

(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2013-245322

(P2013-245322A)

(43) 公開日 平成25年12月9日(2013.12.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 79/04 (2006.01)	C08L 79/04 Z	2H171
G03G 15/00 (2006.01)	G03G 15/00 550	2H200
G03G 15/16 (2006.01)	G03G 15/16	4F205
B29C 41/04 (2006.01)	B29C 41/04	4J002
C08K 3/04 (2006.01)	C08K 3/04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-121376 (P2012-121376)	(71) 出願人	000005496
(22) 出願日	平成24年5月28日 (2012.5.28)		富士ゼロックス株式会社
			東京都港区赤坂九丁目7番3号
		(74) 代理人	110001519
			特許業務法人太陽国際特許事務所
		(72) 発明者	三谷 優貴
			神奈川県海老名市本郷2274番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	瀬古 真路
			神奈川県海老名市本郷2274番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	大野 利和
			神奈川県海老名市本郷2274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】 熱硬化性溶液、管状体及びその製造方法、並びに、画像形成装置

(57) 【要約】

【課題】 保管時間の違いによる体積抵抗率の変動が抑制された成形体を得られる熱硬化性溶液を提供すること。

【解決手段】 全末端基の70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体と、前記ポリイミド前駆体に対する含有量が15質量%以上30質量%以下であり、且つpHが3以上4以下のカーボンブラックと、溶媒と、を含む熱硬化性溶液である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全末端基の 70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体と、
前記ポリイミド前駆体に対する含有量が 15質量%以上 30質量%以下で、pHが 3以上 4以下であり、且つ酸性基を持つ導電材と、
溶媒と、
を含む熱硬化性溶液。

【請求項 2】

前記導電材が、カーボンブラックである請求項 1 に記載の熱硬化性溶液。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性溶液の硬化層を有する管状体。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性溶液の塗膜を形成する工程と、
前記塗膜を加熱硬化する工程と、
を有する管状体の製造方法。

【請求項 5】

像保持体と、
前記像保持体の表面を帯電する帯電手段と、
帯電した前記像保持体の表面に潜像を形成する潜像形成手段と、
前記像保持体の表面の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、
前記像保持体の表面に形成された前記トナー像が転写される中間転写体であって、請求
項 3 に記載の管状体で構成された中間転写体と、
前記像保持体の表面に形成された前記トナー像を前記中間転写体の表面に一次転写する
一次転写手段と、
前記中間転写体の表面に転写された前記トナー像を被転写媒体に二次転写する二次転写
手段と、
前記記録媒体に転写された前記トナー像を定着する定着手段と、
を備えた画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本実施形態は、熱硬化性溶液、管状体及びその製造方法、並びに、画像形成装置に関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式の画像形成装置等に用いられる無端ベルトには、強度や寸法安定性が求められる場合がある。また、電子写真方式を用いた各種装置に適用するために、無端ベルトに導電剤を含んだ構成とすることが知られている。

【0003】

特許文献 1 には、ポリイミド系樹脂や導電性粉末を含有したシームレスベルトが提案されている。

特許文献 2 には、導電性金属酸化物を分散した熱硬化性ポリイミド樹脂から構成された中間転写ベルトが提案されている。

特許文献 3 には、ポリアミク酸とカーボンブラック粉体と、有機溶媒とを含有する半導電性ポリアミド酸溶液を、金属ドラムの内面に供給して加熱することで、ポリアミク酸無端管状フィルムを製造することが提案されている。

特許文献 4 には、導電剤として酸化処理カーボンブラックとポリイミド系樹脂を含む層を有する無端状の半導電性ベルトが提案されている。

【0004】

特許文献 5 には、粘度が 1～20 Pa・s の範囲の樹脂溶液にカーボンブラックを分散

10

20

30

40

50

させてカーボンブラック分散液を調製し、この調製したカーボンブラック分散液と樹脂溶液より粘度の高い粘度調整液とを混合して半導電性塗料を調製し、この半導電性塗料を塗布して半導電性部材を成形することで、半導電性部材を製造することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【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

【特許文献3】特開2002-86465号公報

【特許文献4】特開2004-287383号公報

【特許文献5】特開2007-86492号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、保管時間の違いによる体積抵抗率の変動が抑制された成形体を得られる熱硬化性溶液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題は、以下の本発明により解決される。即ち、

請求項1に係る発明は、

20

全末端基の70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体と、

前記ポリイミド前駆体に対する含有量が15質量%以上30質量%以下で、pHが3以上4以下であり、且つ酸性基を持つ導電材と、

溶媒と、

を含む熱硬化性溶液である。

【0008】

請求項2に係る発明は、

前記導電材が、カーボンブラックである請求項1に記載の熱硬化性溶液である。

【0009】

請求項3に係る発明は、

30

請求項1又は2に記載の熱硬化性溶液の硬化層を有する管状体である。

【0010】

請求項4に係る発明は、

請求項1又は2に記載の熱硬化性溶液の塗膜を形成する工程と、

前記塗膜を加熱硬化する工程と、

を有する管状体の製造方法である。

【0011】

請求項5に係る発明は、

像保持体と、

40

前記像保持体の表面を帯電する帯電手段と、

帯電した前記像保持体の表面に潜像を形成する潜像形成手段と、

前記像保持体の表面の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、

前記像保持体の表面に形成された前記トナー像が転写される中間転写体であって、請求項3に記載の管状体で構成された中間転写体と、

前記像保持体の表面に形成された前記トナー像を前記中間転写体の表面に一次転写する一次転写手段と、

前記中間転写体の表面に転写された前記トナー像を被転写媒体に二次転写する二次転写手段と、

前記記録媒体に転写された前記トナー像を定着する定着手段と、

を備えた画像形成装置である。

50

【発明の効果】

【0012】

請求項1、2に係る発明によれば、全末端基の70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体と、ポリイミド前駆体に対する含有量が15質量%以上30質量%以下で、pHが3以上4以下であり、且つ酸性基を持つ導電材と、を組み合わせない場合に比べ、保持時間の違いによる体積抵抗率の変動が抑制された成形体が得られる熱硬化性溶液を提供できる。

【0013】

請求項3に係る発明によれば、全末端基の70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体と、ポリイミド前駆体に対する含有量が15質量%以上30質量%以下であり、pHが3以上4以下であり、且つ酸性基を持つ導電材と、を組み合わせない熱硬化性溶液を適用した場合に比べ、熱硬化性溶液の保管時間の違いによる体積抵抗率の変動が抑制された管状体が提供できる。

【0014】

請求項4に係る発明によれば、全末端基の70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体と、ポリイミド前駆体に対する含有量が15質量%以上30質量%以下であり、pHが3以上4以下であり、且つ酸性基を持つ導電材と、を組み合わせない熱硬化性溶液を適用した場合に比べ、熱硬化性溶液の保管時間の違いによる管状体の体積抵抗率の変動が抑制された管状体の製造を実現した管状体の製造方法が提供できる。

【0015】

請求項5に係る発明によれば、本構成における中間転写体を有さない場合に比べ、熱硬化性溶液の保管時間の違いによる中間転写体の体積抵抗率の変動に起因する画質変動が抑制された画像形成装置が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本実施の形態における管状体（無端ベルト）の製造方法に用いる成膜装置の一例を示す模式図である。

【図2】本実施の形態における管状体（無端ベルト）の製造方法に用いる成膜装置の一例を示す模式図である。

【図3】芯体に塗膜または管状体（無端ベルト）が形成された状態を示す模式図である。

【図4】無端ベルトの体積抵抗率を測定する体積抵抗率測定装置の一例を示す模式図であって、(B)は平面図であり、(A)は(B)のA-A'断面図である。

【図5】本実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の一例である実施形態について説明する。

【0018】

（熱硬化性溶液）

本実施形態に係る熱硬化性溶液は、全末端基の70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体と、ポリイミド前駆体に対する含有量が15質量%以上30質量%以下であり、pHが3以上4以下であり、且つ酸性基を持つ導電材（以下、「酸性導電材」と称する）と、溶媒と、を含んで構成されている。

【0019】

本実施形態に係る熱硬化性溶液は、上記組成により、その保管時間の違いによる体積抵抗率の変動が抑制された成形体が得られる。

この理由は定かではないが、以下の示す理由によるものと考えられる。

【0020】

ポリイミド前駆体（ポリアミック酸）の分子鎖の末端は、主として、アミノ基又はカルボキシ基である。具体的には、ポリイミド前駆体は、両末端がアミノ基である分子、両末端がカルボキシ基（2つのカルボキシ基が脱水した末端無水カルボキシ基を含む）である

分子、または、一方の末端がアミノ基で、他方の末端がカルボキシ基（２つのカルボキシ基が脱水した末端無水カルボキシ基を含む）である化学構造をしている。

ここで、ポリイミド前駆体の末端アミノ基は、酸性導電材（その表面の酸性基）と水素結合を結び、相互作用が生じると考えられる。この相互作用が生じると、酸性導電材の分散性が高まるものと考えられる。

【００２１】

しかしながら、ポリイミド前駆体は、経時により解離反応が生じることがある。解離反応が生じると、ポリイミド前駆体の分子末端が増え、それに伴い、末端アミン基の数が増加する。末端アミン基の数が増加すると、酸性導電材（その表面の酸性基）との相互作用が生じる基が増え、酸性導電材の分散状態が変動すると考えられる。

10

【００２２】

特に、上記範囲のpHを持つ酸性導電材を上記範囲でポリイミド前駆体に配合すると、上記酸性導電材の分散性が大きく変動し易くなると考えられる。これは、酸性導電材を上記範囲で配合すると、酸性導電材が導電パスを形成しつつ過密にならない程度でポリイミド前駆体に分散された状態となり、末端アミン基数の増加に伴う相互作用の変動に対して、酸性導電材の分散性が過度に影響を受けると考えられるためである。また、上記範囲のpHを持つ酸性導電材は、その酸性基が過度に多くないことから、過度に末端アミン基と相互作用が受けずにポリイミド前駆体に分散された状態となり、同様に、末端アミン基数の増加に伴う相互作用の変動に対して、酸性導電材の分散性が過度に影響を受けると考えられるためである。

20

【００２３】

これに対して、全末端基の７０％以上がアミノ基であるポリイミド前駆体を適用し、ポリイミド前駆体の末端アミン基を過剰に多くした状態としておくと、経時によりポリイミド前駆体の解離反応が進行し、末端アミノ基の数が増加しても、末端アミノ基全体に対する増加割合としては最小限に抑えられると考えられる。

つまり、ポリイミド前駆体の末端アミン基を過剰に多くした状態とし、製造初期段階から、酸性導電材との相互作用を高めた状態としておくと、経時によって、末端アミン基数の増加に伴う相互作用の変動に対して、酸性導電材の分散性が影響を受け難くなると考えられる。

このため、経時によりポリイミド前駆体の末端アミノ基の数が増加しても、酸性導電材の分散状態が変動し難くなると考えられる。

30

【００２４】

以上から、本実施形態に係る熱硬化性溶液は、その保管時間の違いによる体積抵抗率の変動が抑制された成形体が得られる。

そして、本実施形態に係る熱硬化性溶液を用いて、成形体として管状体を製造すると、熱硬化性溶液の保管時間の違いにより生じる体積抵抗率の変動（例えば製造ロット間での体積抵抗率の変動）を抑制して、管状体の製造が実現される。

また、本管状体を中間転写体として画像形成装置に適用すると、熱硬化性溶液の保管時間の違いにより生じる中間転写体の体積抵抗率の変動に起因する画質変動が抑制される。

【００２５】

40

以下、本実施形態に係る熱硬化性溶液の各成分について説明する。

【００２６】

ーポリイミド前駆体ー

ポリイミド前駆体は、全末端基の７０％以上がアミノ基である。この末端アミノ基の全末端基に対する割合は、７０％以上９０％以下が望ましい。この割合が７０％未満であると、経時によるカーボンブラックの分散性の変動が生じる。一方で、この割合が高すぎると、ポリイミド前駆体としての安定性が悪く、ロットライフが短くなる場合があり、上記範囲が望ましい。

【００２７】

末端アミノ基の全末端基に対する割合は、次のようにして求める。

50

まず、測定対象となるポリイミド前駆体を多量のメタノールに滴下することでポリイミド前駆体を再沈させ洗浄濾過乾燥を行う。得られたポリイミド前駆体をゲルパーミエーションクロマトグラフ法にて数平均分子量を求める一方で、得られたポリイミド前駆体をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に溶解させ濃度が既知の溶液とし、アセトニトリルで希釈したトリフルオロ酸無水物を当量加え室温(25℃)で反応させ、さらに再沈させ末端アミノ基トリフルオロ酸無水物誘導体化ポリイミド前駆体を得る。

これを¹⁹F-核磁気共鳴法分析により誘導体化が有するスペクトルピーク面積値を解析することで、末端アミノ基強度を求める。ゲルパーミエーションクロマトグラフ法にて得られた数平均分子量で末端アミノ基強度を除することでポリイミド前駆体1分子当たりが有するアミノ基数を示す平均末端アミノ基数を算出する。

そして、フッ素強度分析により求められる平均末端アミノ基数が、「0」であれば、ポリイミド前駆体の両末端はテトラカルボン酸二無水物由来のカルボン酸基(2つのカルボキシ基が脱水した末端無水カルボキシ基を含む)、つまり末端アミノ基の全末端基に対する割合は0%となっており、「2」であれば、ポリイミド前駆体の両末端がジアミン成分由来のアミン基、つまり末端アミノ基の全末端基に対する割合は100%となっている。よって、全末端基の70%以上がアミノ基であるポリイミド前駆体の平均末端アミノ基数は1.4以上となる。

これに基づき、末端アミノ基の全末端基に対する割合を算出する。

【0028】

ポリイミド前駆体は、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物と重合体である。ポリイミド前駆体の種類としては、特に制限されないが、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物との重合体である芳香族ポリイミド前駆体が、得られる成形体の強度の点から望ましい。

【0029】

芳香族テトラカルボン酸の代表例としては、次のようなものが挙げられ、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,4,4'-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、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、もしくはこれらのテトラカルボン酸エステル、又は上記各テトラカルボン酸類の混合物等が挙げられる。

一方、芳香族ジアミン成分としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノフェニルメタン、ベンジジン、3,3'-ジメトキシベンチジン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、又は、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。

【0030】

ここで、ポリイミド前駆体において、末端アミノ基の全末端基に対する割合を上記範囲とするには、1) 予め、テトラカルボン酸二無水物に対してジアミン成分のモル比を調整(具体的には、例えば、テトラカルボン酸二無水物に対してジアミン成分のモル比が過剰となるように調整)した上で反応する方法、2) テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分とを、1:1のモル比で反応させ、目的の粘度になるまで反応を進めたうえで、ジアミン成分を必要量加えて、反応する方法が挙げられる。

【0031】

—酸性導電材—

酸性導電材は、そのpHが3以上4以下である。なお、pH3より小さい場合は、経時によりポリイミド前駆体の末端アミノ基の数が増加した場合、酸性導電材の分散状態が変動しやすい場合があり、pH4より大きい場合ポリイミド前駆体溶液への分散性が悪く、導電パスが多数形成されてしまい、成形体の体積抵抗率が $9 \log \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $13 \log \Omega \cdot \text{cm}$ 以下程度の目的とする値とならない場合があるため、この観点からも、上記範囲がよい。

10

20

30

40

50

酸性導電材の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、調整される。

【0032】

酸性導電材としては、例えば、酸基を有する炭素系物質（カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、グラファイト等）、酸基を有するウィスカー（酸化錫、酸化インジウム、酸化アンチモン、等の導電性金属酸化物；、チタン酸カリウム等）、が挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックを用いることが望ましい。

【0033】

酸性導電材が有する酸基としては、例えば、カルボキシル基、キノン基、ラクトン基、及び水酸基等が挙げられる。導電材は、酸基を有することにより、溶液中における分散性が良好となると考えられ、また、分散安定性が得られると考えられる。

【0034】

酸性導電材は、例えば、上記に挙げた導電材を酸化処理することによって得られる。この導電材の酸化処理方法としては、高温（例えば、800℃以上）下で空気と接触させて反応させる空気酸化法、例えば、常温（例えば、30℃）下で窒素酸化物やオゾンと反応させる方法、及び高温下で空気により酸化させた後に低温（例えば、20℃以下）下でオゾン酸化する方法、及びコンタクト法などが挙げられる。コンタクト法としては、例えば、チャンネル法、ガスブラック法等が挙げられる。

【0035】

酸性導電材は、例えば、ガスまた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してもよい。さらに、必要に応じて、これらの処理を施した後に、硝酸などで液相酸化処理を行ってもよい。

【0036】

酸性導電材として、具体的には、例えば、デグサ社製「スペシャルブラック350」（pH3.5、揮発分2.2%）、同「スペシャルブラック100」（pH3.3、揮発分2.2%）、同「スペシャルブラック250」（pH3.1、揮発分2.0%）、同「スペシャルブラック5」（pH3.0、揮発分15.0%）、同「スペシャルブラック4」（pH3.0、揮発分14.0%）、同「スペシャルブラック4A」（pH3.0、揮発分14.0%）、同「プリンテックス150T」（pH4.0、揮発分10%）、キャボット社製「REGAL400R」（pH4.0、揮発分3.5%）等が挙げられる。

【0037】

酸性導電材の含有量は、ポリイミド前駆体に対して15質量%以上30質量%以下であるが、望ましくは16質量%以上28質量%以下であり、より望ましくは18質量%以上26質量%以下である。なお、酸性導電材の含有量がこの範囲でない場合、成形体の体積抵抗率等の特性が目的の値とならないことがあるため、この観点からも、上記範囲がよい。

【0038】

—溶媒—

溶媒としては、例えば、有機極性溶媒が挙げられ、具体的には、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；及びヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどを挙げられる。

中でも、ピロリドン系溶媒が好ましく、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）がより好ましい。

10

20

30

40

50

溶媒は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0039】

溶媒の含有量は、酸性導電材の分散性の観点から、熱硬化性溶液全量に対し70質量%以上80質量%以下であることが好ましく、76質量%以上78質量%以下であることがより好ましい。

【0040】

なお、上記有機極性溶媒は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを反応させ、ポリイミド前駆体を合成する際に用いる重合溶媒としても用いられ、前記有機極性溶媒を単独又は混合して使用するのが好ましい。重合溶媒としては、更に、キシレン、トルエンの如き芳香族炭化水素を使用してもよい。ポリイミド前駆体の重合溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

10

【0041】

—その他添加剤等—

本実施形態に係る熱硬化性溶液は、例えば、その他添加剤を含んでもよい。

その他添加剤としては、例えば、分散剤等が挙げられる。分散剤としては、例えば、低分子量でも高分子量でもよく、カチオン系、アニオン系、非イオン系から選ばれるいずれの種類の分散剤を使用してもよい。分散剤として非イオン系高分子を使用することがよい。

【0042】

非イオン系高分子としては、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)、ポリ(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)等が挙げられる。

20

これらの非イオン系高分子は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン)が好ましい。

熱硬化性溶液中の非イオン系高分子の配合量は、ポリイミド前駆体に対して、0.2質量%以上3質量%以下であることがよい。

【0043】

—熱硬化性溶液の調製—

30

本実施形態に係る熱硬化性溶液は、例えば、酸性導電材を溶媒中に分散した溶液に、ポリイミド前駆体を溶解させて調製してもよいし、ポリイミド前駆体を溶媒中に溶解した溶液に、酸性導電材を分散させて調製してもよい。また、本実施形態に係る熱硬化性溶液は、予め、酸性導電材の濃度が異なる熱硬化性溶液を準備して、これを混合して調製してもよい。

なお、酸性導電材の分散方法としては、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ジェットミル(対抗衝突型分散機)等が挙げられる。

何れの分散方法を用いた場合においても、分散性の向上の観点から、分散時の溶液(酸性導電材とポリイミド前駆体を含む溶液)の粘度は1Pa・s以上50Pa・s以下であることが望ましい。

40

【0044】

酸性導電材を分散させた溶液にポリイミド前駆体を溶解させる場合、粘度を維持することがよいが、その方法としては、例えば、分散時の溶液の温度を調整する方法がある。具体的には、分散時においては、例えば溶液の温度が50℃以上となるように調整することが望ましい。

なお、分散時における溶液の加温は、例えば、分散時における機械的エネルギーにより発生する熱を利用してもよいし、分散時において用いる容器に熱を加えてもよい。

【0045】

分散時の酸性導電材の濃度は、例えば、ポリイミド前駆体が溶解した溶液に酸性導電材を分散させる場合、溶液の固形分質量に対して、50質量%以上200質量%以下である

50

のが望ましい。これは、導電剤が分散するのには時間がかかることがあるため、液量を少なくして導電剤を高濃度で分散する方が効率的と考えられるからである。

【0046】

－用途－

本実施形態に係る熱硬化性溶液は、例えば、導電性又は半導電性フィルム（導電性若しくは半導電性シート）や、管状体等の成形体の製造に利用される。

【0047】

（管状体及びその製造方法）

本実施形態に係る管状体（以下、「無端ベルト」と称する）は、本実施形態に係る熱硬化性溶液の硬化層（以下、「ポリイミド層」と称する）を有する管状体である。つまり、
10 本実施形態に係る無端ベルトは、本実施形態に係る熱硬化性溶液のポリイミド前駆体を加熱によりイミド転化して得られるポリイミド層を有する無端ベルトである。

なお、本実施形態に係る無端ベルトは、ポリイミド層単独で構成されていてもよいし、例えば、複数のポリイミド層の積層体、または、ポリイミド層を基層とし、その内周面及び外周面の少なくとも一方に機能層（例えば、離型層や弾性層）を積層した積層体であってもよい。

【0048】

以下、本実施形態に係る無端ベルトについて、その製造方法と共に説明する。

本実施形態に係る無端ベルトの製造方法は、本実施形態に係る熱硬化性溶液（以下、単に「熱硬化性溶液」と称する）の塗膜を形成する工程（以下「塗膜形成工程」と称する）
20 と、塗膜を加熱硬化する工程（以下「加熱硬化工程」と称する）、を有する。

【0049】

－塗膜形成工程－

塗膜形成工程では、例えば、熱硬化性溶液を芯体に塗布し、熱硬化性溶液の塗膜を形成する。芯体の材質としては、例えば、金属（アルミニウム、ステンレス鋼等）、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、または、これらの樹脂で表面を被覆した金属が挙げられる。芯体材質として金属を使用する場合には、芯体上に形成される無端ベルトを芯体から取り外しやす
30 いように、例えば、予め表面にクロムやニッケルでメッキを施したり、離型剤を塗布してもよい。

【0050】

芯体の望ましい形状としては、例えば、円筒状や円柱状が挙げられる。

【0051】

芯体に熱硬化性溶液を塗布する方法は、特に制限されない。例えば、特開平6-23770号公報等に記載の外周塗布法、特開平3-180309号公報等に記載の浸漬塗布法、特開平9-85756号公報等に記載のらせん塗布法、等のほか、スピコート法も挙げられ、芯体の形状や大きさに応じて選択される。

【0052】

以下、熱硬化性溶液を塗布する方法について、らせん塗布法を用いた場合を一例として説明する。

【0053】

図1及び図2に示すように、成膜装置40では、円筒状の芯体34を周方向に回転させながら、芯体34の外側の面に熱硬化性溶液20Aを塗布し、これを芯体34の外側の面に接して配置されたブレード29によってならしながら塗布する。

【0054】

成膜装置40では、貯留部20に貯留された熱硬化性溶液20Aを、ポンプ24によって供給管22及びノズル26を介して、矢印A方向に回転されている芯体34の外側の面に供給する。

【0055】

芯体34の外側の面に筋状に塗布された熱硬化性溶液20Aは、ブレード29によって平滑化される。このため、芯体34上には、熱硬化性溶液20Aによる螺旋状の筋が残る
50

ことを抑えつつ、塗膜 10 A が形成される。この塗布時の芯体 34 の回転速度としては、例えば、20 rpm 以上 300 rpm 以下が挙げられ、ノズル 26 と芯体 34 との相対移動速度は、例えば、0.1 m/分以上 2.0 m/分以下が挙げられる。

【0056】

この成膜装置 40 と芯体 34 は、芯体 34 の長尺方向の一端側から他端側に向かって相対的に移動される（図 1 中、矢印 B 方向参照）。これによって、芯体 34 上には、熱硬化性溶液 20 A による塗膜 10 A が形成される（図 3 参照）。

【0057】

この成膜装置 40 には、貯留部 20 に貯留されている熱硬化性溶液 20 A や、供給管 22、ポンプ 24、及びノズル 26 内を流れる熱硬化性溶液 20 A を、目的とする温度に維持する温度維持装置 32 が設けられている。この温度維持装置 32 は、貯留部 20 に貯留されている熱硬化性溶液 20 A や、供給管 22、ポンプ 24、及びノズル 26 内を流れる熱硬化性溶液 20 A を、目的とする温度に維持する構成であればよい。

10

【0058】

例えば、この温度維持装置 32 としては、保温部材 28、温度調節装置 30、温度測定装置 36、及び制御部 38 を含んだ構成が挙げられる。

保温部材 28 は、保温機能を有する部材であり、貯留部 20、供給管 22、ポンプ 24、及びノズル 26 の外側を覆うように設けられている。この保温部材 28 としては、保温機能を有する公知の部材を用いればよい。温度調節装置 30 は、保温部材 28 の内側（すなわち、貯留部 20、供給管 22、ポンプ 24、及びノズル 26 内）の温度を目的とする温度に維持する装置である。この温度調節装置 30 としては、温度を調節する機能（加熱又は冷却機能）を有する公知の装置を用いればよい。温度調節装置 30 によって保温部材 28 の内側が冷却されることで、保温部材 28 の内側に存在する貯留部 20、供給管 22、ポンプ 24、及びノズル 26 内の熱硬化性溶液 20 A が、温度調節装置 30 によって目的とする温度に維持される。

20

【0059】

温度測定装置 36 は、貯留部 20 内（例えば、貯留部 20 の内側の底部）に設けられており、貯留部 20 内に貯留されている熱硬化性溶液 20 A の温度を測定する。

制御部 38 は、温度測定装置 36 及び温度調節装置 30 に電氣的に接続されており、温度測定装置 36 から受け付けた温度情報に基づいて、保温部材 28 の内側が目的とする温度を維持するように、温度調節装置 30 を制御する。

30

【0060】

－加熱硬化工程－

次に、上記の塗膜形成工程によって形成された塗膜 10 A を加熱硬化させる（加熱硬化工程）。但し、この工程の前に、塗膜 10 A を乾燥又は半硬化させることが望ましい。

ここで、「乾燥」とは、塗膜 10 A を構成する熱硬化性溶液に含まれる溶剤を蒸発させるために加熱することをいい、実際には、例えば、100℃以上 200℃以下程度で時間が設定される（例えば、30分以上 60分以下）。また、「半硬化」とは、熱硬化性溶液に含まれるポリイミド前駆体のイミド化反応が進行しない程度で、一部がイミド化した状態をいう。実際的には、例えば、120℃以上 250℃以下程度で目的に応じた時間を設定すると、塗膜 10 A が半硬化状態となり、乾燥状態より強度が増す。

40

【0061】

これら、乾燥又は半硬化は、ポリイミド前駆体や溶剤種によって温度及び時間等を設定して行われるが、塗膜 10 A から溶剤が完全に蒸発すると、塗膜 10 A に割れが生じやすくなることがあるので、ある程度（例えば、当初の 5 質量%以上 40 質量%以下程度）の溶剤は残留させておくことが望ましい。

【0062】

なお、乾燥時間は、温度が高いほど短くてよい。また、乾燥時には、熱風を当てることも望ましい。温度は、段階的に上昇させてもよいし、一定速度で上昇させてもよい。

【0063】

50

乾燥は、塗膜 10A が垂れることを抑制するために、芯体 34 の軸方向を水平方向に沿わせて、且つ 5 rpm 以上 60 rpm 以下の回転速度で回転させながら行うことが望ましい。また、次の加熱硬化工程では、芯体 34 の軸方向を垂直方向に沿わせた状態で加熱硬化することが望ましい。

【0064】

加熱硬化工程では、上記のように乾燥又は半硬化させた塗膜 10A を加熱することで、塗膜 10A に含まれるポリイミド前駆体をイミド化させて、ポリイミド層を形成し、無端ベルト 10 を得る（図 3 参照）。

【0065】

イミド化は、例えば、250℃以上450℃以下（望ましくは、300℃以上400℃以下）に加熱することにより行われ、これによりポリイミド前駆体は硬化してポリイミド樹脂となる。この加熱時間としては、例えば、30分以上180分以下が挙げられる。

【0066】

なお、この加熱硬化工程では、加熱温度が高いほど時間は短いことがよい。また、加熱時には熱風を当てることや赤外線のエネルギーを照射することも望ましい。加熱温度は、段階的に上昇させてもよいし、一定速度で上昇させてもよい。

【0067】

これによって、芯体 34 上には、ポリイミド層を形成し、無端ベルト 10 が得られる（図 3 参照）。そして、無端ベルト 10 を芯体 34 から分離し、必要に応じて、後加工を施す。

【0068】

本実施形態に係る無端ベルト 10 の厚みとしては、例えば、30 μm 以上 150 μm 以下の範囲が挙げられる。

【0069】

本実施形態に係る無端ベルト 10 は、複写機やプリンタ等の電子写真方式を用いた画像形成装置の中間転写ベルト、用紙搬送転写ベルト、用紙搬送ベルト、定着ベルト等に好適に用いられる。

【0070】

（画像形成装置）

本実施形態に係る画像形成装置は、例えば、像保持体と、像保持体の表面を帯電する帯電手段と、帯電した像保持体の表面に潜像を形成する潜像形成手段と、像保持体の表面の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、像保持体の表面に形成された前記トナー像が転写される中間転写体と、像保持体の表面に形成された前記トナー像を中間転写体の表面に一次転写する一次転写手段と、中間転写体の表面に転写された前記トナー像を被転写媒体に二次転写する二次転写手段と、記録媒体に転写された前記トナー像を定着する定着手段と、を備え、中間転写体が、本実施形態に係る無端ベルトが適用される。

【0071】

なお、本実施形態に係る画像形成装置は、例えば、画像形成装置の中間転写ベルト以外にも、用紙搬送転写ベルト、用紙搬送ベルト、定着ベルト等として、本実施形態に係る無端ベルトを備えていてもよい。

【0072】

以下、本実施形態に係る画像形成装置の詳細を、図 5 を用いて説明する。図 5 は、本実施形態に係る画像形成装置を示す概略構成図である。

【0073】

本実施形態に係る画像形成装置 100 は、いわゆるタンデム方式であり、中間転写ベルトとして上記本実施形態に係る無端ベルトを適用した形態である。

【0074】

本実施形態に係る画像形成装置 100 は、図 5 に示すように、電子写真感光体からなる 4 つの像保持体 101a～101d の周囲に、その回転方向に沿って順次、帯電装置 10

10

20

30

40

50

2 a～1 0 2 d、露光装置 1 1 4 a～1 1 4 d、現像装置 1 0 3 a～1 0 3 d、1 次転写装置（1 次転写ロール）1 0 5 a～1 0 5 d、像保持体クリーニング装置 1 0 4 a～1 0 4 d が配置されている。尚、転写後の像保持体 1 0 1 a～1 0 1 d の表面に残留している残留電位を除去するために除電器を備えていてもよい。

【0 0 7 5】

また、中間転写ベルト 1 0 7 が、テンションロール 1 0 6 a～1 0 6 d、駆動ロール 1 1 1 及びバックアップロール 1 0 8 に張架され、転写ユニットを構成している。これらのテンションロール 1 0 6 a～1 0 6 d、駆動ロール 1 1 1 及びバックアップロール 1 0 8 により、中間転写ベルト 1 0 7 は、各像保持体 1 0 1 a～1 0 1 d の表面に接触しながら各像保持体 1 0 1 a～1 0 1 d と 1 次転写ロール 1 0 5 a～1 0 5 d との間を矢印 A の方向に移動する。1 次転写ロール 1 0 5 a～1 0 5 d が中間転写ベルト 1 0 7 を介して像保持体 1 0 1 a～1 0 1 d に接触する部位が 1 次転写部となり、像保持体 1 0 1 a～1 0 1 d と 1 次転写ロール 1 0 5 a～1 0 5 d との接触部には 1 次転写電圧が印加される。

【0 0 7 6】

また、2 次転写装置として、中間転写ベルト 1 0 7 を介してバックアップロール 1 0 8 と 2 次転写ロール 1 0 9 が対向配置されている。紙等の被転写媒体 1 1 5 が中間転写ベルト 1 0 7 の表面に接触しながら中間転写ベルト 1 0 7 と 2 次転写ロール 1 0 9 との間を矢印 B の方向に移動し、その後、定着装置 1 1 0 を通過する。2 次転写ロール 1 0 9 が中間転写ベルト 1 0 7 を介してバックアップロール 1 0 8 に接触する部位が 2 次転写部となり、2 次転写ロール 1 0 9 とバックアップロール 1 0 8 との接触部には 2 次転写電圧が印加される。更に、転写後の中間転写ベルト 1 0 7 と接触するように、中間転写ベルトクリーニング装置 1 1 2 及び 1 1 3 が配置されている。

【0 0 7 7】

この構成の画像形成装置 1 0 0 では、像保持体 1 0 1 a が矢印 C の方向に回転するとともに、その表面が帯電装置 1 0 2 a によって一様に帯電された後、レーザー光等の露光装置 1 1 4 a により第 1 色目の静電潜像が形成される。形成された静電潜像はその色に対応するトナーを収容した現像装置 1 0 3 a により、トナーで現像（顕像化）されてトナー像が形成される。なお、現像装置 1 0 3 a～1 0 3 d には、各色の静電潜像に対応するトナー（例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック）がそれぞれ収容されている。

【0 0 7 8】

像保持体 1 0 1 a 上に形成されたトナー像は、1 次転写部を通過する際に、1 次転写ロール 1 0 5 a によって中間転写ベルト 1 0 7 上に静電的に転写（1 次転写）される。以降、第 1 色目のトナー像を保持した中間転写ベルト 1 0 7 上に、1 次転写ロール 1 0 5 b～1 0 5 d によって、第 2 色目、第 3 色目、第 4 色目のトナー像が順次重ね合わせられるよう 1 次転写され、最終的にカラーの多重トナー像が得られる。

【0 0 7 9】

中間転写ベルト 1 0 7 上に形成された多重トナー像は、2 次転写部を通過する際に、被転写媒体 1 1 5 に静電的に一括転写される。トナー像が転写された被転写媒体 1 1 5 は、定着装置 1 1 0 に搬送され、加熱及び加圧の少なくとも一方により定着処理された後、機外に排出される。

【0 0 8 0】

1 次転写後の像保持体 1 0 1 a～1 0 1 d は、像保持体クリーニング装置 1 0 4 a～1 0 4 d により残留トナーが除去される。一方、2 次転写後の中間転写ベルト 1 0 7 は、中間転写ベルトクリーニング装置 1 1 2 及び 1 1 3 により残留トナーが除去され、次の画像形成プロセスに備える。

【0 0 8 1】

－像保持体－

像保持体 1 0 1 a～1 0 1 d としては、公知の電子写真感光体を広く適用される。電子写真感光体としては、感光層が無機材料で構成される無機感光体や、感光層が有機材料で構成される有機感光体などが用いられる。有機感光体においては、露光により電荷を発生

10

20

30

40

50

する電荷発生層と、電荷を輸送する電荷輸送層を積層する機能分離型の有機感光体や、電荷を発生する機能と電荷を輸送する機能を同一の層が果たす単層型有機感光体が好適に用いられる。また、無機感光体においては、感光層がアモルファスシリコンにより構成されているものが、好適に用いられる。

【0082】

また、像保持体の形状には特に限定はなく、例えば、円筒ドラム状、シート状或いはプレート状等、公知の形状が採用される。

【0083】

ー帯電装置ー

帯電装置102a～102dとしては、特に制限はなく、例えば、導電性（ここで、「導電性」とは例えば体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満を意味する。本明細書においては、特記がない限り同様である。）又は半導電性（ここで、「半導電性」とは例えば体積抵抗率が $10^7 \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ を意味する。本明細書においては、特記がない限り同様である。）のローラ、ブラシ、フィルム、又は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、公知の帯電器を広く適用される。これらの中でも、オゾンの発生が少なく、効率的な帯電を行う接触型帯電器が好ましい。

【0084】

帯電装置102a～102dは、像保持体101a～101dに対し、通常、直流電流を印加するが、交流電流を更に重畳させて印加してもよい。

【0085】

ー露光装置ー

露光装置114a～114dとしては、特に制限はなく、例えば、像保持体101a～101dの表面に、半導体レーザー光、LED光、又は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する光学系機器など、公知の露光装置を広く適用される。

【0086】

ー現像装置ー

現像装置103a～103dとしては、目的に応じて選択する。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などが挙げられる。

【0087】

なお、トナー（現像剤）は特に限定されず、例えば、結着樹脂と着色剤を含んで構成される。

【0088】

ー一次転写ローラーー

1次転写ローラー105a～105dは単層或いは多層のいずれでもよい。例えば、単層構造の場合は、発泡又は無発泡のシリコンゴム、ウレタンゴム、又はエチレンプロピレンジエンゴム（EPDM）等にカーボンブラック等の導電性粒子が適量配合されたローラーで構成される。その抵抗値は $10^5 \Omega$ 以上 $10^{10} \Omega$ 以下の範囲にあることが好ましい。1次転写ローラー105a～105dには1.0kV以上5.5kV以下の電圧が印加され、像保持体101a～101dとの間に発生する電界により、トナーを転写する。

【0089】

ー像保持体クリーニング装置ー

像保持体クリーニング装置104a～104dは、1次転写工程後の像保持体101a～101dの表面に付着する残存トナーを除去するためのものであり、クリーニングブレードの他、ブラシクリーニング、又はロールクリーニング等が用いられる。これらの中でもクリーニングブレードを用いることが好ましい。また、クリーニングブレードの材質としてはウレタンゴム、ネオプレンゴム、又はシリコンゴム等が挙げられる。

【0090】

－ 2 次転写ロール－

2 次転写ロール 1 0 9 の層構造は、特に限定されるものではないが、例えば、三層構造の場合、コア層と中間層とその表面を被覆するコーティング層により構成される。コア層は導電性粒子を分散したシリコンゴム、ウレタンゴム、又は E P D M 等の発泡体で、中間層はこれらの無発泡体で構成される。コーティング層の材料としては、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロアルコキシ樹脂などが挙げられる。2 次転写ロール 1 0 9 の体積抵抗率は $1 0^7 \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましい。また、中間層を除いた 2 層構造とすることも可能である。

【 0 0 9 1 】

－バックアップロール－

バックアップロール 1 0 8 は、2 次転写ロール 1 0 9 の対向電極を形成する。バックアップロール 1 0 8 の層構造は、単層或いは多層のいずれでもよい。例えば単層構造の場合は、シリコンゴム、ウレタンゴム、又は E P D M 等にカーボンブラック等の導電性粒子が適量配合されたロールで構成される。二層構造の場合は、上記のようなゴム材料で構成される弾性層の外周面を高抵抗層で被覆したロールから構成される。バックアップロール 1 0 8 の表面抵抗率は $1 0^7 \Omega / \square$ 以上 $1 0^{11} \Omega / \square$ 以下の範囲にあることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

バックアップロール 1 0 8 と 2 次転写ロール 1 0 9 とのシャフトの間には、通常 1 k V 以上 6 k V 以下の電圧が印加される。また、バックアップロール 1 0 8 のシャフトへの電圧印加に代えて、バックアップロール 1 0 8 に接触させた電気良導性の電極部材と 2 次転写ロール 1 0 9 との間に電圧を印加してもよい。上記電極部材としては、金属ロール、導電性ゴムロール、導電性ブラシ、金属プレート、又は導電性樹脂プレート等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

－定着装置－

定着装置 1 1 0 としては、例えば、熱ローラ定着器や加圧ローラ定着器、又はフラッシュ定着器など公知の定着器が広く適用される。

【 0 0 9 4 】

－中間転写ベルトクリーニング装置－

中間転写ベルトクリーニング装置 1 1 2 及び 1 1 3 としては、クリーニングブレードの他、ブラシクリーニング、ロールクリーニング等を用いることができ、これらの中でもクリーニングブレードを用いることが好ましい。また、クリーニングブレードの材質としてはウレタンゴム、ネオプレンゴム、又はシリコンゴム等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

上述した実施形態においては、像保持体が複数個で構成される所謂タンデム方式の画像形成装置を説明したが、これに限られず、例えば、像保持体が 1 個で、色数分だけ中間転写ベルトが回転・作像プロセスを行う所謂複数サイクル方式（例えば 4 サイクル方式等）の画像形成装置等、周知の装置が適用され得る。

【実施例】

【 0 0 9 6 】

以下、実施例により本実施の形態をさらに具体的に説明するが、本実施の形態はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例において、「部」は「質量部」を表す。

【 0 0 9 7 】

(実施例 1)

以下の工程を経ることによって無端ベルト 1 0 を製造した。

まず、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からなるポリイミド前駆体溶液（固形分濃度 1 8 %、溶剤は N－メチルピロリドン、2 5 °C での粘度 1 0 P a · s、末端アミノ基の全末端基に対する割合

10

20

30

40

50

90%（平均末端アミン基数1.8）を用意した。そして、このポリイミド前駆体溶液に、酸基を有する導電剤として、カーボンブラック（商品名：スペシャルブラック4、エポニックデグザ社製、酸基としてヒドロキシル基、カルボキシル基を有するカーボンブラック）を、固形分質量比で80%混合し、次いで対向衝突型分散機（株式会社ジーナス製、Geanus PY）により分散した。分散時には、冷却水の温度を調整することにより、溶液温度を50℃に維持し、衝突操作を5回繰り返して分散を行った。これにより、50℃での粘度が4 Pa・s、25℃での粘度が20 Pa・sの分散液Aを調製した。

【0098】

次に、上記分散液Aにカーボンブラックが20部となる量のポリイミド前駆体溶液（商品名：固形分濃度18%、溶剤はN-メチルピロリドン、25℃での粘度100 Pa・s、末端アミノ基の全末端基に対する割合90%（平均末端アミン基数1.8））を加え、プラネタリ型攪拌装置（株式会社愛工舎製作所製）により混合及び攪拌し、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0099】

無端ベルトの作製のため、別途、外径366 mm、肉厚6 mm、長さ900 mmのSUS304製の円筒状部材を用意し、球状アルミナ粒子によるブラスト処理により、表面をRa0.4 μmに粗面化した。また、この円筒状部材を保持する保持板として、厚さ8 mm、外径が該円筒状部材の開口に嵌まる径であり、且つ100 mm径の通風孔が4つ設けられた円板を同じSUS材で作製し、上記円筒状部材の開口部（幅方向両端面）に嵌めて溶接した。円筒状部材の表面には、シリコン系離型剤（商品名：セパコート、信越化学製）を塗布して、300℃で1時間、焼き付け処理を施した。これによって、熱硬化性溶液を塗布する芯体34を作製した。

【0100】

次に、この作製した芯体34上に、上記図1及び図2に示す成膜装置40を用いて熱硬化性溶液の塗布を行った。なお、本実施例で調製した熱硬化性溶液は、図1及び図2に示す成膜装置の貯留部20に入れて、温度維持装置32によって20℃で3日間保管した。

【0101】

なお、この成膜装置40は、本実施例で調製した熱硬化性溶液（図1中、20A参照）の入った貯留部20に、モノーポンプ24を連結し、ノズル26から毎分20 mlの吐出を行い、上記調製した芯体34の一端部から40 mmの位置から、他端部から40 mmの位置まで行った（塗膜形成工程）。なお、上述のように、熱硬化性溶液20Aとしては、分散後から芯体34に塗布するまでの間（分散終了後から芯体に塗布されるまでの期間）は、この溶液を20℃で3日間保存した。ブレード29としては、厚さ0.2 mmのステンレス板を幅20 mm、長さ50 mmに加工したものを用いた。

【0102】

そして、芯体34を回転方向Aに60 rpmで回転させ、吐出された溶液20Aが芯体34に付着した後、その表面にブレード29を押し当て、芯体34の軸方向（図1中、矢印B参照）に210 mm/分の速度で移動させた。これにより、塗膜10A表面のらせん筋は消失した。塗膜10Aの終端ではブレード29を50 mm後退させて、芯体34表面に直に接触しないようにした。これにより膜厚が500 μmの塗膜10Aが形成された（塗膜形成工程）。この厚さは、下記加熱硬化工程を経由した後の無端ベルト10の膜厚80 μmに相当する。その後、芯体34を10 rpmで回転させながら170℃の乾燥装置に入れ、20分間で乾燥させた。これにより、残留溶剂量が40質量%となり、芯体34の回転をやめて縦にしても垂れることのない状態の塗膜10Aが得られた。

その後、芯体34を回転台からおろして垂直（回転軸方向を垂直方向）にして加熱炉に入れ、200℃で30分、300℃で30分加熱反応させ、残る溶剤の乾燥とイミド化反応を同時に行った（加熱硬化工程）。室温（25℃）まで冷えた後、芯体34から加熱硬化した塗膜10A（無端ベルト10）を抜き取った。

さらに、この抜き取った、加熱硬化した塗膜10A（無端ベルト10）の中央を切断し

10

20

30

40

50

、さらに不要部分を両端から切断して、幅 360 mm の 2 本の無端ベルト 10 を得た。無端ベルト 10 の膜厚をダイヤルゲージで測定すると、80 μ m であった。

【0103】

同様にして、熱硬化性溶液の調製後から芯体 34 に塗布するまでの期間を 20 $^{\circ}$ C で 10 日間保存した以外は、上記と同じ条件及び同じ材料で、無端ベルト 10 を作製した。さらに同様にして、熱硬化性溶液の調製後から芯体 34 に塗布するまでの期間を 20 $^{\circ}$ C で 20 日間保存した以外は、上記と同じ条件及び同じ材料で、無端ベルト 10 を作製した。

【0104】

(実施例 2)

実施例 2 では、分散液 A を調製するためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（商品名：固形分濃度 18 %、溶剤は N-メチルピロリドン、25 $^{\circ}$ C での粘度 10 Pa $\cdot$ s、末端アミノ基の全末端基に対する割合 80 %（平均末端アミン基数 1.6））を使用した。

また、分散液 A のカーボンブラックの濃度調製のためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度 18 %、溶剤は N-メチルピロリドン、25 $^{\circ}$ C での粘度 100 Pa $\cdot$ s、末端アミノ基の全末端基に対する割合 80 %（平均末端アミン基数 1.6））を使用した。

これら以外は、実施例 1 と同じ条件で、3 種類の無端ベルト 10（熱硬化性溶液を 20 $^{\circ}$ C で 3 日間保管したもの、20 $^{\circ}$ C で 10 日間保管したもの、20 $^{\circ}$ C で 20 日間保管したもの）を作製した。

【0105】

(実施例 3)

実施例 3 では、分散液 A を調製するためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度 18 %、溶剤は N-メチルピロリドン、25 $^{\circ}$ C での粘度 10 Pa $\cdot$ s、末端アミノ基の全末端基に対する割合 70 %（平均末端アミン基数 1.4））を使用した。

また、分散液 A のカーボンブラックの濃度調製のためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度 18 %、溶剤は N-メチルピロリドン、25 $^{\circ}$ C での粘度 100 Pa $\cdot$ s、末端アミノ基の全末端基に対する割合 70 %（平均末端アミン基数 1.4））を使用した。

これら以外は、実施例 1 と同じ条件で、3 種類の無端ベルト 10（熱硬化性溶液を 20 $^{\circ}$ C で 3 日間保管したもの、20 $^{\circ}$ C で 10 日間保管したもの、20 $^{\circ}$ C で 20 日間保管したもの）を作製した。

【0106】

(比較例 1)

比較例 1 では、分散液 A を調製するためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度 18 %、溶剤は N-メチルピロリドン、25 $^{\circ}$ C での粘度 10 Pa $\cdot$ s、末端アミノ基の全末端基に対する割合 65 %（平均末端アミン基数 1.3））を使用した。

また、分散液 A のカーボンブラックの濃度調製のためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（商品名：Uイミド、ユニチカ社製、固形分濃度 18 %、溶剤は N-メチルピロリドン、25 $^{\circ}$ C での粘度 100 Pa $\cdot$ s、末端アミノ基の全末端基に対する割合 65 %（平均末端アミン基数 1.3））を使用した。

これら以外は、実施例 1 と同じ条件で、3 種類の無端ベルト 10（熱硬化性溶液を 20 $^{\circ}$ C で 3 日間保管したもの、20 $^{\circ}$ C で 10 日間保管したもの、20 $^{\circ}$ C で 20 日間保管したもの）を作製した。

【0107】

(比較例 2)

比較例 2 では、分散液 A を調製するためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（商品名：固形分濃度 18 %、溶剤は N-メチルピロリドン、25 $^{\circ}$ C での粘度 1

0 Pa・s、末端アミノ基の全末端基に対する割合55%（平均末端アミン基数1.1）を使用した。

また、分散液Aのカーボンブラックの濃度調製のためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度18%、溶剤はN-メチルピロリドン、25℃での粘度100 Pa・s、末端アミノ基の全末端基に対する割合55%（平均末端アミン基数1.1））を使用した。

これら以外は、実施例1と同じ条件で、3種類の無端ベルト10（熱硬化性溶液を20℃で3日間保管したもの、20℃で10日間保管したもの、20℃で20日間保管したもの）を作製した。

【0108】

10

（比較例3）

比較例3では、分散液Aを調製するためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度18%、溶剤はN-メチルピロリドン、25℃での粘度50 Pa・s、末端アミノ基の全末端基に対する割合45%（平均末端アミン基数0.9））を使用した。

また、分散液Aのカーボンブラックの濃度調製のためのポリイミド前駆体溶液として、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度18%、溶剤はN-メチルピロリドン、25℃での粘度100 Pa・s、末端アミノ基の全末端基に対する割合45%（平均末端アミン基数0.9））を使用した。

これら以外は、実施例1と同じ条件で、3種類の無端ベルト10（熱硬化性溶液を20℃で3日間保管したもの、20℃で10日間保管したもの、20℃で20日間保管したもの）を作製した。

20

【0109】

（実施例4～5、比較例4～7）

表1に従って、ポリイミド前駆体の末端アミノ基の割合、カーボンブラックの種類、含有量を変更した以外は、実施例1と同じ条件で、3種類の無端ベルト10（熱硬化性溶液を20℃で3日間保管したもの、20℃で10日間保管したもの、20℃で20日間保管したもの）を作製した。

【0110】

＜溶液の保管時間の違いによる体積抵抗率の変動評価＞

30

上記実施例及び比較例で作製した無端ベルトについて、熱硬化性溶液を3日間保存して作製した無端ベルトの体積抵抗率と、熱硬化性溶液を10日間保存して作製した無端ベルトの体積抵抗率と、熱硬化性溶液を20日間保存して作製した無端ベルトの体積抵抗率、の各々を下記測定方法にて測定し、測定結果を表1に示した。溶液を3日間保存して作成した無端ベルトの体積抵抗率と、熱硬化性溶液を20日間保存して作成した無端ベルトの体積抵抗率の常用対数値の差を求め、体積抵抗率の変動を評価した。

なお、評価基準は、以下の通りとした。

【0111】

—体積抵抗率の変動評価—

G1：溶液を3日間保存したときと、20日間保存したときと、作製された無端ベルトの体積抵抗率の常用対数値の差が0.3未満である場合。

40

G2：溶液を3日間保存したときと、20日間保存したときと、作製された無端ベルトの体積抵抗率の常用対数値の差が0.3以上0.8以下である場合。

G3：溶液を3日間保存したときと、20日間保存したときと、作製された無端ベルトの体積抵抗率の常用対数値の差が0.8より大きい場合。

【0112】

無端ベルトの体積抵抗率は、下記測定方法にて測定した。

【0113】

なお、体積抵抗率の測定時には、無端ベルト10を幅方向に切り開いて平板状とし、この平板状とされた無端ベルト10を円形電極52と対向電極54との間に挟み、両電極間

50

に電圧を印加することで体積抵抗率を測定した。

【0114】

(体積抵抗率の測定)

無端ベルトの体積抵抗率は、JIS K 6911 に準じて、図4に示す体積抵抗率測定装置50を用いて、測定した。詳細には、図4に示すように、体積抵抗率測定装置50は、円形電極52と、平板状の対向電極54と、を備えている。円形電極52は、円柱状電極部56と、該円柱状電極部56の外径より大きい内径を有し、且つ円柱状電極部56を一定の間隔をあけて囲む円筒状の円筒状電極部58と、を備えている。対向電極54は、測定対象の無端ベルト10を介して円形電極52に向かい合うように配置される電極である。

10

【0115】

円形電極52としては、例えば、三菱アナリテック株式会社製ハイレスターUPのUR-100プローブ等が挙げられる。また、対向電極54としては、例えば、SUS304製の平板状の電極が挙げられる。また、電流の測定装置としては、例えば、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)が挙げられる。

【0116】

本実施例における体積抵抗率測定装置50は、円形電極52として、二重リング電極構造のUR-100プローブ(三菱アナリテック社製)を用い、対向電極54として、ステンレス(SUS304)製で5mm厚の板状部材(80mm×500mm)を用いた。

【0117】

体積抵抗率の測定時には、円形電極52における円柱状電極部56と、対向電極54と、の間に無端ベルト10を挟み、この円形電極52上に質量2.0kg±0.1kgの重り載せて無端ベルト10に様な荷重がかかるようにした。そして、円形電極52に上記デジタル超高抵抗／微小電流計を電氣的に接続し、測定条件を、チャージタイムを10sec、ディスチャージタイムを1sec、印加電圧を500Vとした。

20

【0118】

この時、測定対象の無端ベルト10の体積抵抗率を ρ_v 、無端ベルト10の厚さ t (μm)、R8340A デジタル超高抵抗／微小電流計の読み値を R 、円形電極52の体積抵抗率補正係数を $RCF(V)$ とする。なお、円形電極52として、三菱アナリテック株式会社製ハイレスターUPのUR-100プローブを用いた場合には、ダイアインスツルメンツ社「抵抗率計シリーズ」カタログによれば、 $RCF(V) = 19.635$ である。このため、無端ベルト10の体積抵抗率は、下記式(1)により算出される。

30

式(1)： $\rho_v [\Omega \cdot \text{cm}] = R \times RCF(V) \times (10000/t) = R \times 19.635 \times (10000/t)$ となる。

【0119】

上記測定方法に従って、各実施例及び比較例で調製した、熱硬化性溶液を3日間保管して作製した無端ベルトと、10日間保管して作製した無端ベルトと、20日間保管して作製した無端ベルトと、の各々について、22℃55%RHの条件下において500Vの電圧を印加したときの体積抵抗率を測定し、その測定結果を表2に示すと共に、その体積抵抗率の常用対数値($\log \Omega/\square$)の差を表2に示した。

40

なお、熱硬化性溶液を3日間保管して作製した無端ベルトの体積抵抗率の常用対数値Aと、熱硬化性溶液を20日間保管して作製した無端ベルトの体積抵抗率の常用対数値Bとの差の絶対値(表中、 $|A - B|$ と表記)を表2に示す。

【0120】

以下、表1に各例の詳細を示すと共に、表2に上記評価の結果を示す。

【0121】

【表 1】

表 1

	ポリイミド前駆体		カーボンブラック	
	末端アミノ基の割合：％ (対全末端基)	平均末端アミノ基数	種	含有量 (対ポリイミド前駆体)
実施例 1	90	1.8	スペシャルブラック 4 (エボニックデグザ社製、pH 3.0)	20部
実施例 2	80	1.6	同上	20部
実施例 3	70	1.4	同上	20部
実施例 4	70	1.4	同上	28部
実施例 5	70	1.4	プリンテックス 150 T (エボニックデグザ社製、pH 4.0)	16部
比較例 1	65	1.3	スペシャルブラック 4 (エボニックデグザ社製、pH 3.0)	20部
比較例 2	55	1.1	同上	20部
比較例 3	45	0.9	同上	20部
比較例 4	70	1.4	同上	14部
比較例 5	70	1.4	同上	32部
比較例 6	70	1.4	カラーブラック Fw1 (エボニックデグザ社製、pH 4.5)	20部
比較例 7	70	1.4	カラーブラック Fw200 (エボニックデグザ社製、pH 2.5)	20部

【表 2】

	3日間保管		10日間保管		20日間保管		A-B	体積抵抗率 変動評価
	体積抵抗率 [Ωcm]	体積抵抗率の 常用対数値A [LogΩcm]	体積抵抗率 [Ωcm]	体積抵抗率の 常用対数値 [LogΩcm]	体積抵抗率 [Ωcm]	体積抵抗率の 常用対数値B [LogΩcm]		
実施例1	1.58×10^{12}	12.2	1.66×10^{12}	12.22	1.78×10^{12}	12.25	0.05	G1
実施例2	1.10×10^{12}	12.04	1.29×10^{12}	12.12	1.62×10^{12}	12.21	0.17	G1
実施例3	7.76×10^{12}	11.89	1.2×10^{12}	12.08	1.38×10^{12}	12.14	0.25	G1
実施例4	1.65×10^9	9.22	2.35×10^9	9.37	2.87×10^9	9.46	0.24	G1
実施例5	1.41×10^{11}	11.15	2.12×10^{11}	11.33	2.73×10^{11}	11.44	0.29	G1
比較例1	5.01×10^{11}	11.7	7.41×10^{12}	11.88	1.15×10^{12}	12.06	0.36	G2
比較例2	2.75×10^{11}	11.29	6.03×10^{12}	11.78	8.91×10^{11}	11.95	0.66	G2
比較例3	9.55×10^{10}	10.98	3.55×10^{11}	11.55	6.92×10^{11}	11.87	0.89	G3
比較例4	8.45×10^{14}	14.92	7.69×10^{14}	14.89	8.53×10^{14}	14.93	0.01	G1
比較例5	2.27×10^8	8.36	2.71×10^8	8.44	2.9×10^8	8.46	0.1	G1
比較例6	1.68×10^7	7.22	2.60×10^7	7.42	2.92×10^7	7.46	0.24	G1
比較例7	8.33×10^{11}	11.92	2.95×10^{12}	12.47	7.87×10^{12}	12.90	0.98	G3

表 2

上記の結果から、本実施例では、比較例に比べ、熱硬化性溶液の保管時間の差による無端ベルトの目的とする体積抵抗率にて変動が抑制されていることがわかる。

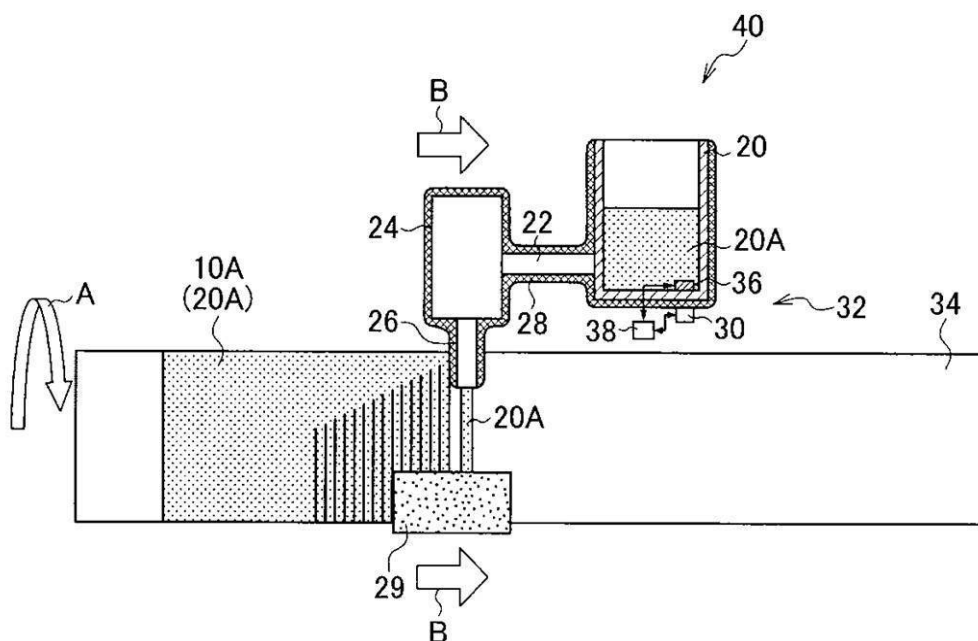
【符号の説明】

【0124】

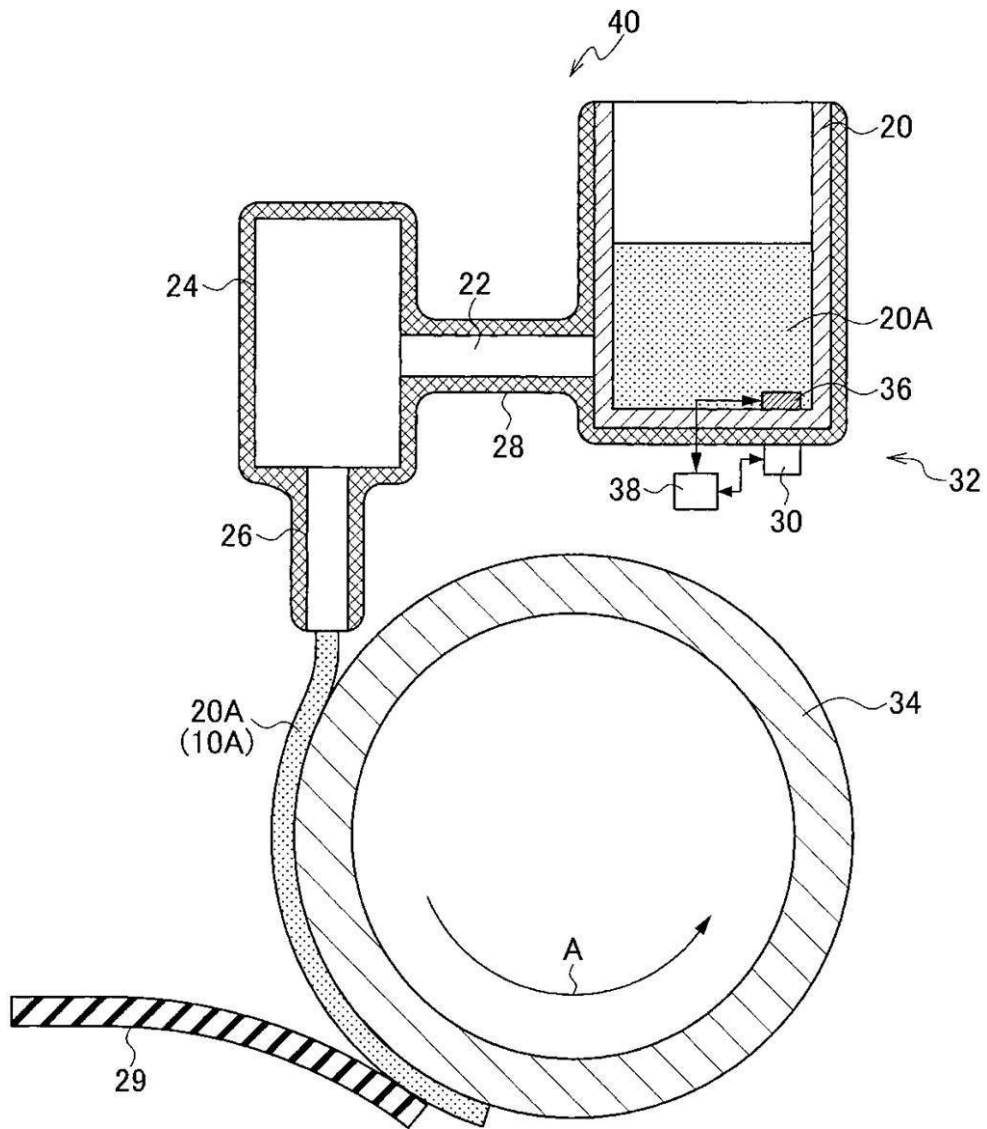
- 100 画像形成装置
 101Y、101M、101C、101BK 感光体ドラム
 102 中間転写ベルト
 105～108 現像器
 200 画像形成装置
 200Y、200M、200C、200BK 画像形成ユニット
 206 転写搬送ベルト

10

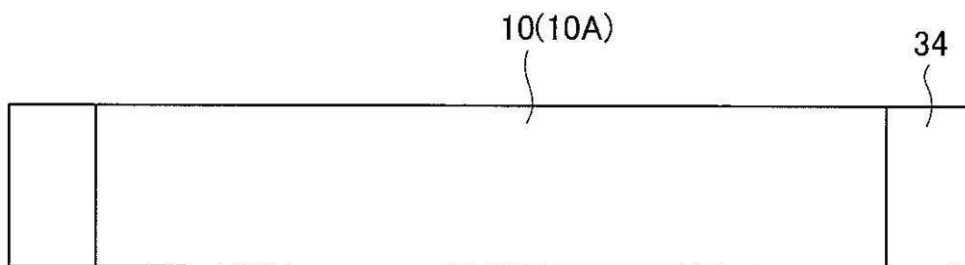
【図1】



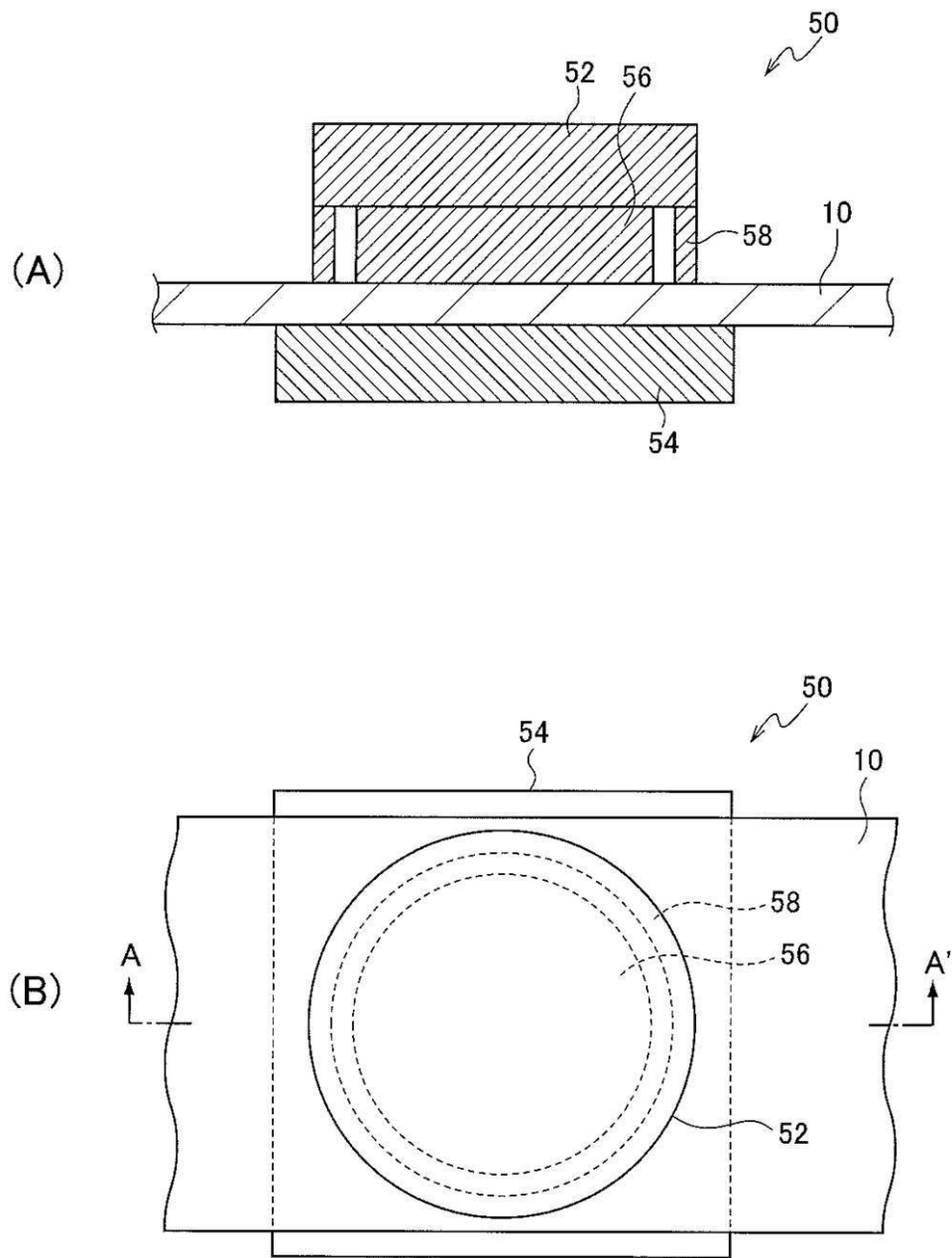
【図 2】



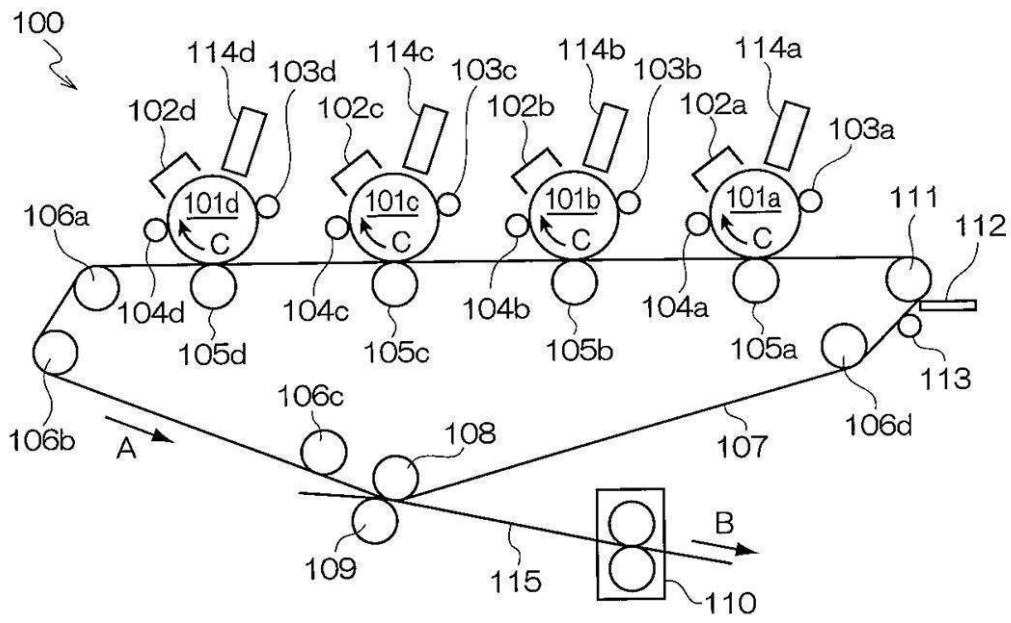
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
B 2 9 K 79/00 (2006.01)		B 2 9 K 79:00	
B 2 9 L 23/00 (2006.01)		B 2 9 L 23:00	
B 2 9 L 29/00 (2006.01)		B 2 9 L 29:00	

(72)発明者 田中 佑馬
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 川瀬 祐子
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 矢敷 雄一
神奈川県海老名市本郷2 2 7 4 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 2H171 FA02 FA07 FA10 FA15 FA30 GA15 GA25 JA03 JA08 JA26
JA30 JA58 PA05 PA08 PA09 PA14 PA18 QA24 QC05 UA03
UA07 UA12 UA14 UA16 UA19 UA22 XA03
2H200 FA13 JA25 JB07 JB45 JC04 JC15 LC04 LC09 LC10 MA02
MA14 MA20 MB01
4F205 AA36 AA40 AB13 AB18 AC05 AE03 AG08 AG16 AH12 AH33
GA01 GA06 GB01 GC01 GC06 GE24 GF24 GN13 GN29 GW05
4J002 CM041 DA016 DA026 DA036 DE096 DE126 DE186 FD206 GM01 HA03