

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5103800号  
(P5103800)

(45) 発行日 平成24年12月19日(2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月12日(2012.10.12)

(51) Int.Cl.

F 1

|            |           |            |
|------------|-----------|------------|
| GO3G 15/16 | (2006.01) | GO3G 15/16 |
| CO8L 79/08 | (2006.01) | CO8L 79/08 |
| CO8K 3/00  | (2006.01) | CO8K 3/00  |

A

請求項の数 3 (全 27 頁)

|           |                               |
|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-164062 (P2006-164062)  |
| (22) 出願日  | 平成18年6月13日 (2006.6.13)        |
| (65) 公開番号 | 特開2007-333904 (P2007-333904A) |
| (43) 公開日  | 平成19年12月27日 (2007.12.27)      |
| 審査請求日     | 平成21年5月28日 (2009.5.28)        |

|           |  |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 000005496<br>富士ゼロックス株式会社<br>東京都港区赤坂九丁目7番3号 |
| (74) 代理人  | 100075258<br>弁理士 吉田 研二                     |
| (74) 代理人  | 100096976<br>弁理士 石田 純                      |
| (72) 発明者  | 星尾 拓郎<br>神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士<br>ゼロックス株式会社内 |
| (72) 発明者  | 宮本 剛<br>神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士<br>ゼロックス株式会社内  |

審査官 中澤 俊彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリアミック酸組成物の製造方法およびポリイミド無端ペルトの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

有機極性溶媒中においてテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合させてポリアミック酸オリゴマー溶液を得るポリアミック酸オリゴマー合成工程と、

前記ポリアミック酸オリゴマー溶液に導電性微粒子を分散させて分散液を得る導電性微粒子分散工程と、

前記分散液中においてテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合させてポリアミック酸を合成するポリアミック酸合成工程と、

をこの順に有し、

前記ポリアミック酸オリゴマーは、テトラカルボン酸二無水物の1モルとジアミンの1モルとを1ユニットとし、前記ユニットの数nが1~60の範囲であり、

前記導電性微粒子がカーボンブラックであり、

前記分散液は、前記有機極性溶媒100質量部に対して、ポリアミック酸オリゴマーが0.02質量部以上0.8質量部以下、カーボンブラックが2質量部以上16質量部以下で含まれることを特徴とするポリアミック酸組成物の製造方法。

## 【請求項 2】

前記ポリアミック酸オリゴマーのポリスチレン換算重量平均分子量が500以上2000以下の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のポリアミック酸組成物の製造方法。

## 【請求項 3】

10

20

請求項 1 または請求項 2 に記載のポリアミック酸組成物の製造方法で得られたポリアミック酸組成物を、円筒状金型上に塗布し、乾燥処理、加熱処理を施して成形されることを特徴とするポリイミド無端ベルトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子写真複写機、レーザビームプリンター、ファクシミリ、これらの複合装置などの電子写真装置に利用されるポリイミド無端ベルト及び該ポリイミド無端ベルトを備えた画像形成装置に関する。

【背景技術】

10

【0002】

電子写真装置は、導電性材料からなる感光体上に一様に電荷を形成し、変調した画像信号をレーザ光などで静電潜像を形成した後、帯電したトナーにより静電潜像を現像してトナー像とする。次いでこのトナー像を直接又は中間転写体を介して紙などの記録媒体に転写することにより画像を得る装置である。

【0003】

ここで、感光体上のトナー像を中間転写体に一次転写し、次いで中間転写体上のトナー像を紙などの記録媒体へ二次転写する方法、いわゆる中間転写方式を採用した画像形成装置に用いられる中間転写ベルトは、例えばポリフッ化ビニリデン（例えば、特許文献 1）20、ポリカーボネート（例えば、特許文献 2）、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体とポリカーボネートとのブレンド（例えば、特許文献 3）などの熱可塑性樹脂にカーボンブラック等の導電剤を分散させた導電性無端ベルトが提案されている。

【0004】

さらに近年、この中間転写体を加熱することで記録媒体上のトナー像を定着せしめる方法、即ち中間転写及び定着方式が開示されている（例えば、特許文献 4）。中間転写・定着方式は、トナー像を記録媒体へ中間転写体を介して二次転写せしめた後、この中間転写体を直接又は間接的に加熱することで、この中間転写体に接触している記録媒体上のトナー像を定着する方式であり、中間転写機構と定着機構が離別していた従来装置と比較して、装置の小型化、低コスト化が可能であるという利点を有する。

【0005】

30

ここで、中間転写及び定着方式に用いられるベルト材料には、駆動時の応力に耐える機械強度を有すると同時に、定着時に与えられる 200 近い熱に耐え得ることが要求される。この要請から、中間転写及び定着ベルトに用いられる材料には、高い機械強度と耐熱性を併有するポリイミド樹脂が適している。

【0006】

特許文献 5、特許文献 6 等において、通常のカーボンブラックを導電性微粉末としてポリイミド樹脂に分散させた中間転写体が提案されている。通常のカーボンブラックを導電性微粉末としてポリイミド樹脂に分散させた場合には、温度や湿度の環境変化に対する電気抵抗値の変動は少ないが、カーボンブラックを均一に分散させるために電気抵抗値の面内バラツキが大きくなりやすい。さらに、抵抗値の電圧依存性が大きいため、画像形成装置内で使用する時の使いこなしが難しく、また、転写部において印加した電圧集中が起こり、転写電圧により電気抵抗値が低下する問題があった。

40

【0007】

この問題の解決のため、いくつかの提案がなされている。すなわちカーボンブラックをアミン化合物存在下で分散させてカーボンブラック分散溶液とし、そのカーボンブラック分散溶液とポリアミック酸とを混合して得られたカーボンブラック分散ポリイミド前駆体溶液を塗布、乾燥・加熱処理を行ってイミド転化することによりポリイミドフィルムを得る方法（例えば、特許文献 7）、ポリビニルピロリドンをグラフトしたカーボンブラックを N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 中に分散させた溶液に、テトラカルボン二酢酸ジアミン化合物を加え重合し、塗布、乾燥・加熱処理を行ってイミド転化することによ50

りポリイミドフィルムを得る方法（例えば、特許文献8）、ポリビニルピロリドン存在下、カーボンブラックを有機極性溶媒中に分散させて、分散液とし、該分散液にポリアミド酸を混合した組成物を塗布、乾燥・加熱処理を行ってイミド転化することによりポリイミドフィルムを得る方法（例えば、特許文献9）である。しかし、いずれの場合においても、イミド転化工程においてカーボンブラックの凝集が進み、良好な分散性を保持したままポリイミドフィルムを得ることが困難であったため、電気抵抗値の面内バラツキが大きい等の問題を制御することが困難であった。

### 【0008】

【特許文献1】特開平5-200904号公報  
 【特許文献2】特開平6-228335号公報  
 【特許文献3】特開平6-149083号公報  
 【特許文献4】特開平6-258960号公報  
 【特許文献5】特許第2560727号明細書  
 【特許文献6】特開平5-77252号公報  
 【特許文献7】特開2002-303995号公報  
 【特許文献8】特開2000-355432号公報  
 【特許文献9】特開2004-284164号公報

10

### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

### 【0009】

20

本発明は、前記従来技術における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明の目的は、駆動による変形が少なく、転写電圧による抵抗低下を防止し、電気抵抗の均一性を改善し、電界依存性が少なく、さらに環境による抵抗の変化の少ないポリイミド無端ベルト、そのベルトを得るためのポリアミック酸組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、長期間安定して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にある。さらに、本発明の別の目的は、上述のようなポリアミック酸組成物、ポリイミド無端ベルトの製造方法を提供することにある。

### 【課題を解決するための手段】

### 【0010】

30

本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、溶液にポリアミック酸オリゴマーを含有させることで導電性微粒子の凝集が抑制され、得られるベルトの抵抗均一性、耐折性が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

### 【0011】

即ち、本発明は、

<1> 有機極性溶媒中においてテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合させてポリアミック酸オリゴマー溶液を得るポリアミック酸オリゴマー合成工程と、前記ポリアミック酸オリゴマー溶液に導電性微粒子を分散させて分散液を得る導電性微粒子分散工程と、前記分散液中においてテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合させてポリアミック酸を合成するポリアミック酸合成工程と、をこの順に有し、前記ポリアミック酸オリゴマーは、テトラカルボン酸二無水物の1モルとジアミンの1モルとを1ユニットとし、前記ユニットの数nが1~60の範囲であり、前記導電性微粒子がカーボンブラックであり、前記分散液は、前記有機極性溶媒100質量部に対して、ポリアミック酸オリゴマーが0.02質量部以上0.8質量部以下、カーボンブラックが2質量部以上16質量部以下で含まれる、ポリアミック酸組成物の製造方法である。

40

### 【0013】

<2> 前記ポリアミック酸オリゴマーのポリスチレン換算重量平均分子量が500以上20000以下の範囲である上記<1>に記載のポリアミック酸組成物である。

### 【0016】

<3> 上記<1>または<2>に記載のポリアミック酸組成物の製造方法で得られたポリアミック酸組成物を、円筒状金型上に塗布し、乾燥処理、加熱処理を施して成形される

50

ポリイミド無端ベルトの製造方法である。

【発明の効果】

【0021】

本発明は、駆動による変形が少なく、転写電圧による抵抗低下を防止し、電気抵抗の均一性を改善し、電界依存性が少なく、さらに環境による抵抗の変化の少ないポリイミド無端ベルト、そのベルトを得るためのポリアミック酸組成物を提供することにある。また、本発明の目的は、長期間安定して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にある。さらに、本発明の別の目的は、上述のようなポリアミック酸組成物、ポリイミド無端ベルトの製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0022】

本発明の実施の形態について以下説明する。

【0023】

【ポリアミック酸組成物】

発明によるポリアミック酸組成物は、ポリアミック酸と、ポリアミック酸オリゴマーと、導電性微粒子と、有機極性溶媒と、が含有されてなる。

【0024】

さらに該組成物は以下の方法により製造することが好ましい。

【0025】

すなわち、有機極性溶媒中においてテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合させてポリアミック酸オリゴマー溶液を得るポリアミック酸オリゴマー合成工程と、前記ポリアミック酸オリゴマー溶液に導電性微粒子を分散させて分散液を得る導電性微粒子分散工程と、前記分散液中においてさらにテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを添加して重合させポリアミック酸を合成するポリアミック酸合成工程と、をこの順に有する導電性微粒子分散ポリアミック酸組成物の製造方法である。

20

【0026】

以下各構成物について説明する。

【0027】

<ポリアミック酸オリゴマー溶液の調製>

ポリアミック酸オリゴマーは、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを有機極性溶媒中で重合反応させて得られる。このとき、テトラカルボン酸二無水物をジアミン化合物の反応に関わるモル比は、必ずしも等モルでなくても良い。なぜなら、この後のポリアミック酸を重合する工程において、重合反応に関わる官能基が残存していた場合、この官能基を基点として重合反応が起り、その結果、重合時の分散安定性が飛躍的に向上し、さらに導電性微粒子とポリマーとの結合がより強固なものとなるため、最終的にポリイミド無端ベルトにした場合の耐屈曲性が飛躍的に向上するためである。

30

【0028】

ここで、上記ポリアミック酸オリゴマーは、テトラカルボン酸二無水物の1モルとジアミンの1モルとを1ユニットとし、前記ユニットの数nが1~60の重合体をいう。前記ユニット数が60を超える場合には、導電性粒子含有ポリアミック酸組成物の製造工程において、またはポリイミド無端ベルトの作製工程において、導電粒子の分散性が不安定となり、粒子の凝集を招いてしまう。なお、ユニット数については、重合時の反応温度により制御することができ、反応温度を高くするほど分子量を大きくすることができる。

40

【0029】

また、上記ポリアミック酸オリゴマーのポリスチレン換算重量平均分子量は、500~20000である。分子量が500未満あるいは20000を超える場合、導電性粒子含有ポリアミック酸組成物の製造工程において、またはポリイミド無端ベルトの作製工程において、導電粒子の分散性が不安定となり、粒子の凝集を招いてしまう。分子量は重合時の反応温度により制御することができ、反応温度を高くするほど分子量を大きくすることができる。

50

## 【0030】

上記ポリアミック酸オリゴマーの重量平均分子量の測定は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー (G P C) により測定できる。G P C としては、東ソー(株)製: H L S - 8 1 2 0 G P C (カラム: T S K g e l シリーズ) が挙げられる。また、溶離液として T H F (テトラヒドロフラン) を用いた。実験条件としては、試料濃度 0.5%、流速 0.6 ml / min、サンプル注入量 10  $\mu$ l、測定温度 40°、I R 検出器を用いて実験を行った。また、検量線は東ソー社製「p o l y s t y l e n e 標準試料 T S K s t a n d a r d」: 「A - 5 0 0」、「F - 1」、「F - 1 0」、「F - 8 0」、「F - 3 8 0」、「A - 2 5 0 0」、「F - 4」、「F - 4 0」、「F - 1 2 8」、「F - 7 0 0」の 10 サンプルから作製した。なお、後述する実施例においても上記条件で重量平均分子量を測定した。 10

## 【0031】

更に、上記 G P C カラムを用い、上記測定条件で高速液体クロマトグラフィー (H P L C) により、ポリアミック酸オリゴマーの重量平均分子量を求める。このポリアミック酸オリゴマーの重量平均分子量と、ポリアミック酸オリゴマーを構成するための原料のテトラカルボン酸二無水物 1 モル及びジアミン 1 モルの分子量を合計して 1 ユニットの分子量を計算し、上記重量平均分子量を上記 1 ユニットの分子量で除してポリアミック酸オリゴマーのユニット数  $n$  を求めた。

## 【0032】

## - テトラカルボン酸二無水物 -

20

ポリアミック酸の製造に用いられ得るテトラカルボン酸二無水物としては、特に制限はなく、芳香族系、脂肪族系いずれの化合物も使用できる。

## 【0033】

芳香族系テトラカルボン酸としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾエノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホ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, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフイド二無水物、4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフルオロイソプロピリデンジタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (タル酸) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス (トリフェニルタル酸) 二無水物、m - フェニレン - ビス (トリフェニルタル酸) 二無水物、ビス (トリフェニルタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス (トリフェニルタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物等を挙げることができる。

30

## 【0034】

脂肪族系テトラカルボン酸二無水物としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロヘキサメチル酢酸二無水物、3, 5, 6 - トリカルボキシノルボナン - 2 - 酢酸二無水物、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸二無水物、ビシクロ [2, 2, 2] - オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物；1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b - ヘキサヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) - ナフト [1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、1, 3, 3 a, 4, 5, 9 b 40

50

-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族系テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

## 【0035】

テトラカルボン酸二無水物としては、芳香族系テトラカルボン酸二無水物が好ましく、さらに、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'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物が最適に使用される。

10

## 【0036】

これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

## 【0037】

## -ジアミン化合物-

次にポリアミック酸の製造に用いられ得るジアミン化合物は、分子構造中に2つのアミノ基を有するジアミン化合物であれば特に限定されない。

## 【0038】

例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、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エーテル、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スルフォン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,7-ジアミノフルオレン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)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]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル、1,3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペン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、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,02.7]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミン及び脂環式ジアミン等を挙げることができる。

20

## 【0039】

ジアミン化合物としては、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメ

30

40

50

タン、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スルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルфонが好ましい。

【0040】

これらのジアミン化合物は単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0041】

- テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との組み合わせ -

ポリアミック酸としては、好ましくは、成型体の強度の観点から、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族系ジアミンとからなるものが好ましい。

【0042】

- 有機極性溶媒 -

このポリアミック酸オリゴマーの生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、又はp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、-ブチロラクトンなどを挙げることができ、これらを単独又は混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミック酸及びポリアミック酸-ポリイミド共重合体を溶解するものであれば特に限定されない。

【0043】

- ポリアミック酸オリゴマー重合時の固体分濃度 -

ポリアミック酸溶液の固体分濃度は特に規定されるものではないが、50質量%以下であることが好ましく、重合時の固体分濃度が、50質量%より高いと反応時に原料モノマーの不溶部が生じてしまい反応がほとんど進行し得ない。その結果、最終的に得られる成型体の強度が低下する。

【0044】

- ポリアミック酸オリゴマー重合温度 -

ポリアミック酸重合時の反応温度としては、0 ~ 80 の範囲で行われる。反応温度が0以下であると、溶液の粘度が高くなり、反応系の攪拌が十分に行うことができなくなるためである。また、反応温度が80より高くなると、ポリアミック酸の重合と平行して、一部イミド化反応が起こるため、反応制御の点で問題が生じる。

【0045】

上述した方法において調製したポリアミック酸オリゴマー溶液にさらに、導電性微粒子を添加し、分散させ、分散液を調製する。

【0046】

導電性微粒子

導電性微粒子としては、導電性もしくは半導電性の微粉末が使用でき、所望の電気抵抗を安定して得ることができれば、特に制限はないが、ケッチエンブラック、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等の金属、酸化錫等の酸化金属化合物、チタン酸カリウム等が例示できる。そしてこれらを単独、あるいは併用して使用してもよい。本発明では、樹脂中への分散性、分散安定性、半導電性ポリイミド無端ベルトの抵抗バラツキ、電界依存性、電気抵抗の経時での安定性を考慮して、pH 5以下の酸化処理カーボンブラックを好ましくは添加することがよい。

【0047】

分散方法としては公知の方法が適用でき、ボールミル、サンドミル、バスケットミル、超音波分散等が挙げられる。

【0048】

10

20

30

40

50

有機極性溶媒 100 質量部に対して、ポリアミック酸オリゴマー 0.02 ~ 0.8 質量部、カーボンブラック 2 ~ 16 質量部になるように配合し分散させる。

【0049】

- 酸化処理カーボンブラック -

酸化処理カーボンブラックは、カーボンブラックを酸化処理することで、表面にカルボキシル基、キノン基、ラクトン基、水酸基等を付与して製造することができる。この酸化処理は、高温雰囲気下で、空気と接触させ、反応させる空気酸化法、常温下で窒素酸化物やオゾンと反応させる方法、及び高温下での空気酸化後、低い温度下でオゾン酸化する方法などにより行うことができる。具体的には、酸化処理カーボンブラックは、コンタクト法により製造することができる。このコンタクト法としては、チャネル法、ガスブラック法等が挙げられる。また、酸化処理カーボンブラックは、ガス又はオイルを原料とするファーネスブラック法により製造することもできる。必要に応じて、これらの処理を施した後、硝酸などで液相酸化処理を行ってもよい。なお、酸性カーボンブラックは、コンタクト法で製造することができるが、密閉式のファーネス法によって製造するのが通常である。ファーネス法では通常高 pH・低揮発分のカーボンブラックしか製造されないが、これに上述の液相酸処理を施して pH を調整することができる。このためファーネス法製造により得られるカーボンブラックで、後工程処理により pH が 5 以下となるように調節されたカーボンブラックも、本発明に含まれる。

10

【0050】

酸化処理カーボンブラックの pH 値は、pH 5.0 以下であるが、好ましくは pH 4.5 以下であり、より好ましくは pH 4.0 以下である。pH 5.0 以下の酸化処理カーボンは、表面にカルボキシル基、水酸基、キノン基、ラクトン基などの酸素含有官能基があるので、樹脂中への分散性がよいので、良好な分散安定性が得られ、半導電性ポリイミド無端ベルトの抵抗バラツキを小さくするとともに、電界依存性も小さくなり、転写電圧による電界集中が起きづらくなる。

20

【0051】

ここで、pH は、カーボンブラックの水性懸濁液を調整し、ガラス電極で測定することで求められる。また、酸性カーボンブラックの pH は、酸化処理工程での処理温度、処理時間等の条件によって、調整することができる。

【0052】

30

酸化処理カーボンブラックは、その揮発成分が 1 ~ 25 質量%、好ましくは 2 ~ 20 質量%、より好ましくは、3.5 ~ 15 質量% 含まれていることが好適である。揮発分が 1 質量% 未満である場合には、表面に付着する酸素含有官能基の効果がなくなり、結着樹脂への分散性が低下することがある。一方、25 質量% より高い場合には、結着樹脂に分散させる際に、分解してしまう、或いは、表面の酸素含有官能基に吸着された水などが多くなるなどによって、得られる成形品の外観が悪くなるなどの問題が生じことがある。従って、揮発分を上記範囲とすることで、結着樹脂中への分散をより良好とすることができます。この揮発分は、カーボンブラックを 950 ℃ で 7 分間加熱したときに、出てくる有機揮発成分（カルボキシル基、水酸基、キノン基、ラクトン基等）の割合により求めることができる。

40

【0053】

酸化処理カーボンブラックとして、具体的には、デグサ社製の「プリンテックス 150 T」(pH 4.5、揮発分 10.0 質量%)、同「スペシャルブラック 350」(pH 3.5、揮発分 2.2 質量%)、同「スペシャルブラック 100」(pH 3.3、揮発分 2.2 質量%)、同「スペシャルブラック 250」(pH 3.1、揮発分 2.0 質量%)、同「スペシャルブラック 5」(pH 3.0、揮発分 15.0 質量%)、同「スペシャルブラック 4」(pH 3.0、揮発分 14.0 質量%)、同「スペシャルブラック 4A」(pH 3.0、揮発分 14.0 質量%)、同「スペシャルブラック 550」(pH 2.8、揮発分 2.5 質量%)、同「スペシャルブラック 6」(pH 2.5、揮発分 18.0 質量%)、同「カラーブラック FW 200」(pH 2.5、揮発分 20.0 質量%)、同「カラ

50

「BLACK FW 2」(pH 2.5、揮発分16.5質量%)、同「カラーブラック FW 2 V」(pH 2.5、揮発分16.5質量%)、キャボット社製「MONARCH 1000」(pH 2.5、揮発分9.5質量%)、キャボット社製「MONARCH 1300」(pH 2.5、揮発分9.5質量%)、キャボット社製「MONARCH 1400」(pH 2.5、揮発分9.0質量%)、同「MOGUL-L」(pH 2.5、揮発分5.0質量%)、同「REGAL 400R」(pH 4.0、揮発分3.5質量%)等が挙げられる。

#### 【0054】

有機極性溶媒100質量部に対して、ポリアミック酸(ポリアミック酸オリゴマーも含めて)5~40質量部、カーボンブラック2~16質量部になるように、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を添加し、反応させポリアミック酸を合成することにより、導電性微粒子分散ポリアミック酸組成物を得た。

#### 【0055】

ここで、ポリアミック酸オリゴマーの質量は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とポリアミック酸オリゴマーとの質量の和に対して、0.001%~50%であることが好ましい。更に、ポリアミック酸オリゴマーのユニット数nが1~30又はポリアミック酸オリゴマーの重量平均分子量が500~5000の場合には、ポリアミック酸オリゴマーの質量は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とポリアミック酸オリゴマーとの質量の和に対して0.001%~30%であることが好ましく、一方、ポリアミック酸オリゴマーのユニット数nが30~60又はポリアミック酸オリゴマーの重量平均分子量が5000~20000の場合には、ポリアミック酸オリゴマーの質量は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とポリアミック酸オリゴマーとの質量の和に対して30%~50%の間であることが好ましい。

#### 【0056】

ポリアミック酸重合時の溶液の固体分濃度は特に規定されるものではないが、50質量%以下であることが好ましく、重合時の固体分濃度が、50質量%より高いと反応時に原料モノマーの不溶部が生じてしまい反応がほとんど進行し得ない。その結果、最終的に得られる成型体の強度が低下する。

#### 【0057】

ポリアミック酸重合時の反応温度としては、0~80の範囲で行われる。反応温度が0以下であると、溶液の粘度が高くなり、反応系の攪拌が十分に行うことができなくなるためである。また、反応温度が80より高くなると、ポリアミック酸の重合と平行して、一部イミド化反応が起こるため、溶解性に問題が生じる場合がある。

#### 【0058】

次に、ポリイミド無端ベルトを成形する具体的方法について一例を示す。

#### 【0059】

##### (ポリイミド無端ベルトの製造方法)

本発明の無端ベルトは、上述のポリアミック酸組成物をそのまま、あるいはカーボンブラック濃度を調整したポリアミック酸組成物を塗工液として用いて製造される。この塗工液を金型の内面もしくは外面に塗布する。金型としては、円筒状金型が好ましく、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成形型が、本発明に係る成形型として良好に動作し得る。また、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、シリコー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得る。更に、円筒状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、円筒状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状金型上の溶液の厚みを均一にする。円筒状金型上への塗工液塗布の段階で、塗工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。

#### 【0060】

##### (乾燥工程)

次に、塗工液(ポリイミド樹脂前駆体溶液)を塗布したこの円筒状金型を、加熱もしくは真空環境に置き、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

10

20

30

40

50

めの乾燥を行う。

【0061】

乾燥温度は、50 ~ 200 の温度範囲で乾燥を行う。

【0062】

(焼成工程)

更に、この金型を150 ~ 450 で加熱し、イミド転化反応を進行させる。イミド化の温度は、原料のテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの種類、又は添加される3級アミンによって、それぞれ異なるが、イミド化が完結する温度に設定しなければならない。イミド化が不充分であると、機械的特性及び電気的特性に劣るものとなる。

【0063】

10

その後、金型から樹脂を取り外し、目的のポリイミド無端ベルトを得ることができる。得られたポリイミド無端ベルトには、更に必要に応じて端部のスリット加工、パンチング穴あけ加工、テープ巻き付け加工等が施されることもある。

【0064】

以上、本発明のポリイミド無端ベルトの製造方法について説明したが、本発明はこれらの実施の態様のみに限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき、種々なる改良、変更、修正を加えた態様で実施し得るものである。

【0065】

20

(画像形成装置)

本発明の画像形成装置は、像担持体と、該像担持体表面を帯電する帯電手段と、前記像担持体表面に潜像を形成する潜像形成手段と、前記潜像をトナーにより現像してトナー像を形成する現像手段と、前記トナー像を記録媒体上に転写する転写手段と、を有する画像形成装置であって、前記転写手段として上述の無端ベルトを備える。

【0066】

更に詳細には、本発明の画像形成装置は、像担持体に形成されたトナー像を中間転写ベルトに一次転写する第一転写手段と、該中間転写ベルトに転写されたトナー像を被転写体に二次転写する第二転写手段と、を少なくとも備える画像形成装置であって、前記中間転写ベルトが、既述の本発明の無端ベルト（中間転写ベルト）であることを特徴とする。

【0067】

本発明の画像形成装置は、上述の構成を有する中間転写体（中間転写ベルト）方式の画像形成装置であれば、特に限定されるものではなく、例えば、現像装置内に単色のトナーのみを収容する通常のモノカラー画像形成装置や、像担持体上に担持されたトナー像を中間転写ベルトに順次一次転写を繰り返すカラー画像形成装置、各色毎の現像器を備えた複数の像担持体を中間転写ベルト上に直列に配置したタンデム型カラー画像形成装置が挙げられる。

【0068】

30

このようなタンデム型のカラー画像形成装置の具体例について図面を用いて以下に説明する。

【0069】

40

図1は、本実施の形態が適用されるカラー画像形成装置100を示した概略構成図である。図1に示すカラー画像形成装置100は、4つのトナーカートリッジ1、1対の定着ロール2、バックアップロール3、テンションロール4、2次転写ロール（2次転写手段）5、用紙経路6、用紙トレイ7、レーザ発生装置8、4つの感光体（像担持体）9、4つの1次転写ロール（1次転写手段）10、駆動ロール11、転写クリーナー12、4つの帯電ロール13、感光体クリーナー14、現像器15、中間転写ベルト16等を主用な構成部材として含んでなる。なお、図1に示すカラー画像形成装置100において、本実施の形態における半導電性ポリアミドイミドベルトは、トナー像の重ね合わせ手段およびトナー像の転写手段として機能する中間転写ベルト16として用いられる。

【0070】

次に、図1に示すカラー画像形成装置100の構成について順次説明する。まず、感光

50

体9の周囲には、反時計回りに帯電ロール13、現像器15、中間転写ベルト16を介して配置された1次転写ロール10、感光体クリーナー14が配置され、これら1組の部材が、1つの色に対応した現像ユニットを形成している。また、この現像ユニット毎に、現像器15に現像剤を補充するトナーカートリッジ1がそれぞれ設けられており、各現像ユニットの感光体9に対して、帯電ロール13と現像器15との間の感光体9表面に画像情報に応じたレーザ光を照射することができるレーザ発生装置8が設けられている。

#### 【0071】

4つの色（例えは、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック）に対応した4つの現像ユニットは、画像形成装置内においてほぼ水平方向に直列に配置されており、4つの現像ユニットの感光体9と1次転写ロール10とのニップ部を挿通するように中間転写ベルト16が設けられている。中間転写ベルト16は、その内周側に以下の順序で反時計回りに設けられた、バックアップロール3、テンションロール4、および駆動ロール11により張架されている。なお、4つの1次転写ロール10はテンションロール4と駆動ロール11との間に位置する。また、中間転写ベルト16を介して駆動ロール11の反対側には中間転写ベルト16の外周面をクリーニングする転写クリーナー12が駆動ロール11に対して圧接するように設けられている。

#### 【0072】

また、中間転写ベルト16を介してバックアップロール3の反対側には用紙トレイ7から用紙経路6を経由して搬送される記録用紙の表面に、中間転写ベルト16の外周面に形成されたトナー像を転写するための2次転写ロール5が、バックアップロール3に対して圧接するように設けられている。バックアップロール3と駆動ロール11との間の中間転写ベルト16の外周面には、この外周面を除電するための除電ロール（図示せず）が設けられている。

#### 【0073】

更に、カラー画像形成装置100の底部には記録用紙をストックする用紙トレイ7が設けられ、用紙トレイ7から用紙経路6を経由して2次転写部を構成するバックアップロール3と2次転写ロール5との圧接部を通過するように供給することができる。この圧接部を通過した記録用紙はさらに1対の定着ロール2の圧接部を挿通するように不図示の搬送手段により搬送可能であり、最終的にカラー画像形成装置100外へと排出することができる。

#### 【0074】

次に、図1のカラー画像形成装置100を用いた画像形成方法について説明する。トナー像の形成は各現像ユニット毎に行なわれ、帯電ロール13により反時計方向に回転する感光体9表面を一様に帯電した後に、レーザ発生装置8（露光装置）により帯電された感光体9表面に潜像を形成し、次に、この潜像を現像器15から供給される現像剤により現像してトナー像を形成し、1次転写ロール10と感光体9との圧接部に運ばれたトナー像を矢印X方向に回転する中間転写ベルト16の外周面に転写する。なお、トナー像を転写した後の感光体9は、その表面に付着したトナーやゴミ等が感光体クリーナー14によりクリーニングされ、次のトナー像の形成に備える。

#### 【0075】

各色の現像ユニット毎に現像されたトナー像は、画像情報に対応するように中間転写体16の外周面上に順次重ね合わされた状態で、2次転写部に運ばれ2次転写ロール5により、用紙トレイ7から用紙経路6を経由して搬送されてきた記録用紙表面に転写される。トナー像が転写された記録用紙は、更に定着部を構成する1対の定着ロール2の圧接部を通過する際に加圧加熱されることにより定着され、記録媒体表面に画像が形成された後、カラー画像形成装置100外へと排出される。

#### 【0076】

2次転写部を通過した中間転写ベルト16は、矢印X方向に更に進み、図示しない除電ロールにより外周面が除電された後、さらに、転写クリーナー12により外周面がクリーニングされた後に次のトナー像の転写に備える。

10

20

30

40

50

## 【0077】

感光体9(像担持体)としては、従来公知のものを用いることができ、その感光層としては、有機系、アモルファスシリコン等公知のものを用いることができるが、画像の安定性から有機系のものが好ましい。前記像担持体が円筒状の場合は、アルミニウム又はアルミニウム合金を押し出し成型後、表面加工する等の公知の製法により得られる。またベルト状の前記像担持体を用いることも可能である。

## 【0078】

帯電ロール13(帯電手段)としては、特に制限はなく、例えば、導電性又は半導電性のローラ、ブラシ、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン帯電器やコロトロン帯電器などのそれ自体公知の帯電器が挙げられる。これらの中でも、帯電補償能力に優れる点で接触型帯電器が好ましい。前記帯電手段は、前記電子写真感光体に対し、通常、直流電流を印加するが、交流電流をさらに重畠させて印加してもよい。

10

## 【0079】

レーザ発生装置8(露光手段)としては、特に制限はなく、感光体9の表面に、例えば、半導体レーザ光、LED光、液晶シャッタ光等の光源、或いはこれらの光源からポリゴンミラーを介して所望の像様に露光できる光学系機器等が挙げられる。

## 【0080】

現像器15(現像手段)としては、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、一成分系現像剤又は二成分系現像剤をブラシ、ローラ等を用い接触或いは非接触させて現像する公知の現像器等が挙げられる。

20

## 【0081】

1次転写ロール10(第一転写手段)としては、例えば、ベルト、ローラ、フィルム、ゴムブレード等を用いた接触型転写帯電器、コロナ放電を利用したスコロトロン転写帯電器やコロトロン転写帯電器等のそれ自体公知の転写帯電器が挙げられる。これらの中でも、転写帯電補償能力に優れる点で接触型転写帯電器が好ましい。なお、本発明においては、前記転写帯電器の他、剥離帯電器等を併用することもできる。

## 【0082】

2次転写ロール5(第二転写手段)としては、接触型転写帯電器、スコロトロン転写帯電器やコロトロン転写帯電器等が挙げられる。これらの中でも、前記第一転写手段と同様に接触型転写帯電器が好ましい。転写ロール等の接触型転写帯電器により強く押圧するようになると、画像の転写状態を良好な状態に維持させることができる。また、中間転写ベルト16を案内するローラの位置で転写ローラ等の接触型転写帯電器を押圧すると、中間転写ベルト16から被転写体(用紙)に対してトナー像を移転させる作用を良好な状態で行うことが可能になる。

30

## 【0083】

定着ロール2(定着手段)としては、特に制限はなく、それ自体公知の定着器、例えば熱ローラ定着器、オープン定着器等が挙げられる。

## 【0084】

また、クリーニング手段としては、特に制限はなく、それ自体公知のクリーニング装置等を用いればよい。

40

## 【0085】

更に、光除電手段を設置することも好適である。光除電手段としては、例えば、タンクスランプ、LED等が挙げられ、光除電プロセスに用いる光質としては、例えば、タンクスランプ等の白色光、LED光等の赤色光等が挙げられる。該光除電プロセスにおける照射光強度としては、通常、電子写真感光体の半減露光感度を示す光量の数倍乃至30倍程度になるよう出力設定される。

## 【0086】

本発明の中間転写ベルトは、高速印刷可能な装置に関するものであり、装置内でトナー像を像担持体、中間転写ベルト、記録媒体へと転写し、印刷を行うため、各々の搬送速度

50

が印刷の速度を決めている。本発明の中間転写ベルトは、これらの各部材の搬送速度が200 mm/sec以上であっても、濃度ムラ、斑点状ディフェクトを低減でき、更に搬送速度が200 mm/sec未満であっても良好に画像形成できる。

【0087】

また、感光体9から中間転写ベルト16への一次転写が最終画像の品質を決定する上で重要な要素となっている。一次転写の転写効率や転写時点の像乱れがないことが要求され、転写電流値が高いことが望ましい。上記、中間転写ベルトの搬送速度が200 mm/sec以上の場合、一次転写電流値は25 μA以上であることが好ましく、30 μA以上であることがより好ましい。

【0088】

本発明の画像形成装置の構成としては、特に限定されるわけではなく、公知の構成とすることができる。

【実施例】

【0089】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0090】

<ポリアミック酸オリゴマー溶液の調製>

【実施例1】

(合成例1：ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-1)の調製)

10

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコ中に、五酸化リンによって乾燥した窒素ガスを通じ、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物29.42 g(0.1モル)とN-メチル-2-ピロリドン117.68 gを注入した。十分攪拌・溶解した後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02 g(0.1モル)をN-メチル-2-ピロリドン80.08 gに溶解させた溶液を0に保持したフラスコ内に滴下し、ジアミン溶液滴下後すぐに、反応溶液を大量のメタノール中に注ぎ、再沈殿精製を行った。析出した白色ポリマーをろ別・乾燥した後、N-メチル-2-ピロリドンに再溶解させて20質量%ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-1)を得た。

【0091】

上記ポリアミック酸オリゴマーをGPC(ゲルパーキエーションクロマトグラフィー)により分子量を測定したところ、重量平均分子量(Mw)が500であった。GPCとしては、東ソー(株)製：HLS-8120GPC(カラム：TSK gelシリーズ)を使用して、上述した測定条件及び上述したポリスチレン換算で重量平均分子量を求めた。結果を表1に示す。

20

【0092】

【実施例2～5】

反応時間を調整し、実施例1に準拠して、ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-2～A-5)を調製した。結果を表1に示す。なお、実施例2では、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを含有するジアミン溶液を滴下した後、15分間反応させたのち、反応溶液に大量のメタノールを注いだ。また、実施例3では、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを含有するジアミン溶液を滴下した後、30分間反応させたのち、反応溶液に大量のメタノールを注いだ。また、実施例4では、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の添加量を変え、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを含有するジアミン溶液を滴下した後、15分間反応させたのち、反応溶液に大量のメタノールを注いだ。また、実施例5では、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の添加量を変え、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを含有するジアミン溶液を滴下した後、15分間反応させたのち、反応溶液に大量のメタノールを注いだ。

30

【0093】

【実施例6】

40

50

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコ中に、五酸化リンによって乾燥した窒素ガスを通じ、ピロメリット酸二無水物 21.8 g (0.1モル) と N-メチル-2-ピロリドン 87.2 g を注入した。十分攪拌・溶解した後、p-フェニレンジアミン 10.8 g (0.1モル) を N-メチル-2-ピロリドン 43.2 g に溶解させた溶液を 10 に保持したフラスコ内に滴下し、ジアミン溶液滴下後すぐに、反応溶液を大量のメタノール中に注ぎ、再沈殿精製を行った。析出した白色ポリマーをろ別・乾燥した後、N-メチル-2-ピロリドンに再溶解させて 20 質量% ポリアミック酸オリゴマー溶液 (A-6) を得た。

## 【0094】

上記ポリアミック酸オリゴマーを GPC (ゲルパーキエーションクロマトグラフィー) により分子量を測定したところ、重量平均分子量 (Mw) が 19600 であった。結果を表 1 に示す。

## 【0095】

<カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液の調製>

## [実施例 7 : カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 (B-1) の調製]

上述の 20 質量% のポリアミック酸オリゴマー溶液 (A-1) 20 g 中に、乾燥した酸化処理カーボンブラック (SPECIAL BLACK 4 (Degussa 社製、pH 4.0、揮発分: 14.0 質量%) 80 g を添加して、さらに N-メチルピロリドンを 98.4 g 添加する。この溶液をボールミルにて 6 時間で処理して、カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 (B-1) を得た。結果を表 2 に示す。

## 【0096】

## [実施例 8 ~ 12]

酸化処理カーボンブラック及びポリアミック酸オリゴマーの添加量を表 2 に示すように変えた以外は、実施例 7 に準拠してカーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー (B-2 ~ B-6) を調製した。結果を表 2 に示す。

## 【0097】

<カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物の調製>

## [実施例 13 : カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物 (C-1) の調製]

前記カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 (B-1) 108.4 g 中に、攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコ中に、五酸化リンによって乾燥した窒素ガスを通じ、3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 23.5 g (0.08モル) と N-メチル-2-ピロリドン 117.68 g を注入した。十分攪拌・溶解した後、4,4' - ディアミノジフェニルエーテル 16 g (0.08モル) を 10 に保持したフラスコ内に徐々に滴下した。ジアミン溶液滴下後 10 ~ 15 にて攪拌・重合を行いカーボンブラック分散ポリアミック酸組成物 (C-1) を得た。結果を表 3 に示す。

## 【0098】

## [実施例 14 ~ 17]

カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 (B-2) ~ カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 (B-5) の添加量、および、のちに添加される 3,3',4,4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と 4,4' - ディアミノジフェニルエーテルとの添加量を変更した以外は、実施例 13 に準拠してカーボンブラック分散ポリアミック酸組成物を調製した (C-2 ~ C-5)。結果を表 3 に示す。

## 【0099】

## [実施例 18]

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコ中に、五酸化リンによって乾燥した窒素ガスを通じ、ピロメリット酸二無水物 5.5 g (0.025モル) と N-メチル-2-ピロリドン 117.68 g を注入した。十分攪拌・溶解した後、p-フェニレンジアミン 2.7 g (0.025モル) を 10 に保持したフラスコ内に徐々に滴下した。ジアミン溶液滴下後 10 ~ 15 にて攪拌・重合を行いカーボンブラック分散ポリアミック酸組成物を得た。

10

20

30

40

50

成物 (C - 6) を得た。結果を表 3 に示す。

【0100】

<ポリイミド無端ベルトの作製>

[実施例 19]

得られたカーボンブラック分散ポリアミック酸組成物 (C - 1) を、内径 90 mm、長さ 450 mm の円筒状 S U S 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。

【0101】

乾燥処理後、金型をオープンに入れ、320、約 30 分焼成を行い、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外し、ポリイミド無端ベルト (D - 1) を得た。

【0102】

得られたポリイミド無端ベルトの厚み測定、体積抵抗値測定、体積抵抗値のベルト面内ムラ測定、外観評価、耐折れ性及び電子写真機搭載試験を以下のように行った。

【0103】

- ベルト厚み測定 -

得られたポリイミド無端ベルトから、長さ 10 cm、幅 10 cm の試験片をランダムに 10 箇所切りだし、フィルム厚み計 (TECLOCK CORPORATION 製定圧厚さ測定器 PG?02) を用いて、各試料で中心と四隅の 5 点の厚みを測定し、それらの平均値をベルト厚みとした。

【0104】

(表面抵抗率の面内バラツキ)

得られたそれぞれのポリイミド無端ベルトを図 2 に示す円形電極 (三菱油化 (株) 製ハイレスター IP の U R プローブ: 円柱状電極 C の外径 16 mm、リング状電極部 D の内径 30 mm、外径 40 mm) を用い、22 / 55% RH 環境下、電圧 100 V 印加して、印加後 30 ミリ秒及び 10 秒の抵抗値を測定した。測定値から印加後 30 ミリ秒の表面抵抗率の常用対数値 (s (30 msec)) 及び 10 秒の表面抵抗率の常用対数値 (s (10 sec)) を算出した。また、 $= | s (30 \text{ msec}) - s (10 \text{ sec}) |$  を算出した。

表 4、表 8 には、上記表面抵抗率の常用対数値の差についての結果を示す。

【0105】

耐折性の測定

得られたそれぞれのポリイミド無端ベルトから 150 mm × 15 mm の試験片を作製した。J I S - C 5016 に準じて、試験片が破断するまでの往復折り曲げ回数を測定した。同一試料について 10 回の測定を行い、その平均値をもって耐折性の評価結果とした。測定機は、東洋精機 M I T 耐揉疲労試験機 M I T - D A を使用した。

【0106】

- 電子写真機搭載試験 -

得られたポリイミド無端ベルトを富士ゼロックス社製電子写真装置 DocuCenter e Color 4000 CP の中間転写ベルトとして組み込み、初期複写画質の評価を行った。複写画質の評価項目として、印字ズレの有無、印字濃度ムラの有無、ゴーストの有無等を評価した。また、5000 枚通紙テスト後の画質を同様に評価した。通紙試験中の紙詰まりや用紙の複数枚送りなどの装置トラブルの評価も行った。通紙試験の前後でのベルト長を測定し、実機使用でのベルト耐久性を評価比較した。これらの試験結果を表 4 に示す。

【0107】

[実施例 20 ~ 24]

カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物 (C - 1) に代え、カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物 (C - 2) ~ カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物 (C - 6)

10

20

30

40

50

)を用いた以外は実施例19に準拠してポリイミド無端ベルト(D-2~D-6)を作製し評価した。結果を表4に示す。

#### 【0108】

##### [比較例1, 2]

反応時間を調整し、実施例1に準拠して、ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-7, A-8)を調製した。結果を表5に示す。なお、比較例1では、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含有するジアミン溶液を滴下した後、120分間反応させたのち、反応溶液に大量のメタノールを注いだ。また、比較例2では、反応溶液を-10に設定し、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを含有するジアミン溶液を滴下した後、すぐに反応溶液に大量のメタノールを注いだ。

10

#### 【0109】

##### [比較例3~6]

比較例3, 4では、上記ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-1)の代わりに、ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-7)、ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-8)を用いた以外は、実施例7に準拠してカーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液(B-7, B-8)を得た。また、比較例5では、ポリアミック酸オリゴマー溶液(A-1)を用いて、酸化処理カーボンブラック及びポリアミック酸オリゴマーの添加量を表6に示すように変えた以外は、実施例7に準拠してカーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー(B-9, B-10)を調製した。結果を表6に示す。

20

#### 【0110】

##### [比較例7~10]

カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液(B-1)~カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液(B-4)をそれぞれカーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液(B-7)~カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液(B-10)に代えた以外は実施例13~16に準拠してカーボンブラック分散ポリアミック酸を調製した(C-7~C-10)。結果を表7に示す。

#### 【0111】

##### [比較例11~14]

カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物(C-1)に代え、カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物(C-7)~カーボンブラック分散ポリアミック酸組成物(C-10)を用いた以外は実施例19に準拠してポリイミド無端ベルト(D-7~D-10)を作製し評価した。結果を表8に示す。

30

#### 【0112】

【表1】

| 実施例1<br>A-1         | 実施例2<br>A-2          |        |      | 実施例3<br>A-3 |      |        | 実施例4<br>A-4 |        |      | 実施例5<br>A-5 |      |        | 実施例6<br>A-6 |        |  |
|---------------------|----------------------|--------|------|-------------|------|--------|-------------|--------|------|-------------|------|--------|-------------|--------|--|
|                     | 種類                   | 配合量(g) | 種類   | 配合量(g)      | 種類   | 配合量(g) | 種類          | 配合量(g) | 種類   | 配合量(g)      | 種類   | 配合量(g) | 種類          | 配合量(g) |  |
| ポリアミック酸オリゴマー溶液      | BPDA                 | 29.4   | BPDA | 29.4        | BPDA | 29.4   | BPDA        | 29.4   | BPDA | 14.7        | PMDA | 21.8   |             |        |  |
| 配合                  |                      |        |      |             |      |        |             |        |      |             |      |        |             |        |  |
| テトラカルボン酸二無水物        | ODA                  | 20.0   | ODA  | 20.0        | ODA  | 20.0   | ODA         | 10.0   | ODA  | 20.0        | PDA  | 10.8   |             |        |  |
| ジアミン化合物             | NMP                  | 197.8  | NMP  | 197.8       | NMP  | 197.8  | NMP         | 157.7  | NMP  | 138.9       | NMP  | 130.4  |             |        |  |
| 有機溶性溶媒              | ポリアミック酸オリゴマーの重量平均分子量 | 500    | 5200 | 5600        | 5100 | 4900   | 4900        | 4900   | 4900 | 4900        | 4900 | 4900   |             |        |  |
| ポリアミック酸オリゴマーのユニット数n | 1                    | 10     | 19   | 19          | 10   | 10     | 10          | 10     | 10   | 10          | 10   | 10     |             |        |  |

ポリアミック酸オリゴマー溶液の調整

【0 1 1 3】

10

20

30

40

【表2】

| 実施例7                     |     | 実施例8   |     | 実施例9   |     | 実施例10  |     | 実施例11  |     | 実施例12  |    |
|--------------------------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|----|
| B-1                      |     | B-2    |     | B-3    |     | B-4    |     | B-5    |     | B-6    |    |
| 配合                       | 種類  | 配合量(g) | 種類 |
| カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 | A-1 | 20     | A-2 | 1      | A-3 | 40     | A-5 | 20     | A-6 | 20     |    |
| ポリアミック酸オリゴマー溶液           | SB4 | 80     | SB4 | 160    | SB4 | 20     | SB4 | 80     | SB4 | 80     |    |
| カーボンブラック                 |     |        |     |        |     |        |     |        |     |        |    |
| 有機性溶媒                    | NMP | 984    | NMP | 999.2  | NMP | 968    | NMP | 984    | NMP | 984    |    |
| 配合                       | 配合比 | 配合比    |    |
| ポリアミック酸オリゴマー             | 0.4 | 0.02   | 0.8 | 0.4    | 0.4 | 0.4    | 0.4 | 0.4    | 0.4 | 0.4    |    |
| カーボンブラック                 | 8   | 16     | 2   | 8      | 8   | 8      | 8   | 8      | 8   | 8      |    |
| 有機性溶媒(NMP)               | 100 | 100    | 100 | 100    | 100 | 100    | 100 | 100    | 100 | 100    |    |

カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液の調整

【0114】

10

20

30

40

【表3】

| 実施例13                    |      | 実施例14 |       | 実施例15 |       | 実施例16 |       | 実施例17 |       | 実施例18 |       |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          |      | C-1   |       | C-2   |       | C-3   |       | C-4   |       | C-5   |       |
| カーボンブラック分散ポリアミック酸溶液      |      | B-1   | 108.4 | B-2   | 116.1 | B-3   | 102.8 | B-4   | 108.4 | B-5   | 108.4 |
| カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 | BPDA | 23.5  | BPDA  | 14.7  | BPDA  | 5.88  | BPDA  | 14.7  | BPDA  | 14.7  | B-6   |
| テトラカルボン酸二無水物             | ODA  | 16    | ODA   | 10    | ODA   | 2     | ODA   | 10    | ODA   | 10    | PMDA  |
| ジアミン化合物                  |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 5.5   |
|                          |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       | PDA   |
|                          |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       | 2.7   |
| 配合                       | 配合比  | 配合比   | 配合比   | 配合比   | 配合比   | 配合比   | 配合比   | 配合比   | 配合比   | 配合比   | 配合比   |
| ポリアミック酸オリゴマー             | 0.4  | 0.02  | 0.8   | 0.4   | 0.8   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.4   |
| ポリアミック酸                  | 39.5 | 34.6  | 7.9   | 24.7  | 24.7  | 24.7  | 24.7  | 24.7  | 24.7  | 24.7  | 24.7  |
| カーボンブラック                 | 8    | 16    | 2     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     |
| 有機溶剤( NMP )              | 100  | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |

カーボンブラック分散ポリアミック酸溶液の調整

【0 1 1 5】

【表4】

| 実施例19               |       | 実施例20               |       | 実施例21     |       | 実施例22  |       | 実施例23           |       | 実施例24           |       |
|---------------------|-------|---------------------|-------|-----------|-------|--------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| ポリイミド無端ベルト          | D-1   | カーボンブラック分散ポリアミンフ酸溶液 | C-1   | ベルト特性(単位) | C-2   | 厚さ(μm) | C-3   | 面内ばらつき(Log Q/□) | D-4   | 面内ばらつき(Log Q/□) | D-5   |
| ポリイミド無端ベルトの評価       |       |                     |       |           |       |        |       |                 |       |                 |       |
| ポリイミド無端ベルト          | ○     | ○                   | ○     | ○         | ○     | ○      | ○     | ○               | ○     | ○               | ○     |
| カーボンブラック分散ポリアミンフ酸溶液 | ○     | ○                   | ○     | ○         | ○     | ○      | ○     | ○               | ○     | ○               | ○     |
| ベルト特性(単位)           | 80    | 80                  | 80    | 80        | 80    | 80     | 80    | 80              | 80    | 80              | 80    |
| 厚さ(μm)              | ±0.15 | ±0.15               | ±0.09 | ±0.17     | ±0.05 | ±0.17  | ±0.05 | ±0.05           | ±0.05 | ±0.05           | ±0.02 |
| 面内ばらつき(Log Q/□)     | 5000  | 4000                | 5000  | 3000      | 5000  | 3000   | 5000  | 3000            | 5000  | 3000            | 4500  |
| 面折回数(回)             | コピー画質 | ○                   | ○     | ○         | ○     | ○      | ○     | ○               | ○     | ○               | ○     |
| 濃度ムラ                | ○     | ○                   | ○     | ○         | ○     | ○      | ○     | ○               | ○     | ○               | ○     |
| 斑点ディフェクト            | ○     | ○                   | ○     | ○         | ○     | ○      | ○     | ○               | ○     | ○               | ○     |

【 0 1 1 6 】

【表5】

| 配合材料                | 比較例1  |        | 比較例2  |        |
|---------------------|-------|--------|-------|--------|
|                     | 種類    | 配合量(g) | 種類    | 配合量(g) |
| ポリアミック酸オリゴマー溶液      | A-7   |        | A-8   |        |
| BPDA                | 29.4  | BPDA   | 29.4  |        |
| ODA                 | 20.0  | ODA    | 20.0  |        |
| NMP                 | 197.8 | NMP    | 197.8 |        |
| ポリアミック酸オリゴマーの重平均分子量 | 36000 | 360    | 0     |        |
| ポリアミック酸オリゴマーのユニット数  | 73    |        | 0     |        |

【0117】

10

20

30

【表6】

| 比較例3                     |     | 比較例4   |     | 比較例5   |     | 比較例6   |      |
|--------------------------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|------|
|                          |     | B-7    |     | B-8    |     | B-9    |      |
| 配合                       | 種類  | 配合量(g) | 種類  | 配合量(g) | 種類  | 配合量(g) | 種類   |
| ポリアミック酸オリゴマー溶液           | A-7 | 20     | A-8 | 20     | A-1 | 20     | A-1  |
| カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 | SB4 | 80     | SB4 | 80     | SB4 | 200    | SB4  |
| 有機極性溶媒(NMP)              | NMP | 984    | NMP | 984    | NMP | 984    | NMP  |
| 配合                       | 配合比 | 配合比    | 配合比 | 配合比    | 配合比 | 配合比    | 配合比  |
| ポリアミック酸オリゴマー             | 0.4 | 0.4    | 0.4 | 0.4    | 0.4 | 0.01   | 0.01 |
| カーボンブラック                 | 8   | 8      | 20  | 20     | 100 | 8      | 100  |
| 有機極性溶媒(NMP)              | 100 | 100    | 100 | 100    | 100 | 100    | 100  |

カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液の調整

【0118】

10

20

30

40

【表7】

| 比較例7                     |      | 比較例8 |       | 比較例9 |       | 比較例10 |       |
|--------------------------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|
|                          |      | C-7  | C-8   | C-9  | C-10  |       |       |
| カーボンブラック分散ポリアミック酸溶液      |      | B-7  | 108.4 | B-8  | 104.4 | B-9   | 120.4 |
| カーボンブラック分散ポリアミック酸オリゴマー溶液 |      | BPDA | 23.5  | BPDA | 23.5  | BPDA  | 23.5  |
| テトラカルボン酸二無水物             |      | ODA  | 16    | ODA  | 16    | ODA   | 16    |
| ジアミン化合物                  |      |      |       |      |       |       |       |
| 配合                       | 配合比  |      | 配合比   |      | 配合比   |       | 配合比   |
| ポリアミック酸オリゴマー             | 0.4  |      | 0.4   |      | 0.4   |       | 0.01  |
| ポリアミック酸                  | 39.5 |      | 39.5  |      | 39.5  |       | 39.5  |
| カーボンブラック                 | 8    |      | 8     |      | 8     |       | 8     |
| 有機極性溶媒 (IMP)             | 100  |      | 100   |      | 100   |       | 100   |

カーボンブラック分散ポリアミック酸溶液の調整

【0119】

10

20

30

40

【表8】

ポリイミド無端ペルトの評価

|                      | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| ポリイミド無端ペルト           | D-7   | D-8   | D-9   | D-10  |
| カーボンブラック分散ポリアミック樹脂溶液 | C-7   | C-8   | C-9   | C-10  |
| ベルト特性(単位)            |       |       |       |       |
| 膜厚(μm)               | 80    | 80    | 80    | 80    |
| 表面抵抗率の面内ばらつき(logΩ/□) | ±1.1  | ±2.4  | ±0.99 | ±2.1  |
| 耐折回数(回)              | 1250  | 1700  | 740   | 4000  |
| コピーケ質                |       |       |       |       |
| 濃度ムラ                 | ×     | ×     | ×     | ×     |
| 質点ディフェクト             | ×     | ×     | ×     | ×     |

## 【0120】

上記表1～8において、以下のように表記した。

B P D A : 3, 3, 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

P M D A : ピロメリット酸二無水物

O D A : 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル

P D A : p - フェニレンジアミン

10

20

30

40

50

S B 4 : S P E C I A L B L A C K 4 ( D e g u s s a 社製、p H 4 . 0 、揮発分 : 14 . 0 質量 % )

N M P : N - メチル - 2 - ピロリドン

【 0 1 2 1 】

[ 転写画質の評価 ]

実施例 19 ~ 24 および比較例 11 ~ 14 で得られた無端縫目ベルトを、図 1 に示す富士ゼロックス株式会社製 D o c u C o l o r 1 2 5 5 C P に中間転写ベルトとして装着し、マゼンダ色で全面ハーフトーン 30 % の初期プリント画質の評価を行った。本評価試験は湿度 40 % 、温度 22 ± 3 の環境で行なった。評価基準は、A4 サイズの J 紙 ( 富士ゼロックス社製 ) を用いてハーフトーン画像を印刷し、肉眼で判断して、以下の 3 段階で評価して、表 4 , 表 8 中ではそれぞれ 、 、 × で表記した。

10

【 0 1 2 2 】

・ 濃度ムラ :

：濃度ムラは確認されない。

：実用上問題ないが濃度ムラが一部確認された。

× : 濃度ムラがはっきり確認された。

【 0 1 2 3 】

( 2 ) 斑点ディフェクト :

：斑点ディフェクトは確認されない。

：実用上問題ないが斑点ディフェクトが一部確認された。

20

× : 濃度ムラがはっきり確認された。

【 0 1 2 4 】

また、本発明では、体積抵抗率の面内バラツキは ± 0 . 2 以内、耐折回数は 2 0 0 0 回以上であるものを合格とした。

【 0 1 2 5 】

上記の結果より、駆動による変形が少なく、転写電圧による抵抗低下を防止し、電気抵抗の均一性を改善し、電界依存性が少なく、さらに環境による抵抗の変化の少ないポリイミド無端ベルト、そのベルトを得るための導電性微粒子分散ポリアミック酸組成物を得ることができる。また、長期間安定して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。

30

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 6 】

本発明の活用例として、電子写真方式を用いた複写機、プリンタ等の画像形成装置への適用がある。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 7 】

【 図 1 】本発明を適用するタンデム式の画像形成装置の要部部分を説明する模試図である。

【 図 2 】体積抵抗率の計測方法を説明する図である。

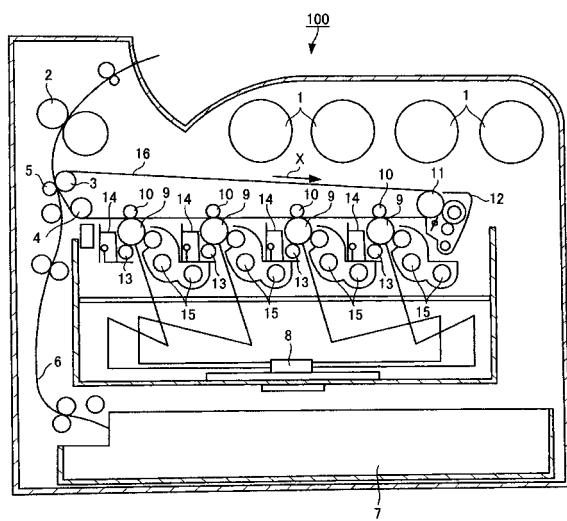
【 符号の説明 】

【 0 1 2 8 】

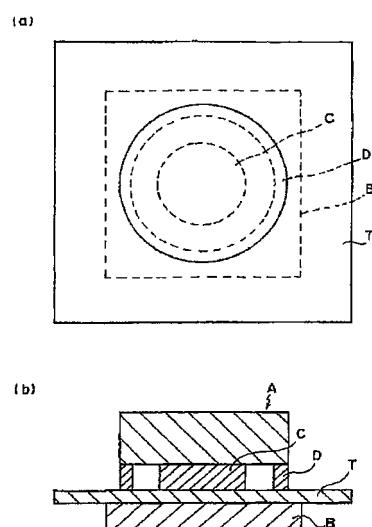
1 トナーカートリッジ、2 定着ロール、3 バックアップロール、4 テンションロール、5 2 次転写ロール、6 用紙経路、7 用紙トレイ、8 レーザ発生装置、9 感光体、10 1 次転写ロール、11 駆動ロール、12 転写クリーナー、13 帯電ロール、14 感光体クリーナー、15 現像器、16 中間転写ベルト、100 フィーラー画像形成装置、A 第一電圧印加電極、B 第二電圧印加電極、C 円柱状電極部、T 半導電性ベルト。

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-247987(JP,A)  
特開2005-247988(JP,A)  
特開2005-345901(JP,A)  
特開2006-008820(JP,A)  
特開2004-075753(JP,A)  
特開2005-247986(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 G 15 / 16  
C 08 K 3 / 00  
C 08 L 79 / 08