

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-287005

(P2004-287005A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>G03G 15/00</b>	G03G 15/00 550	2H035
<b>B29C 41/04</b>	B29C 41/04	2H078
<b>C08J 5/18</b>	C08J 5/18 CFG	2H171
<b>C08K 3/00</b>	C08K 3/00	2H200
<b>C08L 79/08</b>	C08L 79/08 Z	4F071
	審査請求 未請求 請求項の数 7 O L	(全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-77892 (P2003-77892)

(22) 出願日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(74) 代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生

(74) 代理人 100104422

弁理士 梶崎 弘一

(74) 代理人 100105717

弁理士 尾崎 雄三

(74) 代理人 100104101

弁理士 谷口 俊彦

(72) 発明者 道本 忠憲

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東

電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導電性シームレスベルト及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】半導電性シームレスベルトに関し、導電性フィラーの凝集を抑え、良好な可撓性を有する半導電性シームレスベルトを提供することを目的とする。

【解決手段】導電性フィラーを高分子分散剤の存在下で有機極性溶媒中に分散させて作製した分散液中で、ポリアミド酸との混合あるいはポリアミド酸中での重合をさせた半導電性ポリアミド酸溶液に、アミド酸に対して所定量のイミド化触媒および脱水剤を添加し、混合・攪拌することによって均一な溶液を得る工程と、円筒状金型内に塗布し回転成形して、均一な厚みのポリアミド酸塗膜を形成する工程と、塗膜を均一にゲル化する工程と、前記ポリアミド酸をポリイミドに完全に転換させるのに十分な温度と時間で加熱する工程と、からなることを特徴とする。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(1) 導電性フィラーを高分子分散剤の存在下で有機極性溶媒中に分散させて導電性フィラー分散液とし、該分散液とポリアミド酸を混合させた半導電性ポリアミド酸溶液に、アミド酸に対して0.1~1.5モル当量のイミド化触媒とアミド酸に対して0.2~3.0モル当量の脱水剤を添加し、混合・攪拌することによって均一な溶液を得る工程と、(2) 円筒状金型内に塗布し回転成形して、均一な厚みのポリアミド酸塗膜を形成する工程と、(3) 実質的にイミド化が起こらない低い温度にて、塗膜を均一にゲル化する工程と、そして(4) 前記ポリアミド酸をポリイミドに完全に転換させるのに十分な温度と時間で加熱する工程と、からなることを特徴とする半導電性シームレスベルトの製造方法。

10

**【請求項 2】**

(1) 導電性フィラーを高分子分散剤の存在下で有機極性溶媒中に分散させて導電性フィラー分散液とし、該分散液中でポリアミド酸を重合させた半導電性ポリアミド酸溶液に、アミド酸に対して0.1~1.5モル当量のイミド化触媒とアミド酸に対して0.2~3.0モル当量の脱水剤を添加し、混合・攪拌することによって均一な溶液を得る工程と、(2) 円筒状金型内に塗布し回転成形して、均一な厚みのポリアミド酸塗膜を形成する工程と、(3) 実質的にイミド化が起こらない低い温度にて、塗膜を均一にゲル化する工程と、そして(4) 前記ポリアミド酸をポリイミドに完全に転換させるのに十分な温度と時間で加熱する工程と、からなることを特徴とする半導電性シームレスベルトの製造方法。

20

**【請求項 3】**

前記導電性フィラーをカーボンブラックとし、前記高分子分散剤が少なくともポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の半導電性シームレスベルトの製造方法。

**【請求項 4】**

前記有機極性溶媒が、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド及びN-メチル-2-ピロリドンからなることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の半導電性シームレスベルトの製造方法。

**【請求項 5】**

前記イミド化触媒が第3級アミンを含むことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の半導電性シームレスベルトの製造方法。

30

**【請求項 6】**

前記脱水剤が無水酢酸を含むことを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の半導電性シームレスベルトの製造方法。

**【請求項 7】**

前記半導電性ポリアミド酸溶液にイミド化触媒と脱水剤を含有してなる樹脂溶液組成物の5における粘度が150 Pa・s以下であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の半導電性シームレスベルトの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導電性シームレスベルトに関するもので、例えば、電子写真式画像形成装置に用いられるシームレスベルトおよびその製造方法として特に有用である。

40

**【0002】****【従来の技術】**

複写機、レーザービームプリンター、ファクシミリ及びこれらの複合装置などの電子写真式画像形成装置においては、一般的に、帯電させた感光体の表面に、画像読取装置で得られた画像に対応する静電潜像を形成し、現像器によってトナー画像とした後、シームレスベルトからなる中間転写体に静電転写(一次転写)し、中間転写体から紙等へ再度転写(二次転写)して定着ロールまたは定着ベルトで加熱定着される。また、中間転写体だけではなく、感光体や転写を兼ねた定着等にもシームレスベルトの使用が検討されるようにな

50

ってきている。

【0003】

従来より、シームレスベルトの材料としては、成形性が良いこと、軽量であること等の理由からプラスチック材料が使用され、このプラスチック材料としては、耐熱性、機械的強度、耐環境特性に優れることから、ポリイミド系樹脂を使用したポリイミド系シームレスベルトの検討がなされている。また静電的な転写方式に用いられるベルト材料に要求される特性としては、表面抵抗値が $10^8 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の、いわゆる中抵抗を有することが挙げられる。そこで、ポリイミド樹脂中に多量のカーボンブラックを含有せしめる手法が一般的に用いられている（例えば特許文献1または2参照）。

【0004】

10

【特許文献1】

特開平5-77252号公報

【特許文献2】

特開平10-63115号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリイミド樹脂の合成、製膜は複雑な工程を経るためこのカーボンブラックの凝集による不具合、即ち抵抗率のばらつきや使用中の電氣的負荷による電気抵抗値が低下する問題がある。このような電気抵抗値の低下は転写時にベルトに過大な電流を流すため、該ベルトを中間転写ベルトに用いた場合、トナーのチリ（飛散）等画像上の不具合を発生させる。また、このような抵抗低下は、電子写真方式の画像形成装置における半導電性ベルトの寿命の短命化につながり、ベルトの交換等のメンテナンスの手間とランニングコストを押し上げる結果につながる。

20

【0006】

また、樹脂中に存在する多量のカーボンブラックは、樹脂の可撓性を著しく低下させ、このようなベルトを装置中に組み込んだ際のクラック発生などの部品破損が生じるまでの期間の短命化、すなわち、上記同様、電子写真方式の画像形成装置における半導電性ベルトの寿命の短命化につながり、ベルトの交換等のメンテナンスの手間とランニングコストを押し上げる結果につながる。

【0007】

30

そこで、本発明の目的は、ポリイミド樹脂の合成、製膜は複雑な工程を経てもカーボンブラックの凝集が抑えられ、かつカーボンブラックを多量に充填した場合でも良好な可撓性を有する半導電性シームレスベルトを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、半導電性シームレスベルトについて鋭意研究したところ、下記のシームレスベルトおよびその製造方法によって良好な可撓性を有する半導電性シームレスベルトを提供することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

40

本発明は、半導電性シームレスベルトの製造方法において、(1)導電性フィラーを高分子分散剤の存在下で有機極性溶媒中に分散させて導電性フィラー分散液とし、該分散液とポリアミド酸を混合させた半導電性ポリアミド酸溶液に、アミド酸に対して0.1~1.5モル当量のイミド化触媒とアミド酸に対して0.2~3.0モル当量の脱水剤を添加し、混合・攪拌することによって均一な溶液を得る工程と、(2)円筒状金型内に塗布し回転成形して、均一な厚みのポリアミド酸塗膜を形成する工程と、(3)実質的にイミド化が起こらない低い温度にて、塗膜を均一にゲル化する工程と、そして(4)前記ポリアミド酸をポリイミドに完全に転換させるのに十分な温度と時間で加熱する工程と、からなることを特徴とする。かかる製造方法により、均一に分散された導電性フィラーがベルト製膜されるまで、著しい凝集を起こすことがないため、抵抗率のばらつきや電気抵抗値の低

50

下が抑えられ、かつイミド化触媒と脱水剤の使用で、可撓性に優れたシームレスベルトを提供することができる。従って、ベルトの長寿命化が達成され、ベルトの交換等のメンテナンスの手間とランニングコストを低減できる。

【0010】

また、(1)導電性フィラーを高分子分散剤の存在下で有機極性溶媒中に分散させて導電性フィラー分散液とし、該分散液中でポリアミド酸を重合させた半導電性ポリアミド酸溶液に、アミド酸に対して0.1~1.5モル当量のイミド化触媒とアミド酸に対して0.2~3.0モル当量の脱水剤を添加し、混合・攪拌することによって均一な溶液を得る工程と、(2)円筒状金型内に塗布し回転成形して、均一な厚みのポリアミド酸塗膜を形成する工程と、(3)実質的にイミド化が起こらない低い温度にて、塗膜を均一にゲル化する工程と、そして(4)前記ポリアミド酸をポリイミドに完全に転換させるのに十分な温度と時間で加熱する工程と、からなることを特徴とする。かかる製造方法により、さらに均一に分散された導電性フィラーの凝集を防止し、抵抗率のばらつきや電気抵抗値の低下が抑えられた可撓性に優れたシームレスベルトを提供することができる。

10

【0011】

このとき、前記導電性フィラーをカーボンブラックとし、前記高分子分散剤が少なくともポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を含むことが好適である。少量の添加で、所望の表面抵抗率を出現させるには、カーボンブラックが好ましく、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を含む高分子分散剤を用い、ポリアミド酸溶液との溶解性の優れた有機極性溶媒との組合せによって、カーボンブラックの分散性がより高まることとなる。

20

【0012】

また、前記有機極性溶媒が、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド及びN-メチル-2-ピロリドンからなることが好適である。こうした有機極性溶媒は、低分子量で成型品からの除去が容易であり、かつカーボンブラックの分散性に優れた特性を有する。

【0013】

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

【0014】

また、前記脱水剤が無水酢酸を含むことが好適である。比較的短時間で化学イミド化ができ、さらに成膜時にできる強固な分子鎖によって、優れた機械的強度及び寸法安定性を有することができる。

30

【0015】

さらに、前記半導電性ポリアミド酸溶液にイミド化触媒と脱水剤を含有してなる樹脂溶液組成物の5における粘度が150Pa・s以下であることが好適である。ゲル状欠陥を防止しつつ、膜厚のばらつきや泡の巻き込み現象を抑え、安定的に製膜することが可能となる。

【0016】

本発明は、上記のいずれかに記載の製造方法によって作製された半導電性シームレスベルトであって、当該ベルトの表面抵抗率の常用対数値が8~13(log / )であることを特徴とする。

40

【0017】

また、上記のいずれかに記載の製造方法によって作製された半導電性シームレスベルトであって、放電劣化試験前と放電劣化試験後の表面抵抗率の差が、常用対数値で2.0(log / )以下であることが好適である。こうした特性を有するベルトによって、使用中の部分放電の発生による抵抗値低下および過電流に伴うベルトの寿命低下を防止することができる。

【0018】

さらに、上記のいずれかに記載の製造方法によって作製された半導電性シームレスベルト

50

であって、当該ベルトの引張弾性率が4000MPaかつ耐折強さが100回以上であることが好適である。こうした特性を有するベルトによって、転写方式等に用いられるベルト材料に要求される機械的な強度・弾性を満たし、かつ可撓性に優れたシームレスベルトを提供することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

つまり、本発明者らは、導電性フィラーを特定の分散剤で特定の有機溶媒中に保護、分散させることで、ポリアミド酸との混合時あるいはポリアミド酸中での重合時にもフィラーの凝集を起こすことがないことを見出した。また、該導電性フィラーを含有する半導電性ポリアミド酸溶液の製膜の際、イミド化触媒と脱水剤の存在下で、低温で、すばやくゲル化させることにより、抵抗率のばらつきや電気抵抗値の低下が抑えられ、さらに導電性フィラーを多く充填しても可撓性のあるシームレスベルトが作製できることを見出した。

10

【0020】

具体的には、本発明は、半導電性シームレスベルトの製造方法において、

(1) 導電性フィラーを高分子分散剤の存在下で有機極性溶媒中に分散させて導電性フィラー分散液とし、該分散液とポリアミド酸を混合させた半導電性ポリアミド酸溶液に、アミド酸に対して0.1~1.5モル当量のイミド化触媒とアミド酸に対して0.2~3.0モル当量の脱水剤を添加し、混合・攪拌することによって均一な溶液を得る工程と、  
(2) 円筒状金型内に塗布し回転成形して、均一な厚みのポリアミド酸塗膜を形成する工程と、  
(3) 実質的にイミド化が起こらない低い温度にて、塗膜を均一にゲル化する工程と、  
(4) 前記ポリアミド酸をポリイミドに完全に転換させるのに十分な温度と時間で加熱する工程と、

20

からなることを特徴とする。

【0021】

上記工程からなる半導電性シームレスベルト製造方法によると、均一に分散された導電性フィラーがベルト製膜されるまで、著しい凝集を起こすことがない。このため、抵抗率のばらつきや電気抵抗値の低下が抑えられ、かつイミド化触媒と脱水剤の使用で、可撓性に優れたシームレスベルトを提供できるため、ベルトの長寿命化が達成され、ベルトの交換等のメンテナンスの手間とランニングコストを低減できる。

30

【0022】

また、本発明は、半導電性シームレスベルトの製造方法であって、

(1) 導電性フィラーを高分子分散剤の存在下で有機極性溶媒中に分散させて導電性フィラー分散液とし、該分散液中でポリアミド酸を重合させた半導電性ポリアミド酸溶液に、アミド酸に対して0.1~1.5モル当量のイミド化触媒とアミド酸に対して0.2~3.0モル当量の脱水剤を添加し、混合・攪拌することによって均一な溶液を得る工程と、  
(2) 円筒状金型内に塗布し回転成形して、均一な厚みのポリアミド酸塗膜を形成する工程と、  
(3) 実質的にイミド化が起こらない低い温度にて、塗膜を均一にゲル化する工程と、  
(4) 前記ポリアミド酸をポリイミドに完全に転換させるのに十分な温度と時間で加熱する工程と、

40

からなることを特徴とする。

【0023】

上記工程からなる半導電性シームレスベルト製造方法により、上述のように、抵抗率のばらつきや電気抵抗値の低下が抑えられ、かつ可撓性に優れたシームレスベルトを提供できるため、ベルトの長寿命化が達成され、ベルトの交換等のメンテナンスの手間とランニングコストを低減できる。特に、分散液中でポリアミド酸を重合させることで、導電性フィラーが分散した状態を固定化することができることから、さらに凝集の発生を防止することができるという特有の効果を得ることができ、より優れた可撓性のあるシームレスベル

50

トを作製することができる。

【0024】

このとき、前記導電性フィラーをカーボンブラックとし、前記高分子分散剤が少なくともポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を含むことが好適である。つまり、導電性フィラーとしては、例えばケッチェンブラックやアセチレンブラック、ファーネスブラック等のカーボンブラック、アルミニウムやニッケルのような金属、酸化錫のような酸化金属化合物やチタン酸カリウム等の導電性粉末、あるいはポリアニリンやポリアセチレンのような導電性ポリマー等の適宜なものの1種又は2種以上を用いることができる。高分子分散剤については、後述のように多種のポリマーの使用が可能であるが、少なくともポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を含むことによって、ポリアミド酸溶液との溶解性の優れた有機極性溶媒との組合せによって、カーボンブラックの分散性がより高まることとなる。

10

【0025】

また、前記有機極性溶媒が、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド及びN-メチル-2-ピロリドンからなることが好適である。つまり、有機極性溶媒については、後述のように多種の溶剤の使用が可能であるが、特に上記のような有機極性溶媒は、低分子量で成型品からの除去が容易であり、かつ導電性フィラー、特にカーボンブラックの分散性に優れた特性を有する。従って、こうした有機極性溶媒を使用することで、表面抵抗率のバラツキの少ない、電気抵抗値の低下が生じないベルトを容易に作製することができる。

【0026】

さらに、前記イミド化触媒が、第3級アミンを含むことが好適である。つまり、本発明における化学イミド化触媒については、触媒自体の安定性が高く、イミド化の制御が容易で、かつ、急激な反応を生じることがないことが好ましく、第3級アミンを含む触媒は好適であるといえる。第3級アミンの具体的な化合物については、後述する。

20

【0027】

また、本発明は、前記脱水剤が無水酢酸を含むことを特徴とする半導電性シームレスベルトの製造方法を提供する。具体的な化合物は、後述するが、適正な量の脱水剤を添加することによって比較的短時間で化学イミド化を行うことができるとともに、成膜時にできる強固な分子鎖によって、優れた機械的強度及び寸法安定性を有することができる。特に、本発明においては、無水酢酸を含む脱水剤が好ましい。

30

【0028】

さらに、本発明は半導電性ポリアミド酸溶液にイミド化触媒と脱水剤を含有してなる樹脂溶液組成物の5における粘度が150 Pa·s以下であることを特徴とする半導電性シームレスベルトの製造方法を提供する。150 Pa·sを超える粘度では、膜厚のばらつきが顕著に高くなり、ゲル状欠陥や泡の巻き込み現象が生じるおそれがある。従って、上記のように化学イミド化を行う前、特に塗膜を作製する前に、粘度を制御することで安定的に製膜することが可能となる。なお、ここでいう粘度は、B型粘度計を用いて測定した値を基準とする。

【0029】

また、本発明に係る半導電性シームレスベルトは、表面抵抗率の常用対数値が8~13 (log / )であることが好適である。表面抵抗率が13 (log / )を超えると、電子写真式画像形成装置に用いられた場合等において、ベルトの残留電位が高くなり、転写不良が生じ、画質が乱れやすくなり好ましくない。また、表面抵抗率が8 (log / )未満であれば、トナーのチリ(飛び散り)がおこり画質が粗くなってしまうおそれがある。上記の製造方法は、従来の方法では困難であったシームレスベルトにおけるこうした特性を確保するのに最適であり、可撓性を有しかつ安定した半導電性を有するシームレスベルトを容易に提供することができる。なお、ここでいう表面抵抗率は、後述の<評価方法>に記載した方法を用いて測定した値を基準とする。

40

【0030】

さらに、本発明に係る半導電性シームレスベルトは、放電劣化試験前と放電劣化試験後の

50

表面抵抗率の差が、常用対数値で2.0 (log / )以下であることが好適である。導電性フィラーなどがベルト内において均一に分散していないと、電子写真式画像形成装置に用いられた場合等において、部分的に放電が生じることがあり、逆に、放電試験を行うことによって、こうした欠陥を検知することができる。具体的には、放電劣化試験前後での表面抵抗率の差が2.0 (log / )を超えると、使用中の部分放電の発生による抵抗値低下や過電流に伴うベルトの寿命低下を生じることがあり、予め係る試験によって確認・選別されたベルトを供給することで、長期間安定した転写等が可能となる。なお、ここでいう放電劣化試験は、後述の<評価方法>に記載した方法を基準として行うものとする。

#### 【0031】

また、本発明に係る半導電性シームレスベルトは、引張弾性率が4000MPaかつ耐折強さが100回以上であることが好適である。つまり、転写方式等に用いられるベルト材料には一定の機械的強度・弾性が要求され、引張弾性率あるいは耐折強さが上記よりも小さい場合には、ベルトが破損しやすくなり好ましくない。上記製造方法によって作製された、強度・可撓性に優れたシームレスベルトを提供することによって、電子写真式画像形成装置における長期間安定した転写等が可能となる。なお、ここでいう引張弾性率および耐折強さは、後述の<評価方法>に記載した方法を用いて測定した値を基準とする。

#### 【0032】

以下、本発明について、より詳細に説明する。

まず、前記有機極性溶媒中にカーボンブラック及び高分子分散剤を添加、分散してカーボンブラック分散液を調製する。本発明に用いるカーボンブラックは、平均粒子径が5~100nmであり、好ましくは10~70nmであり、より好ましくは15~60nmである。平均粒子径が5nm未満のものは、実質的に入手することが困難であり、平均粒子径が100nmを越える場合、該カーボンブラックを含有したポリイミド樹脂組成物の表面粗さ、機械的強度及び電気抵抗制御性等の観点から実用上満足できるものが得られ難いからである。前記平均粒子径は、電子顕微鏡などで測定された一次粒子径に基づく平均粒子径を示す。また、前記カーボンブラックは、粒子表面にポリマーをグラフト化させたり、絶縁材を被覆したりすることで電気抵抗を制御してもよく、カーボンブラック粒子表面に酸化処理を施してもよい。本発明に用いるカーボンブラックとしては、例えばファーンズブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

#### 【0033】

具体的には、ファーンズブラックとして、デグサ・ヒュルス社製の「Special Black 550」、「Special Black 350」、「Special Black 250」、「Special Black 100」、「Printex 35」、「Printex 25」、三菱化学社製の「MA7」、「MA77」、「MA8」、「MA11」、「MA100」、「MA100R」、「MA220」、「MA230」、キャボット社製の「MONARCH 1300」、「MONARCH 1100」、「MONARCH 1000」、「MONARCH 900」、「MONARCH 880」、「MONARCH 800」、「MONARCH 700」、「MOGUL L」、「REGAL 400R」、「VULCAN XC-72R」等が挙げられ、チャンネルブラックとしてデグサ・ヒュルス社製の「Color Black FW200」、「Color Black FW2」、「Color Black FW2V」、「Color Black FW1」、「Color Black FW18」、「Special Black 6」、「Color Black S170」、「Color Black S160」、「Special Black 5」、「Special Black 4」、「Special Black 4A」、「Printex 150T」、「Printex U」、「Printex V」、「Printex 140U」、「Printex 140V」等が挙げられ、単独及び複数種類のカーボンブラックを併用してもよい。

#### 【0034】

本発明に用いられる高分子分散剤としては、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ

10

20

30

40

50

(N, N' - ジエチルアクリルアジド)、ポリ(N - ビニルホルムアミド)、ポリ(N - ビニルアセトアミド)、ポリ(N - ビニルフタルアミド)、ポリ(N - ビニルコハク酸アミド)、ポリ(N - ビニル尿素)、ポリ(N - ビニルピペリドン)、ポリ(N - ビニルカプロラクタム)、ポリ(N - ビニルオキサゾリン)等が挙げられ、単独又は複数の高分子分散剤を添加することができる。また、この他に本発明の目的の範囲内で、高分子材料、界面活性剤、無機塩害の分散安定化剤を用いることもできる。本発明においては、カーボンブラックの分散性がより高まることから、ポリ(N - ビニル - 2 - ピロリドン)を含むことが好ましい。

#### 【0035】

本発明に用いる有機極性溶媒は、導電性フィラー、特にカーボンブラックの分散性を高めるものであれば特に制限されないが、N, N - ジアルキルアミド類が有用であり、例えば低分子量のものとしてN, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等が挙げられる。これらは、蒸発、置換又は拡散によりポリアミド酸及びポリアミド酸成形品から容易に除去することができる。また、上記以外の有機極性溶媒として、N, N - ジエチルホルムアミド、N, N - ジエチルアセトアミド、N, N - ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、ピリジン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、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。

#### 【0036】

次に、半導電性ポリアミド酸溶液を調製するためには、有機極性溶媒中にジアミンと酸二無水物を溶解し、重合反応後得られたポリアミド酸溶液中に該カーボンブラック分散液を添加し混合・攪拌する方法、該カーボンブラック分散液中にジアミン及び酸二無水物を溶解し、重合反応する方法等が挙げられるが、カーボンブラックの分散性を均一にするためには、後者の方法が好ましい。

#### 【0037】

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

#### 【0038】

ジアミンとしては、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジクロロベンジジン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、1, 5 - ジアミノナフタレン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェニルジアミン、ベンジジン、3, 3' - ジメチルベンジジン、3, 3' - ジメトキシベンジジン、4, 4' - ジアミノ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, 4 - ビス( - アミノ - t - プチル)トルエン、ビス(p - - アミノ - t - プチルフェニル)エーテル、ビス(p - - メチル - t - アミノフェニル)ベンゼン、ビス - p - (1, 1 - ジメチル - 5 - アミノ - ベンチル)ベンゼン、1 - イソプロピル - 2, 4 - m - フェニレンジアミン、m - キシリレンジアミン、p - キシリレンジアミン、ジ(p - アミノシクロヘキシル)メタン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ジアミノプロピルテトラメチレン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、4, 4 - ジメチルヘプタメチレンジアミ

10

20

30

40

50

ン、2, 11 - ジアミノドデカン、1, 2 - ビス - 3 - アミノプロポキシエタン、2, 2 - ジメチルプロピレンジアミン、3 - メトキシヘキサメチレンジアミン、2, 5 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、5 - メチルノナメチレンジアミン、2, 11 - ジアミノドデカン、2, 17 - ジアミノエイコサデカン、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 10 - ジアミノ - 1, 10 - ジメチルデカン、1, 12 - ジアミノオクタデカン、2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、ピペラジン、 $H_2N(CH_2)_3O(CH_2)_2OCH_2NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3N(CH_2)_2(CH_2)_3NH_2$  等が挙げられる。

#### 【0039】

10

これらの酸二無水物とジアミンを重合反応させる際の溶媒としては適宜なものを用いるが、溶解性等の点から有機極性溶媒が好ましく用いられ、カーボンブラックの分散用と重合反応の溶媒用とを兼用できるものがより好ましい。

#### 【0040】

各原料の配合量に関しては、最終的に得られるポリイミド樹脂組成物の目的とする用途により、これに適合した組成を実験的に検討する必要がある。例えば、表面抵抗率の常用対数値が8 ~ 13 (log / ) である半導電性シームレスベルトを得るためのカーボンブラックの添加量は、ポリイミド樹脂固形分に対し10 ~ 40重量%程度が好ましく、10 ~ 30重量%がより好ましい。前記抵抗領域を発現するためには高導電性カーボンブラックを用いる必要があり、このような高導電性カーボンブラックを10重量%より少ない低添加量で加えると、安定した抵抗を再現よく製造するのが困難となる場合がある。一方、40重量%より多いと、ポリイミド樹脂本来の高い機械特性が損なわれ、脆性が発現し、ベルトを複数の駆動ローラ等により駆動する際にベルト端面に亀裂を生じることがある。

20

#### 【0041】

前記半導電性ポリアミド酸溶液のモノマー濃度(溶媒中の酸二無水物成分とジアミン成分の濃度)は、種々の条件に応じて設定されるが、5 ~ 30重量%が好ましい。また、重合反応は窒素雰囲気下で行い、反応温度は60以下に設定することが好ましく、反応時間は0.5 ~ 10時間程度が好ましい。半導電性ポリアミド酸溶液は、重合反応の進行に従い、溶液粘度が増大するため、粘度を調整することができる。また、溶媒の添加等でモノマー濃度を下げることによって、粘度の調整も可能である。本発明における半導電性ポリアミド酸溶液の粘度は、通常、1 ~ 1000 Pa · sである。

30

#### 【0042】

次に、該半導電性ポリアミド酸溶液にイミド化触媒と脱水剤が添加され均一に混合された後、円筒状金型内で製膜され、ポリイミドへと転換される。

#### 【0043】

本発明にかかるポリアミド酸溶液に添加する化学イミド化触媒としては、第3級アミンが好ましく、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、N - ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリンなどの複素環式第3級アミン類などが挙げられる。これらは、アミド酸に対し、0.1 ~ 1.5モル当量、好ましくは、0.4 ~ 1.0モル当量添加される。

40

#### 【0044】

さらに、本発明にかかるポリアミド酸溶液に添加する脱水剤は、例えば脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N' - ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリーールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種以上の混合物が挙げられる。それらのうち、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水ラク酸等の脂肪族無水物またはそれらの2種以上の混合物が、好ましく用いられる。脱水剤の量としては、0.2 ~ 3.0モル当量、好ましくは1.5 ~ 2.4モル当量の割合で用いる。この範囲を外れると化学イミド化率が好適な範囲を下回ったり、支持体からの離型性が悪化したりする。

50

## 【0045】

イミド化触媒と脱水剤が添加された半導電性ポリアミド酸溶液は、ディスペンサーにより鏡面仕上げした円筒状金型の内周面に塗布される。内面に塗布された溶液は遠心成形の高速回転により、脱泡、レベリングされ厚みが均一で精度の良い樹脂層が得られる。回転数は、金型径にもよるが、通常500～2000rpm、好ましくは、800～1500回転である。

## 【0046】

該イミド化触媒と脱水剤が添加された半導電性ポリアミド酸溶液は、室温付近または室温より高い温度で反応して、ポリアミド酸をポリイミドへと転換させる。この化学的転換反応は10～120までの温度で起こり、反応は温度が高いほど非常に迅速になり、温度が低いほど遅くなる。約10未満では、ポリアミド酸の化学的転換は実際に停止するといわれており、半導電性ポリアミド酸溶液の温度は、イミド化触媒と脱水剤が添加される前から均一塗膜が作られるまでは10未満に維持する必要がある。金属製金型内で回転成形により、均一な塗膜とされた半導電ポリアミド酸は、金型内でゆっくり回転されながら、80～120に加熱されて、1～5分でカーボンブラックが分散された状態で自立性のあるゲル状物となる。有機溶剤が完全に除去、残存するポリアミド酸をポリイミドへ完全転換させるため、該ゲル状物は、300～450の高温で処理される。好ましくは320～420の温度で5～60分間、好ましくは10～30分間にわたって加熱するのが好ましい。

## 【0047】

完全イミド化された形成物は、次に、常温まで冷却後、金型より離型され、ベルト状物として取り出される。このようにして得られた半導電性シームレスベルトは、本発明の目的である良好な可撓性を有し、複写機、プリンタ等の転写搬送ベルト、中間転写ベルト、転写定着ベルト、感光体ベルトなどの機能性ベルトとして優れた特性を発揮することができる。併せて、その他広範囲な分野への用途展開も可能である。

## 【0048】

また、本発明の製造方法は、上記用途のシームレスベルトに限らずあらゆる分野に用いられるベルトに適用できる。

## 【0049】

以上は、ポリイミド樹脂について主に述べたが、同様の技術は、他の樹脂にも適用可能であることはいうまでもない。例えば、ポリアミドイミドやポリベンズイミダゾールなどが挙げられる。

## 【0050】

## 【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。実施例等における評価項目は下記のようにして測定を行った。なお、本発明がかかる実施例、評価方法に限定されるものでないことはいうまでもない。

## 【0051】

## &lt;評価方法&gt;

## (1) 表面抵抗率とそのばらつき

ハイレスタUP、MCP-HTP16(三菱化学社製、プローブ:UR-100)にて印加電圧100V、10秒後、測定条件25、60%RHでの表面抵抗率を調べ、その表面抵抗率を常用対数値にて示した。各サンプルにつき9箇所を測定して、その変動幅により表面抵抗率のばらつきを評価した。

## (2) 放電劣化試験

サンプルにコロナ放電処理を行い放電劣化させることにより、電圧の集中による表面抵抗率の低下と同様の効果が得られる。実施例、比較例で得た各サンプルをコロナ放電試験機を用いて、電圧:70V、電流:3A、電極長さ0.3m、電極-サンプル間距離:3m、サンプル移動速度:0.45m/minという条件下でコロナ放電処理を行い、処理前と処理後の表面抵抗率を測定して表面抵抗率の低下量(s)を求めた。

10

20

30

40

50

## (3) 引張弾性率

JIS K 6301 に準じて、ダンベル 3 号の打ち抜き試験片 (幅 5 mm) について調べた。

## (4) 耐折強さ

JIS P 8110 に準じて、試験片 (全長 110 mm / 幅 15 mm) が破断するまでの往復折り曲げ回数を測定した。

## 【0052】

## &lt;実施例 1&gt;

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 1700 g 中にカーボンブラック (MA100、三菱化学社製、ファーネスブラック、一次粒子に基づく平均粒子径 22 nm) 200 g とポリ (N-ビニル-2-ピロリドン) 100 g を添加した。ボールミルで 12 時間室温で攪拌することにより分散した後、#400 ステンレスメッシュでろ過しカーボン濃度 10% のカーボン分散液を得た。このカーボン液 1923.39 g を 5000 ml の 4 つ口フラスコに移し、N-メチル-2-ピロリドン 2040.13 g と p-フェニレンジアミン 227.09 g (2.1 モル) を仕込み、常温で攪拌させながら溶解した。次いで、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 617.86 g (2.1 モル) を添加し、温度 20 で 1 時間反応させた後、75 で 20 時間加熱しながら攪拌することにより、B 型粘度計による溶液粘度が 160 Pa・s のカーボンブラック含有ポリイミド前駆体溶液 (固形分濃度 20 wt%、カーボンブラックの添加量樹脂に対して 25 部) を得た。このカーボンブラック含有ポリイミド前駆体溶液を #800 のステンレスメッシュを用いてろ過し、半導電性シームレスベルト形成用ワニスとした。

次に、5 に冷却した前記の半導電性シームレスベルト形成用ワニスのアミド酸に対し 0.5 モル当量のイソキノリンと 2.0 モル当量の無水酢酸を添加し、均一攪拌したのち、ディスペンサーにより、直径 200 mm、長さ 500 mm の円筒状金型の内周面に厚みが 600 μm になるように塗布した。このときのワニス粘度は、5 で 50 Pa・s であった。ここまで溶液温度は 5 を維持していた。次に、回転成形機にて 1500 rpm で 10 分間回転させて均一厚の展開層としたのち、50 rpm で回転させながら該円筒状金型の外側より 100 の熱風を 5 分間吹き付けゲル化させた後、300 で 2 分間、380 で 10 分間加熱処理して、溶媒の除去とイミド化を完結させた。その後、冷却、金型より剥離して、75 μm の半導電性シームレスベルトを得た。

## 【0053】

## &lt;実施例 2&gt;

実施例 1 で得られたカーボン液 1442.93 g を 5000 mL の 4 つ口フラスコに移し、N-メチル-2-ピロリドン 1533.22 g と p-フェニレンジアミン 129.77 g (1.2 モル) と 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 60.06 g (0.3 モル) を仕込み、常温で攪拌させながら溶解した。次いで、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 441.33 g (1.5 モル) を添加し、温度 20 で 1 時間反応させた後、75 で 20 時間加熱しながら攪拌することにより、B 型粘度計による溶液粘度が 130 Pa・s のカーボンブラック含有ポリイミド前駆体溶液 (固形分濃度 20 wt%、カーボンブラックの添加量樹脂に対して 25 部) を得た。このカーボンブラック含有ポリイミド前駆体溶液を #800 のステンレスメッシュを用いてろ過し、半導電性シームレスベルト形成用ワニスとした。

次に、5 に冷却した前記の半導電性シームレスベルト形成用ワニスのアミド酸に対し 0.1 モル当量のイソキノリンと 2.0 モル当量の無水酢酸を添加し、均一攪拌したのち、ディスペンサーにより、直径 200 mm、長さ 500 mm の円筒状金型の内周面に厚みが 600 μm になるように塗布した。このときのワニス粘度は、5 で 50 Pa・s であった。ここまで溶液温度は 5 を維持していた。次に、回転成形機にて 1500 rpm で 10 分間回転させて均一厚の展開層としたのち、50 rpm で回転させながら該円筒状シリンドラの外側より 100 の熱風を 5 分間吹き付けゲル化させた後、300 で 5 分間、380 で 10 分間加熱処理して、溶媒の除去とイミド化を完結させた。その後、冷却、

金型より剥離して、75  $\mu\text{m}$ の半導電性シームレスベルトを得た。

【0054】

<比較例1>

イミド化触媒をアミド酸に対して、0.05モル当量とした以外は、実施例1と同様にし  
て、平均厚さ75  $\mu\text{m}$ のシームレスベルトを得た。

【0055】

<比較例2>

イミド化触媒及び脱水剤を使用しないこと以外は実施例1と同様にし、平均厚さ76  $\mu\text{m}$   
のシームレスベルトを得た。

【0056】

<比較例3>

イミド化触媒及び脱水剤を使用しないこと以外は実施例2と同様にし、平均厚さ76  $\mu\text{m}$   
のシームレスベルトを得た。

【0057】

<比較例4>

分散剤を使用しない以外は実施例1と同様にし、平均厚さ75  $\mu\text{m}$ のシームレスベルト  
を得た。

【0058】

<比較例5>

分散剤、イミド化触媒及び脱水剤を使用しないこと以外は実施例1と同様にし、平均厚  
さ76  $\mu\text{m}$ のシームレスベルトを得た。

【0059】

<評価結果>

以上の実施例、比較例の評価結果を表1にまとめる。

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
分散剤	あり	あり	あり	あり
イミド化触媒/脱水剤 (対アミド酸モル当量)	0.5 /2.0	0.2 /2.0	0.05 /2.0	—
表面抵抗率 (Log $\Omega$ /□)	10.8	10.9	10.8	10.9
表面抵抗率のばらつき (—)	0.2	0.2	1.3	1.2
放電劣化試験 ( $\Delta\rho s$ ) (Log $\Omega$ /□)	0.1	0.2	1.4	1.5
引張弾性率 (MPa)	6600	5500	6350	6420
耐折強さ (回)	165	295	58	38

10

20

	比較例 3	比較例 4	比較例 5
分散剤	あり	なし	なし
イミド化触媒/脱水剤 (対アミド酸モル当量)	—	0.5 /2.0	—
表面抵抗率 (Log $\Omega$ /□)	10.8	10.7	10.8
表面抵抗率のばらつき (—)	1.3	2.1	3.2
放電劣化試験 ( $\Delta\rho s$ ) (Log $\Omega$ /□)	1.5	2.2	2.4
引張弾性率 (MPa)	5500	6300	6350
耐折強さ (回)	80	75	5

30

40

表 1 の結果より、本発明の分散剤を用い、イミド化触媒及び脱水剤の存在下で製膜すれば、表面抵抗のばらつきが小さくかつ可撓性のあるシームレスベルトが得られることは明らかである。

【0060】

【発明の効果】

本発明の半導電性シームレスベルト製造方法によると、均一に分散された導電性ファイラー

50

がベルト製膜されるまで、著しい凝集を起こすことがないため、抵抗率のばらつきや電気抵抗値の低下が抑えられ、かつイミド化触媒と脱水剤の使用で、可撓性に優れたシームレスベルトを提供できる。本発明の半導電性シームレスベルトを感光体ベルト基体や中間転写体として用いれば、安定した画像とベルトの長寿命化が達成され、ベルトの交換等のメンテナンスの手間とランニングコストを低減できる。

【0061】

このとき、前記導電性フィラーをカーボンブラックとし、前記高分子分散剤が少なくともポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)を含むことで、導電性フィラーを少量添加するだけで所望の表面抵抗率を出現させ、かつフィラーの分散性がより高まることとなる。

【0062】

また、前記有機極性溶媒が特定物からなる場合には、低分子量で成型品からの除去が容易であり、かつカーボンブラックの優れた分散性を有することができる。

【0063】

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

【0064】

また、前記脱水剤が無水酢酸を含む場合には、比較的短時間で化学イミド化ができ、さらに成膜時にできる強固な分子鎖によって、優れた機械的強度及び寸法安定性を有することができる。

【0065】

さらに、イミド化触媒と脱水剤を含有してなる樹脂溶液組成物の粘度が所定の範囲にある場合には、ゲル状欠陥を防止しつつ、膜厚のばらつきや泡の巻き込み現象を抑え、安定的に製膜することが可能となる。

【0066】

上記のいずれかに記載の製造方法によって作製され、所定の表面抵抗率を有する半導電性シームレスベルトについては、電子写真式画像形成装置に用いた場合等において、ベルトの残留電位による転写不良やトナーのチリなどの乱れのない画質を得ることができるという優れたシームレスベルトの供給が可能となる。

【0067】

また、上記のいずれかに記載の製造方法によって作製され、放電劣化試験前と放電劣化試験後の表面抵抗率の差が所定の範囲にある半導電性シームレスベルトについては、使用中の部分放電の発生による抵抗値低下および過電流に伴うベルトの寿命低下を防止することができる。

【0068】

さらに、上記のいずれかに記載の製造方法によって作製され、引張弾性率および耐折強さが所定の範囲にある半導電性シームレスベルトによって、転写方式等に用いられるベルト材料に要求される機械的な強度・弾性を満たし、かつ可撓性に優れたシームレスベルトを提供することができる。

10

20

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G 15/16	G 0 3 G 15/16	4 F 2 0 5
G 0 3 G 15/24	G 0 3 G 15/24	4 J 0 0 2
G 0 3 G 21/00	G 0 3 G 21/00 3 5 0	
// B 2 9 K 79:00	B 2 9 K 79:00	
B 2 9 L 29:00	B 2 9 L 29:00	

(72)発明者 笠置 智之

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(72)発明者 川嶋 徹

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

Fターム(参考) 2H035 CA05 CB06

2H078 AA13 BB01 CC06 DD05

2H171 FA07 FA26 FA30 GA25 PA03 QA09 QA24 QC05 QC14 QC37

QC40 SA32 TB14 UA03 UA06 UA07 UA10 UA14 UA23 UA24

XA03

2H200 FA16 GA24 GB40 HB13 JA25 JA26 JA27 JB06 JB45 JB46

JB47 JC15 JC16 JC17 LC03 MA02 MA13 MA14 MA17 MA20

MB02 MB03 MB05 MC03

4F071 AA60 AB03 AC04 AC12 AE02 AE03 AE10 AE15 AE19 AF37

AG01 AG05 AG28 AH17 BA03 BB02 BC01

4F205 AA40 AB13 AG16 GA01 GB01 GC04 GE24 GN01 GN17

4J002 CM041 DA036 GM01