 균일하게 도포하였다. 이후 건조 오븐에 상기 성형 금형을 넣고 승온속도 10℃/min의 속도로 승온하고, 100℃, 200℃, 300℃에서 각각 30분씩 정치하여 이미드화 반응을 완료하는 동시에 용매와 수분을 완전히 제거하고, 냉각한 후, SUS 벨트로부터 폴리이미드 필름을 취득하여 두께 65 μ m의 심리스 벨트를 제조하고, 심리스 벨트를 양끝단을 제단하여 폭 300mm가 되도록 하였다.

[0043] **실시예 2**

- [0044] 기계적 교반기, 환류 냉각기 및 질소유입구가 장착된 2L 용량의 4구 플라스크에 DMF 1488g과 탄소나노튜브 1.30g(Nanocyl社, 제품명 NC7000인 다중벽탄소나노튜브) 및 분산제로 Triton X-100을 1.30g 혼합하고, 질소를 유입시켜주고, 200W 20kHz의 초음파로 60분간 분산하여 고르게 분산된 탄소나노튜브 분산액을 얻었다. 여기에 온도를 조절할 수 있는 항온조를 설치하고, 반응 온도를 30도로 설정한 후, ODA(Wakayama社, 일본) 68.7g과 1,4-PDA(듀폰社) 24.7g을 용해하고, BPDA(우베社, 일본) 166.6g을 투입하였다. 원료를 모두 투입한 후 반응조의 온도를 40도로 유지한 상태에서, 5시간 숙성하여 반도체성 폴리아믹산을 제조하였다.

[0045] 제조된 반도체성 폴리아믹산은 균일한 상태의 검정색 용액이며, 점도가 250poise였다.

- [0046] 크롬 도금된 SUS 304 재질의 직경 300mm, 두께 5mm, 폭 500mm인 이음매 없는 성형 금형에 이형제((주)카피아, 한국)를 스프레이 코팅한 후 회전 성형기 위에서 회전시키고, 상기 제조된 반도체성 폴리아믹산 용액을 디스펜

서 코터를 통해 균일하게 도포하였다. 이후 건조 오븐에 상기 성형 금형을 넣고 승온속도 10℃/min의 속도로 승온하고, 100℃, 200℃, 300℃에서 각각 30분씩 정치하여 이미드화 반응을 완료하는 동시에 용매와 수분을 완전히 제거하고, 냉각한 후, SUS 벨트로부터 폴리이미드 필름을 취득하여 두께 65 μ m의 심리스 벨트를 제조하고, 심리스 벨트를 양끝단을 제단하여 폭 300mm가 되도록 하였다.

[0047] **실시예 3**

[0048] 기계적 교반기, 환류 냉각기 및 질소유입구가 장착된 2L 용량의 4구 플라스크에 DMF 1488g과 탄소나노튜브 1.30g(Nanocyl社, 제품명 NC7000인 다중벽탄소나노튜브) 및 분산제로 Triton X-100을 1.30g 혼합하고, 질소를 유입시켜주고, 200W 40kHz의 초음파로 30분간 분산한 후, Sorvall Instruments社 RC5C 원심분리기에서 12000rpm으로 5분간 원심분리 후, 가라앉은 고형분을 제거하여 상층부에 남은 탄소나노튜브 분산액을 얻었다. 여기에 온도를 조절할 수 있는 항온조를 설치하고, 반응 온도를 35도로 설정한 후, ODA(Wakayama社, 일본) 68.7g과 1,4-PDA(듀폰社) 24.7g을 용해하고, BPDA(우베社, 일본) 166.6g을 투입하였다. 원료를 모두 투입한 후 반응조의 온도를 25도로 낮추고, 72시간 숙성하여 반도체성 폴리이미드를 제조하였다.

[0049] 제조된 반도체성 폴리이미드는 균일한 상태의 검정색 용액이며, 점도가 200poise였다.

[0050] 크롬 도금된 SUS 304 재질의 직경 300mm, 두께 5mm, 폭 500mm인 이음매 없는 성형 금형에 이형제((주)카피아, 한국)를 스프레이 코팅한 후 회전 성형기 위에서 회전시키고, 상기 제조된 반도체성 폴리이미드 용액을 디스펜서 코터를 통해 균일하게 도포하였다. 이후 건조 오븐에 상기 성형 금형을 넣고 승온속도 10℃/min의 속도로 승온하고, 100℃, 200℃, 300℃에서 각각 30분씩 정치하여 이미드화 반응을 완료하는 동시에 용매와 수분을 완전히 제거하고, 냉각한 후, SUS 벨트로부터 폴리이미드 필름을 취득하여 두께 65 μ m의 심리스 벨트를 제조하고, 심리스 벨트를 양끝단을 제단하여 폭 300mm가 되도록 하였다.

[0051] **실시예 4**

[0052] 기계적 교반기, 환류 냉각기 및 질소유입구가 장착된 2L 용량의 4구 플라스크에 DMF 1488g과 탄소나노튜브 1.30g(Nanocyl社, 제품명 NC7000인 다중벽탄소나노튜브) 및 분산제로 Triton X-100을 1.30g 혼합하고, 질소를 유입시켜주고, 200W 40kHz의 초음파로 30분간 분산한 후, Sorvall Instruments社 RC5C 원심분리기에서 12000rpm으로 5분간 원심분리 후, 가라앉은 고형분을 제거하여 상층부에 남은 탄소나노튜브 분산액을 얻었다. 여기에 온도를 조절할 수 있는 항온조를 설치하고, 반응 온도를 35도로 설정한 후, ODA(Wakayama社, 일본) 68.7g과 1,4-PDA(듀폰社) 24.7g을 용해하고, BPDA(우베社, 일본) 166.6g을 투입하였다. 원료를 모두 투입한 후 반응조의 온도를 그대로 유지하고, 24시간 숙성하여 반도체성 폴리이미드를 제조하였다.

[0053] 제조된 반도체성 폴리이미드는 균일한 상태의 검정색 용액이며, 점도가 240poise였다.

[0054] 크롬 도금된 SUS 304 재질의 직경 300mm, 두께 5mm, 폭 500mm인 이음매 없는 성형 금형에 이형제((주)카피아, 한국)를 스프레이 코팅한 후 회전 성형기 위에서 회전시키고, 상기 제조된 반도체성 폴리이미드 용액을 디스펜서 코터를 통해 균일하게 도포하였다. 이후 건조 오븐에 상기 성형 금형을 넣고 승온속도 10℃/min의 속도로 승온하고, 100℃, 200℃, 300℃에서 각각 30분씩 정치하여 이미드화 반응을 완료하는 동시에 용매와 수분을 완전히 제거하고, 냉각한 후, SUS 벨트로부터 폴리이미드 필름을 취득하여 두께 65 μ m의 심리스 벨트를 제조하고, 심리스 벨트를 양끝단을 제단하여 폭 300mm가 되도록 하였다.

[0055] **비교예 1**

[0056] 기계적 교반기, 환류 냉각기 및 질소유입구가 장착된 2L 용량의 4구 플라스크에 DMF 1497g과 탄소나노튜브 1.30g(Nanocyl社, 제품명 NC7000인 다중벽탄소나노튜브) 및 분산제로 Triton X-100을 1.30g 혼합하고, 질소를 유입시켜주고, 200W 20kHz의 초음파로 60분간 분산하여 고르게 분산된 탄소나노튜브 분산액을 얻었다. 여기에 온도를 조절할 수 있는 항온조를 설치하고, 반응 온도를 30도로 설정한 후, ODA(Wakayama社, 일본) 68.7g과 1,4-PDA(듀폰社) 24.7g을 용해하고, BPDA(우베社, 일본) 168.0g을 투입하였다. 원료를 모두 투입한 후 반응조의 온도를 40도로 유지한 상태에서, 1시간 숙성하여 반도체성 폴리이미드를 제조하였다.

[0057] 제조된 반도체성 폴리이미드는 균일한 상태의 검정색 용액이며, 점도가 1030poise였다.

[0058] 크롬 도금된 SUS 304 재질의 직경 300mm, 두께 5mm, 폭 500mm인 이음매 없는 성형 금형에 이형제((주)카피아, 한국)를 스프레이 코팅한 후 회전 성형기 위에서 회전시키고, 상기 제조된 반도체성 폴리아미산 용액을 디스펜서 코터를 통해 균일하게 도포하려고 하였으나, 중량평균분자량이 1,000,000 정도로 높은 상태이고, 더불어 점도가 1030poise로 높아서, 성형 금형 내에 고르게 도포되지 않았다.

[0059] **비교예 2**

[0060] 기계적 교반기, 환류 냉각기 및 질소유입구가 장착된 2L 용량의 4구 플라스크에 DMF 1488g과 탄소나노튜브 1.30g(Nanocyl社, 제품명 NC7000인 다중벽탄소나노튜브) 및 분산제로 Triton X-100을 1.30g 혼합하고, 질소를 유입시켜주고, 200W 40kHz의 초음파로 30분간 분산한 후, Sorvall Instruments社 RC5C 원심분리기에서 12000rpm으로 5분간 원심분리 후, 가라앉은 고형분을 제거하여 상층부에 남은 탄소나노튜브 분산액을 얻었다. 여기에 온도를 조절할 수 있는 항온조를 설치하고, 반응 온도를 20도로 설정한 후, ODA(Wakayama社, 일본) 68.7g과 1,4-PDA(듀폰社) 24.7g을 용해하고, BPDA(우베社, 일본) 166.6g을 투입하였다. 원료를 모두 투입한 후 숙성없이 바로 토출하여 반도체성 폴리아미산을 제조하였다.

[0061] 제조된 반도체성 폴리아미산은 균일한 상태의 검정색 용액이며, 점도가 300poise였다.

[0062] 크롬 도금된 SUS 304 재질의 직경 300mm, 두께 5mm, 폭 500mm인 이음매 없는 성형 금형에 이형제((주)카피아, 한국)를 스프레이 코팅한 후 회전 성형기 위에서 회전시키고, 상기 제조된 반도체성 폴리아미산 용액을 디스펜서 코터를 통해 균일하게 도포하였다. 이후 건조 오븐에 상기 성형 금형을 넣고 승온속도 10℃/min의 속도로 승온하고, 100℃, 200℃, 300℃에서 각각 30분씩 정치하여 이미드화 반응을 완료하는 동시에 용매와 수분을 완전히 제거하고, 냉각한 후, SUS 벨트로부터 폴리이미드 필름을 취득하여 두께 65μm의 심리스 벨트를 제조하고, 심리스 벨트를 양끝단을 제단하여 폭 300mm가 되도록 하였다.

[0063] **비교예 3**

[0064] 기계적 교반기, 환류 냉각기 및 질소유입구가 장착된 2L 용량의 4구 플라스크에 DMF 1497g과 탄소나노튜브 1.30g(Nanocyl社, 제품명 NC7000인 다중벽탄소나노튜브) 및 분산제로 Triton X-100을 1.30g 혼합하고, 질소를 유입시켜주고, 200W 20kHz의 초음파로 60분간 분산하여 고르게 분산된 탄소나노튜브 분산액을 얻었다. 여기에 온도를 조절할 수 있는 항온조를 설치하고, 반응 온도를 30도로 설정한 후, ODA(Wakayama社, 일본) 68.7g과 1,4-PDA(듀폰社) 24.7g을 용해하고, BPDA(우베社, 일본) 164.5g을 투입하였다. 원료를 모두 투입한 후 숙성없이 바로 토출하여 반도체성 폴리아미산을 제조하였다.

[0065] 제조된 반도체성 폴리아미산은 균일한 상태의 검정색 용액이며, 점도가 1030poise였다.

[0066] 크롬 도금된 SUS 304 재질의 직경 300mm, 두께 5mm, 폭 500mm인 이음매 없는 성형 금형에 이형제((주)카피아, 한국)를 스프레이 코팅한 후 회전 성형기 위에서 회전시키고, 상기 제조된 반도체성 폴리아미산 용액을 디스펜서 코터를 통해 균일하게 도포하였다. 이후 건조 오븐에 상기 성형 금형을 넣고 승온속도 10℃/min의 속도로 승온하고, 100℃, 200℃, 300℃에서 각각 30분씩 정치하여 이미드화 반응을 완료하는 동시에 용매와 수분을 완전히 제거하고, 냉각한 후, SUS 벨트로부터 폴리이미드 필름을 취득하여 두께 65μm의 심리스 벨트를 제조하고, 심리스 벨트를 양끝단을 제단하여 폭 300mm가 되도록 하였다.

[0067] 상기 실시예 및 비교예로 제조된 무단벨트를 하기의 방법으로 물성을 평가하였다.

[0068] (1) 분자량 분포 및 중량 평균 분자량

[0069] 상기 실시예 및 비교예에서 무단 벨트로 성형하기 전의 폴리아미산을 0.2%의 농도의 DMAc(디메틸아세트아미드)로 용해하고, 0.45um PTFE syringe filter로 거른 후 Varian사 GPC에 주입하였다. 전개 용매는 30mM LiBr, 30mM H₃PO₄ in THF : DMF = 1:1, 1.0ml/min, 40℃의 조건으로 측정하였다. 수 평균 및 중량 평균 분자량은 0.1%의 농도의 폴리스티렌 표준품을 기준으로 구했다. 검량선은 9종류의 분자량이 다른 표준 폴리스티렌을 사용하며 각 표준품의 분자량은 723000, 402100, 219000, 89300, 52200, 30300, 13000, 7000, 5000이었다.

[0070]

(2) 표면 저항을 편차의 상용대수치

[0071]

상기 실시예 및 비교예로 제조된 무단벨트 중 임의로 10개의 무단 벨트를 선택한다. 선택된 각 무단벨트를 폭 방향으로 잘라 2차원의 필름 형태로 편다. 무단벨트의 내/외면에서 각각 임의의 5개 점을 선택한다. 선택된 10개의 점에서, Mitsubishi Chemical社의 Hiresta UP 고저항율계에 UR-100 Probe를 장착하고 100V의 인가전압 하에서 10초간 측정하였다. 측정된 10개의 값의 최대값과 최소값에 상용대수를 취하여 그 차를 구하였다.

[0072]

(3) 내절 강도

[0073]

상기 무단 벨트 1개 내에서 가로 15mm x 세로 100mm 인 10장의 시료를 채취하여, MIT 시험기에 건다. R=2, 굴절 각도 135도, 속도 175rpm의 조건으로 측정할 때에, 시험편이 파단하기 까지의 왕복 굴곡 횟수로 측정한다.

[0074]

(4) 광택도

[0075]

광택도 측정 장비를 이용하여 60도 각도로 측정한다.

[0076]

장비명 : Gloss Meter

[0077]

모델명 : VG2000

[0078]

제조사 : Nippon Denshoku

[0079]

상기와 같은 평가 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

[0080]

	Mw/Mn	Mw	10개 벨트 간 표면 저항을 편차 상용대수 치 (log Ω/sq)	1개 벨트 내 표면 저항을 편차 상용대수 치 (log Ω/sq)	내절 강도 (회)	광택도
실시예 1	1.3	56,000	0.5	0.3	50,000	120
실시예 2	3.0	150,000	0.8	0.3	26,000	100
실시예 3	3.0	120,000	0.7	0.2	14,000	100
실시예 4	2.9	270,000	0.8	0.2	30,000	109
비교예 1	2.0	1,000,000	측정 불가	측정 불가	측정 불가	100
비교예 2	4.0	100,000	1.9	0.9	800	70
비교예 3	1.5	20,000	2.0	1.5	500	40

[0081]

상기 표 1의 결과로부터, 본 발명의 일 구현예에 의한 폴리이미드 수지의 분자량 분포(Mw/Mn)가 1.3 이상 3.0 이하이면서 중량 평균 분자량이 30,000 이상 300,000 이하인 무단 벨트는 벨트 1개 내의 표면 저항을 편차가 작고, 광택도가 100 이상으로 높으며, 임의의 10개 벨트 간 표면 저항을 편차가 균일하여 토너를 고르게 전사시킬 수 있고, 내절 강도가 실질적으로 내구성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.