

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-237694

(P2004-237694A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 41/08	B 2 9 C 41/08	2 H 0 3 3
C 0 8 G 73/10	C 0 8 G 73/10	2 H 1 7 1
G 0 3 G 15/00	G 0 3 G 15/00 5 5 0	2 H 2 0 0
G 0 3 G 15/16	G 0 3 G 15/16	4 F 2 0 5
G 0 3 G 15/20	G 0 3 G 15/20 1 0 2	4 J 0 4 3
	審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2003-32083 (P2003-32083)

(22) 出願日 平成15年2月10日 (2003.2.10)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

(74) 代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生

(74) 代理人 100104422

弁理士 梶崎 弘一

(74) 代理人 100105717

弁理士 尾崎 雄三

(74) 代理人 100104101

弁理士 谷口 俊彦

(72) 発明者 笠置 智之

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
電工株式会社内

F ターム (参考) 2H033 AA31 BA12 BB02 BB26

最終頁に続く

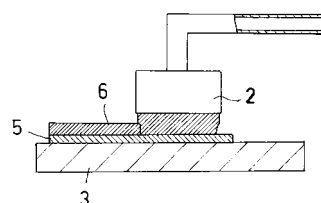
(54) 【発明の名称】 ポリイミドベルトおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】電子写真画像形成装置等に用いられる各種ベルトに関し、機械的強度及び寸法安定性に優れたポリイミドベルトの提供、および、化学イミド化法を用いて比較的短時間で、しかも、連続的に製造することが可能なポリイミドベルトの製造方法を提供すること。

【解決手段】ポリアミド酸溶液中に脱水剤を含有する塗布用組成物と、ポリアミド酸溶液中に触媒を含有する塗布用組成物を積層塗布し、脱水剤との化学イミド化反応を含むことを特徴とする。さらに、化学イミド化した後、これを熱的イミド化することが好ましい。ここで、脱水剤が有機カルボン酸無水物、化学イミド化触媒が3級アミンであることが好ましい。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリアミド酸溶液中に脱水剤を含有する塗布用組成物と、ポリアミド酸溶液中に触媒を含有する塗布用組成物を積層塗布し、脱水剤との化学イミド化反応を含むことを特徴とするポリイミドベルトの製造方法。

【請求項 2】

前記塗布用組成物を積層塗布し、脱水剤と化学イミド化した後、これを熱的イミド化することを特徴とする請求項 1 記載のポリイミドベルトの製造方法。

【請求項 3】

化学イミド化脱水剤が有機カルボン酸無水物であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のポリイミドベルトの製造方法。 10

【請求項 4】

化学イミド化触媒が 3 級アミンであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリイミドベルトの製造方法。

【請求項 5】

脱水剤と触媒による化学イミド化反応を含む方法で得られたポリイミドベルトであって、ベルトの機械的物性（強度、伸び、弾性率）が、強度 260 MPa 以上、伸び 20 % 以上、弾性率 5000 MPa 以上をもち、膜厚バラツキが 5 . 0 μm 以内であることを特徴とするポリイミドベルト。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】**【産業上の利用分野】**

本発明は、ポリイミドベルトに関するもので、例えば、複写機、レーザービームプリンター、ファクシミリ等の電子写真画像形成装置に用いられる転写定着装置及びこれに用いられる転写ベルト、定着ベルト、転写定着ベルトとして特に有用である。

【0002】**【従来の技術】**

以下、ポリイミドベルトの製造方法に関する従来技術について述べる。

一般に、ポリイミドベルトの成形法としては、

（１）その前駆体であるポリアミド酸溶液を円筒形金型に塗布し、

30

（２）溶剤を飛ばして成膜した後、

（３）熱的にイミド化する。

方法が採用されている。

【0003】

この場合、ポリアミド酸をイミド化する方法としては、溶媒を蒸発させてから熱的にイミド化する熱イミド化法と、脱水剤と触媒を混合して低温で化学的にイミド化する化学イミド化法が知られている。化学イミド化法ではポリアミド酸の加水分解が少ない上、溶媒が蒸発したときに生ずる配向効果が大きく、物性の良好なフィルムが得られることが知られている。例えば、特許文献 1 では、脱水剤と触媒を添加してなる樹脂溶液組成物を押出し流延製膜する方法が開示されている。

40

【0004】**【特許文献 1】**

特開 2002 - 172637 号公報

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記従来技術では、以下のような課題が生じることがある。

つまり、化学イミド化の場合は、低温でイミド化が進むため、脱水剤と触媒を混合したポリアミド酸溶液を塗布し成膜した時点で固化することから、バッチ式で行わざるを得ないポリイミドベルトの製造には、事実上用いることは不可能であった。また、塗布配管において、ポリアミド酸がゲル化し、配管の狭小や閉塞の可能性があった。

50

【 0 0 0 6 】

本発明は上記問題に対し、機械的強度及び寸法安定性に優れたポリイミドベルトを提供すること、および、化学イミド化法を用いて比較的短時間で、しかも、連続的に製造することが可能なポリイミドベルトの製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねた結果、以下に示すにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに到った。

本発明は、ポリイミドベルトの製造方法であって、ポリアミド酸溶液中に脱水剤を含有する塗布用組成物と、ポリアミド酸溶液中に触媒を含有する塗布用組成物を積層塗布し、脱水剤との化学イミド化反応を含むことを特徴とする。本発明によって、塗布配管でのポリアミド酸のゲル化の問題がなく、比較的短時間で製造ができ、しかも、連続的に製造することが可能なポリイミドベルトの製造方法を提供することができる。

10

【 0 0 0 8 】

ここで、上記塗布用組成物を積層塗布し、脱水剤と化学イミド化した後、これを熱的イミド化することが好ましい。ゲル状欠陥を防止しつつ、さらに成膜時に分子鎖に強度がでて配向効果が大きくなり、優れた機械的強度及び寸法安定性を有するポリイミドベルトを提供することができる。

【 0 0 0 9 】

また、上記化学イミド化脱水剤が有機カルボン酸無水物であることが好ましい。比較的短時間で化学イミド化ができ、さらに成膜時にできる強固な分子鎖によって、優れた機械的強度及び寸法安定性を有することができる。

20

【 0 0 1 0 】

さらに、上記化学イミド化触媒が3級アミンであることが好ましい。触媒自体の安定性が高く、イミド化の制御が容易で、かつ、急激な反応を生じることがない点において、本発明に好適な触媒であるといえる。

【 0 0 1 1 】

また、脱水剤と触媒による化学イミド化反応を含む方法で得られたポリイミドベルトであって、ベルトの機械的物性（強度、伸び、弾性率）が、強度260MPa以上、伸び20%以上、弾性率5000MPa以上をもち、膜厚バラツキが5.0μm以内であることが好ましい。上記の製造方法によって、こうした機械的物性を確保することが可能となり、転写ベルトや定着ベルトなどに適したポリイミドベルトの提供が可能となる。

30

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の態様】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明は、ポリイミドベルトの製造方法であって、ポリアミド酸溶液中に脱水剤を含有する塗布用組成物と、ポリアミド酸溶液中に触媒を含有する塗布用組成物を積層塗布し、脱水剤との化学イミド化反応を含むことを特徴とする。つまり、本発明者は、ポリアミド酸溶液中に脱水剤を含有する塗布用組成物と、ポリアミド酸溶液中に触媒を含有する塗布用組成物を積層塗布することで化学イミド化が可能であることを見出した。これによって、塗布配管でのポリアミド酸のゲル化の問題がなく、バッチ式で行わざるを得ないポリイミドベルトの製造を可能とし、更に化学イミド化によりポリイミドベルトを比較的短時間で製造ができることとなった。

40

【 0 0 1 3 】

本発明のポリイミドベルトの製造方法では、このようにポリアミド酸溶液に特定量の脱水剤と触媒とを各々添加、混合してポリアミド酸前駆体溶液と脱水剤との混合組成物（以下「組成物A」という。）、およびポリアミド酸前駆体溶液と触媒との混合組成物（以下「組成物B」という。）を作製し、個々のワニスを積層塗布し成膜して化学イミド化を行う。

【 0 0 1 4 】

50

具体的に、積層塗布を行う方法を図 1 および図 2 に示す。

図 1 は、本発明の適用例として、管状体内壁に積層塗布する方法を模式的に表した図であり、2つのディスペンサー 1 および 2 から組成物 A および組成物 B を円筒金型 3 の内壁つまり、塗膜面 4 に塗布し、両組成物を積層する。いずれのディスペンサーからいずれの組成物を吐出するかは任意であるが、ここでは、ディスペンサー 1 から組成物 A を吐出し、塗膜面 4 に直接接する第 1 層として組成物 A を塗布する場合を具体例として説明する。

(1) ディスペンサー 1 から組成物 A を、塗膜面 4 に向けて吐出する。つまり、第 1 層が塗布される。

(2) 同時に、円筒金型 3 をほぼ等速回転しながら徐々にディスペンサー 1 および 2 から遠のく方向にほぼ等速で移動する。このとき、第 1 層が間断なく且つ重複なく塗布できるように、ディスペンサー 1 の吐出口の金型 3 の中心軸方向の幅に合った回転速度および移動速度を設定する。具体的な金型の形状、回転速度、吐出口の幅、移動速度については、実施例を参照願いたい。むろん、ディスペンサー 1 および 2 が回転することも可能であり、また、金型 3 が移動することも可能であることはいうまでもない。

(3) 当初に塗布された組成物 A の先端がディスペンサー 2 まで到達したときに、ディスペンサー 2 から組成物 B の塗布を始める。このとき、ディスペンサー 2 の吐出口の幅がディスペンサー 1 と同じであれば、第 2 層も間断なく且つ重複なく塗布することができる。図 2 は、この様子を示しており、金型 3 の表面に均一に塗布された第 1 層 5 の上にディスペンサー 2 から吐出された組成物が塗布されていき、第 2 層 6 が形成されることとなる。

(4) 金型 3 の外側より熱風を所定時間当てて、自己支持性を有するポリイミド膜を形成する。熱風温度は 70 ~ 170 が好ましく、所要時間としては、1 ~ 20 分が好ましい。

【0015】

さらに、本発明は、前記塗布用組成物を積層塗布し、脱水剤と化学イミド化した後、これを熱的イミド化することを特徴とする。各塗布用組成物を積層塗布した後に化学イミド化して成膜をした場合には、分子鎖に強度が生じて配向効果が大きくなり、これを溶媒除去、異性体転化させるために熱処理、つまり熱的イミド化することで、従来の完全化学イミド化時の物性より優れた機械的強度及び寸法安定性を有するポリイミドベルトとなることを見出した。

【0016】

具体的には、図 2 の組成物が塗布された状態において、

(1) 上記の自己支持性を有するポリイミド膜を形成した状態で、金型 3 全体を昇温し、更にその温度で所定時間加熱を行い、溶媒の除去及びイミド転化の完結反応を行う。つまり、加熱処理により完全イミド化され、本発明の目的の機械物性を有するポリイミドベルトが製造される。昇温速度は 1 ~ 5 / min が好ましく、さらに 200 ~ 400 で 3 ~ 20 分加熱することが好ましい。この温度より高い、または時間が長いと、フィルムの熱劣化が起こりやすくなり、この温度範囲より低い及び / 又は時間が短いと機械的強度等の諸特性が低下する傾向にある。

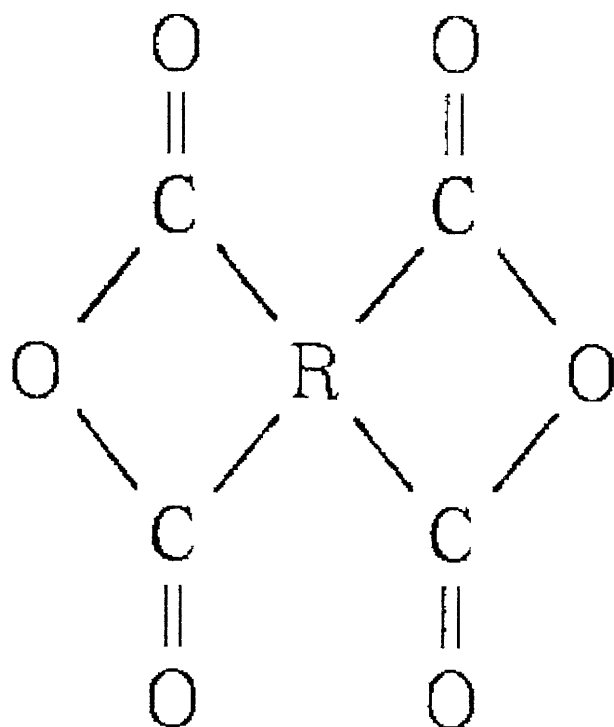
(2) その後室温に戻して、金型 3 から剥離する。

(3) これを各用途に合った幅にカットし、ポリイミドベルトを得る。

【0017】

次に各構成物について説明する。ポリアミド酸溶液は、例えば芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン又は脂肪族ジアミンとを有機極性溶媒中で反応させることにより調製することができる。ここで、ポリイミド系樹脂の原料液となるポリアミド酸溶液としては、例えばテトラカルボン酸二無水物やその誘導体とジアミンを溶媒中で重合反応させてなるポリアミド酸の溶液が使用可能である。前記ポリアミド酸はテトラカルボン酸二無水物あるいはその誘導体とジアミンの略等モルを有機溶媒中で反応させることにより得られるもので、通常、溶液状で用いられる。このようなテトラカルボン酸二無水物は、例えば下記の一般式(化 1)で示される。

【化 1】



10

20

式中、Rは4価の有機基であり、芳香族、脂肪族、環状脂肪族、芳香族と脂肪族を組み合わせたもの、またはそれらの置換された基である。

【0018】

前記したテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

30

【0019】

一方、ジアミンの例としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタレン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジアミン、ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、4,4'-ジアミノフェニルスルホン、4,4'-ジアミノフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、2,4-ビス(アミノ-第三ブチル)トルエン、ビス(p-アミノ-第三ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-メチル-アミノフェニル)ベンゼン、ビス-p-(1,1-ジメチル-5-アミノ-ペンチル)ベンゼン、1-イソプロピル-2,4-m-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ジ(p-アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジアミノプロピルテトラメチレン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、2,11-ジアミノドデカン、1,2-ビス-3-アミノプロポキシエタン、2,2-ジメチルプロピレンアミン、3-メトキシヘキ

40

50

サメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、2, 11 - ジアミノドデカン、2, 17 - ジアミノエイコサデカン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 10 - ジアミノ - 1, 10 - ジメチルデカン、1, 12 - ジアミノオクタデカン、2, 2 - ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ピペラジン

$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2 & \text{N} & (\text{CH}_2) & 3 & \text{O} & (\text{CH}_2) & 2 \\ \text{H}_2 & \text{N} & (\text{CH}_2) & 3 & \text{S} & (\text{CH}_2) & 3 \\ \text{H}_2 & \text{N} & (\text{OH}_2) & 3 & \text{N} & (\text{CH}_2) & 2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} & (\text{CH}_2) & \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ (\text{OH}_2) & 3 & \text{NH}_2 \end{array}$$
 、
 等が挙げられる。

10

【0020】

また、芳香族ジアミンとしては、例えば 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルエタン、4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、m - トルイレンジアミン、p - トルイレンジアミン、ベンチジン、1, 5 - ジアミノナフタレンなどが挙げられる。

【0021】

さらに、脂肪族ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジアミノプロピル、テトラメチレンジアミン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4 - ジメチル - ヘプタビス - (3 - アミノプロポキシメタン)、2, 2 - ジメチルプロピレンジアミン、3 - メトキシヘキサメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘキサメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、2, 11 - ジアミノドデカン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 10 - ジアミノ - 1, 10 - ジメチルデカン、1, 12 - ジアミノオクタデカン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジシクロヘキシン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキサン、1, 4 - シクロヘキサビス (メチルアミン) などが挙げられる。

20

【0022】

上記したテトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合反応させる際の溶媒として適宜なものをいうるが、溶解性等の点により極性溶媒が好ましい。例としては、N, N - ジアルキルアミド類が有用で、例えば低分子量のものである N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらは、蒸発、置換または拡散によりポリアミド酸およびポリアミド酸成形品から容易に除去することができる。また、上記以外の有機極性溶媒として、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、併せて用いても差し支えない。さらに、上記有機極性溶媒にクレゾール、フェノール、キシレノール等のフェノール類、ベンゾニトリル、ジオキサン、ブチロラクトン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等を単独でもしくは併せて混合することもできる。なお、水の存在によってポリアミド酸が加水分解して低分子量化するため、ポリアミド酸の合成は実質上無水条件下で行うことが好ましい。

30

40

【0023】

上記のテトラカルボン酸二無水物 (a) とジアミン (b) とを有機極性溶媒中で反応させることによりポリアミド酸が得られる。その際のモノマー濃度 (溶媒中における (a) + (b) の濃度) は、種々の条件に応じて設定されるが、5 ~ 30 重量 % が好ましい。また、反応温度は 80 以下に設定することが好ましく、特に好ましくは 5 ~ 50 であり、反応時間は 0.5 ~ 10 時間である。

50

【0024】

このようにして酸二無水物成分とジアミン成分とを有機極性溶媒中で反応させることによりポリアミド酸が生成し、その反応の進行に伴い溶液粘度が上昇する。本発明ではこの現象を利用して、導電性フィラーを含有するポリアミド酸溶液のB型粘度計における25の粘度を1～1000 Pa・sに調整することができる。また、前記モノマー濃度による調整も可能である。

【0025】

ここで、フィルム表面の滑性を良くするためにシリカ、アルミナ、リン酸カルシウム等のフィラーを混合できる。

【0026】

また、導電性を出すためにケッチェンブラックやアセチレンブラック等のカーボンブラック、アルミニウムやニッケルのような金属、酸化錫のような酸化金属化合物、チタン酸カリウム等の導電性粉末、あるいはポリアニリンやポリアセチレンのような導電性ポリマー等の適宜なものの1種又は2種以上を用いることができる。

【0027】

本発明では、上記ポリアミド酸溶液に脱水剤、触媒を各々混合し「組成物A」および「組成物B」を製造する。個々の樹脂溶液組成物を積層することで化学イミド化反応によりポリイミドとしつつ、ベルトを成形する。

【0028】

用いられる脱水剤は、例えば、有機カルボン酸無水物、N, N' - ジアルキルカルボジイミド類、低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、及びチオニルハロゲン化物が挙げられ、これらのなかで、有機カルボン酸無水物が好ましい。

有機カルボン酸無水物として、例示すると、無水酢酸、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、吉草酸無水物、及びこれらの分子間無水物、有機カルボン酸無水物の混合物を含む。また、芳香族モノカルボン酸例えば安息香酸、ナフトエ酸等の無水物、これらの混合物および有機カルボン酸無水物の混合物、及び炭酸及び蟻酸並びに脂肪族ケテン類（ケテン、及びジメチルケテン）の無水物、これらの混合物および有機カルボン酸無水物などが挙げられる。これらのなかで、無水酢酸が好ましい。

【0029】

脱水剤の量は、最終的に塗布されるポリアミド酸溶液のポリアミド1モルに対して0.2～4モルが好ましく、特に1～3モルであることが好ましい。脱水剤の量が最終的に塗布されるポリアミド酸溶液のポリアミド1モルに対して0.5モルより少ない場合には、イミド化反応が十分に進行せず、得られるポリイミドベルトの機械物性が大きく低下する。一方、脱水剤の量が4モルより多い場合には、化学イミド化が急激に進み、配管内や塗布途中でのゲル化が起こる。また、余分な脱水剤を蒸発させるためにベルト温度を上げる必要があるため、結果として得られるポリイミドフィルムの機械物性が大きく低下する。

【0030】

また、本発明に用いられる化学イミド化触媒としては、第3級アミンが好ましく、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリン、ルチジン等が挙げられ、さらに好ましくは、ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、キノリン、イソキノリンが挙げられる。

【0031】

また、化学イミド化触媒の量は、最終的に塗布されるポリアミド酸溶液のポリアミド1モルに対してモル比で0.1～2モル、さらに好ましくは0.2～1モルである。化学イミド化触媒の量がポリアミド酸溶液のポリアミド1モルに対してモル比で0.1モルより少ない場合には、得られるポリイミドベルトの機械物性が大きく低下する。一方、化学イミド化触媒を2モルを超える量添加しても、イミド化の効果は2モルのものと大きく変化せず、むしろ、2モルを超える分フィルム中に化学イミド化触媒が残留し、ベルト工程ラインを汚染したり、余分なイミド化触媒を蒸発させるためにベルト温度を上げる必要がある

10

20

30

40

50

ため 2 モル以下が好ましい。

【0032】

脱水剤および化学的イミド化触媒で構成される化学イミド化剤は、ポリアミック酸ワニスに直接添加してもよいが、ポリアミック酸ワニスとの混合を容易にするため、有機溶媒に溶解して用いてもよい。用いる有機溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N - メチルメトキシアセトアミド、N - メチルーカプロラクタム、N - メチル - 2 - ピロリドン、テトラメチル尿素等が挙げられ、ベンゼン、ベンゾニトリル、ジオキサン、キシレン、トルエンおよび、シクロヘキサン等を組み合わせて用いることもできる。

【0033】

上記方法において、ポリアミド酸溶液と化学イミド化剤を混合した樹脂溶液組成物のノズル中での粘度は、25 で 500 Pa・s 以下が好ましく、さらに 300 Pa・s 以下が好ましく、特に好ましくは 10 ~ 100 Pa・s である。この範囲を超える粘度であると膜厚のばらつきが顕著に高くなり、また泡の巻き込み現象が起こりやすくなり好ましくない。一方、樹脂溶液組成物の粘度が 10 Pa・s 未満であると、ノズルを用いた塗布方法を用いる本発明においては、安定的に製膜することが困難になる。なお、この粘度は B 型粘度計で測定した値である。このノズル中の粘度は、ポリアミド酸溶液と化学イミド化剤を混合した直後での粘度を測定したものである。

【0034】

また、ポリアミド酸溶液と化学イミド化剤を混合した樹脂溶液組成物のノズル中での温度は、25 以下、好ましくは 0 ~ 15 である。25 を超えた場合、塗布膜に部分的イミド化が発生しベルトにゲル状欠陥が生じ不良になる問題が起こる。また、0 を下まわる温度では、吐出の制御が困難になる。

【0035】

発明にかかる方法で製造することができるポリイミドフィルムの厚みは、特に限定されず、通常約 5 ~ 250 μ m 程度の範囲で実施することができるが、好ましくは約 5 ~ 100 μ m 範囲の厚みのものに適用される。熱イミド化では、熱によるポリアミド酸溶液粘度低下が起こるため厚みバラツキが発生し問題となるが、化学イミド化剤を用いれば熱がかかることで反応が進み、しかも短時間で固化するため厚みバラツキが 5 μ m 以下と、厚みバラツキの小さいポリイミドベルトを得ることができる。

【0036】

また、本発明は、脱水剤と触媒による化学イミド化反応を含む方法で得られたポリイミドベルトであって、ベルトの機械的物性（強度、伸び、弾性率）が、強度 260 MPa 以上、伸び 20 % 以上、弾性率 5000 MPa 以上であることが好ましい。こうした機械的物性は、上記の製造方法のより好適な条件下において得られる特性であるとともに、特に電子写真画像形成装置などに用いられる転写ベルトや定着ベルトとして必要とされる特性でもあり、本発明の目的に合致したベルトとなる。

ここで、強度、伸び、弾性率は、JIS K 6301 に準じて測定を行った結果をいい、3 号ダンベルの打ち抜き試験片（幅 5 mm）について調べた。

【0037】

以上、本発明にかかるポリイミドベルトおよびその製造方法について説明したが、むろん、本発明はこれに限定されることはない。

【0038】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例・比較例は、本発明を制限するものではない。

【0039】

脱水剤の添加量は、個々のポリアミド酸前駆体溶液のポリアミド酸 1 モルに対して 0.4 ~ 8 モル、好ましくは 2 ~ 6 モルである。脱水剤の添加量が 0.4 モルより少ないと化学イミド化による効果が得られず、8 モルを超えると室温下で数分の内にゲル化してしまう

10

20

30

40

50

。また、触媒の添加量としては、ポリアミド酸前駆体溶液のポリアミド酸 1 単位に対して 0.2 ~ 4 モル好ましくは 0.4 ~ 2 モルである。触媒の添加量が 0.2 モルより少ないと触媒の効果が十分ではなく、4 モルを超えて添加しても効果は変わらない。

【0040】

< 実施例 1 >

1674 g の NMP に 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 294.2 g と p-フェニレンジアミン 108.2 g を溶解し、窒素雰囲気中において、室温で 4 時間撹拌しながら反応させて、ポリアミド酸溶液（ポリイミド換算で固形分量約 20 重量%）を得た。

上記ポリアミド酸溶液 500 g にポリアミド 1 モルに対して NMP 64 g に溶解した無水酢酸 50 g（4 モル）を添加し、ポリアミド酸液 a（ポリイミド換算で固形分量約 16 重量%）を得た。同様にポリアミド 1 モルに対して NMP 51 g に溶解したインキノリン 64 g（2 モル）入りポリアミド酸溶液 b（ポリイミド換算で固形分量約 16 重量%）を作製した。内径 300 mm、長さ 500 mm の金型の内面に上記 a 液をディスペンサー 1 で塗布し、その上にディスペンサー 2 で上記 b 液を同様に塗布した。1500 rpm で 10 分間回転させながら、吐出口の幅 30 mm のディスペンサー 1 および 2 を 1 m/min で移動したとき、均一な塗布面を得た。金型の外側より 80 ℃ の熱風を 5 分間当てた後、300 ℃ まで 2 ℃/min の昇温速度で昇温し、更に 300 ℃ で 10 分間加熱し、溶媒の除去及びイミド転化の完結反応を行った。その後室温に戻し、金型から剥離し目的とするポリイミドベルトを得た。この総厚は 80 μm であった。

上記方法で 24 時間連続的に生産しベルトにゲル状欠陥はなく問題は発生しなかった。また、上記ベルトの機械的物性（強度、伸び、弾性率）は、強度 270 MPa、伸び 20%、弾性率 6000 MPa、膜厚バラツキが 5.0 μm であった。

【0041】

< 比較例 1 >

ポリアミド酸溶液（ポリイミド換算で固形分量約 20 重量%）1000 g にポリアミド 1 モルに対して NMP 64 g に溶解した無水酢酸 50 g（2 モル）を添加し、次に NMP 51 g に溶解したインキノリン 64 g（1 モル）を混合しポリアミド酸溶液 c（ポリイミド換算で固形分量約 16 重量%）を作製した。

内径 300 mm、長さ 500 mm の金型の内面に上記 c 液をディスペンサー 1 のみで 200 μm に塗布した。1500 rpm で 10 分間回転させ、吐出口の幅 30 mm のディスペンサー 1 および 2 を 1 m/min で移動したとき、均一な塗布面を得た。金型の外側より 80 ℃ の熱風を 5 分間当てた後、300 ℃ まで 2 ℃/min の昇温速度で昇温し、更に 300 ℃ で 10 分間加熱し、溶媒の除去及びイミド転化の完結反応を行った。その後室温に戻し、金型から剥離し目的とするポリイミドベルトを 1 型分得たが、2 型目から塗布面にうろこ状筋が発生、また、ベルトにゲル状欠陥が生じたり、部分イミド化ゲル状物ディスペンサー内で詰まって連続生産はできなかった。

【0042】

< 比較例 2 >

ポリアミド酸溶液（ポリイミド換算で固形分量約 20 重量%）に NMP を用いて、イミド化剤なしのポリアミド酸溶液（ポリイミド換算で固形分量約 16 重量%）を作製し上記金型内面にディスペンサー 1 で厚さ 200 μm に塗布後、1500 rpm で 10 分間回転させ、吐出口の幅 30 mm のディスペンサー 1 および 2 を 1 m/min で移動したとき、均一な塗布層を得た。金型の外側より 80 ℃ の熱風を 30 分間当てた後、150 ℃ で 60 分間加熱し、次いで常温まで冷却した。ポリイミド前駆体皮膜を 300 ℃ まで 2 ℃/min の昇温速度で昇温し、更に 300 ℃ で 30 分間加熱し、溶媒の除去、脱水閉環水の除去、及びイミド転化の完結反応を行った。その後室温に戻し、金型から剥離しベルトを得た。この総厚は 82 μm であった。

上記ベルトの機械的物性（強度、伸び、弾性率）は、強度 260 MPa、伸び 15%、弾

10

20

30

40

50

性率 4700 MPa、膜厚バラツキが 8.0 μ m であった。

【0043】

【発明の効果】

本発明によれば、化学イミド化剤を使用し積層塗布することにより、塗布配管でのポリイミド酸のゲル化の問題がなく、バッチ式で行わざるを得ないポリイミドベルトの製造を、比較的短時間で製造することができる。しかも、連続的に製造することが可能なポリイミドベルトの製造方法を提供することができる。

【0044】

また、化学イミド化した後、さらにこれを熱的イミド化することによって、ゲル状欠陥を防止しつつ、さらに成膜時に分子鎖に強度がでて配向効果が大きくなり、これを熱的イミド化することで従来の熱イミド化時の物性より優れた機械的強度と寸法精度を有するポリイミドベルトの性能を損なうことなく、安全で高い生産性を有する製造方法を提供することが可能となる。本発明のポリイミドベルトを用いれば、電子写真複写機、レーザープリンター等の機器の高性能化、長寿命化に寄与することができるので、本発明は、産業上、極めて有用である。

10

【0045】

また、化学イミド化脱水剤が有機カルボン酸無水物である場合には、比較的短時間で化学イミド化ができ、さらに成膜時にできる強固な分子鎖によって、優れた機械的強度及び寸法安定性を有することができる。

【0046】

さらに、化学イミド化触媒が 3 級アミンである場合には、触媒自体の安定性が高く、イミド化の制御が容易で、かつ、急激な反応を生じることがない点において、本発明に好適な触媒であるといえる。

20

【0047】

また、脱水剤と触媒による化学イミド化反応を含む方法で得られたベルトにあっては、所望の機械的物性をもち、膜厚バラツキの小さいベルトが得られ、特に電子写真画像形成装置などに用いられる転写ベルトや定着ベルトとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施態様であるポリイミドベルトの製造方法の一例を示す説明図

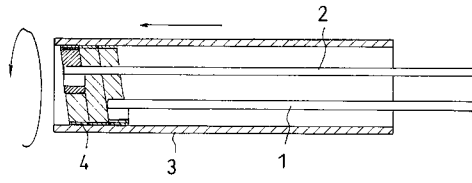
【図 2】本発明の実施態様であるポリイミドベルトの塗布状態の一例を示す説明図

30

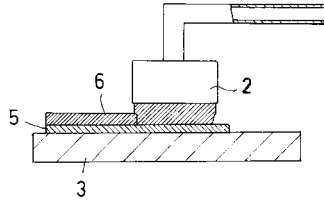
【符号の説明】

- 1 ディスペンサー 1
- 2 ディスペンサー 2
- 3 円筒金型
- 4 塗膜面
- 5 第 1 層
- 6 第 2 層

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

// B 2 9 K 79:00

B 2 9 K 79:00

B 2 9 L 29:00

B 2 9 L 29:00

F ターム(参考) 2H171 FA07 FA24 FA26 FA27 FA30 GA15 PA05 PA08 PA09 PA14
QA24 QA29 QC05 QC14 QC37 QC40 QC44 TA01 TA04 TA07
TA17 UA03 UA11 UA12 VA02 VA06 XA03
2H200 FA13 GB22 GB40 JB06 JB45 JB47 JC04 JC15 JC17 LC04
LC09 MA04 MA20 MC01 MC03
4F205 AA40 AB03 GA06 GB01 GC01 GE24 GF02 GF24
4J043 QB15 QB26 RA05 SA06 TA22 UA121 UA122 UA132 UA262 UA66
UA662 UA672 UB152 VA022 VA041 VA062 VA102 XA13 XA16 YA05
YA08 ZA31 ZA34 ZB51