

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5609506号
(P5609506)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl. F I
GO3G 15/16 (2006.01) GO3G 15/16
GO3G 15/01 (2006.01) GO3G 15/01 114A

請求項の数 8 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2010-224342 (P2010-224342)	(73) 特許権者	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成22年10月1日 (2010. 10. 1)	(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
(65) 公開番号	特開2012-78599 (P2012-78599A)	(72) 発明者	久保 秀貴 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(43) 公開日	平成24年4月19日 (2012. 4. 19)	(72) 発明者	青戸 淳 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
審査請求日	平成25年8月13日 (2013. 8. 13)	(72) 発明者	増子 健一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中間転写体、及び該中間転写体を用いた画像形成装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

像担持体上に形成された潜像をトナーにより現像して得られたトナー像が転写される中間転写体であって、

前記中間転写体が、内側から基層、弾性層、及び表面層を順次備える積層構造を有し、前記表面層が、シリコン変性樹脂及びフッ素変性樹脂のいずれかで表面処理された球状粒子と、シリコン変性樹脂及びフッ素変性樹脂のいずれかとを含有し、

前記表面層に含有させる樹脂と前記球状粒子の表面処理を行う樹脂とは、同じ種類の樹脂であることを特徴とする中間転写体。

【請求項 2】

球状粒子が、シリコン粒子及びフッ素粒子のいずれかである請求項 1 に記載の中間転写体。

【請求項 3】

球状粒子の平均粒径が、5.0 μm以下である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の中間転写体。

【請求項 4】

表面層の平均厚みが、10 μm以下である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の中間転写体。

【請求項 5】

弾性層が、熱硬化性のエラストマー及びゴム材料のいずれかである請求項 1 から 4 のい

ずれかに記載の中間転写体。

【請求項 6】

基層が、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂のいずれかである請求項 1 から 5 のいずれかに記載の中間転写体。

【請求項 7】

潜像が形成され、トナー像を担持可能な像担持体と、
前記像担持体上に形成された潜像をトナーで現像する現像手段と、
前記現像手段により現像されたトナー像が一次転写される中間転写体と、
前記中間転写体上に担持されたトナー像を記録媒体に二次転写する転写手段とを有して
なり、
前記中間転写体が、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の中間転写体であることを特徴と
する画像形成装置。

10

【請求項 8】

画像形成装置が、フルカラー画像形成装置であって、
各色の現像手段を有する複数の潜像担持体を直列に配置してなる請求項 7 に記載の画像
形成装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中間転写体、及び該中間転写体を用いた画像形成装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来から、電子写真装置においては、像担持体（感光体ともいう）上に形成された潜像をトナーにより現像し、得られたトナー像を中間転写体に一時的に保持させ、中間転写体上のトナー像を紙などの記録媒体上に転写する中間転写方式が知られている。特に、近年のフルカラー電子写真装置においては、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色の現像画像を一旦ベルト状の中間転写体上に色重ねし、その後一括して記録媒体に転写する中間転写ベルト方式が用いられている。

【0003】

前記中間転写ベルト方式は、従来、1つの感光体に対して4色の現像器を用いるシステムで用いられていたが、このシステムには、プリント速度が遅いという欠点があった。一方、高速プリントとしては、感光体を4色分並べ、各色を連続して紙に転写する4連タンデム方式が用いられている。しかし、この方式では、紙の環境による変動などもあり、各色画像を重ねる位置を合わせることが非常に困難であり、いわゆる色ずれ画像を引き起こしていた。そこで、近年では、4連タンデム方式画像形成装置に中間転写方式を採用することが主流になってきている。

30

【0004】

このような情勢の中で、中間転写ベルトにおいても、要求特性（例えば、高速転写、位置精度など）が従来に比べて厳しいものとなっており、これらの要求特性を満足させることが必要となってきている。特に、位置精度については、連続使用による中間転写ベルト自体の伸びなどの変形による変動を抑えることが求められている。また、中間転写ベルトは、画像形成装置の広い領域に亘ってレイアウトされることから、弾性率が高いことが求められており、また、転写のために高電圧が印加されることから、難燃性であることが求められている。このような要求に応えるため、中間転写ベルトの材料としては、主に、高弾性率で高耐熱樹脂であるポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などが用いられている。

40

【0005】

ところが、ポリイミド樹脂の中間転写ベルトは、高強度であり、その表面硬度も高いため、該中間転写ベルトを用いた場合には、トナー像を転写する際にトナー層に高い圧力がかかり、トナーが局部的に凝集し、画像の一部が転写されない、いわゆる中抜け画像が発

50

生することがある。また、感光体、用紙などの転写部での接触部材との接触追従性が劣るため、転写部において部分的な接触不良部（空隙）が発生し、転写ムラが発生することがある。

【 0 0 0 6 】

近年、フルカラー電子写真を用いてさまざまな用紙に画像を形成することが多くなり、通常の平滑な用紙だけでなく、コート紙のようにスリップ性のある平滑度の高いものから、リサイクルペーパー、エンボス紙、和紙、クラフト紙などのように表面が粗く、凹凸のあるものの使用率が高くなってきている。このような表面性状の異なる用紙への追従性は重要であり、追従性が悪いと、用紙の凹凸状の濃淡ムラや色調のムラが発生するという問題がある。この問題を解決するために比較的柔軟性のある層（弾性層）を基層上に積層した様々な中間転写ベルトが提案されている。

10

【 0 0 0 7 】

しかしながら、前記弾性層を表面層とした場合、転写圧力が低減され、また、用紙の凹凸への追従性が向上する反面、表面の離型性が劣るためにトナーがうまく離型できず、転写効率が低下し、前者の効果を活かせないという問題がある。また、耐摩耗性乃至耐擦傷性にも劣るとい問題もある。

【 0 0 0 8 】

この問題を解決するため、前記弾性層の上に新たに保護層を設ける方法があるが、十分に転写性能の高い材料をコートした場合、弾性層の柔軟性に追従できず、割れ及びはがれが発生するという問題がある。一方、前記問題を解決するため、表面に微粒子を付着させることにより転写性を向上させる提案がなされている。

20

例えば、中間転写部材の表面を直径3 μm以下のビーズで被覆することが提案されている（特許文献1参照）。しかしながら、この提案では、ビーズの脱離が発生してしまい、昨今の電子写真装置に要求される表面層の耐久性を満足させるには、十分ではない。

また、疎水化処理された微粒子と親和性のある材料で表面層を形成することが提案されている（特許文献2及び3参照）。この提案では、非常に小さな粒径の粒子を好ましく用いている。しかしながら、粒子層が厚く、また、粒子の凝集により、粒子層に不均一な部分が生じ、転写性能にもばらつきが発生するため、昨今の電子写真装置に要求される高いレベルの画質を満足し得るものではない。

また、中間転写体の表面層に微粒子を用い、該微粒子を樹脂にある程度埋設させることで表面層の耐久性も実現する構成が提案されている（特許文献4及び5参照）。しかしながら、この提案においても粒子の存在が不均一となり、やはり昨今の電子写真装置の要求される高いレベルの画質を満足し得るものではない。

30

更に、前記のすべての提案において、シリカ粒子が好ましく用いられているが、シリカ粒子は、凝集力が強いいため、前述した通り、均一な粒子層を形成できない。また、シリカのような無機粒子は、像形成を担う潜像担持体として好適に用いられる有機感光体との転写部での接触によって有機感光体の表面を傷つけ、摩耗させやすく、有機感光体の耐久性を低下させるという不具合を生じさせる。

【 0 0 0 9 】

そこで、表面層にポリフェニルサルホン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエステル、ポリアセタール、ポリアリレート、ポリアミド及びポリカーボネイトなどの樹脂とシリコン粒子乃至フッ素粒子とを含有させることで耐久性を上げることが提案されている（特許文献6参照）。しかしながら、この提案では、シリコン粒子、フッ素粒子などの粒子が前記の樹脂中では非常に分散しにくいいため、粒子同士の凝集が起こりやすく、転写ムラが起こりやすいという問題があり、凹凸のある用紙への追従性も不十分である。また、これら表面層にゴム材料をブレンドする方法も提案されているが、ゴム材料をブレンドすると更に転写性能が悪化するという問題もある。

40

また、中間転写体の表面層に充填剤を含有させることが提案されている（特許文献7参照）。しかしながら、この提案では、被覆層のマイクロ硬度が10°～75°の範囲の柔軟な材料を使用しているため、割れなどは生じないものの、表面層の耐摩耗性、耐擦傷性

50

、耐久性に劣るという問題がある。

また、微粒子を湿式で塗布して表面層を形成する際の溶媒量を30%以上にすることが提案されている(特許文献8参照)。しかしながら、この提案では、微粒子乃至その他の成分の種類によっては、塗布時に凝集が起こってしまうため、表面層に不均一な部分が生じ、転写性能にムラが生じるという問題がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、柔軟性があり、かつトナー離型性に優れ、記録媒体の種類乃至表面形状によらず高い転写率を実現でき、かつ長期にわたり維持でき、また、表面層が耐久性に優れ、有機感光体への損傷もない、長期に亘って安定した高品質画像を維持することができる中間転写体、及び該中間転写体を用いた画像形成装置を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 像担持体上に形成された潜像をトナーにより現像して得られたトナー像が転写される中間転写体であって、

前記中間転写体が、内側から基層、弾性層、及び表面層を順次備える積層構造を有し、前記表面層が、球状粒子と、シリコン変性樹脂及びフッ素変性樹脂のいずれかを含むことを特徴とする中間転写体である。

20

<2> 球状粒子が、シリコン粒子及びフッ素粒子のいずれかである前記<1>に記載の中間転写体である。

<3> 球状粒子の平均粒径が、5.0 μm 以下である前記<1>から<2>のいずれかに記載の中間転写体である。

<4> 表面層の平均厚みが、10 μm 以下である前記<1>から<3>のいずれかに記載の中間転写体である。

<5> 弾性層が、熱硬化性のエラストマー及びゴム材料のいずれかである前記<1>から<4>のいずれかに記載の中間転写体である。

<6> 基層が、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂のいずれかである前記<1>から<5>のいずれかに記載の中間転写体である。

30

<7> 潜像が形成され、トナー像を担持可能な像担持体と、前記像担持体上に形成された潜像をトナーで現像する現像手段と、前記現像手段により現像されたトナー像が一次転写される中間転写体と、前記中間転写体上に担持されたトナー像を記録媒体に二次転写する転写手段とを有してなり、

前記中間転写体が、前記<1>から<6>のいずれかに記載の中間転写体であることを特徴とする画像形成装置である。

<8> 画像形成装置が、フルカラー画像形成装置であって、

各色の現像手段を有する複数の潜像担持体を直列に配置してなる前記<7>に記載の画像形成装置である。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、柔軟性があり、かつトナー離型性に優れ、記録媒体の種類乃至表面形状によらず高い転写率を実現でき、かつ長期にわたり維持でき、また、表面層が耐久性に優れ、有機感光体への損傷もない、長期に亘って安定した高品質画像を維持することができる中間転写体、及び該中間転写体を用いた画像形成装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

50

【図1】図1は、本発明の中間転写体の層構成の一例を示す断面模式図である。

【図2】図2は、本発明の球状粒子の形状の一例を示す模式図である。

【図3】図3は、本発明の中間転写体をベルト部材として装備するロータリー式の画像形成装置の一例を示す要部模式図である。

【図4】図4は、本発明の中間転写体をベルト部材として装備する4連タンデム方式の画像形成装置の一例を示す要部模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

(中間転写体)

本発明の中間転写体は、中間転写ベルト方式の電子写真装置〔いわゆる、像担持体（例えば、感光体ドラム）上に順次形成される複数のカラートナー現像画像を中間転写ベルト上に順次重ね合わせて一次転写を行い、その一次転写画像を被記録媒体に一括して二次転写する方式の装置〕における中間転写ベルトとして好適に装備されるものである。

図1では、本発明に好適に用いられる中間転写ベルトの層構成の一例を示す。前記層構成としては、比較的屈曲性が得られる剛性な基層1の上に柔軟な弾性層2が積層されており、球状粒子が分散されたコーティング樹脂が表面層3として最表面に積層されている。

【0015】

< 基層 >

前記基層の構成材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、中に電気抵抗を調整する充填剤又は添加剤（いわゆる電気抵抗調整剤）を含有してなる樹脂が挙げられる。また、前記樹脂は、必要に応じて、更に分散助剤、補強剤、潤滑剤、熱伝導剤、酸化防止剤などの添加剤を含有してもよい。

【0016】

- 樹脂 -

前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)などのフッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂などが、難燃性の点で好ましい。これらの中でも、機械強度（高弾性）及び耐熱性の点で、ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂が特に好ましい。なお、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂の詳細については、後述する。

【0017】

- 電気抵抗調整剤 -

前記電気抵抗調整剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、金属酸化物、カーボンブラック、イオン導電剤、導電性高分子材料などが挙げられる。前記金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素などが挙げられる。また、分散性を良くするため、前記金属酸化物に予め表面処理を施したものも挙げられる。前記カーボンブラックとしては、例えば、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ガスブラックなどが挙げられる。イオン導電剤としては、例えば、テトラアルキルアンモニウム塩、トリアルキルベンジルアンモニウム塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルサルフェート、グルセリン脂肪酸エステル、ソルピタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエステル、アルキルベタイン、過塩素酸リチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】

前記基層の電気抵抗値としては、表面抵抗で $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{14} /$ 、体積抵抗で $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ となるように電気抵抗調整剤を添加することが好ましい。ただし、前記電気抵抗調整剤の添加量が多くなりすぎると、基層が脆く割れやすくなるため、機械強度の点で支障がない程度の添加量で達成できるものを選択する。つまり、中間転写ベルトの基層とする場合には、前記樹脂成分（例えば、ポリイミド樹脂前駆

10

20

30

40

50

体、ポリアミドイミド樹脂前駆体)と電気抵抗調整剤の配合を適正に調整した塗工液を用いて、電気特性(表面抵抗及び体積抵抗)と機械強度のバランスが取れた基層を製造して用いるのが好ましい。

【0019】

前記電気抵抗調整剤の含有量としては、カーボンブラックの場合には、塗工液中の全固形分の10質量%~25質量%であり、15質量%~20質量%が好ましい。また、金属酸化物の場合には、塗工液中の全固形分の1質量%~50質量%であり、10質量%~30質量%が好ましい。前記含有量が前記それぞれの電気抵抗調整剤の含有量の範囲の下限値未満であると、電気抵抗値の均一性が得られにくくなり、任意の電位に対する電気抵抗値の変動が大きくなる。また、前記含有量が前記それぞれの範囲の上限値を超えると、前記中間転写ベルトの機械強度が低下してしまう。

10

【0020】

前記基層の形成に用いる塗工液は、上記から選択される樹脂及び電気抵抗調整剤に、必要に応じて更に分散助剤、補強剤、潤滑剤、熱伝導剤、酸化防止剤などの添加剤を混合して調製される。前記塗工液を後述のように支持体(成形用の型)に塗布した後、加熱等の処理をすることにより、無端ベルトが得られる。

【0021】

前記基層の平均厚みとしては、30 μm ~150 μm が好ましく、40 μm ~80 μm がより好ましい。前記平均厚みが、30 μm 未満であると、ベルトが裂けやすくなり、150 μm を超えると、ベルトが割れやすくなることがある。

20

なお、前記平均厚みの測定方法としては、接触型(指針型)乃至渦電流式の膜厚計、例えば、電子マイクロメーター(アンリツ株式会社製)で測定することができる。

【0022】

前記基層の材料として好適に用いられるポリイミド樹脂(以下、「ポリイミド」と略称することがある。)及びポリアミドイミド樹脂(以下、「ポリアミドイミド」と略称することがある。)について、以下具体的に説明する。

【0023】

- - ポリイミド - -

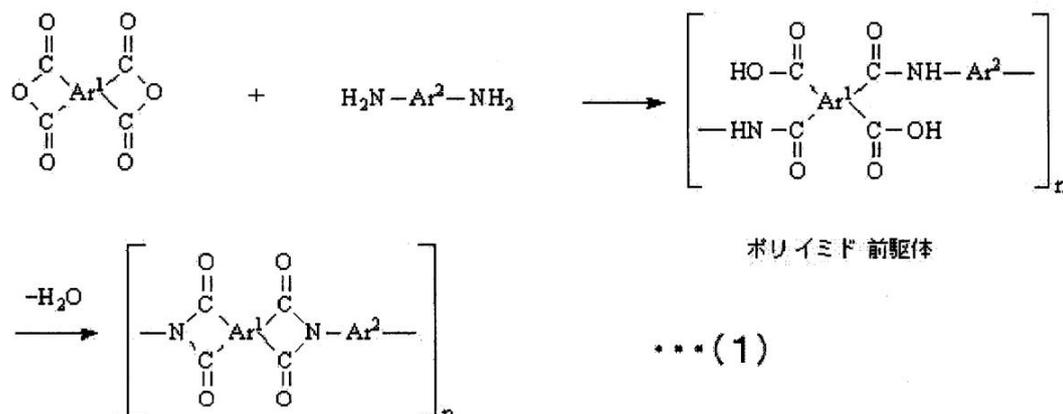
本発明に用いられるポリイミドとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、芳香族系ポリイミドが好ましい。前記芳香族系ポリイミドは、一般的に知られている芳香族多価カルボン酸無水物(又はその誘導体)と芳香族ジアミンとの反応によって、ポリアミック酸(ポリイミド前駆体)を経由して得られる。前記ポリイミド、特に、芳香族系ポリイミドは、その剛直な主鎖構造により溶媒等に対して不溶であり、また不融の性質を有する。そのため、先ず、芳香族多価カルボン酸無水物と芳香族ジアミンとの反応により、有機溶媒に可溶性ポリイミド前駆体(ポリアミック酸、又はポリアミド酸)を合成し、該ポリイミド前駆体の段階で様々な方法により成形加工が行われ、その後ポリイミド前駆体を加熱又は化学的な方法で脱水反応させて環化(イミド化)し、ポリイミドとされる。例として、芳香族系ポリイミドを得る反応の概略を下記式(1)に示す。

30

【0024】

40

【化1】



10

(式中、 Ar^1 は、少なくとも1つの炭素6員環を含む4価の芳香族残基を示し、 Ar^2 は、少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族残基を示す。また、式中の分子の末端は、水素原子である。)

【0025】

前記芳香族多価カルボン酸無水物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、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、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-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)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-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, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0026】

次に、芳香族多価カルボン酸無水物と反応させる芳香族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1'-ビス[4-(4-

40

50

アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)エタン、1, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)エタン、2, 2 - ビス〔4 - (3 - 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)プロパン、2, 2 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)ブタン、2, 2 - ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)ケトン、ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)ケトン、ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホキシド、ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホキシド、ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)エーテル、1, 4 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル)ベンゼン、1, 3 - ビス〔4 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル)ベンゼン、4, 4' - ビス〔3 - (4 - アミノフェノキシ)ベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス〔3 - (3 - アミノフェノキシ)ベンゾイル)ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス〔4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス〔4 - (4 - アミノ - , - ジメチルベンジル)フェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス〔4 - {4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ}フェニル)スルホン、1, 4 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ)フェノキシ) - , - ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3 - ビス〔4 - (4 - アミノフェノキシ) - , - ジメチルベンジル)ベンゼンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明の物性を効果的に発現するために、少なくとも成分の1つとして、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルを用いることが好ましい。

10

20

【0027】

上記芳香族多価カルボン酸無水物成分とジアミン成分とを略等モル用いて有機極性溶媒中で重合反応させることにより、ポリイミド前駆体(ポリアミック酸)を得ることができる。以下にポリアミック酸の製造方法について具体的に説明する。

30

【0028】

なお、ポリアミック酸の重合反応に使用される有機極性溶媒としては、ポリアミック酸を溶解するものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等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等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等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 - ピロリドン等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、カテコール等のフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサ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又はヘキサメチルホスホルアミド、 - ブチロラクトンなどが挙げられる。これらの中でも、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンが特に好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0029】

前記ポリイミド前駆体を製造する場合の例としては、まず、アルゴン、窒素などの不活性ガス雰囲気下において、1種又は複数種のジアミンを上記の有機溶媒に溶解、又はスラリー状に分散させる。この溶液に少なくとも1種の前記芳香族多価カルボン酸無水物、又

50

はその誘導体を添加（固体状態のままでも、有機溶媒に溶解した溶液状態でも、スラリー状態でもよい）すると、発熱を伴って開環重付加反応が起こり、急速に溶液の粘度が増大し、高分子量のポリアミック酸溶液が得られる。この際の反応温度としては、通常 - 20 ~ 100 であり、60 以下が好ましい。反応時間としては、30 分間 ~ 12 時間程度である。

【0030】

上記は一例であり、反応における上記添加手順とは逆に、まず芳香族多価カルボン酸無水物又はその誘導体を有機溶媒に溶解又は拡散させておき、この溶液中に前記ジアミンを添加させてもよい。ジアミンの添加は、固体状態のままでも、有機溶媒に溶解した溶液状態でも、スラリー状態でもよい。即ち、酸二無水物成分と、ジアミン成分との混合順序は限定されない。さらには、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを同時に有機極性溶媒中に添加して反応させてもよい。

10

【0031】

上記のようにして、およそ等モルの芳香族多価カルボン酸無水物乃至その誘導体と、芳香族ジアミン成分とを有機極性溶媒中で重合反応することにより、ポリアミック酸が有機極性溶媒中に均一に溶解した状態でポリイミド前駆体溶液が得られる。

【0032】

本発明におけるポリイミド前駆体溶液（ポリアミック酸溶液）は、上記のようにして合成したものを使用することが可能であるが、簡便には有機溶媒にポリアミック酸組成物が溶解された状態の、いわゆるポリイミドワニスとして市販されているものを使用することもできる。該市販品としては、例えば、トレニス（東レ社製）、U-ワニス（宇部興産社製）、リカコート（新日本理化社製）、オプトマー（JSR社製）、SE812（日産化学社製）、CRC8000（住友ベークライト社製）などが挙げられる。

20

【0033】

前記基層の形成に用いる塗工液は、前記ポリアミック酸溶液に、必要に応じて充填剤を混合乃至分散して調製される。前記塗工液を後述のように支持体（成形用の型）に塗布した後、加熱等の処理することにより、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸からポリイミドへの転化（イミド化）が行われる。

【0034】

前記ポリアミック酸は、加熱する方法（1）、又は化学的方法（2）によってイミド化することができる。加熱する方法（1）は、ポリアミック酸を、例えば、200 ~ 350 に加熱処理することによってポリイミドに転化する方法であり、ポリイミド（ポリイミド樹脂）を得る簡便かつ実用的な方法である。一方、化学的方法（2）は、ポリアミック酸を脱水環化試薬（例えば、カルボン酸無水物と第3アミンの混合物など）により反応した後、加熱処理して完全にイミド化する方法であり、（1）の加熱する方法に比べると煩雑でコストのかかる方法であるため、通常（1）の方法が多く用いられている。

30

なお、ポリイミドの本来的な性能である耐久性（機械強度）及び耐熱性を発揮させるためには、相当するポリイミドのガラス転移温度以上に加熱して、イミド化を完結させることが好ましい。

【0035】

前記イミド化の進行状況（イミド化の程度）は、通常行われているイミド化率の測定方法により評価することができる。

40

前記イミド化率の測定方法としては、例えば、9 ppm ~ 11 ppm 付近のアミド基に帰属される 1H と 6 ppm ~ 9 ppm 付近の芳香環に帰属される 1H との積分比から算出する核磁気共鳴分光法（NMR法）、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR法）、イミド閉環に伴う水分を定量する方法、カルボン酸中和滴定法など種々の方法が用いられているが、中でもフーリエ変換赤外分光法（FT-IR法）は、最も一般的な方法である。

【0036】

前記フーリエ変換赤外分光法（FT-IR法）では、イミド化率を、例えば、下記式（a）のように定義する。即ち、焼成段階（イミド化処理段階）でのイミド基のモル数を（

50

A)とし、100%イミド化された場合(理論的)のイミド基のモル数を(B)とすると、下記数式(a)により表される。

$$\text{イミド化率(\%)} = [(A) / (B)] \times 100 \quad \dots (a)$$

【0037】

この定義におけるイミド基のモル数は、FT-IR法により測定されるイミド基の特性吸収の吸光度比から求めることができる。例えば、代表的な特性吸収として、以下の吸光度比を用いてイミド化率を評価することができる。

【0038】

(1)イミドの特性吸収の1つである725 cm⁻¹(イミド環C=O基の変角振動帯)と、ベンゼン環の特性吸収1,015 cm⁻¹との吸光度比

10

(2)イミドの特性吸収の1つである1,380 cm⁻¹(イミド環C-N基の変角振動帯)と、ベンゼン環の特性吸収1,500 cm⁻¹との吸光度比

(3)イミドの特性吸収の1つである1,720 cm⁻¹(イミド環C=O基の変角振動帯)と、ベンゼン環の特性吸収1,500 cm⁻¹との吸光度比

(4)イミドの特性吸収の1つである1,720 cm⁻¹とアミド基の特性吸収1,670 cm⁻¹(アミド基N-H変角振動とC-N伸縮振動の間の相互作用)との吸光度比

また、3,000 cm⁻¹~3,300 cm⁻¹にかけてのアミド基由来の多重吸収帯が消失していることを確認すれば、更にイミド化完結の信頼性は高まる。

【0039】

- - ポリアミドイミド - -

20

前記ポリアミドイミドは、分子骨格中に剛直なイミド基と柔軟性を付与するアミド基を有する樹脂であり、本発明に用いられるポリアミドイミドとしては、一般的に知られている構造のものを使用することができる。

一般的にポリアミドイミド樹脂を合成する方法としては、酸クロライド法(a):酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体ハライド、最も代表的には当該誘導体のクロライド化合物とジアミンとを溶媒中で反応させて製造する公知の方法(例えば、特公昭42-15637号公報参照)が知られている。また、別な方法としては、イソシアネート法(b):酸無水物基とカルボン酸を含む3価の誘導体と芳香族イソシアネートとを溶媒中で反応させて製造する公知の方法(例えば、特公昭44-19274号公報)などが知られており、いずれも使用することができる。各製造方法について以下に説明する。

30

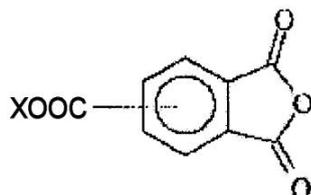
【0040】

(a)酸クロライド法

前記酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体ハライド化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記式(2)及び(3)に示す化合物を使用することができる。

【0041】

【化2】



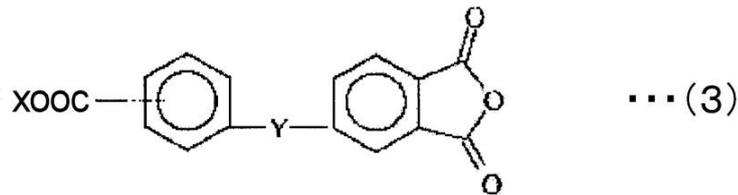
... (2)

40

(式中、Xは、ハロゲン元素を示す)

【0042】

【化3】



(式中、Xは、ハロゲン元素を示し、Yは、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-O-$ のいずれかを示す)

10

【0043】

前記各式において、ハロゲン元素は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、クロライドが好ましく、誘導体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、4、4'ピフェニルジカルボン酸、4、4'ピフェニルエーテルジカルボン酸、4、4'ピフェニルスルホンジカルボン酸、4、4'ベンゾフェノンジカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、3、3'、4、4'ベンゾフェノントトラカルボン酸、3、3'、4、4'ピフェニルスルホントトラカルボン酸、3、3'、4、4'ピフェニルテトラカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、ダイマー酸、スチルベンジカルボン酸、1、4シクロヘキサンジカルボン酸、1、2シクロヘキサンジカルボン酸などの多価カルボン酸の酸クロライドが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0044】

前記ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂環族ジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、芳香族ジアミンが好ましい。

前記芳香族ジアミンとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、オキシジアニリン、メチレンジアミン、ヘキサフルオロイソプロピリレンジアミン、ジアミノ-m-キシリレン、ジアミノ-p-キシリレン、1,4-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、2,7-ナフタレンジアミン、2,2'-ビス-(4-アミノフェニル)プロパン、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'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4-ジアミノピフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4-ジアミノジフェニルエーテル、イソプロピリレンジアニリン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、o-トリジン、2,4-トリレンジアミン、1,3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス-[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4'-ビス-(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、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、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フィドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

30

40

【0045】

また、前記ジアミンとして、両末端にアミノ基を有するシロキサン系化合物、例えば、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、 $\text{H}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -ビス(3-アミノフェノキシメチル)ポリジメチルシロキサン、1,3-ビス(2-(3-アミノ

50

フェノキシ)エチル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、
 - (3 - アミノフェノキシ)エチル)ポリジメチルシロキサン、 1, 3 - ビス(3 - (3 - アミノフェノキシ)プロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、
 - ビス(3 - (3 - アミノフェノキシ)プロピル)ポリジメチルシロキサンなどを用い
 ばシリコーン変性ポリアミドイミドを得ることができる。

【0046】

前記酸クロライド法により本発明におけるポリアミドイミド(ポリアミドイミド樹脂)を得るためには、ポリイミド樹脂の製造の場合と同様に、上記した酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体ハライドとジアミンとを有機極性溶媒に溶解した後、低温(0 ~ 30)で反応させ、ポリアミドイミド前駆体(ポリアミド - アミック酸)とする。

10

【0047】

前記有機極性溶媒としては、前記ポリイミドの場合と同様に、ポリアミック酸を溶解するものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ホルムアミド系溶媒(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等)、アセトアミド系溶媒(例えば、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド等)、ピロリドン系溶媒(例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドン等)、フェノール系溶媒(例えば、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、カテコール等)、エーテル系溶媒(例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等)、アルコール系溶媒(例えば、メタノール、エタノール、ブタノール等)、セロソルブ系溶媒(例えば、ブチルセロソルブ等)、ヘキサメチルホスホルアミド、 - ブチロラクトンなどが挙げられる。これらの中でも、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンが好ましい。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0048】

上記により得たポリアミド・ポリアミック酸溶液を支持体(成形用の型)に塗布された後、加熱等の処理することにより、ポリアミック酸からポリイミドへの転化(イミド化)が行われる。

前記イミド化の方法としては、加熱処理により脱水閉環させる方法、及び脱水閉環触媒を用いて化学的に閉環させる方法が挙げられる。加熱処理により脱水閉環させる場合、反応温度としては、150 ~ 400 であり、180 ~ 350 が好ましく、加熱処理時間としては、30秒間 ~ 10時間であり、5分間 ~ 5時間が好ましい。また、脱水閉環触媒を用いる場合には、反応温度としては、0 ~ 180 であり、10 ~ 80 が好ましく、反応時間としては、数十分間 ~ 数日間であり、2時間 ~ 12時間が好ましい。前記脱水閉環触媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸等の酸無水物などが挙げられる。

30

【0049】

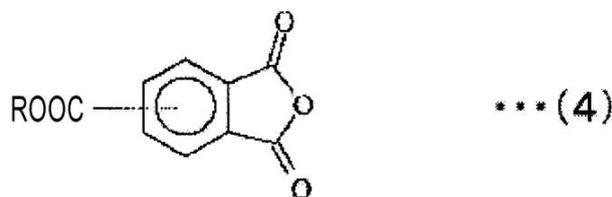
(b) イソシアネート法

前記イソシアネート法の場合に用いる酸無水物基を有する3価のカルボン酸の誘導体としては、例えば、式(4)及び(5)で示す化合物を使用することができる。

40

【0050】

【化4】



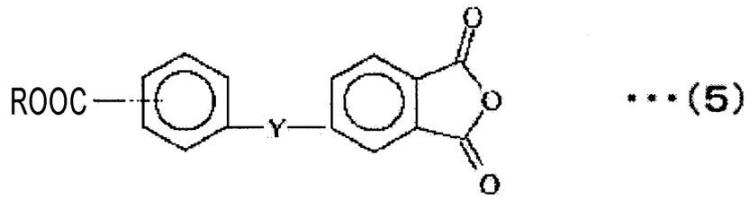
(式中、Rは、水素原子、炭素数1 ~ 10のアルキル基及びフェニル基のいずれかを示す

50

)

【0051】

【化5】



(式中、Rは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基及びフェニル基のいずれかを示し、Yは、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 又は $-O-$ を示す)

【0052】

上記一般式で表される誘導体は、いずれも使用することができるが、最も代表的なものとしては、無水トリメリット酸が挙げられる。また、これらの酸無水物基を有する3個のカルボン酸の誘導体は、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

【0053】

前記イソシアネート法の場合に用いる芳香族ポリイソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-[2,2-ビス(4-フェノキシフェニル)プロパン]ジイソシアネート、ビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ビフェニル-3,3'-ジイソシアネート、ビフェニル-3,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジエチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5'-ジイソシアネート、ナフタレン-2,6'-ジイソシアネートなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。更に、必要に応じてこの一部としてヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トランスシクロヘキサン-1,4'-ジイソシアネート、水添m-キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族、脂環式イソシアネート及び3官能以上のポリイソシアネートの少なくともいずれかを使用することもできる。

【0054】

前記各酸無水物基を有する3個のカルボン酸の誘導体と、芳香族ポリイソシアネートとを有機極性溶媒に溶解して得られるポリアミドイミド前駆体を含む溶液を支持体に塗布した後、加熱処理することにより、ポリアミドイミド前駆体からポリアミドイミドへの転化が行われる。この方法によるポリアミドイミドへの転化の際、概略ポリアミック酸を経由することなく、(炭酸ガスを発生して)ポリアミドイミドを生成する。下記式(6)に無水トリメリット酸と芳香族イソシアネートとを用いた場合のポリアミドイミド化の例を示す。

【0055】

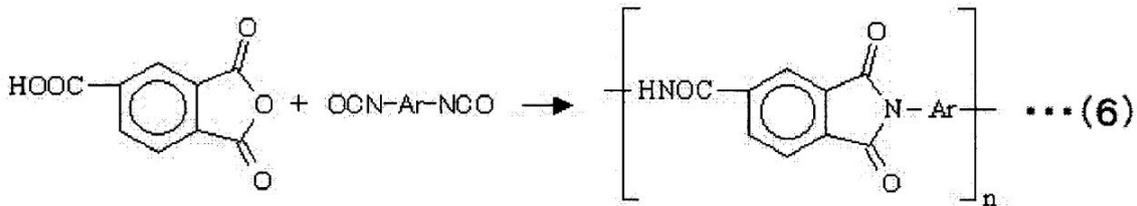
10

20

30

40

【化6】



(式中、Arは、芳香族基を示す)

【0056】

前記ポリイミド及びポリアミドイミドは、通常単独で使用するが、相溶性を考慮して選択されたものを併用することも可能である。また、ポリイミド繰返単位とポリアミドイミド繰返単位を有する共重合体であってもよい。

【0057】

次に、前記基層の上に積層する弾性層について説明する。

【0058】

<弾性層>

前記弾性層を構成する材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、汎用の樹脂、エラストマー、ゴムなどの材料を使用することができるが、本発明の効果を発現するに十分な柔軟性(弾性)を有する点で、エラストマー材料乃至ゴム材料が好ましい。

前記エラストマー材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、熱可塑性エラストマーとして、例えば、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリアクリル系、ポリジエン系、シリコーン変性ポリカーボネート系、フッ素系共重合体系などが挙げられる。また、熱硬化性として、例えば、ポリウレタン系、シリコーン変性エポキシ系、シリコーン変性アクリル系などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記エラストマーのシリコーン変性率としては、柔軟性の点で、30質量%~80質量%が好ましく、50質量%~60質量%がより好ましい。前記変性率が30質量%未満であると、柔軟性に欠け、紙への追従性が不足するという不具合が起こる。

また、前記ゴム材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソプレングム、スチレングム、ブタジエングム、ニトリルゴム、エチレンプロピレングム、ブチルゴム、シリコーンゴム、クロロプレングム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、フッ素ゴム、ウレタンゴム、ヒドリングムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

上記各種エラストマー及びゴムの中から、弾性層の材料を適宜選択するが、本発明においては、この材料の表面に樹脂層を形成する観点から、熱硬化性の材料が好ましい。熱硬化性の材料は、その硬化反応に寄与する官能基の効果により樹脂層との密着性に優れ、確実に固定化することが可能である。なお、加硫ゴムも同様の観点から好ましい。

【0059】

前記弾性層は、ゴム硬度で80°以下のものを使用し、ゴム硬度で60°以下の柔軟な材料を使用することが好ましい。なお、前記ゴム硬度は、市販されているゴム硬度計、例えば、マイクロゴム硬度計MD-1(高分子計器株式会社製)を使用することにより測定できる。

【0060】

前記弾性層を形成するための塗工液は、上記選択した材料に、電気特性を調整するための抵抗調整剤(電気抵抗調整剤)、難燃性を得るための難燃剤、更に必要に応じて、酸化防止剤、補強剤、充填剤、加硫促進剤などの材料を適宜含有させて調整する。

【0061】

10

20

30

40

50

前記電気抵抗調整剤としては、前述した各種材料が適用できるが、カーボンブラック及び金属酸化物などは、弾性層の柔軟性を損なうため、使用量を抑えることが好ましく、イオン導電剤乃至導電性高分子を用いることも好ましい。また、これらを併用してもよい。

前記弾性層の電気抵抗値としては、表面抵抗で $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13} /$ 、体積抵抗で $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{13} \cdot \text{cm}$ が好ましい。

【0062】

前記弾性層の平均厚みとしては、 $200 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ が好ましい。前記平均厚みが、 $200 \mu\text{m}$ 未満であると、転写媒体の表面性状への追従性や転写圧力低減効果が低くなることがあり、 2mm を超えると、弾性層の重さが重くなり、たわみやすくなるため、走行性が不安定になり、また、ベルトを張架させるためのローラ曲率部での屈曲により亀裂が発生しやすくなることがある。なお、前記平均厚みは、得られたベルトの断面を走査型顕微鏡 (SEM) で観察することにより測定することができる。

10

【0063】

次に、前記弾性層の上に積層する表面層 (最上層) について説明する。

【0064】

<表面層>

本発明の中間転写体の表面層は、少なくとも球状粒子と、シリコーン変性樹脂及びフッ素変性樹脂のいずれかを含むこととなり、更に必要に応じて電気特性を調整するための抵抗調整剤、難燃性を得るための難燃剤、濡れ性を上げるためのレベリング剤などの添加剤を含むこととなる。

20

【0065】

- 樹脂 -

前記表面層を構成する樹脂としては、離型性のよいシリコーン変性樹脂、及びフッ素変性樹脂のいずれかを使用する。前記シリコーン変性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリコーン変性ポリイミド、シリコーン変性ポリアミドイミド、シリコーン変性ポリアミド、シリコーン変性ポリカーボネート、シリコーン変性アクリル、シリコーン変性エポキシ、シリコーン変性ウレタン、シリコーン変性ポリエステル、シリコーン変性オレフィン、シリコーン変性ビニル、シリコーン変性フェノキシなどが挙げられる。前記フッ素変性樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、エチレンクロロトリフルオロエチレン (ECTFE)、ポリフッ化ビニルエーテル (PFVE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、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 (FEP) などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。ただし、前記表面層で使用する樹脂と後述する球状粒子の表面処理を行う樹脂とは、同じものを使用する。

30

【0066】

ここで、前記変性とは、前記樹脂中のフッ素原子又はケイ素原子に多数の置換基を導入した構造 (側鎖及び/又は末端に置換基を有する構造) をもつことをいう。

40

前記置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエーテル基、エポキシ基、アミン類、カルボキシル基、アラルキル基などが挙げられる。

前記変性の割合 (変性率) としては、トナーの離型性の点で、 20% 以上が好ましく、 50% 以上がより好ましい。

【0067】

続いて、本発明で使用する球状粒子について説明する。

【0068】

- 球状粒子 -

50

前記表面層を構成する球状粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、などの樹脂を主成分としてなる球形粒子が挙げられる。また、これらの樹脂材料からなる球状粒子の表面を異種材料で表面処理を施したものでよい。また、ここでいう樹脂材料からなる球状粒子の中には、ゴム材料を含む。前記ゴム材料で作製された球状粒子の表面を硬い樹脂でコートした構成のものも適用可能である。また、前記球状粒子は、中空であってもよく、多孔質であってもよい。これらの球状粒子の中でも、滑性を有し、トナーに対しての離型性、耐磨耗性を付与できる点で、シリコン粒子乃至フッ素粒子が特に好ましい。これらの球状粒子は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0069】

ここで、前記球状とは、真球形状でなくてもよく、略球形状である場合を含む。前記球状粒子の形状は、以下の形状規定によって表すことができる。

図2は、本発明の球状粒子の形状の一例を示す模式図である。図2において、略球形状の粒子を長軸 r_1 、短軸 r_2 、厚さ r_3 (ただし、 $r_1 = r_2 = r_3$ とする。)で規定するとき、前記粒子は、長軸と短軸との比(r_2 / r_1)(図2(b)参照)が $0.5 \sim 1.0$ で、厚さと短軸との比(r_3 / r_2)(図2(c)参照)が $0.7 \sim 1.0$ の範囲にあることが好ましい。前記長軸と短軸との比(r_2 / r_1)が 0.5 未満であると、真球形状から離れるために粒子間で凝集しやすくなる。

なお、 r_1 、 r_2 、 r_3 は、例えば、以下の方法により測定することができる。即ち、前記球状粒子を平滑な測定面上に均一に分散附着させ、該球状粒子100個について、カラーレーザー顕微鏡(VK-8500、キーエンス社製)により1000倍に拡大して、該100個の球状粒子の長軸 r_1 (μm)、短軸 r_2 (μm)、及び厚さ r_3 (μm)を測定し、それらの算術平均値から求めることができる。

20

【0070】

前記球状粒子の粒径としては、体積平均粒径で、 $0.1 \mu\text{m} \sim 10.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0071】

前記球状粒子の表面処理としては、処理剤としての前記シリコン変性樹脂又はフッ素変性樹脂を該球状粒子の表面にコーティングできれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

30

前記表面処理としては、例えば、プラズマCVDなどの乾式による方法、溶媒の中でミリングして行う湿式の方法が挙げられるが、処理が簡便な点で、湿式が好ましい。以下では、湿式で行う場合について説明する。前記樹脂及び球状粒子を溶媒に入れた状態でビーズ、超音波などを用いて粉碎乃至分散し、球状粒子の表面をシリコン樹脂、乃至フッ素樹脂で表面処理を行い、該球状粒子間の凝集を抑制するとともに、該球状粒子を微粒化させる。続いて、分散時間を調整しながら、所定の粒径となるようにする。溶液中の球状粒子の大きさは、市販の粒度分析計、例えば、NanoTrac UPA-150EX(日機装株式会社製)により確認することができる。また、前記表面処理に用いる湿式分散装置としては、球状粒子を粉碎できる限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ボールミル、ビーズミル、ペイントシェーカーなどが挙げられる。

40

【0072】

前記球状粒子への表面処理は、球状粒子と樹脂の質量配合比を変えることにより行う。前記配合比は、樹脂 1.0 (固形分)に対して球状粒子が $0.5 \sim 5.0$ であることが好ましい。前記配合比が、 0.5 未満であると、球状粒子が少ないため、乾燥後の表面層が磨耗しやすく、割れやすいなどの不具合が生じることがある。前記配合比が 5.0 を越えると、球状粒子が多すぎて表面処理されていない球状粒子が存在するだけでなく、ベルト表面の粗さが大きくなることにより異常画像が発生したり、球状粒子による帯電電位の残留により、連続画像出力時にこの電位の蓄積による画像乱れが発生することがある。一方、前記配合比が $0.5 \sim 5.0$ であると、表面層が割れにくくなり、また、微小な亀裂が

50

入っても球状粒子の存在効果でそれ以上亀裂は拡大しないため、亀裂の隙間へのトナーの入り込み、ベルトクリーニング不良などの不具合は生じない。

【0073】

前記球状粒子の含有量としては、湿式塗布の観点から、液の粘度が低い方が好ましく、具体的には、1質量%～20質量%が好ましく、5質量%～10質量%がより好ましい。

【0074】

前記表面層に樹脂及び球状粒子を塗布するための溶剤としては、前記弾性層に塗布した後、素早く溶剤を気化させることができる点で、低沸点溶剤が好ましく、例えば、メチルエチルケトン(MEK)、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、アセトン、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン(MAK)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)などが挙げられる。なお、沸点が200を超えるような溶剤を用いた場合には、表面層乾燥中に弾性層の劣化が起きることがある。

【0075】

前記表面層を形成するための塗工液は、上記から選択された球状粒子と、シリコーン変性樹脂及びフッ素変性樹脂のいずれかと、溶剤と、更に必要に応じて電気特性を調整するための抵抗調整剤、難燃性を得るための難燃剤、濡れ性を上げるためのレベリング剤などの添加剤とを適宜含有させて調整する。

前記塗工液を前記弾性層の上に塗布する範囲としては、目的に応じて適宜選択することができ、前記弾性層の全体に塗布してもよいし、その一部に塗布してもよい。

【0076】

前記表面層の平均厚みとしては、10 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましい。前記平均厚みが10 μ mを超えると、前記弾性層の柔軟性が損なわれてしまい、中間転写ベルトの用紙への追従性、変形性が悪化することがある。

【0077】

次に、本発明の積層構造を有する中間転写体を作製する方法について一例を説明する。

【0078】

まず、前記ポリイミド樹脂前駆体乃至ポリアミドイミド樹脂前駆体を含む塗工液を用いて基層を製造する方法について説明する。

円筒状の型、例えば、円筒状の金属金型をゆっくりと回転させながら、少なくとも樹脂成分を含む塗工液(例えば、ポリイミド樹脂前駆体又はポリアミドイミド樹脂前駆体を含む塗工液)をノズルやディスペンサーのような液供給装置にて円筒の外表面全体に均一になるように塗布・流延(塗膜を形成)する。その後、回転速度を所定速度まで上げ、所定速度に達したら一定速度に維持し、所望の時間回転を継続する。そして、金型を回転させつつ徐々に昇温させながら、約80～150の温度で塗膜中の溶媒を蒸発させる。この過程では、雰囲気中の蒸気(揮発した溶媒等)を効率よく循環して取り除くことが好ましい。自己支持性のある塗膜が形成されたところで金型ごと高温処理の可能な加熱炉(焼成炉)に移し、段階的に昇温し、最終的に250～450程度の高温加熱処理(焼成)し、十分にポリイミド樹脂前駆体のイミド化乃至ポリアミドイミド樹脂前駆体のポリアミドイミド化を行う。その後、十分に冷却することで、ポリイミド製乃至ポリアミドイミド製の無端ベルト(基層)が得られる。続いて、得られた基層の上に弾性層を積層する。

【0079】

前記弾性層は、射出成形、押し出し成形などにより基層上に形成することも可能であるが、ここでは、熱硬化型の液状のエラストマー材料を用い、基層上に塗布形成する方法について説明する。少なくとも液状の熱硬化型エラストマー材料を含む塗布液を、前記基層同様、円筒状の金属金型をゆっくりと回転させながら、ノズルやディスペンサーのような液供給装置にて円筒の外表面全体に均一になるように塗布乃至流延(塗膜を形成)する。その後、回転速度を所定速度まで上げ、所望の時所定速度に達したら一定速度に維持し、間回転を継続する。そして、十分にレベリングしたところで、所定温度、所定時間で加熱することにより、硬化させ弾性層を形成させる。十分に冷却後、引き続いて球状粒子を分散させた樹脂層をコーティングして表面層を形成させる。

【 0 0 8 0 】

前記表面層は、前記弾性層の作製方法と同様、円筒状の金属金型をゆっくりと回転させながらスプレー、ノズル、ディスペンサーなどの液供給装置にて円筒の外面全体に均一に塗布・流延（塗膜を形成）する。その後、十分にレベリングしたところで、回転させながら所定温度、所定時間で加熱することにより、硬化させ樹脂層を形成する。十分に冷却後、金型から前記基層ごと脱離させ、所望の中間転写ベルトを得る。

【 0 0 8 1 】

（画像形成装置）

前述の方法により製造された中間転写ベルトは、例えば、像担持体上に順次形成される複数のカラートナー現像画像を中間転写ベルト上に順次重ね合わせて一次転写を行い、その一次転写画像を被記録媒体に一括して二次転写する、いわゆる中間転写方式の電子写真装置の中間転写ベルトとして好適に用いられ、高画質画像形成な電子写真画像形成装置を構成することができる。以下、要部模式図を参照しながら詳しく説明する。なお、模式図は一例であって本発明はこれに限定されるものではない。

10

【 0 0 8 2 】

図3は、本発明に係る製造方法により得られる中間転写体をベルト部材として装備する画像形成装置を説明するための要部模式図である。図3に示すベルト部材を含む中間転写ユニット500は、複数のローラに張架された中間転写体である中間転写ベルト501などにより構成されている。この中間転写ベルト501の周りには、2次転写ユニット600の2次転写電荷付与手段である2次転写バイアスローラ605、中間転写体クリーニング手段であるベルトクリーニングブレード504、潤滑剤塗布手段の潤滑剤塗布部材である潤滑剤塗布ブラシ505などが対向するように配設されている。

20

【 0 0 8 3 】

また、位置検知用マークが中間転写ベルト501の外周面乃至内周面に図示しない位置検知用マークが設けられる。ただし、中間転写ベルト501の外周面側については位置検知用マークがベルトクリーニングブレード504の通過域を避けて設ける工夫が必要であり、配置上の困難さを伴うことがあるので、その場合には位置検知用マークを中間転写ベルト501の内周面側に設けてもよい。マーク検知用センサとしての光学センサ514は、中間転写ベルト501が架け渡されている1次転写バイアスローラ507とベルト駆動ローラ508との間の位置に設けられる。

30

【 0 0 8 4 】

前記中間転写ベルト501は、1次転写電荷付与手段である1次転写バイアスローラ507、ベルト駆動ローラ508、ベルトテンションローラ509、2次転写対向ローラ510、クリーニング対向ローラ511、及びフィードバック電流検知ローラ512に張架されている。各ローラは導電性材料で形成され、1次転写バイアスローラ507以外の各ローラは接地されている。1次転写バイアスローラ507には、定電流又は定電圧制御された1次転写電源801により、トナー像の重ね合わせ数に応じて所定の大きさの電流又は電圧に制御された転写バイアスが印加されている。

【 0 0 8 5 】

前記中間転写ベルト501は、図示しない駆動モータによって矢印方向に回転駆動されるベルト駆動ローラ508により、矢印方向に駆動される。このベルト部材である中間転写ベルト501は、通常、半導体、又は絶縁体で、単層又は多層構造となっているが、本発明においてはシームレスベルトが好ましく用いられ、これによって耐久性が向上すると共に、優れた画像形成を実現できる。また、前記中間転写ベルトは、感光体ドラム200上に形成されたトナー像を重ね合わせるために、通紙可能最大サイズより大きく設定されている。

40

【 0 0 8 6 】

2次転写手段である2次転写バイアスローラ605は、2次転写対向ローラ510に張架された部分の中間転写ベルト501のベルト外周面に対して、後述する接離手段としての接離機構によって、接離可能に構成されている。2次転写バイアスローラ605は、2

50

次転写対向ローラ 5 1 0 に張架された部分の中間転写ベルト 5 0 1 との間に被記録媒体である転写紙 P を挟持するように配設されており、定電流制御される 2 次転写電源 8 0 2 によって所定電流の転写バイアスが印加されている。

【 0 0 8 7 】

レジストローラ 6 1 0 は、2 次転写バイアスローラ 6 0 5 と 2 次転写対向ローラ 5 1 0 に張架された中間転写ベルト 5 0 1 との間に、所定のタイミングで転写材である転写紙 P を送り込む。また、2 次転写バイアスローラ 6 0 5 には、クリーニング手段であるクリーニングブレード 6 0 8 が当接している。該クリーニングブレード 6 0 8 は、2 次転写バイアスローラ 6 0 5 の表面に付着した付着物を除去してクリーニングするものである。

【 0 0 8 8 】

このような構成のカラー複写機において、画像形成サイクルが開始されると、感光体ドラム 2 0 0 は、図示しない駆動モータによって矢印で示す半時計方向に回転され、該感光体ドラム 2 0 0 上に、B k (ブラック) トナー像形成、C (シアン) トナー像形成、M (マゼンタ) トナー像形成、Y (イエロー) トナー像形成が行われる。中間転写ベルト 5 0 1 はベルト駆動ローラ 5 0 8 によって矢印で示す時計回りに回転される。この中間転写ベルト 5 0 1 の回転に伴って、1 次転写バイアスローラ 5 0 7 に印加される電圧による転写バイアスにより、B k トナー像、C トナー像、M トナー像、Y トナー像の 1 次転写が行われ、最終的に B k、C、M、Y の順に中間転写ベルト 5 0 1 上に各トナー像が重ね合わせて形成される。

【 0 0 8 9 】

例えば、上記 B k トナー像形成は次のように行われる。図 3 において、帯電チャージャ 2 0 3 は、コロナ放電によって感光体ドラム 2 0 0 の表面を負電荷で所定電位に一樣に帯電する。上記ベルトマーク検知信号に基づき、タイミングを定め、図示しない書き込み光学ユニットにより、B k カラー画像信号に基づいてレーザー光によるラスト露光を行う。このラスト像が露光されたとき、当初一樣帯電された感光体ドラム 2 0 0 の表面の露光された部分は、露光光量に比例する電荷が消失し、B k 静電潜像が形成される。この B k 静電潜像に、B k 現像器 2 3 1 K の現像ローラ上の負帯電された B k トナーが接触することにより、感光体ドラム 2 0 0 の電荷が残っている部分にはトナーが付着せず、電荷の無い部分つまり露光された部分にはトナーが吸着し、静電潜像と相似な B k トナー像が形成される。

【 0 0 9 0 】

このようにして感光体ドラム 2 0 0 上に形成された B k トナー像は、感光体ドラム 2 0 0 と接触状態で等速駆動回転している中間転写ベルト 5 0 1 のベルト外周面に 1 次転写される。この 1 次転写後の感光体ドラム 2 0 0 の表面に残留している若干の未転写の残留トナーは、感光体ドラム 2 0 0 の再使用に備えて、感光体クリーニング装置 2 0 1 で清掃される。この感光体ドラム 2 0 0 側では、B k 画像形成工程の次に C 画像形成工程に進み、所定のタイミングでカラーキャナによる C 画像データの読み取りが始まり、その C 画像データによるレーザー光書き込みによって、感光体ドラム 2 0 0 の表面に C 静電潜像を形成する。

【 0 0 9 1 】

そして、先の B k 静電潜像の後端部が通過した後で、且つ C 静電潜像の先端部が到達する前にリボルバ現像ユニット 2 3 0 の回転動作が行われ、C 現像機 2 3 1 C が現像位置にセットされ、C 静電潜像が C トナーで現像される。以後、C 静電潜像領域の現像が続けるが、C 静電潜像の後端部が通過した時点で、先の B k 現像機 2 3 1 K の場合と同様にリボルバ現像ユニットの回転動作を行い、次の M 現像機 2 3 1 M を現像位置に移動させる。これもやはり次の Y 静電潜像の先端部が現像位置に到達する前に完了させる。なお、M 及び Y の画像形成工程については、それぞれのカラー画像データ読み取り、静電潜像形成、現像の動作が上述の B k、C の工程と同様であるので説明は省略する。

【 0 0 9 2 】

このようにして感光体ドラム 2 0 0 上に順次形成された B k、C、M、Y のトナー像は

10

20

30

40

50

、中間転写ベルト501上の同一面に順次位置合わせされて1次転写される。これにより、中間転写ベルト501上に最大で4色が重ね合わされたトナー像が形成される。一方、上記画像形成動作が開始される時期に、転写紙Pが転写紙カセット又は手差しトレイなどの給紙部から給送され、レジストローラ610のニップで待機している。そして、2次転写対向ローラ510に張架された中間転写ベルト501と2次転写バイアスローラ605によりニップが形成された2次転写部に、上記中間転写ベルト501上のトナー像の先端がさしかかるときに、転写紙Pの先端がこのトナー像の先端に一致するように、レジストローラ610が駆動されて、転写紙ガイド板601に沿って転写紙Pが搬送され、転写紙Pとトナー像とのレジスト合わせが行われる。

【0093】

このようにして、転写紙Pが2次転写部を通過すると、2次転写電源802によって2次転写バイアスローラ605に印加された電圧による転写バイアスにより、中間転写ベルト501上の4色重ねトナー像が転写紙P上に一括転写(2次転写)される。この転写紙Pは、転写紙ガイド板601に沿って搬送されて、2次転写部の下流側に配置した除電針からなる転写紙除電チャージャ606との対向部を通過することにより除電された後、ベルト構成部であるベルト搬送装置210により定着装置270に向けて送られる(図4参照)。そして、この転写紙Pは、定着装置270の定着ローラ271、272のニップ部でトナー像が熔融定着された後、図示しない排出口ローラで装置本体外に送り出され、図示しないコピートレイに表向きにスタックされる。なお、定着装置270は必要によりベルト構成部を備えた構成とすることもできる。

【0094】

一方、上記ベルト転写後の感光体ドラム200の表面は、感光体クリーニング装置201でクリーニングされ、上記除電ランプ202で均一に除電される。また、転写紙Pにトナー像を2次転写した後の中間転写ベルト501のベルト外周面に残留した残留トナーは、ベルトクリーニングブレード504によってクリーニングされる。該ベルトクリーニングブレード504は、図示しないクリーニング部材離接機構によって、該中間転写ベルト501のベルト外周面に対して所定のタイミングで接離されるように構成されている。

【0095】

該ベルトクリーニングブレード504の上記中間転写ベルト501の移動方向上流側には、該中間転写ベルト501のベルト外周面に対して接離するトナーシール部材502が設けられている。該トナーシール部材502は、上記残留トナーのクリーニング時に上記ベルトクリーニングブレード504から落下した落下トナーを受け止めて、該落下トナーが上記転写紙Pの搬送経路上に飛散するのを防止している。該トナーシール部材502は、上記クリーニング部材離接機構によって、上記ベルトクリーニングブレード504とともに、該中間転写ベルト501のベルト外周面に対して接離される。

【0096】

このようにして残留トナーが除去された中間転写ベルト501のベルト外周面には、上記潤滑剤塗布ブラシ505により削り取られた潤滑剤506が塗布される。該潤滑剤506は、例えば、ステアリン酸亜鉛などの固形体からなり、該潤滑剤塗布ブラシ505に接触するように配設されている。また、この中間転写ベルト501のベルト外周面に残留した残留電荷は、該中間転写ベルト501のベルト外周面に接触した図示しないベルト除電ブラシにより印加される除電バイアスによって除去される。ここで、上記潤滑剤塗布ブラシ505及び上記ベルト除電ブラシは、それぞれの図示しない接離機構により、所定のタイミングで、上記中間転写ベルト501のベルト外周面に対して接離されるようになっている。

【0097】

ここで、リピートコピーの時は、カラスキャナの動作及び感光体ドラム200への画像形成は、1枚目の4色目(Y)の画像形成工程に引き続き、所定のタイミングで2枚目の1色目(Bk)の画像形成工程に進む。また、中間転写ベルト501は、1枚目の4色重ねトナー像の転写紙への一括転写工程に引き続き、ベルト外周面の上記ベルトクリーニ

10

20

30

40

50

ングブレード504でクリーニングされた領域に、2枚目のBKトナー像が1次転写されるようにする。その後は、1枚目と同様動作になる。以上は、4色フルカラーコピーを得るコピーモードであったが、3色コピーモード、2色コピーモードの場合は、指定された色と回数の分について、上記同様の動作を行うことになる。また、単色コピーモードの場合は、所定枚数が終了するまでの間、リボルバ現像ユニット230の所定色の現像機のみを現像動作状態にし、ベルトクリーニングブレード504を中間転写ベルト501に接触させたままの状態にしてコピー動作を行う。

【0098】

上記実施形態では、感光体ドラム1を一つだけ備えた複写機について説明したが、本発明は、例えば、図4の要部模式図に一構成例を示すような、複数の感光体ドラムをシームレスベルトからなる一つの間転写ベルトに沿って並設した画像形成装置にも適用できる。図4は、4つの異なる色(ブラック、イエロー、マゼンタ、シアン)のトナー像を形成するための4つの感光体ドラム21BK、21Y、21M、21Cを備えた4ドラム型のデジタルカラープリンタの一構成例を示す。

【0099】

前記図4において、プリンタ本体10は電子写真方式によるカラー画像形成を行うための、画像書込部12、画像形成部13、給紙部14、から構成されている。画像信号を元に画像処理部で画像処理して画像形成用の黒(BK)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、シアン(C)の各色信号に変換し、画像書込部12に送信する。画像書込部12は、例えば、レーザ光源と、回転多面鏡等の偏向器と、走査結像光学系、及びミラー群、からなるレーザ走査光学系であり、上記の各色信号に対応した4つの書込光路を有し、画像形成部13の各色毎に設けられた像担持体(感光体)21BK、21M、21Y、21Cに各色信号に応じた画像書込を行う。

【0100】

画像形成部13は、黒(BK)用、マゼンタ(M)用、イエロー(Y)用、シアン(C)用の各像担持体である感光体21BK、21M、21Y、21Cを備えている。この各色用の各感光体としては、通常OPC感光体が用いられる。各感光体21BK、21M、21Y、21Cの周囲には、帯電装置、上記書込部12からのレーザ光の露光部、黒、マゼンタ、イエロー、シアンの各色用の現像装置20BK、20M、20Y、20C、1次転写手段としての1次転写パイアスローラ23BK、23M、23Y、23C、クリーニング装置(表示略)、及び図示しない感光体除電装置等が配設されている。なお、上記現像装置20BK、20M、20Y、20Cには、2成分磁気ブラシ現像方式を用いている。ベルト構成部である中間転写ベルト22は、各感光体21BK、21M、21Y、21Cと、各1次転写パイアスローラ23BK、23M、23Y、23Cとの間に介在し、各感光体上に形成された各色のトナー像が順次重ね合わせて転写される。

【0101】

一方、転写紙Pは、給紙部14から給紙された後、レジストローラ16を介して、ベルト構成部である転写搬送ベルト50に担持される。そして、中間転写ベルト22と転写搬送ベルト50とが接触するところで、上記中間転写ベルト22上に転写されたトナー像が、2次転写手段としての2次転写パイアスローラ60により2次転写(一括転写)される。これにより、転写紙P上にカラー画像が形成される。このカラー画像が形成された転写紙Pは、転写搬送ベルト50により定着装置15に搬送され、この定着装置15により転写された画像が定着された後、プリンタ本体外に排出される。

【0102】

なお、上記2次転写時に転写されずに上記中間転写ベルト22上に残った残留トナーは、ベルトクリーニング部材25によって中間転写ベルト22から除去される。このベルトクリーニング部材25の下流側には、潤滑剤塗布装置27が配設されている。この潤滑剤塗布装置27は、固形潤滑剤と、中間転写ベルト22に摺擦して固形潤滑剤を塗布する導電性ブラシとで構成されている。前記導電性ブラシは、中間転写ベルト22に常時接触して、中間転写ベルト22に固形潤滑剤を塗布している。固形潤滑剤は、中間転写ベルト2

10

20

30

40

50

2のクリーニング性を高め、フィルミングの発生を防止し耐久性を向上させる作用がある。

【実施例】

【0103】

以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって制限されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り、これらの実施例を適宜変更したものも本件の発明の範囲内である。なお、表面層中の球状粒子の大きさは、中間転写ベルトの任意の点の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察、計測し平均値を算出した。

【0104】

（実施例1）

以下に示す手順により、基層用塗工液を調製し、この塗工液を用いて中間転写ベルトの基層を製造した。

< 基層用塗工液Aの調製 >

まず、ポリイミド樹脂前駆体を主成分とするポリイミドワニス（U-ワニスA、宇部興産株式会社製）に、予めビーズミルにてN-メチル-2-ピロリドン中に分散させたカーボンブラック（Special Black 4、エボニックデグサ社製）の分散液を、カーボンブラック含有率がポリアミック酸固形分の17質量%になるように調合し、よく攪拌混合して基層用塗工液Aを調製した。

【0105】

< 基層の作製 >

次に、外径340mm、長さ300mmの外面をブラスト処理にて粗面化した金属製円筒を型として用い、この円筒型を50rpm（回/分）で回転させながら、上記基層用塗工液を円筒外面に均一に流延するようにディスペンサーにて塗布した。所定の全量を流し終えて塗膜がまんべんなく広がった時点で、回転数を100rpmに上げ、熱風循環乾燥機に導入して、110℃まで徐々に昇温して60分間加熱した。さらに昇温して200℃で20分間加熱し、回転を停止、徐冷して塗布膜が形成された円筒型を取り出し、これを高温処理の可能な加熱炉（焼成炉）に導入し、段階的に320℃まで昇温して60分間加熱処理（焼成）した後、十分に冷却した。これにより、ポリイミド製の無端ベルト（基層）が得られた。得られた基層の平均厚みは、60μmであった。なお、前記厚みは、電子マイクロメーターKG3001A（アンリツ株式会社製）により測定した。

【0106】

続いて、前記基層上に下記構成の弾性層用塗布液を用いて弾性層を形成した。

< 弾性層用塗工液Aの調製 >

まず、以下に示す各構成材料を混合し、2軸混練機を用いて、十分に混練し、マスターバッチを作製した。

- 弾性層用カーボンマスターバッチ構成材料 -

・シリコーン変性エポキシ樹脂（ALBIFLEX 348、シリコン含有量60質量%、Nanoresins社製） 20質量部

・カーボンブラック（R400R、キャボットジャパン株式会社製） 100質量部

上記カーボンマスターバッチAを用いて、下記の構成材料を混合し弾性層用塗工液Aを得た。

- 弾性層用塗工液構成材料 -

・上記カーボンマスターバッチA 10質量部

・シリコーン変性エポキシ樹脂（ALBIFLEX 348、シリコン含有量60質量%、Nanoresins社製） 77質量部

・メチルテトラヒドロ無水フタル酸（HN-2000、日立化成工業株式会社製） 13質量部

【0107】

< 基層上への弾性層の作製 >

10

20

30

40

50

先に作製したポリイミド基層上に、上記樹脂層用塗布液を前記基層の作製と同様に外面に均一にディスペンサーを用いて金型を回転させながら流延して塗布した。塗布量は、最終的な弾性層の平均厚みが300 μ mになるような液量の条件とした。その後、金型をそのまま回転しながら熱風循環乾燥機に投入して、昇温速度4 $^{\circ}$ /分で120 $^{\circ}$ まで昇温して30分間加熱した。続いて、昇温速度4 $^{\circ}$ /分で220 $^{\circ}$ まで昇温して60分間加熱処理した。これにより得られた弾性層のゴム硬度は、47 $^{\circ}$ であり、平均厚みは、300 μ mであった。なお、前記ゴム硬度は、マイクロゴム硬度計MD-1（高分子計器株式会社製）により、前記厚みは、得られたベルトの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより測定した。

【0108】

10

<表面層用塗工液Aの作製>

まず、以下に示す各構成材料を混合し、1mmのジルコニアビーズを用いて、ビーズミル分散機にて3時間分散し、表面層用塗工液Aを調製した。

- ・シリコン粒子（トスパール120、体積平均粒径2.0 μ m、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製） 6質量部
- ・シリコン変性ポリイミド（SMP-2003、固形分30%、信越化学工業株式会社製） 20質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（三協化学株式会社製） 74質量部

【0109】

20

<中間転写ベルトAの作製>

上記で作製した弾性層上に表面層用塗工液Aをスプレー塗工により金型を回転させながら均一に塗布した。塗布量としては、最終的な表面層の平均厚みが2.0 μ mとなるような条件とした。その後、金型をそのまま回転しながら熱風循環乾燥機に投入して80 $^{\circ}$ で30分間加熱した。続いて4 $^{\circ}$ /分で160 $^{\circ}$ まで昇温し、60分間加熱処理した。加熱を停止した後、常温まで徐冷した。十分に冷却した後、金型から取り外し、中間転写ベルトAを得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡にて断面観察したところ、表面層の平均厚みは、1.9 μ m、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は、0.8 μ mであった。

【0110】

30

(実施例2)

基層及び弾性層は、前記実施例1と同様の手順で作製した。表面層用塗工液については、前記実施例1の表面層用塗工液Aを以下に示す各構成材料に変更した。

<表面層用塗工液Bの作製>

- ・シリコン粒子（トスパール120、体積平均粒径2.0 μ m、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製） 5質量部
- ・テトラフルオロエチレン系フッ素樹脂（ダイニオンTHV-220、住友スリーエム株式会社製） 4質量部
- ・メチルエチルケトン（三協化学株式会社製） 91質量部

上記構成材料を混合し、1mmのジルコニアビーズを用いて、ビーズミル分散機にて3時間分散し、表面層用塗工液Bを得た。

40

【0111】

<中間転写ベルトBの作製>

上記で作製した弾性層上に表面層用塗工液Bをスプレー塗工により金型を回転させながら均一に塗布した。塗布量としては、最終的な表面層の平均厚みが2.0 μ mとなるような条件とした。その後、金型をそのまま回転しながら熱風循環乾燥機に投入して150 $^{\circ}$ で30分間加熱した。十分に冷却した後、金型から取り外し、中間転写ベルトBを得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡にて断面観察したところ、表面層の平均厚みは、2.1 μ m、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は、0.9 μ mであった。

【0112】

(実施例3)

50

基層、弾性層は前記実施例 1 と同様の手順で作製した。表面層用塗工液は、前記実施例 1 の表面層用塗工液 A を以下に示す各構成材料に変更した。

< 表面層用塗工液 C の作製 >

・ P T F E 粒子 (F l u o n L 1 7 3 J、体積平均粒径 0 . 2 μ m、旭硝子株式会社製) 3 質量部

・ シリコン変性ポリイミド (S M P - 2 0 0 3、固形分 3 0 %、信越化学株式会社製)

8 . 3 質量部

・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (三協化学株式会社製)

8 8 . 7 質量部

上記構成材料を混合し、 1 m m のジルコニアビーズを用いて、ビーズミル分散機にて 1 時間分散し、表面層用塗工液 C を得た。その後は実施例 1 と同様にして、中間転写ベルト C を得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡にて断面観察したところ、表面層の平均厚みは 2 . 4 μ m、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は、 0 . 1 μ m であった。

【 0 1 1 3 】

(実施例 4)

前記実施例 1 のシリコン粒子 (トスパール 1 2 0) をトスパール 2 0 0 0 B (体積平均粒径 6 . 0 μ m、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、中間転写ベルト D を得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡で断面観察したところ、表面層の平均厚みは、 6 . 8 μ m であり、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は、 5 . 2 μ m であった。

【 0 1 1 4 】

(実施例 5)

前記実施例 1 の表面層の平均厚みを 1 . 9 μ m から 1 1 . 7 μ m に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、中間転写ベルト E を得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡で断面観察したところ、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は、 2 . 0 μ m であった。

【 0 1 1 5 】

(実施例 6)

前記実施例 1 のシリコン粒子をメラミンシリカ粒子 (オプトビーズ 3 5 0 0 M、体積平均粒径 3 . 5 μ m、日産化学社) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、中間転写ベルト F を得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡で断面観察したところ、表面層の平均厚みは 3 . 2 μ m、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は 1 . 1 μ m であった。

【 0 1 1 6 】

(実施例 7)

前記実施例 1 のシリコン粒子をアクリル粒子 (テクポリマー X X 1 5 F M、体積平均粒径 0 . 1 μ m、積水化成工業株式会社) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、中間転写ベルト G を得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面層の平均厚みは、 4 . 3 μ m、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は、 0 . 0 8 μ m であった。

【 0 1 1 7 】

(実施例 8)

前記実施例 1 において、基層用塗工液の調製及び基層の作製方法を以下のように変更した。

< 基層用塗工液 B の調製 >

まず、ポリアミドイミド樹脂前駆体を主成分とするポリアミドイミドワニス (パイロマックス H R - 1 6 N N、東洋紡績株式会社製) に、予めビーズミルにて N - メチル - 2 - ピロリドン中に分散させたカーボンブラック (M A 7 7、三菱化学株式会社製) の分散液を、カーボンブラック含有率がポリアミック酸固形分の 2 2 質量 % になるように調合し、よく攪拌混合して基層用塗工液 B を調製した。

【 0 1 1 8 】

10

20

30

40

50

< 基層の作製 >

次に、外径340mm、長さ300mmの外面をブラスト処理にて粗面化した金属製円筒を型として用い、この円筒型を50rpm(回/分)で回転させながら、上記基層用塗工液を円筒外面に均一に流延するようにディスペンサーにて塗布した。所定の全量を流し終えて塗膜がまんべんなく広がった時点で、回転数を100rpmに上げ、熱風循環乾燥機に導入して、110℃まで徐々に昇温して60分間加熱した。続いて塗布膜が形成された円筒型を取り出し、これを高温処理の可能な加熱炉(焼成炉)に導入し、段階的に250℃まで昇温して60分間加熱処理(焼成)した後、十分に冷却した。これにより、ポリイミド製の無端ベルトを得た。得られた基層の平均厚みは60μmであった。その後は、実施例1と同様にして、中間転写ベルトHを得た。

10

【0119】

(実施例9)

前記実施例1において、弾性層の形成方法を次のように変更した。

まず、以下に示す各材料を混合し、ニーダーにて混練することでゴム組成物を作製した。

- ・アクリルゴム(ニポールAR12、日本ゼオン株式会社製) 100質量部
- ・ステアリン酸(ビーズステアリン酸つばき、日油株式会社製) 1質量部
- ・赤リン(ノーバエクスセル140F、燐化学工業株式会社製) 10質量部
- ・水酸化アルミニウム(ハイジライトH42M、昭和電工株式会社製) 60質量部
- ・架橋剤〔Diak No. 1(ヘキサメチレンジアミンカーバメイト)、デュポンダ
ウエラストマー ジャパン株式会社製) 0.6質量部
- ・架橋促進剤〔VULCOFAC ACT 55(70%1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7と二塩基酸との塩、30%アモルファスシリカ)、Saficalcan社製) 0.6質量部
- ・導電剤〔AP-1(第4級ホスホニウム塩)、広栄化学株式会社製) 0.3質量部

20

次いで、このようにして得られたゴム組成物を有機溶剤(MIBK:メチルイソブチルケトン)に溶かして固形分35質量%のゴム溶液を作製した。この作製したゴム溶液を先に作製したポリイミド基層が形成された円筒状支持体を回転させながらポリイミド基層上に、ノズルよりゴム塗料を連続的に吐出しながら支持体の軸方法に移動させ螺旋状に塗布した。塗布量としては、最終的な平均厚みが300μmになるような液量の条件とした。その後、ゴム塗料が塗工された円筒状支持体をそのまま回転しながら熱風循環乾燥機に投入し、昇温速度4℃/分で90℃まで昇温して30分間加熱した後、昇温速度4℃/分で170℃まで昇温して60分間加熱処理した。その後は、実施例1と同様にして、中間転写ベルトIを得た。

30

【0120】

(比較例1)

前記実施例1の表面層用塗工液Aに球状粒子を含まない以外は、実施例1と同様にして、中間転写ベルトJを得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡で断面観察したところ、表面層の平均厚みは、1.8μmであった。

【0121】

(比較例2)

前記実施例1の表面層用塗工液Aにシリコーン変性ポリイミド(SMP-2003)を含まない以外は、実施例1と同様にして、中間転写ベルトKを得た。本ベルトの表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、無数の球状粒子が散りばめられた状態であったが、球状粒子の付着状態にムラがあり、それら粒子間の隙間から弾性層が見える状態であった。

40

【0122】

(比較例3)

基層、弾性層は、前記実施例1と同様の手順で作製した。表面層用塗工液については、前記実施例1の表面層用塗工液Aを以下に示す各構成材料に変更した。

< 表面層用塗工液Dの作製 >

50

- ・シリコン粒子（トスパール120、体積平均粒径2.0 μm、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製） 3質量部
- ・ポリカーボネート樹脂（PCX5、帝人化成株式会社製） 3質量部
- ・テトラヒドロフラン（関東化学株式会社製） 60質量部
- ・シクロヘキサノン（関東化学株式会社製） 34質量部

上記構成材料を混合し、1mmのジルコニアビーズを用いて、ビーズミル分散機にて1時間分散し、表面層用塗工液Dを得た。その後は、実施例1と同様にして、中間転写ベルトLを得た。本ベルトの断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面層の平均厚みは、3.7 μm、表面層内の球状粒子の体積平均粒径は、1.8 μmであった。

【0123】

前記実施例1～9及び比較例1～3の中間転写ベルトA～Lを、図3の電子写真装置に搭載し、以下の各種評価を実施した。

<(1) 転写率(%)の測定>

転写紙として、表面に凹凸を施してある紙（レザック66 215Kg紙）を用い、これに青色のベタ画像（日本画像学会が発行しているテストチャートNo.5-1）を出力する操作を実施し、紙に転写する前の中間転写ベルト上の画像トナー量と紙に転写した後に中間転写ベルト上に残ったトナー量を計測し、転写率(%)を算出した。結果を表2に示す。なお、転写率(%)は、下記式(b)で表される。

$$\text{転写率(}\%) = \left[\frac{\text{転写後の中間転写ベルト上のトナー量(g)}}{\text{転写前の中間転写ベルト上のトナー量(g)}} \right] \times 100 \quad \dots (b)$$

また、前記トナー量の測定は、中間転写ベルトの転写前後の質量変化を測定することにより行った。

<(2) 1万枚連続画像出力時点における転写率(%)の測定>

前記テストチャートを連続して1万枚画像出力した後、停止し、上記(1)と同様に、転写率(%)を測定した。結果を表2に示す。

<(3) 1万枚連続画像出力時点における画像評価>

前記テストチャートを連続して1万枚画像出力した後、全面シアン単色のハーフトーン画像を出力し、異常画像（画像濃度の低下、濃度ムラ、感光体が傷ついた際に起こる黒ボチなどの局所的な転写ムラ）の有無を観察した。結果を表2に示す。

<(4) 1万枚連続画像出力時点におけるベルト外観評価>

前記テストチャートを連続して1万枚連続画像出力した後、停止し、中間転写ベルトの表面層の欠陥の有無をレーザ顕微鏡で観察した。結果を表2に示す。

【0124】

【表1】

	中間転写ベルト	ビーズミル機で分散前の球状粒子の体積平均粒径(μm)	表面層内の球状粒子の体積平均粒径(μm)	表面層の平均厚み(μm)
実施例1	A	2.0	1.9	0.8
実施例2	B	2.0	2.1	0.9
実施例3	C	0.2	0.1	2.4
実施例4	D	6.0	5.2	6.8
実施例5	E	2.0	2.0	11.7
実施例6	F	3.5	1.1	3.2
実施例7	G	0.1	0.1	4.3
実施例8	H	2.0	1.9	0.8
実施例9	I	2.0	1.9	0.8
比較例1	J	—	—	1.8
比較例2	K	2.0	2.0	—
比較例3	L	2.0	1.8	2.7

10

20

30

40

50

【 0 1 2 5 】

【表 2】

	初期	1万枚画像出力後			
	転写率(%)	転写率(%)	異常画像	表面層の欠陥	その他の異常
実施例1	97.7	97.6	なし	なし	なし
実施例2	97.3	97.3	なし	なし	なし
実施例3	96.4	96.6	なし	なし	なし
実施例4	93.3	92.9	なし	極微小な亀裂	なし
実施例5	97.5	94.3	なし	極微小な亀裂	なし
実施例6	94.8	93.2	なし	なし	なし
実施例7	94.2	94.2	なし	なし	なし
実施例8	97.6	97.6	なし	なし	なし
実施例9	97.8	97.6	なし	なし	なし
比較例1	85.8	44.3	スジ状の異常画像	亀裂多数 一部に剥離 亀裂部にトナーの 入り込み	亀裂部のクリー ニング不良
比較例2	84.3	48.9	黒ポチ多数 濃度ムラ	一部に粒子の脱離	感光体に傷 クリーニング不良
比較例3	62.5	49.2	濃度が薄い	一部に弾性層の露出	なし

10

20

【産業上の利用可能性】

【 0 1 2 6 】

本発明の中間転写体は、柔軟性があり、かつトナー離型性に優れ、記録媒体の種類・表面形状によらず高い転写率を実現でき、かつ長期にわたり維持でき、また、表面層が耐久性に優れ、有機感光体への損傷もない、長期に亘って安定した高品質画像を維持することができるため、特にフルカラー画像形成に好適な画像形成装置の中間転写ベルトとして利用することができる。

【符号の説明】

【 0 1 2 7 】

- 1 基層
- 2 弾性層
- 3 表面層
- 4 球状粒子
- P 転写紙
- L 露光手段
- 70 除電ローラ
- 80 アースローラ
- 200 感光体ドラム
- 201 感光体クリーニング装置
- 202 除電ランプ
- 203 帯電チャージャ
- 204 電位センサ
- 205 トナー画像濃度センサ
- 210 ベルト搬送装置
- 230 リボルバ現像ユニット
- 231 Y Y現像機
- 231 K Bk現像機
- 231 C C現像機
- 231 M M現像機

30

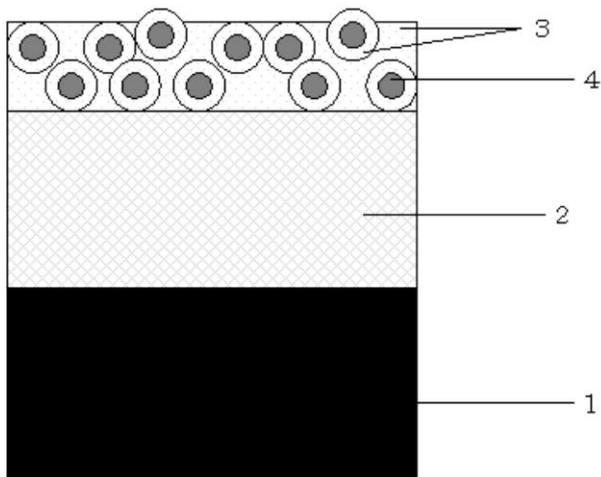
40

50

270	定着装置	
271、272	定着ローラ	
500	中間転写ユニット	
501	中間転写ベルト	
502	トナーシール部材	
503	帯電チャージャ	
504	ベルトクリーニングブレード	
505	潤滑剤塗布ブラシ	
506	潤滑剤	
507	1次転写バイアスローラ	10
508	ベルト駆動ローラ	
509	ベルトテンションコントローラ	
510	2次転写対向ローラ	
511	クリーニング対向ローラ	
512	フィードバック電流検知ローラ	
513	トナー画像	
514	光学センサ	
600	2次転写ユニット	
601	転写紙ガイド板	
605	2次転写バイアスローラ	20
606	転写紙除電チャージャ	
608	クリーニングブレード	
610	レジストローラ	
801	1次転写電源	
802	2次転写電源	
P	転写紙	
10	プリンタ本体	
12	画像書込部	
13	画像形成部	
14	給紙部	30
15	定着装置	
16	レジストローラ	
20BK、20M、20Y、20C	現像装置	
21BK、21M、21Y、21C	感光体	
22	中間転写ベルト	
23BK、23M、23Y、23C	1次転写バイアスローラ	
25	ベルトクリーニング部材	
26	ベルト従動ローラ	
27	潤滑剤塗布装置	
40	バイアスローラ	40
50	転写搬送ベルト	
60	2次転写バイアスローラ	
【先行技術文献】		
【特許文献】		
【0128】		
【特許文献1】特開平9-230717号公報		
【特許文献2】特開2002-162767号公報		
【特許文献3】特開2004-354716号公報		
【特許文献4】特開2007-328165号公報		
【特許文献5】特開2009-75154号公報		

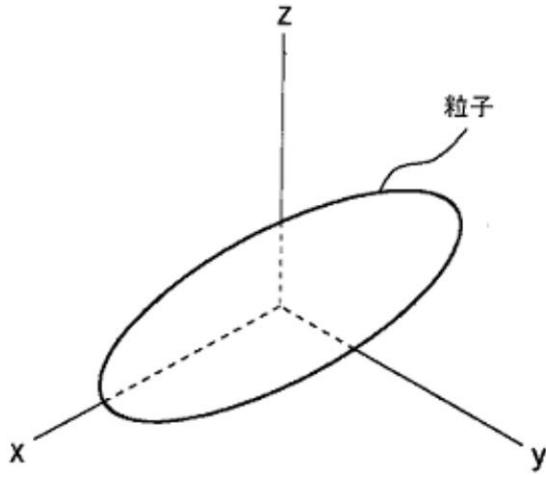
- 【特許文献6】特許第3874360号公報
- 【特許文献7】特許第3308741号公報
- 【特許文献8】特許第3667030号公報

【図1】

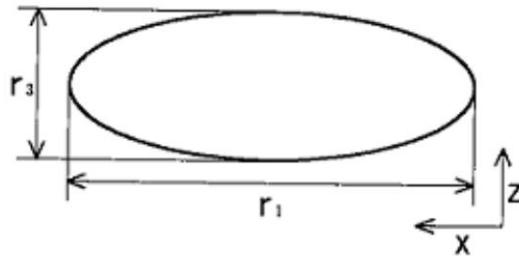


【図2】

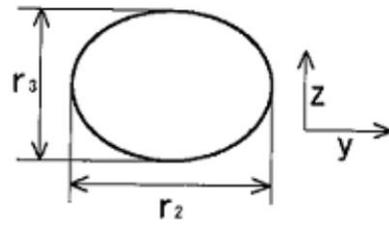
(a)



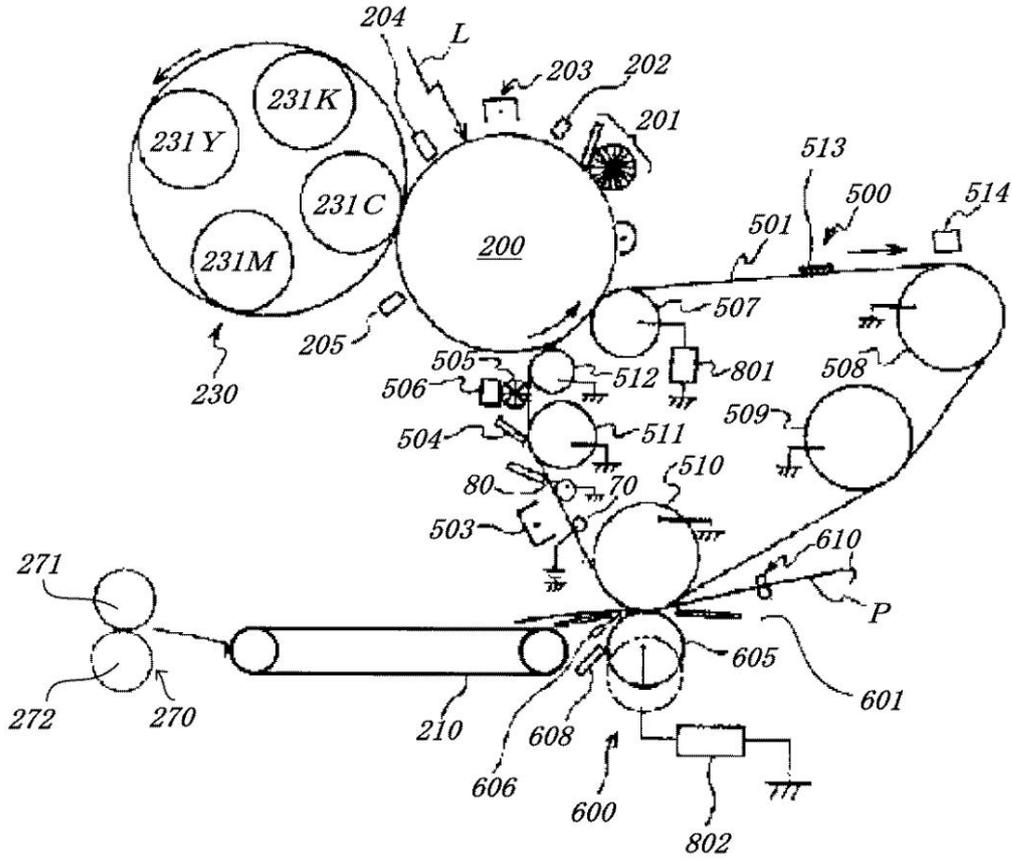
(b)



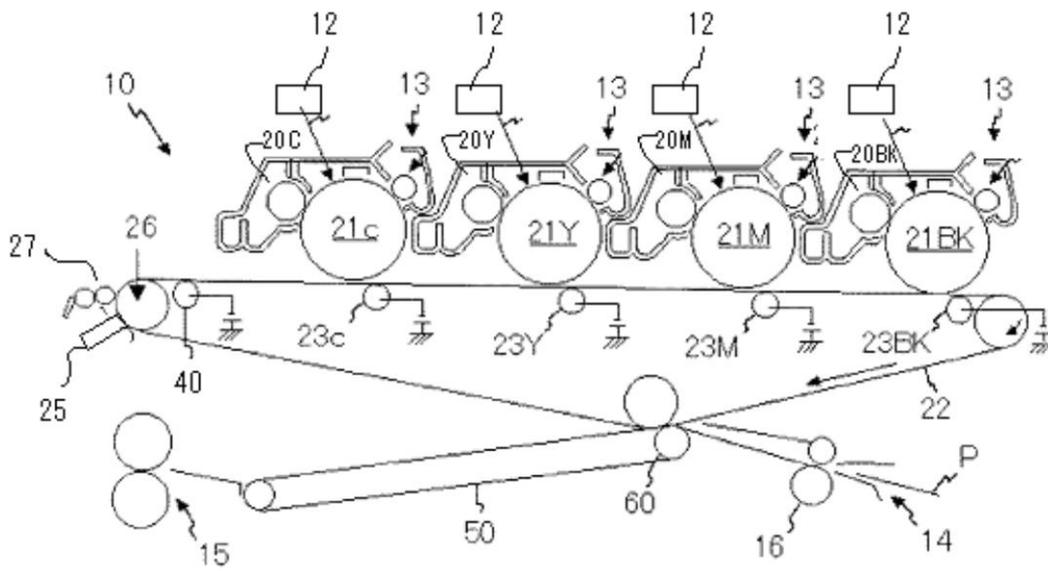
(c)



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 信一

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3番地の1 東北リコー株式会社内

(72)発明者 加藤 さやか

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 國田 正久

(56)参考文献 特開2002-023514(JP,A)

特開平11-073038(JP,A)

特許第3874360(JP,B2)

特開平09-230717(JP,A)

特開平09-281813(JP,A)

特開2004-354716(JP,A)

特開2007-328165(JP,A)

特開2009-075154(JP,A)

特許第3667030(JP,B2)

特開平11-212374(JP,A)

特開2007-316272(JP,A)

特開2010-079245(JP,A)

特開平10-039647(JP,A)

特開2012-058497(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 15/16

G03G 15/01