

(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2007-58154

(P2007-58154A)

(43) 公開日 平成19年3月8日(2007.3.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 15/16 (2006.01)</b>	G03G 15/16	2H200
<b>C08L 79/08 (2006.01)</b>	C08L 79/08 A	4J002
<b>C08L 79/00 (2006.01)</b>	C08L 79/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2005-373614 (P2005-373614)	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成17年12月26日 (2005.12.26)		富士ゼロックス株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2005-216336 (P2005-216336)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(32) 優先日	平成17年7月26日 (2005.7.26)	(74) 代理人	100079049
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	加藤 誠一
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中間転写ベルト、その製造方法、及び画像形成装置

## (57) 【要約】

【課題】表面性に優れ、微小領域における抵抗率の変化を抑制しうる中間転写ベルト、及びその製造方法を提供すること。また、前記中間転写ベルトを備え、高品質の転写画像を得ることができる画像形成装置を提供すること。

【解決手段】ポリアニリンを含有するポリイミド樹脂からなる中間転写ベルトであって、前記ポリアニリンからなる粒子のうち最大の粒子の絶対最大長が10.0 μm以下であることを特徴とする中間転写ベルト、及びその製造方法、並びに、該中間転写ベルトを備えた画像形成装置。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ポリアニリンを含有するポリイミド樹脂からなる中間転写ベルトであって、  
前記ポリアニリンからなる粒子のうち最大の粒子の絶対最大長が  $10.0\text{ }\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする中間転写ベルト。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の中間転写ベルトを備えたことを特徴とする画像形成装置。

## 【請求項 3】

脱ドーブ状態のポリアニリンを粉砕して、 $50\%$  粒子径（体積基準）が  $0.05\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であり、かつ、 $90\%$  粒子径（体積基準）が  $50\%$  粒子径（体積基準）の 1 倍以上 2 倍以下の範囲とし、前記ポリアニリンを導電化させるドーパントを添加した後、ポリアミック酸と混合し、乾燥・焼成処理を施すことを特徴とする中間転写ベルトの製造方法。

## 【請求項 4】

自己ドーブ型のポリアニリンを粉砕して、 $50\%$  粒子径（体積基準）が  $0.05\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であり、かつ、 $90\%$  粒子径（体積基準）が  $50\%$  粒子径（体積基準）の 1 倍以上 2 倍以下の範囲とした後、ポリアミック酸と混合し、乾燥・焼成処理を施すことを特徴とする中間転写ベルトの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子写真複写機、レーザープリンター、ファクシミリ、これらの複合 O A 機器等の電子写真方式を利用した画像形成装置に関し、より具体的には、像担持体に形成されたトナー像を一旦中間転写体に一次転写した後、これを用紙等の記録媒体に転写して再生画像を得るようにした画像形成装置に具備される中間転写ベルト、その製造方法、及び該中間転写ベルトを備える画像形成装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真方式を用いた画像形成装置は、無機又は有機材料からなる光導電性感光体である像担持体上に一様な電荷を形成し、画像信号を変調したレーザー光等で静電潜像を形成した後、帯電したトナーで前記静電潜像を現像して可視化したトナー像とする。そして、上記トナー像を、中間転写体を介して、或いは直接記録紙等の転写材に静電的に転写することにより所要の再生画像を得る。特に、上記像担持体に形成したトナー像を中間転写体に一次転写し、更に中間転写体上のトナー像を記録紙に二次転写する方式を採用した画像形成装置として種々のものが知られている。

## 【0003】

このような中間転写方式を採用した画像形成装置においては、中間転写体として、例えば、半導電性の無端ベルトが好適に用いられる。

具体的には、例えば、ポリイミドを主な構成材料とするポリイミド層を少なくとも有しており、ポリイミド層には、ポリアニリン、及びポリアニリンを導電化することができるドーパントを含んでいる無端ベルトが知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

また、樹脂製ベルトであって、ポリイミドとポリアニリンからなる層と、ポリイミドからなる層の少なくとも 2 層構造を有するシームレス状の半導電性ベルトも知られている（特許文献 2 参照）。

更に、この半導電性の無端ベルトに適用可能な、ポリイミドと脱ドーブ状態のポリアニリンとのポリマーブレンドからなる半導電性樹脂シートが知られている（例えば、特許文献 3 参照）。

## 【0004】

ここで、上記特許文献 2、3 に記載のベルトやシートにおいては、ポリイミドを含有する層（シート）を、絶縁性を示す脱ドーブ状態のポリアニリンを、ポリアミック酸を溶解

10

20

30

40

50

しているのと同じ溶剤（例えば、NMPやDMAc）に溶解させて、脱ドーブ状態のポリアニリンとポリアミック酸とを混合した塗布液を調製し、これを所望の形状に塗工した後、焼成することで得られる。ここで、脱ドーブ状態のポリアニリンは、NMPやDMAc溶媒中においても、溶解性が高くないためゲルを生じやすく、また、ポリアミック酸との混合時にもその酸の影響でポリアニリンのゲルが生じて、溶液（製膜溶液）のポットライフが極めて短くなることがある。加えて、生成したゲルは溶液中では柔らかいので、フィルターで除去することが難しく、製膜後のベルトやシート中にも、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 程度のマイクロゲルと、数 $\mu\text{m} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きさ（或いは、十分に溶解していない場合には、もっと大きい場合もある）のゲルが存在する場合がある。しかも、焼成後に得られたベルトやシート中に存在するゲルは硬く、ベルトやシートに突起や凹凸が発生して、表面性を悪化させるという問題を有していた。 10

その結果、このようにして得られた半導電性のベルトやシートを中間転写ベルトに適用した場合には、表面性が悪いことに加え、巨大なポリアニリン粒子（巨大なゲル）の存在により、微小領域で抵抗率に変化が生じてしまい、例えば、白抜けが発生し、転写画像の画質に悪影響を与えるという問題を有している。

【特許文献1】特開2001-109277号公報

【特許文献2】特開2004-157474号公報

【特許文献3】特開2003-226765号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。

すなわち、本発明の目的は、表面性に優れ、微小領域における抵抗率の変化を抑制する中間転写ベルト、及びその製造方法を提供することである。

また、本発明は、前記中間転写ベルトを備え、高品質の転写画像を得ることができる画像形成装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、下記本発明により当該課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は、 30

【0007】

<1> ポリアニリンを含有するポリイミド樹脂からなる中間転写ベルトであって、前記ポリアニリンからなる粒子のうち最大の粒子の絶対最大長が $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする中間転写ベルト。

【0008】

<2> 前記ポリアニリンからなる粒子は、50%粒子径（個数基準）が $0.05 \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、90%粒子径（個数基準）が50%粒子径（個数基準）の1倍以上2倍以下であることを特徴とする<1>に記載の中間転写ベルトである。

【0009】

<3> 前記ポリイミド樹脂は更に充填材を含有し、前記ポリアニリンからなる粒子のうち最大の粒子の絶対最大長（a）と、該充填材のうち最大の粒子の絶対最大長（b）と、の関係が下記式（1）を満たすことを特徴とする<1>又は<2>に記載の中間転写ベルトである。 40

式（1）  $10.0\text{ }\mu\text{m}$  絶対最大長（a）>絶対最大長（b）  $0.1\text{ }\mu\text{m}$

【0010】

<4> 前記ポリイミド樹脂が、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの共重合体を含有することを特徴とする<1>乃至<3>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトである。

【0011】

<5> 前記ポリイミド樹脂が、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無 50

水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの共重合体、及び、ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの共重合体を含有することを特徴とする<1>乃至<3>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトである。

【0012】

<6> 前記ポリイミド樹脂中に、更に前記ポリアニリンを導電化するドーパントが含有されていることを特徴とする<1>乃至<5>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトである。

【0013】

<7> 前記ポリアニリンが自己ドーブ型のポリアニリンであることを特徴とする<1>乃至<5>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトである。

10

【0014】

<8> 表面粗さ $R_a$ が $0.010 \sim 0.050 \mu m$ の範囲であることを特徴とする<1>乃至<7>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトである。

【0015】

<9> 転写面の入射角 $75^\circ$ におけるマイクログロスが $95 \sim 120$ グロスユニットの範囲であることを特徴とする<1>乃至<8>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトである。

【0016】

<10> 湿度膨張係数が $45 ppm / \% RH$ 以下であり、かつ、温度膨張係数が $45 ppm / K$ 以下であることを特徴とする<1>乃至<9>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトである。

20

【0017】

<11> <1>～<10>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトを備えたことを特徴とする画像形成装置である。

【0018】

<12> 画像情報に応じた静電潜像が形成される像担持体と、像担持体に形成された静電潜像をトナーによりトナー像として可視化する現像装置と、像担持体上に担持されたトナー像が一次転写される中間転写ベルトと、中間転写ベルト上の未定着トナー像を記録媒体に二次転写するバイアス機構とを備えた画像形成装置において、

前記中間転写ベルトが<1>～<10>のいずれか1項に記載の中間転写ベルトであることを特徴とする画像形成装置である。

30

【0019】

<13> 脱ドーブ状態のポリアニリンを粉砕して、 $50\%$ 粒子径(体積基準)が $0.05 \sim 3.0 \mu m$ の範囲であり、かつ、 $90\%$ 粒子径(体積基準)が $50\%$ 粒子径(体積基準)の1倍以上2倍以下の範囲とし、前記ポリアニリンを導電化させるドーパントを添加した後、ポリアミック酸と混合し、乾燥・焼成処理を施すことを特徴とする中間転写ベルトの製造方法である。

【0020】

<14> 自己ドーブ型のポリアニリンを粉砕して、 $50\%$ 粒子径(体積基準)が $0.05 \sim 3.0 \mu m$ の範囲であり、かつ、 $90\%$ 粒子径(体積基準)が $50\%$ 粒子径(体積基準)の1倍以上2倍以下の範囲とした後、ポリアミック酸と混合し、乾燥・焼成処理を施すことを特徴とする中間転写ベルトの製造方法である。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、大きな粒径のゲル粒子が内在せず、表面性に優れ、微小領域における抵抗率の変化を抑制しうる中間転写ベルト、及びその製造方法を提供することができる。

そして、かかる中間転写ベルトを使用することで、高品質の転写画像を得ることができる画像形成装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

50

以下、本発明の中間転写ベルト、その製造方法、及び画像形成装置について、詳細に説明する。

【0023】

< 中間転写ベルト >

本発明の中間転写ベルトは、ポリアニリンを含有するポリイミド樹脂からなる中間転写ベルトであって、前記ポリアニリンからなる粒子のうち最大の粒子の絶対最大長が  $10.0 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。

なお、以下、本明細書において、適宜、ポリアニリンからなる粒子を「ポリアニリン粒子」と、また、ポリアニリンからなる粒子のうち最大の粒子を「最大ポリアニリン粒子」と称する。

本発明における「ポリアニリンからなる粒子のうち最大の粒子（最大ポリアニリン粒子）の絶対最大長」とは、ポリイミド樹脂中に含有されるポリアニリンからなる粒子（ポリアニリン粒子）の中でも、長さが最大の粒子を最大ポリアニリン粒子とした場合、その最大ポリアニリン粒子の最も離れた2点間の距離のことを言う。

つまり、最大ポリアニリン粒子は、中間転写ベルト（ポリイミド樹脂）中に確認されるポリアニリン粒子（ゲル、凝集体等を含む）の中でも最も長い粒子を意味する。

本発明においては、最大ポリアニリン粒子の絶対最大長は、 $10.0 \mu\text{m}$  以下であることを要し、 $8.0 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $7.0 \mu\text{m}$  以下であることが更に好ましい。

【0024】

本発明における最大ポリアニリン粒子の絶対最大長は、中間転写ベルトから切り出した断面方向の切片に対して、電子線染色を施し、透過型電子顕微鏡（以下、TEMと称する。）でポリアニリン粒子の画像を取り込み、更に画像処理を行ない、最大ポリアニリン粒子外縁の2点間の最大長を測定することで求めることができる。

本発明における最大ポリアニリン粒子の絶対最大長の測定方法について、以下に詳細に説明する。

【0025】

まず、試料として、中間転写ベルトを  $1\text{mm} \times 8\text{mm}$  程度の短冊形（観察したい側、若しくは成型時の成形方向を短辺とする）に切り出す。試料片の表裏区別のため試料の一方の面に金属蒸着を施した後、エポキシ樹脂で包埋する。硬化後、ダイヤモンドナイフを取り付けたマイクロトームにて、膜厚  $0.1 \mu\text{m}$  程度の切片を作製する。マイクロトームは、例えば、Reichert社製ウルトラカットNを使用することができる。得られた切片においてポリアニリンの存在が確認できない場合は電子線染色を施し、ポリアニリンを可視化する。染色剤としては四酸化オスミウム、四酸化ルテニウム、リンタングステン酸、ヨウ素などの中から、染色条件等を考慮して、適宜、選択する。

上記切片を、透過型電子顕微鏡（TEM：FEI社製TechnaiG2）を用いて、加速電圧  $100\text{KV}$ 、倍率  $12,000$  倍で、1切片につき、6視野の画像（厚み方向  $3 \times$  幅方向  $2 = 6$ ）を取得する。

【0026】

次に、取得した  $12,000$  倍のTEM画像について、米国Media Cybernetics社の画像解析装置Image Pro Plusを用いて粒子解析を行う。TEM画像を計測に適した明るさとコントラストに調整し、画像に色調勾配がある場合はシェーディング補正を行う。ポリアニリン粒子の他に充填材等が含まれている時には、予め濃淡を利用した画像処理によって取り除いておく。各視野の画像に関して、ポリアニリン粒子の中から、長さが大きいと思われるポリアニリン粒子を幾つか選び、ポリアニリン粒子外縁の2点間の最大長を計測する。この計測を6視野分の画像で繰返し計測し、6視野の画像の中で最も大きな計測値を、その試料が持つ最大ポリアニリン粒子の絶対最大長とする（ここで、画像中で、互いに重なっているか接しているポリアニリン粒子は、一つのポリアニリン粒子と捉え、その絶対最大長を測定する。）。

なお、測定に用いる切片は、1本の中間転写ベルト上で、幅方向3点×周方向3点の計

10

20

30

40

50

9点から上述のようにして採取した短冊から作製した。計9点について上記の測定を行い、その最も大きな計測値をその中間転写ベルトの最大ポリアニリン粒子の絶対最大長とする。

#### 【0027】

本発明の中間転写ベルトは、ポリイミド樹脂からなることで、機械的特性及び耐熱性を確保することができる。この特性に加え、導電性を付与するために添加されるポリアニリン粒子中の最も長い粒子、即ち、最大ポリアニリン粒子の絶対最大長が $10.0\mu\text{m}$ 以下であるため、突起や凹凸を低減し、表面性を良好にすることができ、また、巨大なポリアニリンからなる粒子が存在しないことから、微小領域における抵抗率の変化を抑制することができる。

10

その結果、本発明の中間転写ベルトを備える画像形成装置は、転写画像の品質を向上させることができる。

#### 【0028】

また、本発明の中間転写ベルトにおいて、ポリアニリン粒子は、50%粒子径（個数基準）が $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、90%粒子径（個数基準）が50%粒子径（個数基準）の1倍以上2倍以下であることが好ましい態様である。

ポリアニリン粒子の粒子径と粒度分布がこのような範囲にあることで、突起や凹凸を低減し、表面性を良好にし、また、鮮鋭度が改善され、画像を出力した時の粒状性が改善されるという優れた効果を有する。

また、50%粒子径（個数基準）が $0.05\sim 2.00\mu\text{m}$ の範囲であり、かつ、90%粒子径（個数基準）が50%粒子径（個数基準）の1倍以上2倍以下であることがより好ましい。

20

以下、このポリアニリン粒子の50%粒子径、及び50%粒子径と90%粒子径との比較による粒度分布の測定方法について説明する。

#### 【0029】

ここでは、本発明の中間転写ベルト内（厚み方向の断面）における、ポリアニリン粒子の50%粒子径（個数基準）、及び90%粒子径との比較による粒度分布（個数基準）の求め方について説明する。前述の最大ポリアニリン粒子の絶対最大長の測定の際と同様にして準備した切片を用い、加速電圧 $100\text{KV}$ 、倍率35,000倍で、1切片につき、厚み方向3箇所（表面側を含む部分、厚み方向中央部分、裏面側（もう一方の側）を含む部分）×幅方向2箇所の計6視野のTEM画像を取得する。

30

次に、取得した35,000倍のポリイミド樹脂とポリアニリン粒子とから成るTEM画像について、米国Media Cybernetics社の画像解析装置Image Pro Plusを用いて粒子解析を行う。TEM画像を計測に適した明るさとコントラストに調整し、画像に色調勾配がある場合はシェーディング補正を行う。ポリアニリン粒子の他に充填材等が含まれている時には、予め濃淡を利用した画像処理によって取り除いておく。各視野の画像から、ポリアニリン粒子の粒子径（楕円の長軸換算）を計測する。この計測を6視野分の画像で繰返し、全体の平均から粒度分布（個数基準）を求める。この時、必要に応じて画像の端にかかって切れているポリアニリン粒子の除外、つながっている複数のポリアニリン粒子の分離、画像上分裂したポリアニリン粒子の結合を行い、粒径の測定を行う。

40

なお、測定に用いる切片は、1本の中間転写ベルト上で、幅方向3点×周方向3点の計9点から上述のようにして採取した短冊から作製した。計9点について上記の測定を行い、得られた平均値をその中間転写ベルトのポリアニリン粒子の粒度分布（個数基準）とする。

#### 【0030】

また、本発明の中間転写ベルトにおいては、前記ポリイミド樹脂中には、ポリアニリンを導電化するドーパントが更に含有されていることが好ましい態様である。

一方、本発明の中間転写ベルトにおいて、ポリアニリンが自己ドーブ型のポリアニリンであることも好ましい態様である。なお、自己ドーブ型のポリアニリンとは、分子内にド

50

ーパントとなる構造を有し、自己ドーピング機能を有するポリアニリンを指す。本発明の中間転写ベルトに、この自己ドーブ型のポリアニリンを用いる場合には、ドーパントを併用する必要がない。

【 0 0 3 1 】

上記のような本発明の中間転写ベルトは、下記の 2 つ製造方法（本発明の中間転写ベルトの製造方法）で製造することができる。

【 0 0 3 2 】

〔中間転写ベルトの製造方法（１）〕

すなわち、本発明の第 1 の中間転写ベルトの製造方法は、脱ドーブ状態のポリアニリンを粉碎して、50% 粒子径（体積基準）が 0.05 ~ 3.0  $\mu\text{m}$  の範囲であり、かつ、90% 粒子径（体積基準）が 50% 粒子径（体積基準）の 1 倍以上 2 倍以下の範囲とし、前記ポリアニリンを導電化させるドーパントを添加した後、ポリアミックス酸と混合し、乾燥・焼成処理を施すことを特徴とする。

ここで、「脱ドーブ状態のポリアニリン（Emeraldine Base）」とは、以下に示すポリアニリンの取りうる 4 つの構造における「B」の構造に相当する。具体的には、例えば、特開平 8 - 259709 号公報の段落番号〔0042〕~〔0044〕に記載の方法で得られたものや、愛知県工業技術センター研究報告 第 37 号 溶剤分離型ポリアニリンの作製に記載の方法で得られたもの等が挙げられる。また、市販品としては、パニポール社製「Panipol PA」が挙げられる。

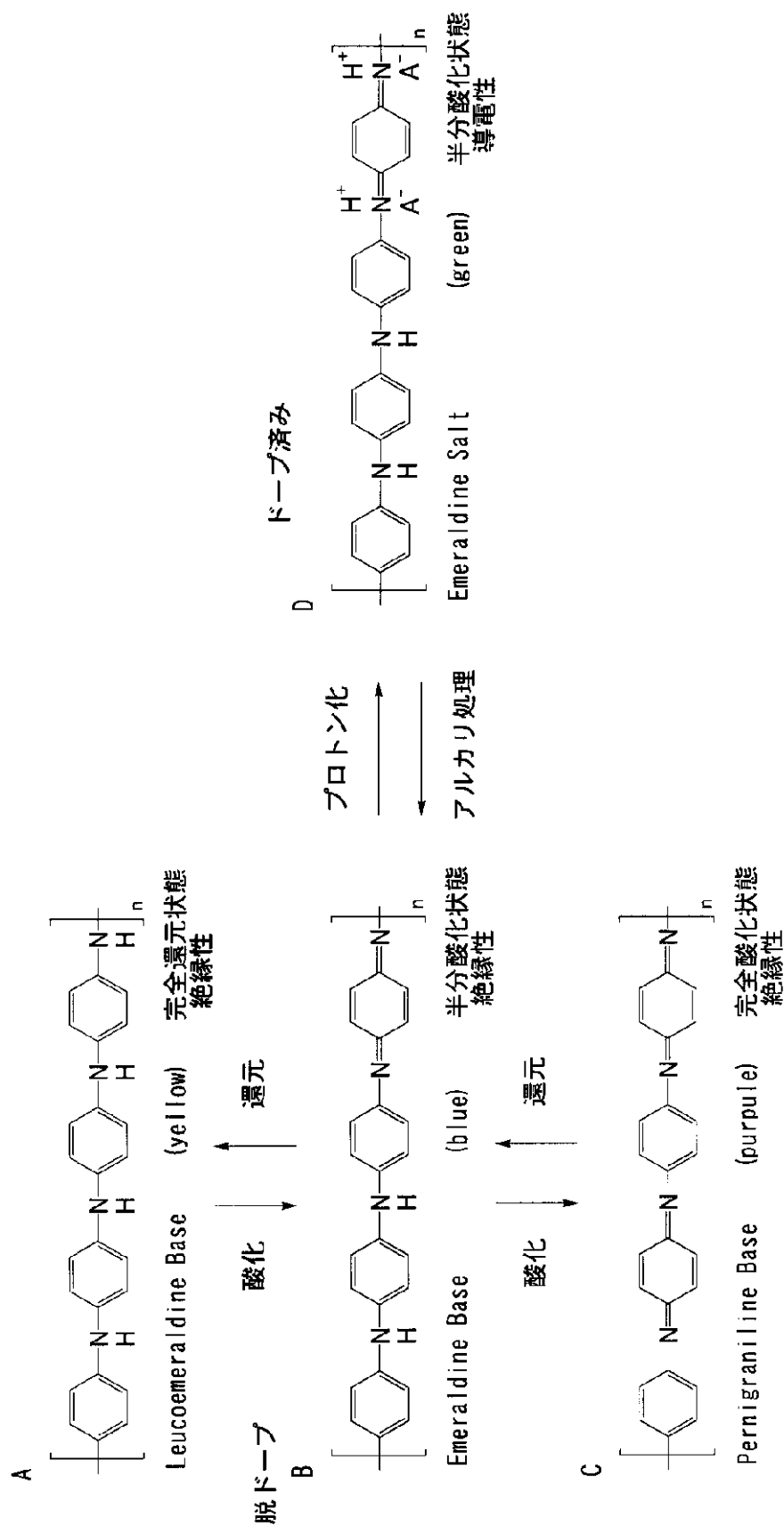
また、脱ドーブ状態のポリアニリンの数平均分子量は、機械的強度の確保と、導電性の付与の観点から、4000 ~ 400000 であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

10

20

【化 1】



ポリアニリンの取りうる四つの構造

【0034】

このような脱ドーブ状態のポリアニリンを粉砕する方法としては、粉砕機などの物理的手法を用いることができ、湿式粉砕法、乾式粉砕法のいずれもが適用できる。



ここで用いられる粉砕機としては、湿式ジェットミル、乾式ジェットミル等を用いることができる。一般に、脱ドーブ状態のポリアニリンが顆粒状又は粉体状であれば、湿式ジェットミルを用いるより、乾式ジェットミルの場合を用いた方が、粉砕後の溶剤の置換が不必要なので、作業性がよい。

なお、このような機械的粉砕は、複数回おこなってもよい。例えば、湿式ジェットミルを用いて2回に分けて粉砕を行う場合、1度目の粉砕後に分散液の温度が高くなった際には、冷却してから、次の粉砕を行うことが好ましい。この際、冷却は10、15%RH程度の低温低湿の環境で行うことが、不要な水分の混入を防ぐ上で好ましい。

#### 【0035】

脱ドーブ状態のポリアニリンの粉砕に湿式法を用いる場合、このポリアニリンの分散液に用いることができる液体としては、エタノール、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

また、分散液中の脱ドーブ状態のポリアニリンの含有量としては、粉砕の容易性、粒度分布制御の容易性の観点から、3～20質量%の範囲が好ましい。

#### 【0036】

このようなポリアニリンの粉砕は、下記に示す粒度分布の条件を満たすようになるまで行われる。

すなわち、50%粒子径(体積基準)が0.05～3.0μmの範囲であり、かつ、90%粒子径(体積基準)が50%粒子径(体積基準)の1倍以上2倍以下の範囲となるまで粉砕される。より好ましくは、50%粒子径(体積基準)が0.05～2.0μmの範囲であり、かつ、90%粒子径(体積基準)が50%粒子径(体積基準)の1倍以上2倍以下の範囲となるまで粉砕されることである。

更に、100%粒子径(体積基準)は、概ね50%粒子径(体積基準)の5.0倍以下であることが、異常に大きな粒子を混入させない上で好ましい。

このような粒子径の範囲まで粉砕することで、中間転写ベルト中に含有する最大ポリアニリン粒子の絶対最大長を10.0μm以下に調整することができる。

なお、本発明において、これらの粒度分布は、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置(LA-700:堀場製作所製)により測定することで、求められる。

#### 【0037】

上記のようなポリアニリンの粉砕工程が終了した後、その分散液中に、ポリアニリンを導電化させるドーパントを添加する。

ここで用いられるドーパントとしては、通常、プロトン酸を好ましく用いることができる。ドーパントとして好ましいプロトン酸は、酸溶解定数pKa値が4.8以下であるプロトン酸である。そのようなプロトン酸として、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、リンフッ化水素酸、過塩素酸等の無機酸のほか、酸溶解定数pKa値が4.8以下である有機酸を挙げることができる。

#### 【0038】

上記有機酸は、例えば、有機カルボン酸又はフェノール類であって、好ましくは、酸解離定数pKa値が4.8以下である。このような有機酸としては、脂肪族、芳香族、芳香脂肪族、脂環式等の一又は多塩基酸を含む。このような有機酸は、水酸基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等を有していてもよい。従って、かかる有機酸の具体例として、例えば、酢酸、n-酪酸、ペンタデカフルオロオクタノ酸、ペンタフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸、モノプロモ酢酸、モノクロロ酢酸、シアノ酢酸、アセチル酢酸、ニトロ酢酸、トリフエニル酢酸、ギ酸、シュウ酸、安息香酸、m-プロモ安息香酸、p-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、2,4-ジニトロ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、ピクリン酸、o-クロロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、トリメチル安息香酸、p-シアノ安息香酸、m-シアノ安息香酸、チモールブルー、サリチル酸、5-アミノサリチル酸、o-メトキシ安息香酸、1,6-ジニトロ-4-クロロフェノール、2,6-ジニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、p-オキシ

10

20

30

40

50

安息香酸、プロモフェノールブルー、マンデル酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、コハク酸、 - アラニン、 - アラニン、グリシン、グリコール酸、チオグリコール酸、エチレンジアミン - N, N' - 二酢酸、エチレンジアミン - N, N, N', N' - 四酢酸等を挙げることができる。

【0039】

また、有機酸は、スルホン酸基又は硫酸基を有するものであってもよい。このような有機酸としては、例えば、アミノナフトールスルホン酸、メタニル酸、スルファニル酸、アリルスルホン酸、ラウリル硫酸、キシレンスルホン酸、クロロベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、1 - プロパンスルホン酸、1 - ブタンスルホン酸、1 - ヘキサンスルホン酸、1 - ヘプタンスルホン酸、1 - オクタンスルホン酸、1 - ノナンスルホン酸、1 - デカンスルホン酸、1 - ドデカンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、プロピルベンゼンスルホン酸、ブチルベンゼンスルホン酸、ペンチルベンゼンスルホン酸、ヘキシルベンゼンスルホン酸、ヘプチルベンゼンスルホン酸、オクチルベンゼンスルホン酸、ノニルベンゼンスルホン酸、デシルベンゼンスルホン酸、ウンデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、オクタデシルベンゼンスルホン酸、ジエチルベンゼンスルホン酸、ジプロピルベンゼンスルホン酸、ジブチルベンゼンスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸、エチルナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、ブチルナフタレンスルホン酸、ペンチルナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、ヘプチルナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、ノニルナフタレンスルホン酸、デシルナフタレンスルホン酸、ウンデシルナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、ペンタデシルナフタレンスルホン酸、オクタデシルナフタレンスルホン酸、ジメチルナフタレンスルホン酸、ジエチルナフタレンスルホン酸、ジプロピルナフタレンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、ジペンチルナフタレンスルホン酸、ジヘキシルナフタレンスルホン酸、ジヘプチルナフタレンスルホン酸、ジオクチルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリメチルナフタレンスルホン酸、トリエチルナフタレンスルホン酸、トリプロピルナフタレンスルホン酸、トリブチルナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸、アクリルアミド - t - ブチルスルホン酸、パラフェノールスルホン酸等を挙げることができる。

【0040】

また、本発明においては、分子内に2つ以上のスルホン酸基を有する多官能有機スルホン酸も用いることができる。このような多官能有機スルホン酸としては、例えば、エタンジスルホン酸、プロパンジスルホン酸、ブタンジスルホン酸、ペンタンジスルホン酸、ヘキサンジスルホン酸、ヘプタンジスルホン酸、オクタンジスルホン酸、ノナンジスルホン酸、デカンジスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、トルエンジスルホン酸、エチルベンゼンジスルホン酸、プロピルベンゼンジスルホン酸、ブチルベンゼンジスルホン酸、ジメチルベンゼンジスルホン酸、ジエチルベンゼンジスルホン酸、ジプロピルベンゼンジスルホン酸、ジブチルベンゼンジスルホン酸、メチルナフタレンジスルホン酸、エチルナフタレンジスルホン酸、プロピルナフタレンジスルホン酸、ブチルナフタレンジスルホン酸、ペンチルナフタレンジスルホン酸、ヘキシルナフタレンジスルホン酸、ヘプチルナフタレンジスルホン酸、

【0041】

オクチルナフタレンジスルホン酸、ノニルナフタレンジスルホン酸、ジメチルナフタレンジスルホン酸、ジエチルナフタレンジスルホン酸、ジプロピルナフタレンジスルホン酸、ジブチルナフタレンジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、ナフタレントテトラスルホン酸、アントラセンジスルホン酸、アントラキノンジスルホン酸、フェナントレンジスルホン酸、フルオレノンジスルホン酸、カルバゾールジスルホン酸、ジフェニルメタンジスルホン酸、ピフェニルジスルホン酸、ターフェニルジスルホン酸、ターフェニルトリスルホン酸、ナフタレンスルホン酸 - ホルマリン縮合物、フェナントレンスルホン酸 - ホルマ

リン縮合物、アントラセンスルホン酸 - ホルマリン縮合物、フルオレンスルホン酸 - ホルマリン縮合物、カルバゾールスルホン酸 - ホルマリン縮合物等を挙げることができる。芳香環におけるスルホン酸基の位置は任意である。

【0042】

更に、有機酸はポリマー酸であってもよい。このようなポリマー酸としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化スチレン - ブタジエン共重合体、ポリアリルスルホン酸、ポリメタリルスルホン酸、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、ポリハロゲン化アクリル酸、ポリイソプレンスルホン酸、N - スルホアルキル化ポリアニリン、核スルホン化ポリアニリン等を挙げることができる。ナフィオン（米国デュポン社登録商標）として知られている含フッ素重合体も、ポリマー酸として好適に用いられる。

10

【0043】

更に、本発明において、有機酸は上記した有機酸とポリヒドロキシ化合物とのエステルのうち、酸末端を有するものも好ましい。このようなポリヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 4 - ビス（ヒドロキシチル）シクロヘキサン、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA、ヒドロキシビバリルヒドロキシビバレート、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレート若しくはペンタエリストリールなどの多価アルコール類や、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンテトラメチレングリコール、ポリオキシプロピレンテトラメチレングリコール若しくはポリオキシエチレンポリオキシプロピレンポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリエーテルグリコール類、上記の多価アルコール類とエチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル又はアリルグリシジルエーテルなどとの開環重合によって得られる変性ポリエーテルポリオール類などを挙げることができる。

20

【0044】

このようなドーパントは、前記ポリアニリンの取りうる4つの構造における「B」の構造を有する脱ドーブ状態のポリアニリンをプロトン化することで、導電性を付与することができる。具体的には、「B」の構造におけるキノンジイミン構造をイミン窒素へのプロトン化することにより、「D」の構造に変化させることで、脱ドーブ状態のポリアニリンを導電性とすることができるものである。

30

このため、上記のようなドーパントの使用量（添加量）は、脱ドーブ状態のポリアニリンの構造中のキノンジイミン構造単位の量により適宜決定される。

また、ドーパントは、所定の濃度の溶液として添加されることが好ましい

【0045】

上記のようにドーパントが添加された後、ポリアミック酸溶液と混合し、塗布液を調製する。

40

塗布液を調製する際の混合手段としては、攪拌機、サンド・グラインド・ミル、アトライターなどが適当であるが、これらに限るものではなく、均一に混合できるものであればよい。

ここで用いられるポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物又はその誘導体とジアミンとのほぼ等モル混合物を有機極性溶媒に溶解させ、溶液状態で反応させることによって、溶液として得ることができる。テトラカルボン酸二無水物としては芳香族テトラカルボン酸二無水物を、ジアミンとしては芳香族ジアミンを用いることが好ましいが、これら以外も必要に応じて選択可能である。

【0046】

上記芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物（P

50

M D A )、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 ( B P D A )、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 ) スルホン二無水物等を挙げることができる。これらは単独で用いられてもよく、また、複数が併用されてもよい。

#### 【 0 0 4 7 】

上記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 ( O D A )、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、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、ベンチジン、3, 3' - ジメトキシベンチジン、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、4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、2, 2' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン等を挙げることができる。これらも、単独で用いられてもよく、また、複数が併用されてもよい。

10

#### 【 0 0 4 8 】

本発明において、テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの好ましい組み合わせとしては、得られるポリイミド樹脂の湿度や温度による膨張性及び表面微小硬度を考慮すると、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとの組み合わせや、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとの組み合わせ、及び、ピロメリット酸二無水物と4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとの組み合わせの併用が好ましい。

20

#### 【 0 0 4 9 】

上述のドーパント溶液やポリアミック酸溶液に用いられる溶媒としては、D M A c ( ジメチルアセトアミド )、N M P ( N - メチル - 2 - ピロリドン ) などを挙げることができる。

#### 【 0 0 5 0 】

また、中間転写ベルトの弾性率を高めるため、また、中間転写ベルトの湿度や温度による膨張を抑制するために、塗布液には、充填材 ( フィラー ) を加えることもできる。

30

この充填材には、シリカ、アルミナ、マイカ、タルク、ウイスキー、硫酸バリウム等の絶縁性フィラー；酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、インジウムドープ酸化スズ、アンチモンドープの酸化チタン、カーボンブラックなどの導電 / 半導電フィラー；などを使用することができる。導電 / 半導電フィラーを用いた場合は、添加量をパーコレーション閾値以下とすることで絶縁性フィラーと同等に使用することができる。

#### 【 0 0 5 1 】

この場合、フィラーの50%粒子径 ( 体積基準 ) は、0.1  $\mu$  m 以上であることが好ましい。粒径が0.1  $\mu$  m 以上である場合に、良好な補強効果、良好な膨張抑制効果を発揮することができる。

また、後述するように、本発明の中間転写ベルトにおいて、ポリイミド樹脂中の充填材のうち最大の粒子の絶対最大長は、最大ポリアニリン粒子の絶対最大長よりも小さいことが好ましいため、この関係を満たすような粒子径のフィラーを選択して使用することが好ましい。

40

#### 【 0 0 5 2 】

更に、その充填量は体積分率にて0.1 ~ 10% であることが好ましい。体積分率が0.1% 未満である場合には、補強効果が十分発揮されないことがあり、10% を超える場合には成形品の強度が低下することがあって靱性が劣るので好ましくない。

#### 【 0 0 5 3 】

充填材を分散させ、その凝集体を壊砕する方法としては、ミキサーや攪拌子による攪拌、平行ロール、超音波分散などの物理的手法、更には分散剤の導入などの化学的手法が例

50

示されるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

得られた塗布液を用い、例えば、以下に挙げる方法（A）又は（B）により無端ベルト状の中間転写ベルトを製造することができる。なお、本発明の中間転写ベルトの製造方法において、無端ベルト状成形物の製造に使える方法であれば、その方法によって製造されてもよい。

【0055】

方法（A）：

塗布液を、ステンレス製のエンドレスベルト上にＴダイを用いて連続塗布し、乾燥炉にて、例えば、１７０～１９０ で３０分間連続乾燥させた後、巻き取る。次に、焼成炉（テンター炉）にて、例えば、３７０～３９０ で７分間連続焼成して、イミド転化反応を進行させてから巻き取り、長尺のフィルム状の導電性ポリイミドフィルムを得る。得られたポリイミドフィルムを必要な大きさに切り出し、例えば、特開２０００－１４５８９５号公報に記載のバズルカットシームを行うことで、所望の無端ベルトを得ることができる。

10

【0056】

方法（B）：

塗布液を円筒形金型の内面若しくは外面に塗布した後、乾燥・焼成処理を施すことで、無端ベルトを得ることができる。

円筒形金型の代わりに、樹脂製、ガラス製、セラミック製など、従来既知の様々な素材の円筒形の成形型を用いることもできる。また、金型や成形型の表面にガラスコートやセラミックコートなどを設けること、また、シリコン系やフッ素系の剥離剤を使用することも適宜選択されうる。

20

なお、円筒形金型に対するクリアランス調整がなされた膜厚制御用金型を、円筒形金型に通し平行移動させることで、余分な溶液を排除し、円筒形金型上の溶液の厚みを均一にする方法を適用してもよい。ここで、円筒形金型上へ塗布液を塗布する段階で、塗布液の均一な厚み制御がなされていれば、特に、膜厚制御用金型を用いなくてもよい。

【0057】

次に、塗布液を塗布したこの円筒形金型を、加熱若しくは真空環境に置き、塗布液中の含有溶媒の３０質量％以上好ましくは５０質量％以上を揮発させるための乾燥を行う（乾燥処理）。

30

【0058】

続いて、この円筒形金型を２００～４５０ で加熱し、イミド転化反応を進行させる（焼成処理）。

その後、金型からイミド化した樹脂を取り外すことで、所望の無端ベルトを得ることができる。更に、得られた無端ベルトの両端を切りそろえる工程を有していてもよい。

【0059】

上記方法（A）及び（B）においては、イミド転化反応を促進させるために焼成処理が施される。イミド転化の際の温度は、ポリアミック酸の原料のテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの種類によって、それぞれ異なるが、機械的特性及び電気的特性を向上させるために、イミド転化が完結する温度に設定することが好ましい。金型の持つ熱容量により異なるが、一般的には、２００～４５０ で、５～４５分の焼成処理が好ましい。

40

【0060】

〔中間転写ベルトの製造方法（２）〕

また、本発明の第２の中間転写ベルトの製造方法は、自己ドーブ型のポリアニリンを粉碎して、５０％粒子径（体積基準）が０．０５～３．０μmの範囲であり、９０％粒子径（体積基準）が５０％粒子径（体積基準）の１倍以上２倍以下の範囲とした後、ポリアミック酸と混合し、乾燥・焼成処理を施すことを特徴とする。

ここで、「自己ドーブ型のポリアニリン」とは、ポリアニリン構造内にドーパントとなる酸性基（例えば、スルホン酸基）を有する構造である。具体的には、例えば、自己ドー

50

ブ型のポリアニリンである平均分子量が約 10,000 のポリアニリンスルホン酸は公知の方法（例えば、J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2665 - 2666. 等）により得ることができる。市販品としては、例えば、三菱レイヨン（株）製の導電性コーティング剤 aquaPASS-01（ポリアニリンスルホン酸の水溶液）が挙げられる。

また、自己ドーブ型のポリアニリンの数平均分子量は、機械的強度の確保と、導電性の付与の観点から、4000～400000であることが好ましい。

#### 【0061】

このような自己ドーブ型のポリアニリンを粉砕する方法としては、上述の中間転写ベルトの製造方法（1）において、脱ドーブ状態のポリアニリンを粉砕する際と同様の方法を適用することができる。一般に、顆粒状の自己ドーブ型ポリアニリンを入手できれば、湿式ジェットミルを用いるより、乾式ジェットミルの用いた方が、取扱いは容易である。

なお、自己ドーブ型のポリアニリンの粉砕に湿式法を用いる場合、このポリアニリンの分散液に用いられる液体としては、DMAc（ジメチルアセトアミド）、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）等を挙げることができる。

更に、分散液中の自己ドーブ型のポリアニリンの含有量としては、粉砕の容易性の観点から、3～20質量％の範囲が好ましい。

このような方法で粉砕された自己ドーブ型のポリアニリンの粒度分布については、上述の脱ドーブ状態のポリアニリンを粉砕した場合の粒度分布と同様である。

#### 【0062】

続いて、上記のような粒度分布の条件で粉砕された自己ドーブ型のポリアニリンを、ポリアミック酸と混合して、塗布液を調製する。

塗布液を調製する際の混合手段としては、攪拌機、サンド・グランド・ミル、アトライターなどが適当であるが、これらに限るものではなく、均一に混合できるものであればよい。

ここで用いられるポリアミック酸は、上述の中間転写ベルトの製造方法（1）において用いられたものと同様である。

#### 【0063】

その後、得られた塗布液を用い、上述の中間転写ベルトの製造方法（1）において説明された（A）又は（B）の方法を適用することで、無端ベルト状の中間転写ベルトが作製される。

#### 【0064】

上述の中間転写ベルトの製造方法（1）及び（2）により、本発明の中間転写ベルトを製造することができる。

また、本発明の中間転写ベルトは、ポリイミド樹脂中の最大ポリアニリン粒子の絶対最大長が10.0μm以下であればよく、その製造方法は、上記（1）及び（2）の製造方法に限定されるものではない。例えば、溶剤可溶性ポリイミドをNMPやDMAc等の溶媒に溶かし込んで、更に、そこに上述のように微細化したポリアニリンを混合して塗布液を調整し、これを用いて無端ベルトを作製してもよい。また、熱可塑性ポリイミドに、上述のように微細化したポリアニリンを練りこみ、Tダイや環状ダイを使って押出し成形を行って無端ベルトを作製してもよい。

#### 【0065】

このようにして得られた本発明の中間転写ベルトにおいて、ポリイミド樹脂が充填材を含有している場合、最大ポリアニリン粒子の絶対最大長（a）と、充填材のうち最大の絶対最大長を有する粒子の絶対最大長（b）と、の関係が下記式（1）を満たすことが好ましい態様である。

$$\text{式（1）} \quad 10.0 \mu\text{m} \leq \text{絶対最大長（a）} < \text{絶対最大長（b）} + 0.1 \mu\text{m}$$

ここで、本発明における「充填材のうち最大の粒子の絶対最大長」とは、ポリイミド樹脂中に含有される充填材の中でも、長さが最大の粒子を充填材の最大粒子とした場合に、該最大粒子の最も離れた2点間の距離のことを言う。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 6 】

このようにポリイミド樹脂が充填材を含有することで、吸湿性に起因する湿度や温度による膨張を抑制することができ、更に、上記式(1)を満たすことで、突起や凹凸を良好に保ち、表面性を損なわず、また、鮮鋭度を悪化させず、画像を出力した時の粒状性も良好に保つことができる。その結果、このような中間転写ベルトを備えた画像形成装置では、高品質の転写画像を得ることができる。

充填材の絶対最大長の測定は、前述の最大ポリアニリン粒子の絶対最大長の測定試料用いて、同様の方法で測定可能である。この時、充填材はポリイミドやポリアニリンとは色調が異なるので、容易に識別が可能である。

## 【 0 0 6 7 】

10

また、本発明の中間転写ベルトを構成するポリイミド樹脂は、BPDA(3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)とODA(4,4'-ジアミノジフェニルエーテル)との共重合体(下記構造)を含有するか、若しくは、BPDA(3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物)とODA(4,4'-ジアミノジフェニルエーテル)との共重合体、及び、PMDA(ピロメリット酸二無水物)とODA(4,4'-ジアミノジフェニルエーテル)との共重合体の混合物(下記構造)を含有することが好ましい態様である。

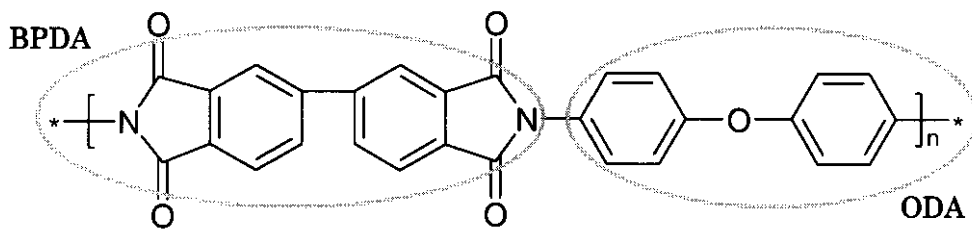
このような共重合体は、中間転写ベルトを作製する際に塗布液を調製しやすい点、また、表面微小硬度を良好な範囲に調整することができる点で優れている。

このようなポリイミド樹脂に更に上述の充填材を含有させることで、中間転写ベルトの機械的強度を向上させ、更に、中間転写ベルトの湿度や温度による膨張を効果的に抑制することができる。

20

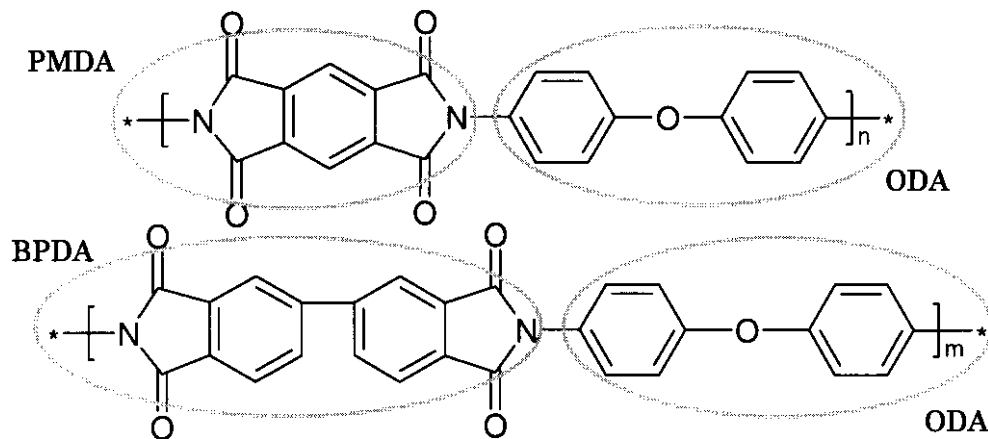
## 【 0 0 6 8 】

## 【化 2】



BPDA と ODA の共重合体

10

PMDA と ODA の共重合体と  
BPDA と ODA の共重合体との混合物

20

## 【0069】

本発明の中間転写ベルトは、湿度膨張係数が  $45 \text{ ppm} / \% \text{RH}$  以下であり、かつ、温度膨張係数が  $45 \text{ ppm} / \text{K}$  以下であることが好ましい。 30

このような膨張係数の範囲であれば、中間転写ベルトの局所的な膨張が抑制され、安定したベルト走行性を得ることができる。その結果、画像形成装置内の温度や湿度の環境に関わらず、高品質の転写画像を得ることができる。

また、湿度膨張係数が  $30 \text{ ppm} / \% \text{RH}$  以下であり、かつ、温度膨張係数が  $30 \text{ ppm} / \text{K}$  以下であることがより好ましい。

## 【0070】

この湿度膨張係数は下記のようにして測定することができる。

まず、中間転写ベルトを幅  $25.4 \text{ mm}$  × 長さ  $210 \text{ mm}$  に切断して試料とする。この時、長さ方向が中間転写ベルトの周方向に沿うようにあわせる。試料の下部に質量  $0.240 \text{ kg}$  のチャックを兼ねた錘を取り付け、更に試料の上部を、支持台に固定可能なもう一方のチャックに取り付け、チャック間距離が  $149 \text{ mm}$  となるように試料を鉛直に保持する。試料の伸縮量は下部チャックの上下方向の移動量と一致するため、その下方にある指示台に固定されたマイクロゲージでベルト下部の上下方向の移動量を測定して試料の伸縮量とする。伸縮量は、例えば伸びた場合をプラス（+）、縮んだ場合をマイナス（-）表記とした数値で表す。マイクロゲージとしては、株式会社ミットヨ製の ID-S1012（最小表示量： $0.01 \text{ mm}$ 、精度： $0.02 \text{ mm}$ ）を用いることができる。この状態で、恒温恒湿槽を用いて（a） $22^\circ\text{C}$ 、 $55\% \text{ RH}$  の環境で  $24$  時間放置し、その際の試料の伸縮量  $L_a$  を用いて試料の長さを補正する。次に、（b） $35^\circ\text{C}$ 、 $20\% \text{ RH}$  と（c） $35^\circ\text{C}$ 、 $85\% \text{ RH}$  の環境下にて  $24$  時間放置した際の試料の伸縮量  $L_{20}$  と  $L_{85}$  40 50



85を測定する。湿度膨張係数Hは下記式(2)で与えられる。

式(2)

$$H(\text{ppm}/\%RH) = 10^6 \times (L_{85} - L_{20})(\text{mm}) / (149 - L_a)(\text{mm}) / (85 - 20)(\%RH)$$

なお、測定は、(b)(c)の条件変化について3回、(c)(b)の条件変化について3回の合計6回を交互に行い、その平均値を湿度膨張係数とする。

【0071】

一方、中間転写ベルトの温度膨張係数は下記のようにして測定することができる。

まず、中間転写ベルトを幅3.0mm×長さ10.0mmに切断して試料とする。この時、長さ方向が中間転写ベルトの周方向に沿うようにあわせる。室温から昇温速度5度/分まで200まで昇温し、その後100まで放冷し、放冷時の試料の長さから温度膨張係数を求める。測定には、島津製作所製の熱機械分析装置TMA-50を使用することができる。また、計算式は、JISK7197(1991)「プラスチックの熱機械分析による線膨張率試験方法」に準拠する。

【0072】

また、本発明の中間転写ベルトは、トナー像の転写性及びクリーニング性の観点から、その表面粗さRaが、0.010~0.050μmの範囲であることが好ましく、0.010~0.040μmの範囲であることがより好ましい。表面粗さRaは、ポリイミド樹脂の種類を適宜選択し、ポリアニリンの配合量を前述の範囲で適宜調整することで制御することができる。

この表面粗さRaはJIS B 0601(2001)に基づく算術平均粗さを指す。

本発明においては、この表面粗さRaは、中間転写ベルトの製造方法(1)において説明した(A)又は(B)の方法により製作されたベルト基材の一部を切り出して得られた測定試料を、PtAuスパッタで前処理した後、電子顕微鏡(S-4200/日立製作所)及び三次元形状解析装置(RD-500/電子光学研究所)を使用して測定した。なお、測定条件は、加速電圧10kV、倍率1000、ワーキングディスタンス15mm、データ処理時にFFT5~200Hzのバンドパスフィルターを使用した。

【0073】

更に、本発明の中間転写ベルトは、中間転写ベルトと中間転写ベルト上に形成された自動濃度調整用のトナーパッチ像のコントラストを、より得やすくするという観点から、転写面の入射角75°におけるマイクログロスが95~120グロスユニットの範囲であることが好ましく、100~120グロスユニットの範囲であることがより好ましい。マイクログロスはポリイミド樹脂の種類を適宜選択し、ポリアニリンの配合量を前述の範囲で適宜調整することで制御することができる。

本発明においては、このマイクログロスはマイクログロス75°(Type 4553: BYK-Gardner社製)により測定した。

【0074】

加えて、本発明の中間転写ベルトは、転写時に現像剤(トナー)にかかる圧力を緩和し、ライン画像の中抜け(ホロキャラクター)を軽減させる目的から、表面微小硬度が、25mN/μm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、20mN/μm<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。

この微小硬度は、下記のようにして測定することができる。

まず、中間転写ベルトを6mm角に切り、転写時に転写面になる側を上にして、その小片を瞬間接着剤でガラス板に固定する。この試料の表面層のダイナミック微小硬度を微小硬度計DUH-201S(株式会社島津製作所製)を用いて測定する。

ここで、「ダイナミック微小硬度」とは、金属材料の硬さ測定等に広く用いられているビッカース硬さのように、くぼみの対角線長さを求めるという方法はとらず、圧子が試料にどれだけ侵入したかを測定する方法によって求めることができる。試験荷重P(mN)、圧子の試料への侵入量(押し込み深さ)D(μm)とした時、ダイナミック微小硬度DH(mN/μm<sup>2</sup>)は下記式(3)で定義される。

10

20

30

40

50

$$\text{式(3)} \quad DH = P / D^2$$

ここで、 $DH$  は圧子形状による定数で、 $DH = 3.8584$  (使用圧子：三角錐圧子の場合) である。

#### 【0075】

この表面微小硬度は、圧子を押し込んで行く過程の過重と押し込み深さから得られる硬さで、試料の塑性変形だけでなく、弾性変形をも含んだ状態での材料の強度特性を表すものである。なおかつ、その計測面積は微小であり、トナー粒径に近い範囲でより正確な硬度の測定が可能になる。測定条件は、以下の通りで、試料の任意の10ヶ所を測定し、その平均を求めてその試料のダイナミック微小硬度とする。

#### 【0076】

測定環境：22℃、55%RH

使用圧子：三角錐圧子

試験モード：3 (軟質材料試験)

試験荷重：0.70gf

負荷速度：0.014500gf/sec

保持時間：5sec

#### 【0077】

本発明の中間転写ベルトは、ベルトの破断防止、カラーレジストレーション向上の点から、引張弾性率が、2500MPa以上であることが好ましく、3500MPa以上であることがより好ましい。なお、引張弾性率は大きければ大きい程よいが、実用上は、中間転写ベルトを搭載する画像形成装置の耐久性等の観点から8000MPa以下であることが好ましく、6000MPa以下であることがより好ましい。中間転写ベルトの引張弾性率は、使用する樹脂材料の化学構造を選択することで上記範囲に制御することができ、芳香環構造を多く含むものほどヤング率を高くすることができる。

なお、28℃、85%RH、及び/又は、22℃、55%RHの環境下で24時間以上放置され、調湿された中間転写ベルトの引張弾性率が上記の好ましい範囲になることが好ましい。

この引張弾性率は、下記のようにして測定することができる。

試験片試料はJIS K 7127 (1999) 試験片タイプ2に準拠させた。本発明の中間転写ベルトを幅10mm×長さ200mmに切断して試料とする。この時、長さ方向を中間転写ベルトの周方向にあわせる。チャック間の初期距離を100mm±5mm、引張速度10mm/分として、JIS K 7127 (1999) に準じて測定を行い、引張弾性率を算出する。

#### 【0078】

本発明の中間転写ベルトの表面抵抗率は、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{14} \Omega$  であることが好ましく、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13} \Omega$  であることがより好ましい。この表面抵抗率が $1 \times 10^{14} \Omega$  より高い場合には、一次転写部の像担持体と中間転写ベルトとが剥離するポストニップ部で剥離放電が発生し易くなり、放電が発性した部分は、白抜けする画質欠陥が発生することがある。一方、該表面抵抗率が $1 \times 10^{10} \Omega$  未満の場合には、プレニップ部での電界強度が強くなり、プレニップ部でのギャップ放電が発生し易くなるために画質の粒状性が悪化することがある。

従って、表面抵抗率を、上記範囲とすることで、表面抵抗率が高い場合に発生する放電による白抜け、表面抵抗率が低い場合に発生する画質の悪化を防止することができる。

#### 【0079】

また、本発明の中間転写ベルトの体積抵抗率は $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であることが好ましく、 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  であることがより好ましい。この体積抵抗率が $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  未満である場合には、像担持体から中間転写ベルトに転写された未定着トナー像の電荷を保持する静電的電力が働きにくくなるため、トナー同士の静電的反発力や画像エッジ付近のフリンジ電界の力によって、画像の周囲にトナーが飛散してしまい(ブラー)、ノイズの大きい画像が形成されることがある。一方、体積抵抗率が1

10

20

30

40

50

$\times 10^{14}$  cmより高い場合には、電荷の保持力が大きいために、1次転写での転写電界で中間転写体表面が帯電するために除電機構が必要となることがある。

従って、体積抵抗率を、上記範囲とすることで、トナーが飛散したり、除電機構を必要とする問題を解消することができる。

【0080】

< 画像形成装置 >

本発明の画像形成装置は、上述した本発明の中間転写ベルトを備える中間転写方式の画像形成装置であれば、如何なる構成であってもよい。中でも、画像情報に応じた静電潜像が形成される像担持体と、像担持体に形成された静電潜像をトナーによりトナー像として可視化する現像装置と、像担持体上に担持されたトナー像が一次転写される中間転写ベルトと、中間転写ベルト上の未定着トナー像を記録媒体に二次転写するバイアス機構と、を備える構成の画像形成装置が好ましい。そして、当該中間転写ベルトとして、既述の本発明の中間転写ベルトを使用している。

10

上述のように、本発明の中間転写ベルトは表面性に優れており、これを画像形成装置に適用することで、高品質の転写画像を安定して得ることができる。

【0081】

以下、本発明の中間転写ベルトを具備する本発明の画像形成装置の構成例について、図面を参照して詳細に説明する。

【0082】

図1は本発明の画像形成装置の主要部分を説明する略図である。図1に示す画像形成装置は装置内に感光体ドラムを各色毎に4台持つ高速/多数枚出力機である。5Y, 5M, 5C, 5Kは、それぞれ像担持体としての感光体ドラム(以下、Yはイエロー用、Mはマゼンタ用、Cはシアン用、Kはブラック用を示す)、1は中間転写ベルト、6Y, 6M, 6C, 6Kは、それぞれ1次転写ロール、7は二次転写ロール、8はバックアップロール、9はコンタクトロール、10Y, 10M, 10C, 10Kはそれぞれ現像装置、11は転写ベルトクリーナー、12は記録紙、13は定着装置である。

20

【0083】

同図において、感光体ドラム5Yは時計方向に回転し、図示しない帯電装置でその表面が一様に帯電される。帯電された感光体ドラム5Yにレーザー書き込み装置などの画像書き込み手段により第一色(Y)の静電潜像が形成される。

30

この静電潜像は現像装置10Yによってトナー現像されて可視化されたトナー像が形成される。トナー像は感光体ドラム5Yの回転により一次転写部に到り、一次転写ロール6Yからトナー像に逆極性の電界を作用させることにより、トナー像が、反時計方向に回転する中間転写ベルト1に一次転写される。

以下、同様にして第2色のトナー像(M)、第3色のトナー像(C)、第4色のトナー像(K)が順次形成され中間転写ベルト1において重ね合わせられ、多重トナー像が形成される。

【0084】

中間転写ベルト1に転写された多重トナー像は中間転写ベルト1の回転で二次転写ロール7が設置された二次転写部に到る。

40

二次転写部は中間転写ベルト1のトナー像が担持された表面側に設置された二次転写ロール7と当該中間転写ベルト1の裏側から二次転写ロール7に対向するごとく配置されたバックアップロール8及びこのバックアップロール8に圧接して回転するコンタクトロール9から構成される。

この二次転写部では、二次転写ロール7と中間転写ベルト1を介して対向配置したバックアップロール8に圧接したコンタクトロール9にトナー像の極性と同極性のバイアス(転写電圧)を印加することで、当該トナー像を記録紙12に静電反発で転写する。

【0085】

記録紙12は、記録紙トレイ(図示せず)に収容された記録紙束からピックアップローラ(図示せず)で一枚ずつ取り出され、フィードロール(図示せず)で二次転写部の中間

50

転写ベルト 1 と二次転写ロール 7 との間に所定のタイミングで給送される。

給送された記録紙 1 2 には、二次転写ロール 7 とバックアップロール 8 による圧接搬送と、中間転写ベルト 1 の回転と、コンタクトロール 9 に印加された転写電圧と、の作用により、中間転写ベルト 1 に担持されたトナー像が転写される。

【 0 0 8 6 】

トナー像が転写された記録紙 1 2 は、定着装置 1 3 に搬送され、加圧 / 加熱処理でトナー像を固定して永久画像とされる。

なお、多重トナー像の記録紙 1 2 への転写の終了した中間転写ベルト 1 は二次転写部の下流に設けたベルトクリーナー 1 1 で残留トナーの除去が行われて次の転写に備える。また、二次転写ロール 7 はブラシクリーニング（図示せず）により、転写で付着したトナー粒子や紙紛等の異物が除去される。 10

単色画像の転写の場合は、一次転写されたトナー像を直ちに二次転写して定着装置に搬送するが、複数色の重ね合わせによる多色画像の転写の場合は各色のトナー像が一次転写部で正確に一致するように中間転写ベルト 1 と感光体ドラム 5 Y , 5 M , 5 C , 5 K との回転を同期させて各色のトナー像がずれないようにする。

【 0 0 8 7 】

図 2 は、図 1 とは異なる方式の、本発明を適用する画像形成装置の主要部分を説明する概略図である。5 は像担持体としての感光体ドラム、1 は中間転写ベルト、6 は一次転写ロール、7 は二次転写ロール、8 はバックアップロール、9 はコンタクトロール、1 0 Y , 1 0 M , 1 0 C , 1 0 K はそれぞれ現像装置（以下、Y はイエロー用、M はマゼンタ用、C はシアン用、K はブラック用を示す）、1 1 は転写ベルトクリーナーである。 20

【 0 0 8 8 】

同図において、感光体ドラム 5 は時計方向に回転し、図示しない帯電装置でその表面が一様に帯電される。帯電された感光体ドラム 5 にレーザー書き込み装置などの画像書き込み手段により第 1 色（例えば、Y）の静電潜像が形成される。

この静電潜像は現像装置 1 0 Y によってトナー現像されて可視化されたトナー像が形成される。トナー像は感光体ドラム 5 の回転により一次転写部に到り、一次転写ロール 6 からトナー像に逆極性の電界を作用させることにより、トナー像が、反時計方向に回転する中間転写ベルト 1 に一次転写される。 30

以下、同様にして第 2 色のトナー像（M）、第 3 色のトナー像（C）、第 3 色のトナー像（K）が順次形成され中間転写ベルト 1 において重ね合わせられ、多重トナー像が形成される。 30

【 0 0 8 9 】

中間転写ベルト 1 に転写された多重トナー像は中間転写ベルト 1 の回転で二次転写ロール 7 が設置された二次転写部に到る。

二次転写部は中間転写ベルト 1 のトナー像が担持された表面側に設置された二次転写ロール 7 と当該中間転写ベルト 1 の裏側から二次転写ロール 7 に対向するごとく配置されたバックアップロール 8 及びこのバックアップロール 8 に圧接して回転するコンタクトロール 9 から構成される。

この二次転写部では、二次転写ロール 7 と中間転写ベルト 1 を介して対向配置したバックアップロール 8 に圧接したコンタクトロール 9 にトナー像の極性と同極性のバイアス（転写電圧）を印加することで、当該トナー像を記録紙 1 2 に静電反発で転写する。 40

【 0 0 9 0 】

記録紙 1 2 は記録紙トレイ（図示せず）に収容された記録紙束からピックアップローラ（図示せず）で一枚ずつ取り出され、フィードロール（図示せず）で二次転写部の中間転写ベルト 1 と二次転写ロール 7 との間に所定のタイミングで給送される。

給送された記録紙 1 2 は二次転写ロール 7 とバックアップロール 8 による圧接搬送と中間転写ベルト 1 の回転で当該中間転写ベルト 1 に担持されたトナー像が転写される。

【 0 0 9 1 】

トナー像が転写された記録紙 1 2 は、定着装置 1 3 に搬送され、加圧 / 加熱処理でトナ 50

一像を固定して永久画像とされる。

なお、多重トナー像の記録紙 12 への転写の終了した中間転写ベルト 1 は二次転写部の下流に設けたベルトクリーナー 11 で残留トナーの除去が行われて次の転写に備える。また、二次転写ロール 7 はブラシクリーニング（図示せず）により、転写で付着したトナー粒子や紙粉等の異物が除去される。

単色画像の転写の場合は、一次転写されたトナー像を直ちに二次転写して定着装置に搬送するが、複数色の重ね合わせによる多色画像の転写の場合は各色のトナー像が一次転写部で正確に一致するように中間転写ベルト 1 と感光体ドラム 5 との回転を同期させて各色のトナー像がずれないようにする。

#### 【実施例】

10

#### 【0092】

以下、本発明に対応する複数の実施例及びこれらの実施例に対する比較例について述べる。なお、これらの実施例は全て例示であり、この記述によって本発明の適用範囲が制限されるものではない。

#### 【0093】

##### 〔実施例 1〕

< ポリアミック酸溶液（A - 1）の作製 >

DMAc 溶媒中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）を溶解し、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）とピロメリット酸二無水物（PMDA）を加え、窒素雰囲気下で、充分攪拌した。なお、ODA：BPDA：PMDA の関係は、1.00：0.55：0.45 のモル比となるように調合しており、20 質量%濃度のポリアミック酸溶液（A - 1）を得た。

20

#### 【0094】

< 脱ドーブ状態のポリアニリン及びドーパントの準備 >

脱ドーブ状態のポリアニリンとして、パニポール社製の Pani pol PA を用意した。

また、脱ドーブ状態のポリアニリンのモル当量の 30% に相当する（言い換えれば、脱ドーブ状態のポリアニリンのモル当量の半分を 100% とした時に 60% に相当する）ドーパントとしてのパラフェノールスルホン酸を用意した。このパラフェノールスルホン酸を、窒素雰囲気下で、DMAc 溶媒中に加え攪拌し、均一な 5 質量%濃度のドーパント溶液を準備した。

30

#### 【0095】

< ポリアニリン分散液（B - 1）の作製 >

脱ドーブ状態のポリアニリンであるパニポール社の Pani pol PA を、乾式ジェットミルを用いて微細化した。乾式ジェットミルには、ホソカワミクロン（株）のカウンタージェットミル（型式 100AFG）を用いた。

ここで、カウンタージェットミルの装置構成は、（1）原料供給装置 FTS - 20、（2）カウンタージェットミル 100AFG、（3）製品捕集機 - 1（100サイクロン）、（4）製品捕集機 - 2（P - bag：ろ過面積 2.3 平方メートル）、（5）排気のためのブロワである。主な微細化の条件は、粉碎空気量が毎分 100 立方メートル、空気圧力が 600 kPa、分級回転速度 20000 rpm である。

40

その後、製品捕集機 - 2（P - bag）に捕集されたポリアニリンを第 1 のポリアニリン粒子とし、少量を採取しエタノール中に分散させた。この第 1 のポリアニリン粒子の粒度分布を測定したところ、50% 粒子径（体積基準）は 1.4  $\mu\text{m}$ 、90% 粒子径は 2.4  $\mu\text{m}$ 、100% 粒子径（体積基準）は 5.9  $\mu\text{m}$  であった。

この微細化した第 1 のポリアニリン粒子 250 質量部を、25 質量部の PVP（ポリビニルピロリドン）と共に、窒素雰囲気下で、ポリアニリン 250 質量部に対して規定のドーピング量となる 5 質量%濃度のドーパント溶液中に、徐々に加え、均一に攪拌し、これをドーブ済みポリアニリン分散液（B - 1）とした。

#### 【0096】

50

#### < 塗布液 ( C - 1 ) の調製 >

ポリアミック酸溶液 ( A ) と、上記の方法で得られたドーブ済みポリアニリン分散液 ( B - 1 ) と、を均一に混合して塗布液を作製した。この時のドーブ済みのポリアニリン ( P A n ) とポリアミック酸 ( P A A ) との固形分質量比は、P A n : P A A = 1 2 : 8 8 であった。これに適宜 D M A c 溶媒を加え、塗布に適した粘度に調整した。

【 0 0 9 7 】

#### < 無端ベルトの作製 >

得られた塗布液を、内径 3 6 5 . 5 m m 、長さ 6 0 0 m m の円筒状 S U S 製金型内側表面に均一に塗布した。なお、この円筒状金型の内側には、表面にフッ素系の離型剤を予め塗布することで、ベルト成形後の剥離性を向上させておいた。

次に、金型を回転させながら、温度 1 2 0 の条件で、3 0 分間乾燥処理を行った。乾燥処理後、金型をオープンに入れ、3 2 0 、約 3 0 分間焼成を行い、イミド転化反応を進行させた。

その後、金型を室温で放冷し、金型から樹脂を取り外し、無端ベルトを得た。

得られた無端ベルトの両端を切断し、周長 1 1 4 8 m m 、幅 3 6 9 m m の中間転写ベルトを作製した。なお、この中間転写ベルトの厚さは 0 . 0 8 m m であった。

【 0 0 9 8 】

#### 〔 実施例 2 〕

実施例 1 において、ポリアニリン分散液 ( B - 1 ) の代わりに下記に示すポリアニリン分散液 ( B - 2 ) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 の中間転写ベルトを作製した。

【 0 0 9 9 】

#### < ポリアニリン分散液 ( B - 2 ) の作製 >

ポリアニリン分散液 ( B - 1 ) の作製中に微細化したポリアニリンのうち、製品捕集機 - 1 ( 1 0 0 サイクロン ) に捕集されたポリアニリンを第 2 のポリアニリン粒子とし、その一部を採取し、エタノール中に分散させた。この第 2 のポリアニリン粒子の粒度分布を測定したところ、5 0 % 粒子径 ( 体積基準 ) は 2 . 7  $\mu$  m 、9 0 % 粒子径 ( 体積基準 ) は 4 . 3  $\mu$  m 、1 0 0 % 粒子径 ( 体積基準 ) は 7 . 7  $\mu$  m であった。

次に、微細化した第 2 のポリアニリン粒子 2 5 0 質量部を、2 5 質量部の P V P ( ポリビニルピロリドン ) と共に、窒素雰囲気下で、ポリアニリン 2 5 0 質量部に対して規定のドーピング量となる 5 質量 % 濃度のドーパント溶液中に、徐々に加え、均一に攪拌し、これをドーブ済みポリアニリン分散液 ( B - 2 ) とした。

【 0 1 0 0 】

#### 〔 比較例 1 〕

実施例 1 において、ポリアニリン分散液 ( B - 1 ) の代わりに下記に示すポリアニリン分散液 ( B - 3 ) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 の中間転写ベルトを作製した。

【 0 1 0 1 】

#### < ポリアニリン分散液 ( B - 3 ) の作製 >

パニポール社の P a n i p o l P A を微細化せずにそのまま用いた。この P a n i p o l P A を少量採取しエタノール中に分散させた。そして、この P a n i p o l P A の粒度分布を測定したところ、5 0 % 粒子径 ( 体積基準 ) は 1 5 . 5  $\mu$  m 、9 0 % 粒子径 ( 体積基準 ) は 2 5 . 3  $\mu$  m 、1 0 0 % 粒子径 ( 体積基準 ) は 4 8 . 5  $\mu$  m であった。

次に、窒素雰囲気下で、ポリアニリン 2 5 0 質量部に対して規定のドーピング量となる 5 質量 % のドーパント溶液中に、2 5 質量部の P V P ( ポリビニルピロリドン ) と共に、2 5 0 質量部の P a n i p o l P A を徐々に加え、更に均一に攪拌し、これをドーブ済みポリアニリン分散液 ( B - 3 ) とした。

【 0 1 0 2 】

#### 〔 比較例 2 〕

実施例 1 において、ポリアニリン分散液 ( B - 1 ) の代わりに下記に示すポリアニリン

10

20

30

40

50

分散液 (b - 1) を用い、更に、ポリアニリンとポリアミック酸との固形分質量比を、PAn : PAA = 10 : 90 に変えた以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 2 の中間転写ベルトを作製した。

#### 【0103】

< ポリアニリン分散液 (b - 1) の作製 >

ドーブ状態のポリアニリン (Emeraldine Salts) である、パニポール社の Panipol F を、実施例 1 のポリアニリン分散液 (B - 1) と同じように、ホソカワミクロン (株) のカウンタージェットミル (型式 100AFG) を用いて微細化した。

製品捕集機 - 2 (P - bag) に捕集されたポリアニリンの一部をエタノール中に分散させ、そのポリアニリン粒子の粒度分布を測定したところ、50% 粒子径は 3.2  $\mu\text{m}$ 、90% 粒子径は 7.4  $\mu\text{m}$ 、100% 粒子径は 30.2  $\mu\text{m}$  であった。 10

次に、窒素雰囲気下で、1700 質量部の DMAc に、15 質量部の PVP (ポリビニルピロリドン) を加え均一に攪拌し、その溶液中にドーブ状態のポリアニリン (Emeraldine Salts) である、この微細化した 250 質量部の Panipol F を徐々に加えて、ドーブ状態のポリアニリンが 13 質量% 濃度である混合液を準備した。これをドーブ済みポリアニリン分散液 (b - 1) とした。

#### 【0104】

[ 比較例 3 ]

実施例 1 において、ポリアニリン分散液 (B - 1) の代わりに下記に示すポリアニリン溶液 (b - 2) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 3 の中間転写ベルトを作製した。 20

#### 【0105】

< ポリアニリン溶液 (b - 2) の作製 >

窒素雰囲気下で、1700 質量部の DMAc 溶媒中に、250 質量部のパニポール社の Panipol PA を徐々に加え、均一に攪拌し、13 質量% 濃度のポリアニリン溶液を作製した。

次に、DMAc 溶媒中にドーパント (パラフェノールスルホン酸) を加え、攪拌し、均一な 5 質量% 濃度のドーパント溶液を作製した。

Panipol PA はモル当量の半分がドーピングされるので、これを 100% とした時に、60% に相当するように、5 質量% 濃度のドーパント溶液を徐々に加え、均一に攪拌し、ドーブ済みのポリアニリン溶液 (b - 2) を得た。 30

#### 【0106】

[ 評価 ]

まず、実施例 1、2、及び比較例 1 ~ 3 により得られた中間転写ベルトに対し、最大ポリアニリン粒子の絶対最大長、ポリアニリン粒子の 50% 粒子径 (個数基準)、90% 粒子径 (個数基準) を測定し、また、この 50% 粒子径と 90% 粒子径との比較による粒度分布について算出した。

なお、「最大ポリアニリン粒子の絶対最大長」は、1 本のベルトから幅方向 3 箇所  $\times$  周方向 3 箇所の計 9 箇所 (幅方向、周方向、それぞれほぼ等間隔) サンプルングし、各サンプル 6 視野の画像における、最大ポリアニリン粒子の絶対最大長を測定した。具体的な測定方法は前述の通りである。 40

また、「ポリアニリン粒子の 50% 粒子径 (個数基準)、90% 粒子径 (個数基準)」は、1 本のベルトから幅方向 3 箇所  $\times$  周方向 3 箇所の計 9 箇所 サンプルングし、前述の方法で測定した。

#### 【0107】

「外観の評価 (得率)」

実施例 1、2、及び比較例 1 ~ 3 により得られた中間転写ベルトに対し、ベルト外観 (転写面) に突起、凹み等の表面欠陥がないものを、外観合格とした。なお、突起と凹みの表面欠陥は、限度見本を準備した。突起は径 300  $\mu\text{m}$   $\times$  高さ 20  $\mu\text{m}$  以上を、凹みは外 50

径にかかわらず（概ね 10 mm 以下）、凹みの輪郭が目視で確認でき、且つ、深さ 20  $\mu$  m 以上を表面欠陥とした。表 1 には、20 本中の外観合格本数を示した。

なお、ベルト外観合格本数における表 1 中の評価指標は下記の通りである。

「 $\square$ 」・・・（19 本 / 20 本）以上

「 $\Delta$ 」・・・（17 本 / 20 本）～（18 本 / 20 本）

「 $\times$ 」・・・（16 本 / 20 本）以下

#### 【0108】

更に、下記に示す、「電気特性」、「表面物性」、及び「転写画像の品質」の各評価項目の測定は、実施例及び比較例のそれぞれのベルト外観合格品から任意の 3 本を抜き取り評価した。

#### 【0109】

「電気特性の評価」

（表面抵抗値の測定）

中間転写ベルトの表面抵抗率の測定には、R8340A デジタル超高抵抗 / 微小電流計（株式会社アドバンテスト社製）と、接続部を R8340A 用に改造した二重リング電極構造の UR プローブ MCP - HTP12 及びレジテープ UFL MCP - ST03（何れも、株式会社ダイアインスツルメンツ社製）を用いた。

#### 【0110】

また、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本に対し、1 ベルトに付き、幅方向 6 点  $\times$  周方向 4 点の 24 点測定し、表 1 にはその平均値  $\pm$  範囲を記した。測定の結果、3 つのベルト間で差はなかった。

#### 【0111】

レジテープ UFL MCP - ST03 のフッ素樹脂面が上になるように、中間転写ベルトの内側に入れ、転写面側（ベルトの外側）から UR プローブ MCP - HTP12 の二重電極を当てた。なお、UR プローブ MCP - HTP12 の上部には質量  $2.00 \text{ kg} \pm 0.10 \text{ kg}$ （ $19.6 \text{ N} \pm 1.0 \text{ N}$ ）の錘を取り付け、中間転写ベルトの転写面に一様な荷重がかかるようにした。

#### 【0112】

R8340A デジタル超高抵抗 / 微小電流計の測定条件は、チャージタイムを 30 sec、ディスチャージタイムを 1 sec、印加電圧を 100 V とした。

この時、表面抵抗率を  $s$ 、R8340A デジタル超高抵抗 / 微小電流計の読み値を  $R$ 、UR プローブ MCP - HTP12 の表面抵抗率補正係数を  $RCF(S)$  とすると、三菱化学「抵抗率計シリーズ」カタログによれば  $RCF(S) = 10.00$  なので、下記式（4）のようになる。

すなわち、式（4）： $s [ \quad / \quad ] = R \times RCF(S) = R \times 10.00$  となる。

#### 【0113】

（体積抵抗率の測定）

中間転写ベルトの体積抵抗率の測定には、R8340A デジタル超高抵抗 / 微小電流計（株式会社アドバンテスト社製）と、接続部を R8340A 用に改造した二重リング電極構造の UR プローブ MCP - HTP12 及びレジテープ UFL MCP - ST03（何れも、株式会社ダイアインスツルメンツ社製）を用いた。

#### 【0114】

また、表面抵抗率測定と同様に、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本に対し、1 ベルトに付き、幅方向 6 点  $\times$  周方向 4 点の 24 点測定し、表 1 にはその平均値  $\pm$  範囲を記した。測定の結果、3 つのベルト間で差はなかった。なお、体積抵抗率を測定する中間転写ベルトは、表面抵抗率を測定する中間転写ベルトと同一のものでよい。

#### 【0115】

レジテープ UFL MCP - ST03 の金属面が上になるように、中間転写ベルトの内側に入れ、転写面側（ベルトの外側）から UR プローブ MCP - HTP12 の二重電極部を当てた。なお、UR プローブ MCP - HTP12 の上部には質量  $2.00 \text{ kg} \pm 0.1$

10

20

30

40

50



0 k g ( 1 9 . 6 N ± 1 . 0 N ) の錘を取り付け、中間転写ベルトの転写面に一様な荷重がかかるようにした。

【 0 1 1 6 】

R 8 3 4 0 A デジタル超高抵抗 / 微小電流計の測定条件は、チャージタイムを 3 0 s e c、ディスチャージタイムを 1 s e c、印加電圧を 1 0 0 V とした。

この時、体積抵抗率を  $\rho$ 、中間転写体の厚さ  $t$  (  $\mu$  m )、R 8 3 4 0 A デジタル超高抵抗 / 微小電流計の読み値を  $R$ 、U R プローブ M C P - H T P 1 2 の体積抵抗率補正係数を  $R C F$  ( V ) とすると、三菱化学「抵抗率計シリーズ」カタログによれば、 $R C F$  ( V ) = 2 . 0 1 1

なので、下記式 ( 5 ) のようになる。  
すなわち、式 ( 5 ) :  $\rho [ \cdot c m ] = R \times R C F ( V ) \times ( 1 0 0 0 0 / t ) = R \times 2 . 0 1 1 \times ( 1 0 0 0 0 / t )$  となる。 10

【 0 1 1 7 】

なお、表面抵抗率及び体積抵抗率における表 1 中の評価指標は下記の通りである。

「 」・・・平均値 ± 範囲における範囲が 0 . 1 以内 ( 適 )

「 」・・・平均値 ± 範囲における範囲が 0 . 1 を超え 0 . 2 以内 ( 実用上の許容範囲 )

「 x 」・・・平均値 ± 範囲における範囲が 0 . 2 を超える ( 不適 )

【 0 1 1 8 】

「表面物性の評価」

( 表面粗さ  $R_a$  の測定 )

表面粗さ  $R_a$  は、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本に対し、1 ベルトにつき、任意の 4 点について、前述の方法で測定した。表 1 にはその最小値 ~ 最大値を記した。 20

なお、表面粗さ  $R_a$  における表 1 中の評価指標は下記の通りである。

「 」・・・最大値が 0 . 0 5  $\mu$  m 以下 ( 適 )

「 」・・・最大値が 0 . 0 5  $\mu$  m 以下を超え、0 . 0 7  $\mu$  m 以下 ( システムでの対応が必要 )

「 x 」・・・最大値が 0 . 0 7  $\mu$  m 以下を超える ( 不適 )

【 0 1 1 9 】

( マイクログロスの測定 )

入射角 7 0 ° のマイクログロスは、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本に対し、1 ベルトにつき、幅方向 6 点 × 周方向 4 点の 2 4 点について前述の方法で測定し、表 1 にはその最小値 ~ 最大値を記した。 30

なお、マイクログロスにおける表 1 中の評価指標は下記の通りである。

「 」・・・最小値が 9 5 グロスユニット以上 ( 適 )

「 」・・・最小値が 9 0 グロスユニット以上、9 5 グロスユニット未満 ( システムでの対応が必要 )

「 x 」・・・最小値が 9 0 グロスユニット未満 ( 不適 )

【 0 1 2 0 】

( 鮮鋭度の測定 )

鮮鋭度は、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本に対し、1 ベルトにつき、任意の 1 箇所について、下記に示す方法で観察した。表 1 には、最も評価の低いベルトの評価結果を示した。 40

まず、図 3 に示すように、定盤 1 0 0 上に中間転写ベルトのサンプル 1 0 2 を載置し、定盤 1 0 0 に対し垂直配置した基準格子版 1 0 6 を介して、中間転写ベルトの転写面に光源 1 0 1 ( 蛍光灯 ) からの光を所定角度から照射し、転写面上の格子の歪み、格子の明瞭さを目視により観察し評価した。基準格子版 1 0 6 は 1 0 m m 角の格子を持っている。

なお、鮮鋭度における表 1 中の評価指標は下記の通りである。

「 」・・・格子歪み極小、格子線が明瞭で細い ( 適 )

「 」・・・格子歪み極小、格子線が滲み中太 ( 実用上の許容範囲 )

「 x 」・・・格子歪み小、格子線が滲み太い ( 不適 )

【 0 1 2 1 】

# 「転写画像の品質の評価」

下記の粒状性、白抜け、クリーニング不良の評価は、得られた中間転写ベルトを、図 1 に示されるタイプの画像形成装置である富士ゼロックス（株）製 DocuCenter C6550I に装着して行った。用紙には、A4 サイズの J 紙（富士ゼロックスオフィス サプライ（株）製）を使用した。

## 【0122】

### （粒状性の評価）

粒状性は、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本を用いて、マゼンタ 20 % のハーフトーン画像を出力し、目視により得られた画像を観察することにより評価した。表 1 には、最も評価の低いベルトの評価結果を示した。

10

なお、粒状性における表 1 中の評価指標は下記の通りである。

「 」・・・良好（適、滑らか）

「 」・・・ザラツキ小（実用上の許容範囲）

「 x 」・・・ザラツキ中又は大（不適）

## 【0123】

### （白抜けの評価）

白抜けは、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本を用いて、マゼンタ 30 % ハーフトーン画像を出力し、その画像を観察することにより、ベルト起因の白抜けの有無を目視により評価した。表 1 には、最も評価の低いベルトの評価結果を示した。

なお、白抜けにおける表 1 中の評価指標は下記の通りである。

20

「 」・・・発生しない

「 x 」・・・かすれ状又は白点状の白抜けが発生

## 【0124】

### （クリーニング不良の評価）

クリーニング不良は、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本を用いて、マゼンタ、サイアン、イエロー、ブラックの各 10 % ハーフトーン画像を出力し、中間転写ベルト上のクリーニングブレード幅内におけるトナーの残存の有無を確認することで、評価した。表 1 には、最も評価の低いベルトの評価結果を示した。

トナーが残存していればクリーニング不良となる。

なお、クリーニング不良における表 1 中の評価指標は下記の通りである。

30

「 」・・・発生しない

「 x 」・・・発生

## 【0125】

これらの測定結果及び評価結果を下記表 1 に併記する。

また、表 1 には、実施例 1、2、及び比較例 1～3 の中間転写ベルトの製造工程において用いられる微細化されたポリアニリンの粒度分布（50 % 粒子径、90 % 粒子径、100 % 粒子径）と、ポリイミド樹脂の製膜方法についても併記した。

## 【0126】

【表 1】

	実施例1		実施例2		比較例1		比較例2		比較例3	
	分散: B-1	分散: B-2	分散: B-2	分散: B-3	分散: B-1	分散: B-2	分散: B-1	分散: B-2	分散: B-1	分散: B-2
塗布液の組成	1.4, 2.4, 5.9	2.7, 4.3, 7.7	2.7, 4.3, 7.7	15.5, 25.3, 48.5	1.4, 2.4, 5.9	2.7, 4.3, 7.7	3.2, 7.4, 30.2	3.2, 7.4, 30.2	3.2, 7.4, 30.2	3.2, 7.4, 30.2
固形分質量比 (PAN:PAA)	12:88	12:88	12:88	12:88	12:88	12:88	10:90	10:90	10:90	12:88
工法	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布	(B)円筒金型 塗布
ペルト内 のポリアニリン粒子	最大ポリアニリン粒子の 絶対最大長 (μm)	6.6	8.3	47.1	6.6	8.3	33.1	33.1	12.4	12.4
	50%, 90% 粒子径 (μm)	1.5, 2.5	3.0, 4.7	10.2, 16.4	1.5, 2.5	3.0, 4.7	3.5, 8.1	3.5, 8.1	測定せず	測定せず
	90% 粒子径/50% 粒子径	1.67	1.57	1.61	1.67	1.57	2.31	2.31	測定せず	測定せず
得率	外観合格本数 (20本中)	○	△	18	○	△	15	15	○	14
電気特性	表面抵抗率 (log Ω/□)	○	○	12.2±0.1	△	12.2±0.1	△	12.1±0.2	○	12.1±0.1
	体積抵抗率 (log Ω cm)	○	△	11.8±0.1	△	11.8±0.2	△	11.7±0.2	○	11.4±0.1
	表面粗さ Ra (μm)	○	△	0.025~0.035	△	0.056~0.064	△	0.081~0.086	○	0.025~0.035
表面物性	マイクロロス75° (クロスユニット)	○	○	107~112	○	98~104	○	87~93	○	102~109
	鮮鋭度 (格子模様の反射性)	○	△	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い	△	格子歪み極小、 格子線がしみ 中太	△	格子歪み極小、 格子線がしみ 太い	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い
	粒状性	○	△	良好 (滑らか)	△	ザラツキ小	△	ザラツキ大	○	良好 (滑らか)
転写画像 の評価	白抜け (M30% H/T)	○	○	無	○	無	×	発生 (かすれ状)	×	発生 (白点状)
	クリーニンング不良	○	○	無	○	無	×	発生	○	無
総合評価		○	△	×	×	×	×	×	×	×

【0127】

〔実施例3〕

&lt; 自己ドーブ型のポリアニリンの準備 &gt;

三菱レイヨン(株)製の導電性コーティング剤 aqua PASS-01 (ポリアニリン

10

20

30

40

50

スルホン酸の水溶液)を、エバポレータ等を利用して、乾燥させて粉体化させた。得られた粉体のポリアニリンスルホン酸(PAS; 平均分子量10,000、平均粒径約9 $\mu$ m)を自己ドーブ型のポリアニリンとして準備した。

#### 【0128】

< ポリアニリンスルホン酸分散液(B-4)の作製 >

自己ドーブ型ポリアニリンである粉体のポリアニリンスルホン酸を、乾式ジェットミルを用いて微細化した。乾式ジェットミルは、ホソカワミクロン(株)のカウンタージェットミル(型式100AFG)を用いた。

カウンタージェットミルの装置構成は、(1)原料供給装置FTS-20、(2)カウンタージェットミル100AFG、(3)製品捕集機-1(100サイクロン)、(4)製品捕集機-2(P-bag:ろ過面積2.3平方メートル)、(5)排気のためのブロワである。主な微細化の条件は、粉碎空気量が毎分100立方メートル、空気圧力が600kPa、分級回転速度20000rpmである。

製品捕集機-2(P-bag)に捕集されたポリアニリンスルホン酸を第3のポリアニリン粒子とし、少量を採取しエタノール中に分散させた。この第3のポリアニリン粒子の粒度分布を測定したところ、50%粒子径(体積基準)は1.8 $\mu$ m、90%粒子径は3.3 $\mu$ m、100%粒子径(体積基準)は7.8 $\mu$ mであった。

窒素雰囲気下で、1700質量部のDMAcに、15質量部のPVP(ポリビニルピロリドン)を加え、室温(22)で均一に攪拌し、その溶液中に250質量部の粉体のポリアニリンスルホン酸(PAS:第3のポリアニリン粒子)を徐々に加えて、ポリアニリンスルホン酸を13質量%含有する混合液を準備した。この混合液をポリアニリンスルホン酸分散液(B-4)とした。

#### 【0129】

< 塗布液(C-2)の調製 >

ポリアミック酸溶液(A)と、上記の方法で得られたポリアニリンスルホン酸分散液(B-4)と、を均一に混合して塗布液を作製した。この時のポリアニリンスルホン酸(PAS)とポリアミック酸(PAA)との固形分質量比は、PAS:PAA=10:90であった。これに適宜DMAc溶媒を加え、塗布に適した粘度に調整した。

#### 【0130】

< 無端ベルトの作製 >

得られた塗布液を、内径365.5mm、長さ600mmの円筒状SUS製金型表面に均一に塗布した。なお、この円筒状金型には、表面にフッ素系の離型剤を予め塗布することで、ベルト成形後の剥離性を向上させておいた。

次に、金型を回転させながら、温度120の条件で、30分間乾燥処理を行った。乾燥処理後、金型をオープンに入れ、320、約30分間焼成を行い、イミド転化反応を進行させた。

その後、金型を室温で放冷し、金型から樹脂を取り外し、無端ベルトを得た。

得られた無端ベルトの両端を切断し、周長1148mm、幅369mmの中間転写ベルトを作製した。なお、この中間転写ベルトの厚さは0.08mmであった。

#### 【0131】

[実施例4]

実施例3において、ポリアニリンスルホン酸分散液(B-4)の代わりに下記に示すポリアニリンスルホン酸分散液(B-5)を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、実施例4の中間転写ベルトを作製した。

#### 【0132】

< ポリアニリンスルホン酸分散液(B-5)の作製 >

ポリアニリンスルホン酸分散液(B-4)の作製中に微細化したポリアニリンスルホン酸のうち、製品捕集機-1(100サイクロン)に捕集されたポリアニリンスルホン酸を第4のポリアニリン粒子とし、その一部を採取し、エタノール中に分散させた。この第4のポリアニリン粒子の粒度分布を測定したところ、50%粒子径(体積基準)は3.0

$\mu\text{m}$ 、90%粒子径(体積基準)は4.4 $\mu\text{m}$ 、100%粒子径(体積基準)は9.3 $\mu\text{m}$ であった。

次に、窒素雰囲気下で、1700質量部のDMAcに、15質量部のPVP(ポリビニルピロリドン)を加え、室温(22)で均一に攪拌し、その溶液中に250質量部の第4のポリアニリン粒子を徐々に加えて、ポリアニリンスルホン酸を13質量%含有する混合液を準備した。この混合液をポリアニリンスルホン酸分散液(B-5)とした。

【0133】

[比較例4]

実施例3において、ポリアニリンスルホン酸分散液(B-4)の代わりに下記に示すポリアニリンスルホン酸分散液(B-6)を用いた以外は、実施例3と同様の方法で、比較例4の中間転写ベルトを作製した。

【0134】

<ポリアニリンスルホン酸分散液(B-6)の作製>

窒素雰囲気下で、1700質量部のDMAcに、15質量部のPVP(ポリビニルピロリドン)を加え、室温(22)で均一に攪拌し、その溶液中に250質量部の粉体のポリアニリンスルホン酸(PAS)を徐々に加えて、ポリアニリンスルホン酸を13質量%含有する混合液を準備した。これをポリアニリンスルホン酸分散液(B-6)とした。

ポリアニリンスルホン酸分散液(B-6)中のポリアニリンスルホン酸の粒度分布を測定したところ、50%粒子径は7.9 $\mu\text{m}$ 、90%粒子径は12.2 $\mu\text{m}$ 、100%粒子径は29.9 $\mu\text{m}$ であった。

【0135】

[評価]

実施例3、4、及び比較例4で中間転写ベルトに対し、実施例1と同様の方法で、「最大ポリアニリン粒子の絶対最大長」、「ポリアニリン粒子の粒度分布(個数基準)」を測定し、また、「得率」、「電気特性」、「表面物性」、及び「転写画像の品質」の各評価項目について評価した。測定結果及び評価結果を下記表2に示す。

また、表2には、実施例3、4、及び比較例4の中間転写ベルトの製造工程において用いられる微細化されたポリアニリンの粒度分布(50%粒子径、90%粒子径、100%粒子径)と、ポリイミド樹脂の製膜方法についても併記した。

【0136】

10

20

30

【表 2】

		実施例3		実施例4		比較例4	
		分散:B-4		分散:B-5		分散:B-6	
塗布液 の組成	50%, 90%, 100%粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	1.8, 3.3, 7.8		3.0, 4.4, 9.3		7.9, 12.2, 29.9	
	固形分質量比 (PAS:PAA)	10:90		10:90		10:90	
工法	製膜方法	(B)円筒金型 塗布		(B)円筒金型 塗布		(B)円筒金型 塗布	
	最大ポリアニリン粒子の 絶対最大長 ( $\mu\text{m}$ )	8.1		9.7		32.1	
ベルト内 のポリアニリン粒子	50%, 90%粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	2.0, 3.6		3.2, 4.9		8.2, 12.9	
	90%粒子径/50%粒子径	1.8		1.53		1.57	
得率	外觀合格本数 (20本中)	○	19	△	17	×	15
	表面抵抗率 ( $\log \Omega/\square$ )	○	12.2 $\pm$ 0.1	○	12.2 $\pm$ 0.1	△	12.1 $\pm$ 0.2
電気特性	体積抵抗率 ( $\log \Omega\text{cm}$ )	○	11.8 $\pm$ 0.1	△	11.8 $\pm$ 0.2	△	11.7 $\pm$ 0.2
	表面粗さRa ( $\mu\text{m}$ )	○	0.027 $\sim$ 0.038	△	0.058 $\sim$ 0.066	×	0.078 $\sim$ 0.085
表面物性	マイクロロス75° (クロスユニット)	○	101 $\sim$ 106	○	96 $\sim$ 102	×	88 $\sim$ 94
	鮮鋭度 (格子模様の反射性)	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い	△	格子歪み極小、 格子線が滲み 中太	×	格子歪み小、 格子線が滲み 太い
転写画像 の評価	粒状性	○	良好 (滑らか)	△	ザラツキ小	×	ザラツキ大
	白抜け (M30% $\text{H}/\text{T}$ )	○	無	○	無	×	発生 (かすれ状)
総合評価	クリーニング不良	○	無	○	無	×	発生
		○		△		×	

10

20

30

40

50

## 【0137】

## 〔実施例5〕

< ポリアミック酸溶液 (A-2) の作製 >

DMAc 溶媒中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を溶解し、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) を加え、窒素雰囲気下で、充分攪拌した。なお、ODA:BPDAの関係は、1.00:1.00のモル比となるように調合しており、20質量%濃度のポリアミック酸溶液 (A-2) を得た。

## 【0138】

< 塗布液 (C-3) の調製 >

前述の方法で得られたドーブ済みポリアニリン分散液 (B-1) に、上記ポリアミック酸溶液 (A-2) と、充填材 (酸化スズ) と、を加え、更にDMAc溶媒を加え、混合し

、充分に攪拌した後、脱気して塗布液（C - 3）を調製した。塗布液（C）の粘度は、 $20 \sim 40 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ に調整した。

塗布液（C - 3）中のドーブ済みポリアニリン（PAn）とポリアミック酸（PAA）と、充填材（酸化スズ）の固形分質量比は、 $\text{PAn} : \text{PAA} : \text{酸化スズ} = 10 : 8 : 79.2 : 10.0$ であった。

また、ここで充填材として用いた酸化スズは、金属酸化物の1種であるアンチモンドープ酸化スズ（以下、単に「酸化スズ」と称する。）、比重  $7.0 \text{ g/ml}$  である。

【0139】

< 無端ベルトの作製 >

得られた塗布液を、外径  $365.5 \text{ mm}$ 、長さ  $600 \text{ mm}$  の円筒状 SUS 製金型外側表面に塗布し、膜厚制御用金型を円筒金型に通し、平行移動させて、余分な塗布液を掻き落とし、円筒金型上の塗布液の厚みを均一にした。

次に、金型を回転させながら、温度  $120$  の条件で、30分間乾燥処理を行った。乾燥処理後、金型をオープンに入れ、 $320$  の条件で、30分間焼成を行い、イミド化反応を進行させた。

その後、金型を室温で放冷し、金型から樹脂を取り出し、無端ベルトを得た。

この無端ベルトを2本用意し、それぞれ金型長さ方向に切断し、その2本を接続し一枚のシートとした。接続方法は、例えば、特開  $2000 - 145895$  号公報に記載のパズルカットシームを採用した。このシートを幅  $362 \text{ mm}$  に切り出し、更に両端をパズルカットシームを行い、幅  $362 \text{ mm}$ 、周長  $2111 \text{ mm}$  の無端ベルトとした。なお、この中間転写ベルトの厚さは  $0.08 \text{ mm}$  であった。

【0140】

〔実施例6〕

実施例5において、充填材としての酸化スズを酸化チタンに代え、更に、塗布液（C - 3）中のドーブ済みポリアニリン（PAn）とポリアミック酸（PAA）と、充填材（酸化チタン）の固形分質量比を  $\text{PAn} : \text{PAA} : \text{酸化チタン} = 10 : 1 : 79.9 : 10.0$  に代えた以外は、実施例5と同様の方法で、実施例6の中間転写ベルトを作製した。

なお、ここで充填材として用いられる酸化チタンは、金属酸化物の1種であるアンチモンドープ酸化チタン（以下、「酸化チタン」と称する。）、比重  $5.0 \text{ g/ml}$  である。

【0141】

〔実施例7〕

実施例5において、ポリアミック酸溶液（A - 2）の代わりに下記のポリアミック酸溶液（A - 3）を用いた以外は、実施例5と同様の方法で、実施例7の中間転写ベルトを作製した。

【0142】

< ポリアミック酸溶液（A - 3）の作製 >

DMAc 溶媒中に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）を溶解し、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）と、ピロメリット酸二無水物（PMDA）と、を加え、窒素雰囲気下で、充分攪拌した。なお、 $\text{ODA} : \text{BPDA} : \text{PMDA}$  の関係は、 $1.00 : 0.80 : 0.20$  のモル比となるように調合しており、20質量%濃度のポリアミック酸溶液（A - 3）を得た。

【0143】

〔実施例8〕

実施例5において、ポリアミック酸溶液（A - 2）の代わりに上記のポリアミック酸溶液（A - 3）を用い、更に、塗布液（C - 3）中のドーブ済みポリアニリン（PAn）とポリアミック酸（PAA）と、充填材（酸化スズ）の固形分質量比を  $\text{PAn} : \text{PAA} : \text{酸化スズ} = 10 : 8 : 74.2 : 15.0$  に代えた以外は、を用いた以外は、実施例5と同様の方法で、実施例7の中間転写ベルトを作製した。

【0144】

〔実施例9〕

10

20

30

40

50

実施例 5 において、ポリアミック酸溶液 (A - 2) の代わりに下記のポリアミック酸溶液 (A - 4) を用い、更に、塗布液 (C - 3) 中のドーブ済みポリアニリン (PAn) とポリアミック酸 (PAA) と、充填材 (酸化スズ) の固形分質量比を PAn : PAA : 酸化スズ = 10 . 1 : 74 . 9 : 15 . 0 に代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で、実施例 9 の中間転写ベルトを作製した。

#### 【0145】

< ポリアミック酸溶液 (A - 4) の作製 >

DMAc 溶媒中に、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (ODA) を溶解し、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) と、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) と、を加え、窒素雰囲気下で、充分攪拌した。なお、ODA : BPDA : PMDA の関係は、1 . 00 : 0 . 55 : 0 . 45 のモル比となるように調合しており、20 質量 % 濃度のポリアミック酸溶液 (A - 4) を得た。

#### 【0146】

[ 実施例 10 ]

実施例 5 において、ポリアミック酸溶液 (A - 2) の代わりに上記のポリアミック酸溶液 (A - 4) を用い、また、充填材として酸化チタンを用い、更に、塗布液 (C - 3) 中のドーブ済みポリアニリン (PAn) とポリアミック酸 (PAA) と、充填材 (酸化チタン) の固形分質量比を PAn : PAA : 酸化チタン = 10 . 1 : 74 . 9 : 15 . 0 に代えた以外は、実施例 5 と同様の方法で、実施例 10 の中間転写ベルトを作製した。

#### 【0147】

[ 評価 ]

実施例 5 ~ 10 で中間転写ベルトに対し、実施例 1 と同様の方法で、「最大ポリアニリン粒子の絶対最大長」、「ポリアニリン粒子の粒度分布 (個数基準)」を測定し、加えて、「充填材の最大粒子の絶対最大長」を下記の方法で測定した。

すなわち、「充填材の最大粒子の絶対最大長」は、1 本のベルトからポリアニリン粒子の場合と同様に、幅方向 3 箇所 × 周方向 3 箇所の計 9 箇所サンプリングし、前述の方法で測定した。結果を表 3 に示す。

#### 【0148】

また、表 3 には、実施例 5 ~ 10 の中間転写ベルトの製造工程において用いられる塗布液中のポリアミック酸の種類、ポリアニリンとポリアミック酸と充填材との固形分質量比、充填材の種類とその含有量 (体積 %) について、併記した。

更に、実施例 5 ~ 10 で中間転写ベルトに対し、実施例 1 と同様の方法で、「得率」、「電気特性」、「表面物性」、及び「転写画像の品質」の各評価項目について評価し、更に、下記の方法で、「表面物性」として微小硬度、「膨張性」、「引張強度」、及び「画像形成中のウォーク量」についても評価した。評価結果を下記表 4 に示す。

#### 【0149】

「表面物性の評価」

( 微小硬度の測定 )

微小硬度は、任意に抜き取られた中間転写ベルト 3 本に対し、1 ベルトに付き、任意の 3 点について前述の方法で、試料を作製し、各試料に対して任意の 10 箇所を測定し、3 試料の平均値をそのベルトの微小硬度とした。表 4 にはその最も評価の低いベルトの評価結果を記した。

なお、微小硬度における表 4 中の評価指標は下記の通りである。

「 」・・・20 度以下 ( 好適 )

「 」・・・20 度より大きく 25 度以下 ( 適 )

「 」・・・25 度より大きく 30 度以下 ( システムでの対応が必要 )

「 × 」・・・30 度以上 ( 実用不可 ) ( 不適 )

#### 【0150】

「ベルトの膨張性の評価」

( 湿度膨張係数の測定 )

10

20

30

40

50



湿度膨張係数は、任意に抜き取られた中間転写ベルト3本に対し、1ベルトにつき、任意の1箇所を用いて試料を作製し、それを前述の方法で測定した。表4にはその最も評価の低いベルトの評価結果を記した。

なお、湿度膨張係数における表4中の評価指標は下記の通りである。

「 $\Delta$ 」・・・30 ppm / %RH以下（好適）

「 $\Delta$ 」・・・30 ppm / %RHより大きく45 ppm / %RH以下（適）

「 $\Delta$ 」・・・45 ppm / %RHより大きく60 ppm / %RH以下（システムでの対応が必要）

「x」・・・60 ppm / %RH以上（不適）

【0151】

（温度膨張係数の測定）

温度膨張係数は、任意に抜き取られた中間転写ベルト3本に対し、1ベルトにつき、任意の1箇所を用いて試料を作製し、それを前述の方法で測定した。表4にはその最も評価の低いベルトの評価結果を記した。

なお、温度膨張係数における表4中の評価指標は下記の通りである。

「 $\Delta$ 」・・・30 ppm / K以下（好適）

「 $\Delta$ 」・・・30 ppm / Kより大きく45 ppm / K以下（適）

「 $\Delta$ 」・・・45 ppm / Kより大きく60 ppm / K以下（システムでの対応が必要）

「x」・・・60 ppm / K以上（不適）

【0152】

「ベルトの引張強度の評価」

（引張弾性率の測定）

引張弾性率は、任意に抜き取られた中間転写ベルト3本に対し、1ベルトにつき、任意の1箇所から10本の試料を作製し、それを前述の方法で測定した。ここで、測定する中間転写ベルトは、28、85%RH環境下（Aゾーン）、又は22、55%RH環境下（Bゾーン）で24時間以上放置され、調湿されたものである。表4にはその平均値を記した。

なお、湿度膨張係数における表4中の評価指標は下記の通りである。

「 $\Delta$ 」・・・3500 MPa以上（好適）

「 $\Delta$ 」・・・3500 MPaより小さく2500 MPa以上（適）

「 $\Delta$ 」・・・2500 MPaより小さく2300 MPa以上（システムでの対応が必要）

「x」・・・2300 MPa未満（不適）

【0153】

「画像形成中のウォーク量の評価」

画像形成中のウォーク量の評価は、任意に抜き取られた中間転写ベルト3本を、図1に示されるタイプの画像形成装置である富士ゼロックス（株）製Color DocuTech 60に装着して行った。

なお、本発明におけるウォーク量とは、特許第3632731号公報に記載の駆動制御方法（アクティブ・ステアリング方式）に従って中間転写ベルトの駆動の制御を行っても、制御しきれずベルトが動いてしまう量を示す。

【0154】

ウォーク量の具体的な測定方法を下記に示す。

まず、Color DocuTech 60を22、55%RHの環境下に設置する。そして、中間転写ベルトを22、55%RHの環境下で24時間以上放置し、調湿する。その後、調湿された中間転写ベルトをColor DocuTech 60に装着し、装置の電源を入れる。

そして、装着された中間転写ベルトのエッジ形状データを測定する。そして、このエッジ形状データを記憶手段に記憶する。

その後、A3用紙を20枚印刷する。このとき、中間転写ベルトは、5回転することとなる。この各印刷時にも中間転写ベルトのエッジ形状データを測定する。

10

20

30

40

50

そして、記憶手段に格納されたエッジ形状データと、各印刷時に測定したエッジ形状データと、を比較し、適不適判断をし、不適ならば、記憶手段に記憶されたエッジ形状データを、新たに測定されたエッジ形状データへと更新する。

記憶手段に格納された各測定点のエッジ形状値と、測定した各測定点のエッジ形状データから、ウォーク量を算出した。

【0155】

また、次に上記中間転写ベルトをColor DocuTech 60に装着し、装置の電源を入れて、その状態で60分間放置した。

その後、A3用紙を20枚印刷し、上述の方法と同様にして、ウォーク量を算出した。

なお、60分放置している間にエッジ形状が変形した場合には、ウォーク量が大きくなる。 10

各エッジ形状測定点におけるウォーク量が $22.4\mu\text{m}$ 以下の際には「 $\square$ 」となり、 $22.4\mu\text{m}$ を超えると「 $\times$ （実用不可）」とした。

なお、エッジ形状の測定、エッジ形状値の比較や置き換え等の制御方法は、特許第3632731号公報に記載の方法を適用した。

【0156】

更に、Color DocuTech 60の設置環境、及び中間転写ベルトの放置、調湿環境を $28^{\circ}\text{C}$ 、85%RHとし、同様の方法でウォーク量を測定した。その結果を、表4に併記する。

ここで、表4中、Aゾーンにおけるウォーク量は、Color DocuTech 60 20  
0の設置環境、及び中間転写ベルトの放置、調湿環境を $28^{\circ}\text{C}$ 、85%RHとして測定したウォーク量を示す。また、同様に、Bゾーンにおけるウォーク量は、Color DocuTech 60の設置環境、及び中間転写ベルトの放置、調湿環境を $22^{\circ}\text{C}$ 、55%RHとして測定したウォーク量を示す。

【0157】

【表 3】

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
塗布液 の組成	ホリアミック酸の種類	ODA:BPDA =1.0:1.0	ODA:BPDA =1.0:1.0	ODA:BPDA:PMDA =1.0:0.8:0.2	ODA:BPDA:PMDA =1.0:0.8:0.2	ODA:BPDA:PMDA =1.0:0.55:0.45	ODA:BPDA:PMDA =1.0:0.55:0.45
	固形分質量比 (PAn:PAA:充填材)	10.8:79.2:10.0	10.1:79.9:10.0	10.8:79.2:10.0	10.1:74.9:15.0	10.1:74.9:15.0	10.1:74.9:15.0
	充填材の種類	酸化スズ	酸化チタン	酸化スズ	酸化スズ	酸化スズ	酸化チタン
	充填材の含有量 (体積%)	2.3	3.2	2.3	3.2	3.2	3.2
	最大ホリアニン粒子の 絶対最大長(μm)	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
中間転写 ベルト	50%, 90%粒子径(μm)	1.5, 2.5	1.5, 2.5	1.5, 2.5	1.5, 2.5	1.5, 2.5	1.5, 2.5
	90%粒子径/50%粒子径	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
	充填材の最大粒子の 絶対最大長(μm)	2.4	2.0	2.4	2.4	2.4	2.0

【0158】

10

20

30

40

【表 4】

	実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10	
	○	19	○	19	○	19	○	19	○	19	○	19
得率	○	12.0±0.1	○	12.2±0.1	○	12.0±0.1	○	12.0±0.1	○	12.0±0.1	○	12.2±0.1
電気特性	○	11.6±0.1	○	11.8±0.1	○	11.6±0.1	○	11.6±0.1	○	11.6±0.1	○	11.8±0.1
表面物性	○	0.035~0.044	○	0.039~0.047	○	0.034~0.043	○	0.041~0.048	○	0.040~0.048	○	0.033~0.042
	○	105~110	○	103~107	○	108~114	○	101~105	○	113~117	○	107~111
	○	22	○	22	○	21	○	22	○	21	○	21
膨張性	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い	○	格子歪み極小、 格子線が明瞭で 細い
	○	31	○	34	○	36	○	33	○	37	○	38
	○	31	○	33	○	37	○	33	○	38	○	38
引張強度	○	3090	○	2990	○	2970	○	3130	○	2970	○	2980
	○	3110	○	3050	○	2980	○	3200	○	3010	○	3010
画像形成中 のウオーク量	電源on→印刷		○		○		○		○		○	
	Aゾーン		○		○		○		○		○	
	60分放置→印刷		○		○		○		○		○	
	Bゾーン		○		○		○		○		○	
転写画像 の評価	電源on→印刷		○		○		○		○		○	
	60分放置→印刷		○		○		○		○		○	
	粒状性		○		○		○		○		○	
	白抜け (M30%H/T)		○		○		○		○		○	
総合評価	クリーニング不良		○		○		○		○		○	
	総合評価		○		○		○		○		○	

【0159】

以上、表1、表2、及び表4により明らかなように、本発明の中間転写ベルト（本発明の中間転写ベルトの製造方法により得られた中間転写ベルト）は、ベルト外観合格本数、電気特性、表面物性のいずれもが優れ、この中間転写ベルトを実装する画像形成装置によ

10

20

30

40

50

れば、画像形成中のウォーク量が少なく、転写画像の品質に優れることが分かる。

また、中間転写ベルトに更に充填剤を含有する場合は、膨張性、及び引張強度にも優れ、この中間転写ベルトを実装する画像形成装置によれば、画像形成中のウォーク量が少なく、転写画像の品質に優れることが分かる。

一方、最大ポリアニリン粒子の絶対最大長が  $10.0 \mu\text{m}$  を超える、比較例 1 ~ 4 の中間転写ベルトによれば、電気的特性に問題はないものの、表面物性に実用上の問題があったり、また、これらの中間転写ベルトを画像形成装置に実装した場合に、微小領域における抵抗率の変化に起因すると思われる転写画像の品質の悪化が見られた。

【図面の簡単な説明】

【0160】

10

【図1】高速 / 多数枚出力型の画像形成装置の概略説明図である。

【図2】中低速 / 少数枚出力型の画像形成装置の概略説明図である。

【図3】鮮鋭度の評価方法を説明するための図である。

【符号の説明】

【0161】

20

1・・・中間転写ベルト

5・・・感光体ドラム

5Y・・・イエロー用感光体ドラム

5M・・・マゼンタ用感光体ドラム

5C・・・シアン用感光体ドラム

5K・・・ブラック用感光体ドラム

6・・・一次転写ロール

7・・・二次転写ロール

8・・・バックアップロール

9・・・コンタクトロール

10・・・現像部

10Y・・・現像部（イエロー）

10M・・・現像部（マゼンタ）

10C・・・現像部（シアン）

10K・・・現像部（ブラック）

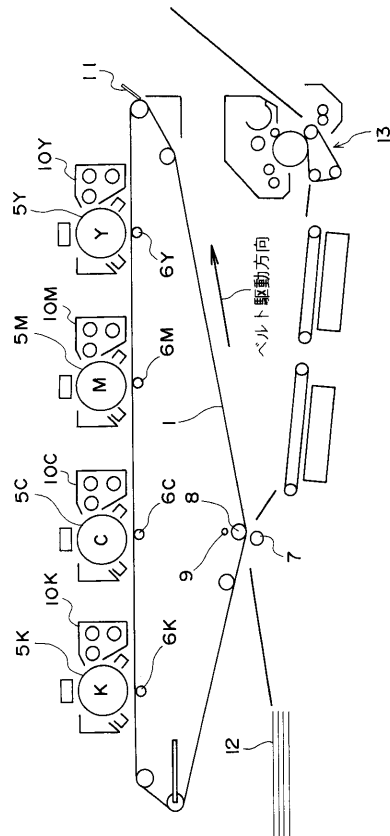
11・・・ベルトクリーナー

12・・・記録紙

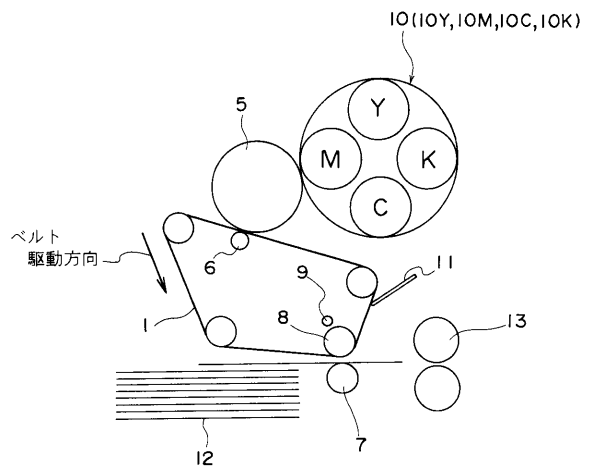
13・・・定着装置

30

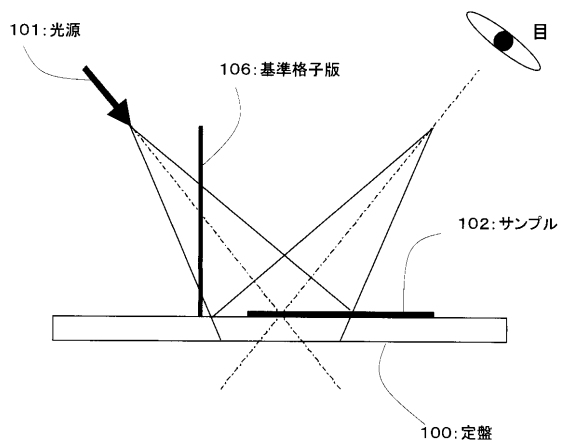
【図 1】



【図 2】



【図 3】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 宮本 宏  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 宮本 剛  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 森田 章一  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 古屋 俊江  
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 2H200 GA23 GA44 GA47 HB12 HB22 JA02 JC03 JC07 JC12 JC15  
JC16 JC17 LA23 LC04 LC09 MA04 MA11 MA17 MA20 MB02  
MB04 MB05 MC01 MC02 MC03 MC06 MC18  
4J002 CM01 CM012 CM041 GQ00