

(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2004-255309  
(P2004-255309A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B05D 3/00	B05D 3/00	3L113
B05D 7/04	B05D 7/04	4D075
F26B 5/00	F26B 5/00	
F26B 13/04	F26B 13/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-49326 (P2003-49326)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成15年2月26日(2003.2.26)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
テフロン		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

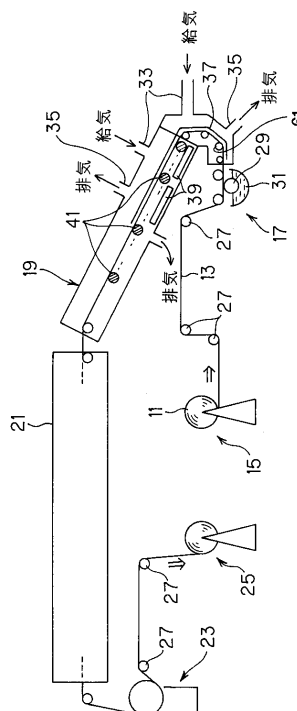
(54) 【発明の名称】 有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法

(57) 【要約】

【課題】 スジやムラのない均一な面状を安定して得ることができる有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法を提供する。

【解決手段】 有機溶剤系の液状塗着組成物をフィルムベースに塗布して乾燥させる液状塗着組成物の乾燥方法であって、フィルムベースへの液状塗着組成物の塗布後、フィルムベースの非塗布面を冷却するようにした。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

液状塗着組成物をフィルムベースに塗布して乾燥させる有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法であって、

前記フィルムベースへの前記液状塗着組成物の塗布後、該フィルムベースの非塗布面を冷却することを特徴とする有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【請求項 2】**

前記冷却を、塗布後 10 秒後までに停止することを特徴とする請求項 1 記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【請求項 3】**

塗布後 10 秒以内の前記液状塗着組成物の蒸発速度  $V_s$  を、 $V_s < 20 \text{ cc/m}^2/\text{分}$  とすることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【請求項 4】**

前記フィルムベースを前記液状塗着組成物の温度より低くした状態で、該フィルムベースへ液状塗着組成物を塗布することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【請求項 5】**

前記フィルムベースの非塗布面の冷却を、該非塗布面に冷却ローラを接触させることを行うことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【請求項 6】**

前記フィルムベースの非塗布面の冷却を、該非塗布面に向けて冷風を吹き付けることを行うことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【請求項 7】**

前記液状塗着組成物が、前記フィルムベースに対して  $10 \text{ cc/m}^2$  以下で、且つ塗布速度が  $30 \text{ m/分}$  以内で塗布されていることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

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

本発明は、有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法に関し、特にスジやムラのない均一な塗布面を形成する技術に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

塗布液をフィルムベース上に塗布する方法としては、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、バーコーティング法、エクストルージョン法等の種々の塗布方法がある。これらの塗布方法により塗布液を塗布した後は、自然乾燥あるいは加熱や送風等による強制乾燥を行い、塗布液をフィルムベースに固着させていた（例えば特許文献 1 参照）。

**【0003】****【特許文献 1】**

特公平 2 - 58554 号公報

**【0004】**

上記特許文献 1 の構成においては、塗布ムラの発生を防止することを目的に、塗布直後の乾燥処理で膜面が乾燥風や溶剤の急激な蒸発で乱れないよう、周辺雰囲気風から膜面を隔離することが行われている。具体的には、塗布膜近傍にフラットな金属板や金網を設置することで膜面を隔離している。

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

10

20

30

40

50

しかしながら、上記特許文献1の構成においては、塗布直後から金網等により乾燥風を遮風する際に、金網を抜ける僅かな風や、熱の供給がある為に、塗布液の溶剤蒸発が依然として大きなレベルとなり、蒸発した溶剤ガスに流れが生じて膜面にムラを生じさせる問題があった。特に沸点の低いMEK（メチルエチルケトン）、トルエン、アセトン等を溶剤として使用していると、塗布直後から蒸発が進み、蒸発した溶剤ガスが膜面を流れることにより、膜面にスジやムラが残ることがあった。さらに、塗布液中に小さな粒子を含む場合には、それら粒子の存在分布が不均一となり、強いムラが生じる虞があった。そして、形成した塗布膜を光学フィルムとして使用する場合のように、薄層で均一な面状を得ることが必須の場合には、この蒸発した溶剤ガスの流れによるスジ・ムラが特に大きな問題となっていた。また、有機溶剤系の塗布液を塗布する時には、特にそれが $10\text{ cc/m}^2$ 以下の薄層の場合には、ベース表面の僅かな凹凸やベースの同伴風の乱れ等によって塗布面状に弱いスジやムラを引き起こすことがあり、塗布直後より乾燥処理されることで、このスジ・ムラがそのままか、むしろ強調されて乾燥後の面状にも残ってしまうことが分かった。

10

**【0006】**

本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、スジやムラのない均一な面状を安定して得ることができる有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法を提供することを目的とする。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

上記目的は下記構成により達成される。

20

(1) 液状塗着組成物をフィルムベースに塗布して乾燥させる有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法であって、前記フィルムベースへの前記液状塗着組成物の塗布後、該フィルムベースの非塗布面を冷却することを特徴とする有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【0008】**

この有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法では、液状塗着組成物の塗布後にフィルムベースの非塗布面を冷却することで、塗布液の溶剤蒸発を抑制して、塗布液の粘度上昇を抑えて流動化を促進できる。この流動化によって膜面が均一化されることになる。そして、冷却の停止後にフィルムベースの塗布面に対して乾燥処理を開始することにより、塗布膜面のレベリングが十分に行われた状態で乾燥が進められ、均一化された状態のまま乾燥が徐々に進行して、スジやムラのない均一な面状が安定して形成されることになる。

30

**【0009】**

(2) 前記冷却を、塗布後10秒後までに停止することを特徴とする(1)記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【0010】**

この有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法では、液状塗着組成物の塗布後10秒後までに冷却を停止することで、塗布膜面が十分に均一化される。

**【0011】**

(3) 塗布後10秒以内の前記液状塗着組成物の蒸発速度 $V_s$ を、 $V_s = 20\text{ cc/m}^2/\text{分}$ とすることを特徴とする(1)又は(2)記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

40

**【0012】**

この有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法では、塗布後10秒以内の前記液状塗着組成物の蒸発速度 $V_s$ を $V_s = 20\text{ cc/m}^2/\text{分}$ とすることにより、溶剤の急激な蒸発によって生じる溶剤ガスが膜面で流れることがなくなり、スジやムラの発生が防止される。

**【0013】**

(4) 前記フィルムベースを前記液状塗着組成物の温度より低くした状態で、該フィルムベースへ液状塗着組成物を塗布することを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

**【0014】**

50

この有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法では、液状塗着組成物の塗布前にフィルムベースの温度を液状塗着組成物の温度より低くしておくことにより、フィルムベースに塗布液を塗布したときからの液膜の溶剤蒸発を抑制することができ、より安定して良好な塗布面状を得ることができる。

【0015】

(5) 前記フィルムベースの非塗布面の冷却を、該非塗布面に冷却ローラを接触させることで行うことを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

【0016】

この有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法では、冷却ローラをフィルムベースの非塗布面に接触させることで、液膜を伝熱効果により効率よく冷却して、溶剤の蒸発を抑えることができる。

【0017】

(6) 前記フィルムベースの非塗布面の冷却を、該非塗布面に向けて冷風を吹き付けることで行うことを特徴とする(1)~(4)のいずれか1項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

【0018】

この有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法では、非塗布面に向けて冷風を吹き付けることで、フィルムベースの所定長にわたって均一に冷却することができる。

【0019】

(7) 前記液状塗着組成物が、前記フィルムベースに対して $10\text{cc}/\text{m}^2$ 以下で、且つ塗布速度が $30\text{m}/\text{分}$ 以内で塗布されていることを特徴とする(1)~(6)のいずれか1項記載の有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法。

【0020】

この有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法では、フィルムベースに対して $10\text{cc}/\text{m}^2$ 以下で、且つ塗布速度が $30\text{m}/\text{分}$ 以内で塗布された場合に、特に顕著な塗布面均一化効果を得ることができる。

【0021】

なお、本発明は、次に示す経緯により想到したものである。即ち、表面張力が低い液をベースの上に塗布すると、平面的に出来るだけ均一に広がるようとし、その挙動は液の粘度が低い場合にその傾向が強くなる。また、塗布時にスジやムラが発生した場合は、塗布後直ちに乾燥を開始すると、塗布膜の液の粘度が上昇し、スジやムラがそのまま固化され、強調されて残ってしまう場合があることが従前から知られていた。これは塗布膜厚みが数 $\mu\text{m}$ 以下、換言すると、 $10\text{cc}/\text{m}^2$ 以下の薄い場合に特に顕著となる。このようなスジやムラは、乾燥初期の溶剤の蒸発を抑えることで液の粘度上昇が抑えられ、表面張力が膜厚の凹凸を小さくする方向に働き、良化出来ることを本願発明者による鋭意検討の結果、知見できた。

【0022】

特に、液の粘度を $20\text{cP}$ 以下の低い状態に保つと液膜は動き易く、表面張力の働きで塗布時に発生したスジ・ムラを解消することが出来た。この表面張力による膜面均一化作用(以降、レベリングと呼ぶ)は、表面張力が低いほど効果があるため液に界面活性剤等を添加しても良いが、むしろ、塗布直後の溶剤の蒸発を抑えることが支配的であることが分かった。このように、溶剤の蒸発速度の制御によって、塗布液の粘度が低くされ、レベリングの促進によりスジ・ムラが解消されることになった。

【0023】

以上のことから、まず、乾燥初期の溶剤の蒸発を抑えることで液の粘度上昇を抑えて膜面をレベリングさせる。そして、この初期のレベリングの後には、風等の影響により膜面への新たなムラ等の発生を防止するため、溶剤の蒸発を促進させると良いことが分かった。なお、その場合には、膜面の溶剤を出来るだけ均一に蒸発させるため、強制蒸発による急速乾燥は避け、自然乾燥時の蒸発速度より遅くすることが重要であることが分かった。そこ

10

20

30

40

50

で、フィルムベースへの液状塗着組成物の塗布後、フィルムベースの非塗布面を冷却して、膜面を乱すことなく溶剤の蒸発を抑制し、十分にレベリング効果を発揮させる。そして、好ましくは、塗布後10秒以降は、冷却を終了し、塗布膜面に対して乾燥処理が開始された状態にする。なお、ここでいう乾燥処理とは、塗膜の温度よりも積極的に高い温度にする処理を意味しており、溶剤が自然蒸発することは含まない。この乾燥方法により、塗布膜面がレベリングにより均一化されて、乾燥処理によりスジ・ムラを生じさせずに乾膜の形成が行えるようになった。

【0024】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る有機溶剤系の液状塗着組成物の乾燥方法の好適な実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。 10

図1はベースへの光硬化型液状塗着組成物の塗布乾燥装置の一例となる概略的な全体構成図である。

この塗布乾燥装置100は、主に、巻回されたベースロール11からベース13を引き出すベース供給部15と、ベース13上に液状塗着組成物である塗布液を塗布する塗工部17と、ベース13上の塗布膜の初期乾燥を行う第1乾燥部19と、残留溶剤を除去する第2乾燥部21と、光重合用の紫外線を照射するUV光照射部23と、塗布液の塗布乾燥後のベースをロール状に巻き取るベース収容部25とを備えている。

【0025】

ベース供給部15からのベース13の搬送路には、複数の搬送ローラ27が適宜の位置に配設されてベース13を搬送している。また、塗工部17では、グラビアロール29を用いて塗布液31をベース13の片側表面に塗布している。なお、塗布方法に関しては、グラビアコーティング法（マイクログラビア等のリバースグラビアを含む）の他、ロールコーティング法、パーコーティング法、エクストルージョン法等の種々の塗布方法が採用できる。 20

【0026】

上記の塗布乾燥装置100によれば、ベース供給部15のベースロール11から引き出されたベース13が、塗工部17において液状塗着組成物である塗布液を塗布されて、第1乾燥部19へと搬入される。

【0027】

第1乾燥部19は、塗工部17による塗布直後の塗布液を乾燥させるための初期乾燥工程を担っており、図2に第1乾燥部19の一部拡大図を示すように、ベース13への塗布後所定時間以内の搬送領域である前段搬送路P1と、塗布後所定時間以降の搬送領域である後段搬送路P2とに分割構成されている。 30

この所定時間を約10sとし、ベースの速度が速い場合にはP1を長く、遅い場合には相対的に短く、という様に任意に設定できるようにする。ただ、いずれの塗布量に対しても、ベース13は、少なくとも塗布後少なくとも1秒間は前段搬送路P1の領域内で搬送されており、また、少なくとも10s経過後に後段搬送路P2の領域内へ搬入されるようにする。なお、冷却後に直ちに後段搬送路P2で乾燥処理を施す以外にも、冷却後に若干の乾燥処理を施さない期間があってもよい。 40

【0028】

前段搬送路P1においては、ベース13の搬送途中で、ベース13の塗布液を塗布した面とは反対側の非塗布面（以降は裏面と称する）を冷却手段としての冷却ローラ61に接触させて冷却している。これにより、ベース13裏面の温度を下げ、塗布された液膜の乾燥を抑制させている。なお、ベース13裏面の温度は、塗工部17の塗布液の温度より低くすることが好ましい。

【0029】

搬送路P1に配設される冷却ローラ61は、それぞれ搬送ローラの内部に冷水を循環させるジャケットローラとして構成され、ベース13が塗布後10s以内に搬送される搬送路内で、所定の間隔で複数本設けてある。これら冷却ローラ61のローラ表面の温度は、5 50

～25、好ましくは8～20に保持されている。なお、冷却ローラ61の径は50mm～300mm、好ましくは50mm～150mmがよく、配置ピッチは50mm～1000mm、好ましくは50mm～500mmがよい。

#### 【0030】

一方、後段搬送路P2にも前段搬送路P1同様なジャケットローラが配設されるが、P1と異なり、冷水の代わりにローラ内部に温水を通水し、ベース13に接触させて加熱している。これによって塗布膜を乾燥処理の状態におく。なお、このときのベース裏面の温度は膜面温度より高ければよい。P2のジャケットローラの表面温度は、15～50、好ましくは15～30とし、ローラの径と配設ピッチはP1の冷却ローラと同等で良い。従って、これらの冷却ローラ61と加熱ローラ41は冷水を通すか温水を通すかでどちらにも使用することができ、これによってP1とP2の領域を任意に設定できる。さらに、例えば塗布後5秒間は冷水を通水したローラに接触させ、溶剤の蒸発を抑制し、5～10秒の間は冷水も温水も通水せず、または膜面温度に等しい温度の水を通水することで、所謂乾燥処理の状態にすぐには入れず、10秒以降に温水を通水したローラに接触させて乾燥処理状態にもっていくこともできる。

10

#### 【0031】

また、前段搬送路P1及び後段搬送路P2に共通して、第1乾燥部19には、乾燥風の給排気のための給気孔33と排気孔35とが備えられている。給気孔33は主に塗布膜の上部に設けられ、排気孔35は塗布膜の上部、下部のいずれに設けても良い。そして、ベース13の塗布液の塗布面側には、塗布膜面の近傍に金属板或いは金網からなる遮蔽板37を、ベース13の搬送方向に沿った所定の長さ配置して、塗布直後の膜面の急激な乾燥を抑制している。本実施形態では、遮蔽板37を前段搬送路P1の略全てと、後段搬送路P2の途中までの領域に敷設している。塗布膜面と遮蔽板37との距離は、3～50mm程度、好ましくは20mm以下がよい。遮蔽板37の搬送方向に対する敷設長は、塗布速度等によって異なるが、20m程度までが好ましい。また、図3に搬送路の幅方向(図2の紙面垂直方向)の断面図を示すように、遮蔽板37の幅 $L_N$ はベース13の幅 $L_B$ より広く設定し、遮蔽板37の幅 $L_N$ は、好ましくはベース幅 $L_B$ より10mm～200mm広くするとよい。なお、遮蔽板37としては、ステンレス板や#50～#500のメッシュの金網を好適に用いることができる。

20

#### 【0032】

乾燥風の供給は、基本的にベース13上の膜面の乾燥を促進させる効果があるが、乾燥風の供給により第1乾燥部19内の雰囲気ガスが循環して入れ替わり、蒸発による溶剤ガスの滞留が防止される効果もある。また、遮蔽板37を乾燥初期のベース13の塗布面に対峙して設けることで、塗布直後の膜面が風による影響を受けやすい期間を、乾燥風の吹き付けから保護し、膜面へのスジやムラの発生を未然に防止している。

30

#### 【0033】

後段搬送路P2では、遮蔽板37により乾燥風のベース13への吹き付けを弱めて膜面を保護するとともに、搬送路途中のベース13の裏面側に配設した加熱手段としての輻射ヒータ39及び伝熱ヒータ(加熱ローラ)41によって、塗布液の乾燥を促進させることもできる。これらの遮蔽板37、ヒータ39、41により、ベース13上の塗布液の膜面を乱すことないように液膜内の溶剤の蒸発速度を制御している。

40

#### 【0034】

輻射ヒータ39としては、図4(a)に示すように、電熱により加熱されるセラミック材43をコントローラ45により加熱制御するもの、或いは図4(b)に示すように反射板57内に密閉収容された赤外線ヒータ59をコントローラ45により加熱制御するもの等が利用できる。また、加熱ローラ41としては、ローラ内部に温水を蓄えた温水ローラが利用でき、また、これに限らず、滑らかな摺接面を有するプレート状のヒータであってもよい。

#### 【0035】

ベース13上の液膜内の溶剤の蒸発速度を制御するには、冷却ローラ61の温度や配置ピ

50

ッチ、輻射ヒータ39及び加熱ローラ41の温度や配置場所、乾燥風の供給量、遮蔽板の配置場所等の各条件を適宜調整することで行える。

【0036】

上記の第1乾燥部19によれば、塗工部17で塗布液が塗布されたベース13が第1乾燥部19に搬入され、この搬入されたベース13は、塗布後少なくとも1秒間は前段搬送路P1で搬送される。前段搬送路P1においては冷却ローラ61がベース13の裏面に当接することで、塗布面の温度が下げられて15～25の塗布液の温度にされる。この範囲の温度にすることで、塗布液の溶剤蒸発が抑えられることで、粘度上昇が抑えられ、液膜が流動しやすくなる。その結果、塗布膜面が自発的に滑らかな状態になろうとし、塗布工程で発生した僅かなムラやスジを自己解消する。また、遮蔽板37を設けることにより、塗布直後の液膜内の溶剤蒸発が急激に進行することが抑制され、その蒸発によるムラの発生が防止される。

10

【0037】

次いで、塗布後10s以降には、ベース13が後段搬送路P2に搬入される。後段搬送路P2においては、加熱ローラ41からの伝熱や必要に応じて発熱させる輻射ヒータ39の熱によってベース13が裏面から加熱され、塗布液の乾燥が促進される。また、遮蔽板37によってベース13上の膜面がまだ安定していない初期乾燥段階に、乾燥風が強く吹き当てられることが防止され、膜面が乱されてスジやムラが生じることを防止している。

【0038】

そして、第1乾燥部19を通過したベース13は、第2乾燥部21へ搬送されて、残留溶剤が除去された後、UV光照射部23によって光重合用の紫外線が照射された後、ベース収容部25にロール状に巻き取られる。

20

【0039】

ここで、後段搬送路P2において、加熱手段として輻射ヒータ39を用いることで、温度の高い熱源でベース13に大量の熱量を効率よく与えることができ、また、伝熱ヒータである加熱ローラ41を用いることで、直接的な伝熱効果によってベース13をいち早く加熱することができる。

また、遮蔽板37は、前段搬送路P1の全領域にわたって設けられることで、冷却ローラによる冷却効果に加えて、ベース13の塗布面を外部雰囲気から遮断するので、溶剤の蒸発を抑制する効果が相乗的に増加する。また、遮蔽板37が後段搬送路P2の途中までの領域に設けられることで、加熱により発生するベース13の塗布面からの溶剤ガスを、膜面と遮蔽板37との間に滞留させて溶剤の蒸発速度を遅らせることができる。そして、後段搬送路P2の最終段には遮蔽板37が設けられていないので、伝熱ヒータ41の加熱効果に加えて溶剤の蒸発速度が相乗的に速められる。このように、遮蔽板37を設けることにより、溶剤の蒸発速度を簡単にして段階的な設定にでき、塗布膜面の均一化に大きく寄与されることとなる。

30

【0040】

次に、塗布液について説明する。

上記工程において、塗布液は特に限定されることはないが、固形分濃度0.01～80重量%で、粘度0.1～20cPの溶剤系のものとする。また、バインダーとしては、モノマーでもポリマーでもよいが、例えばモノマーの場合、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例:エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサテトラメタアクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼン及びその誘導体(例:1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニ

40

50

ルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)及びメタクリルアミドが含まれる。

【0041】

更に、二以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わり又はそれに加えて、架橋性基を導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基及び活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル及びウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシド、ブロックイソシアナート基があってもよい。これら架橋基を有する化合物を使用する場合には塗布後熱などによって架橋させる必要がある。また、他の例には、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等も挙げられる。

10

【0042】

更に、架橋剤や熱や光による硬化を促進する反応開始剤や界面活性剤、数 $\mu\text{m}$ の有機・無機の微粒子、また、 $1\mu\text{m}$ 以下の無機の超微粒子等を含んでいてもよい。

無機超微粒子の例としては、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモン及びジルコニウムの酸化物からなる粒径 $100\text{nm}$ 以下の超微粒子、好ましくは $50\text{nm}$ 以下の超微粒子。このような超微粒子の例としては、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等が挙げられる。また、塗布液には粒子径 $10\mu\text{m}$ 以下の無機微粒子又はポリマー微粒子を添加しても良い。バインダー中の無機超微粒子の含有量は、塗布液の全重量の $10\sim 90$ 重量%であることが好ましく、 $20\sim 80$ 重量%であると更に好ましい。

20

無機微粒子としてはシリカビーズ等がある。ポリマー微粒子としては、ポリメタクリル酸メチルアクリレートビーズ、ポリカーボネートビーズ、ポリスチレンビーズ、ポリアクリルスチレンビーズ、シリコーンビーズ等がある。

【0043】

その他のバインダーの例としては、架橋性のフッ素高分子化合物があり、パーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラデシル)トリエトキシシラン)等の他、含フッ素モノマー成分と架橋性基付与のためのモノマー成分を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

30

【0044】

上記含フッ素モノマー成分の具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等)、(メタ)アクリル酸の部分又は完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(大阪有機化学製)やM-2020(ダイキン製)等)、完全又は部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

【0045】

架橋性基付与のためのモノマー成分としてはグリシジルメタクリレートのように分子内に予め架橋性官能基を有する(メタ)アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する(メタ)アクリレートモノマー(例えば(メタ)アクリル酸、メチロール(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アリルアクリレート等)が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388及び特開平10-147739に知られている。

40

【0046】

また上記含フッ素モノマーを構成単位とするポリマーだけでなく、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を用いてもよい。

【0047】

併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類(エチレン、プロピレ

50

ン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等)、アクリル酸エステル類(アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル)、メタクリル酸エステル類(メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、  
-メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

#### 【0048】

溶剤としてはアルコール類、ケトン類が主に使用され、アルコールではメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどが主に使用される。ケトンではメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが主に使用される。その他ではトルエンやアセトンなども使用される。これらは単独の場合もあるが、混合されて使用される場合もある。

#### 【0049】

次に、本発明の液状塗着組成物の乾燥方法に係る、塗布液のベースへの塗布条件、及び塗布後の乾燥条件の一例を以下に示す。

##### <塗布条件>

ベースへの塗布量としては、 $20\text{ cc/m}^2$  以下、好ましくは $10\text{ cc/m}^2$  以下とする。  $10\text{ cc/m}^2$  以下とする場合に、本発明による膜性状の良化が特に顕著となる。使用する溶剤は、MEK、アセトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、アルコール、トルエン、MIBK(メチルイソブチルケトン)等が使用できる。塗布速度は、 $100\text{ m/分}$  以下、好ましくは $30\text{ m/分}$  以下、塗布液温度 $15\sim35$ 、好ましくは $15\sim25$ 、雰囲気温度は $15\sim30$ 、好ましくは $20\sim28$ で、雰囲気湿度はRH $75\%$  以下、好ましくは $65\%$  以下とする。

#### 【0050】

##### <乾燥条件>

##### (1)塗布後少なくとも1秒間(前段搬送路P1)

送風温度は塗布液温度以下とし、好ましくは $25$  以下とする。また、送風速度は $5\text{ m/s}$  まで、好ましくは $1\text{ m/s}$  までとする。なお、膜面上部約 $3\sim50\text{ mm}$ の位置、好ましくは $20\text{ mm}$  以下の位置に遮蔽板として# $50\sim\#500$ メッシュの金網を設置し、この金網を通して送風する。上記風速は金網と膜面との間における値である。また、冷却ローラ内部に通す冷水の温度は、 $5\sim25$ 、好ましくは $8\sim20$  とする。また、風の露点は結露を防ぐために冷水の温度以下にする。

##### (2)塗布後10s以降(後段搬送路P2)

送風温度は $150$  までとし、送風速度は $20\text{ m/s}$  までとする。伝熱ヒータとしての加熱ローラ41の径は $50\sim300\text{ mm}$ で、好ましくは $50\sim150\text{ mm}$ とする。搬送路に沿った配設ピッチは、加熱ローラ41の径にもよるが $1\text{ m}$ 以内とし、好ましくは $100\sim500\text{ mm}$ とする。加熱ローラ41の表面は、金属の他、テフロン等の樹脂加工面とする。表面凹凸は $0.8\text{ S}$  以下で、好ましくは $0.3\text{ S}$  以下とする。なお、P1の冷却ローラ61の表面も加熱ローラ同等である。また、P2の風の露点は膜面温度以下とし、好ましくは $20$  以下とする。

#### 【0051】

上記条件でベース13に塗布液を塗布し、この塗布した液膜を乾燥させることで、乾燥後の塗布膜にスジやムラが生じることがなく、均一性の高い良好な膜を安定して形成することができる。

#### 【0052】

次に、本発明に係る液状塗着組成物の乾燥方法の第2の実施の形態を説明する。本実施形態においては、前段搬送路P1の冷却手段として冷風吹き付け部を設けた構成としている。なお、以降の説明においては、前述した各構成部材と同一の機能を有する部材

10

20

30

40

50

に対しては、同一の符号を付与することでその説明は省略するものとする。

図5に冷風吹き付け部を設けた第1乾燥部の一部拡大構成図を示した。前段搬送路P1は、前述の第1実施形態における冷却ローラ61の代わりに、ベース13の裏面に対峙する多孔板や金網等からなる吹き出し面63と、この吹き出し面63に接続されたダクト65とを有する冷風吹き付け部67を備えている。冷風吹き付け部67は、ダクト65に設けられた冷風導入口69に冷風を供給することで、吹き出し面63からベース13の裏面に向けて冷風を吹き付ける構成となっている。なお、送風ダクト65と冷風吹き付け部67は複数に分割することもでき、前段搬送路P1の後半は必要に応じて冷風を停止することも、また、塗布後10秒後には温風に切り替えることもできる。

#### 【0053】

この第1乾燥部の構成によれば、ベース13に塗布液が塗布された後、前段搬送路P1に搬入されて冷風吹き出し部67からの冷風がベース13の裏面から吹き当てられる。これにより、ベース13が冷却され塗布液の乾燥が抑制されて、膜面のレベリングが促進される。そして、十分なレベリングがなされた後に後段搬送路P2へ搬入され、この塗布した液膜を乾燥させることで、塗布液の塗布時に生じたスジやムラが解消され、また、新たに塗布膜にスジやムラが生じることもなく、均一性の高い良好な膜が安定して形成されることになる。また、ベース13の所定長にわたって均一に冷却することができ、溶剤蒸発の抑制効果を広い範囲で安定して発揮させることができる。

#### 【0054】

次に、本発明に係る液状塗着組成物の乾燥方法の第3の実施の形態を説明する。

本実施形態においては、塗工部17の前段にベース13を冷却処理するベース冷却部を設けた構成としている。

図6に塗工部の前段にベース冷却部71を設けた場合の構成図を示した。

ベース冷却部71は、搬送ローラの内部に冷水を循環させるジャケットローラからなる1つ又は複数の冷却ローラ73を、ベース13に接触させた構成としている。これら冷却ローラのローラ表面の温度は、例えば5 ~ 25 に保持して、塗工部17における塗布液の温度より低い温度に設定している。

#### 【0055】

この構成によれば、塗布液の塗布前におけるベース13の温度が塗布液の温度より低いので、塗工部17でベース13上に塗布液が塗布されても、塗布液の塗布時から、即ち、塗布後の第1乾燥部19へ搬入前の段階においても塗布された液膜内の溶剤の蒸発が抑制されて、第1乾燥部19に搬入後に冷却を開始する場合と比較して、液膜内の溶剤の蒸発がより早期から抑制され、その分、レベリング作用が長く維持される。これにより、塗布膜面の一層の均一化が図られる。なお、本実施形態の構成における冷却ローラ73は、冷却風等の他の冷却手段で代用してもよい。

#### 【実施例】

ここで、有機溶剤系の液状塗着組成物を本発明に係る条件で乾燥させた例（実施例1~3）、及び他の条件で乾燥させた例（比較例1~3）をそれぞれ示す。

#### 【0056】

#### 【表1】

10

20

30

40

	前段搬送路 P 1	後段搬送路 P 2	面状
実施例 1	塗布後ベース裏面を 冷却ローラで 3 秒冷却	塗布 10 秒後 加熱ローラで乾燥処理	◎
実施例 2	実施例 1 に加えて 塗布前にベースを冷却	実施例 1 と同様	◎
実施例 3	塗布後ベース裏面を 冷却ローラで 3 秒冷却	塗布 7 秒後 加熱ローラで乾燥処理	○
比較例 1	冷却なし	実施例 1 と同様	×
比較例 2	冷却なし	塗布 2 秒後 加熱ローラで乾燥処理	×
比較例 3	塗布後ベース裏面を 冷却ローラで 1.2 秒冷却	塗布 15 秒後 加熱ローラで乾燥処理	×

10

## 【0057】

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 では、ベース面に下層膜、上層膜をこの順で形成し、それぞれの膜面の状態を目視で観察した。なお、塗布膜の評価は 1 層でよいが、ここでは、下層膜、上層膜の 2 層構造として、上下各層に対して個別に評価した。

20

## 【0058】

< 下層膜用の塗布液調製 >

TAC ベース上に下層膜として塗布する下層膜用塗布液を、次のように調製した。  
シクロヘキサノン 104.1 g、メチルエチルケトン 61.3 g の混合溶媒に、エアディ  
スパで攪拌しながら酸化ジルコニウム（粒径約 30 nm）分散物含有ハードコート塗布液  
（商品名：KZ-7991、JSR（株）製）217.0 g、を添加し、さらにこの溶液  
に、平均粒径 2 μm の架橋ポリスチレン粒子（商品名：SX-200H、綜研化学（株）  
製）5 g を添加して、高速ディスペにて 5000 rpm で 1 時間攪拌、分散した後、孔径  
30 μm のポリプロピレン製フィルタで濾過して塗布液を調製した。

30

## 【0059】

< 上層膜用の塗布液調製 >

下層膜上に塗布される上層膜用塗布液を、次のようにして調製した。  
屈折率 1.46 の熱架橋製含フッ素ポリマー（商品名：JN-7221、JSR（株）製）  
200 g にメチルイソブチルケトンを 200 g 添加、攪拌の後、孔径 1 μm のポリプロ  
ピレン製フィルタで濾過して塗布液を調製した。

## 【0060】

< 下層膜及び上層膜の塗布 >

厚さ 80 μm の TAC フィルム（商品名：TAC-TD80U、富士写真フイルム（株）  
製）に、上記の下層膜用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120 で乾燥の後、  
160 W/cm の空冷メタルハラドランプ（アイグラフィック（株）製）を用いて、照度  
400 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 300 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、  
厚さ約 1.5 μm の層（下層）を形成した。その上に、上記の上層膜用塗布液を、バー  
コーターを用いて塗布し、80 で乾燥の後、さらに 120 で 10 分間熱架橋し、厚さ  
0.096 μm の層（上層）を形成した。

40

## 【0061】

表 1 では、下層を形成したときの状況を示している。表 1 に示すように、実施例 1 では、  
前段搬送路 P 1 において、塗布液をベースに塗布した後、ベース裏面を冷却ローラで 3 秒  
冷却し、その後、後段搬送路 P 2 において、塗布 10 秒後に加熱ローラで乾燥処理を開始

50

した。実施例 2 では、実施例 1 の条件に加えて塗布液のベースへの塗布前にベースを冷却した。また、実施例 3 では、前段搬送路 P 1 で実施例 1 同様に冷却ローラで 3 秒冷却し、後段搬送路 P 2 において各実施例より 3 秒早い塗布 7 秒後に実施例 1 と同条件で乾燥処理を開始した。上記各実施例においては、いずれも良好な面状を得ることができ、実施例 1, 2 においては、その中でも特に良好な面状となった。

#### 【0062】

一方、比較例 1 では、前段搬送路 P 1 における冷却を行わず、後段搬送路 P 2 において実施例 1 同様に乾燥処理を行ったが、この場合は面状が荒れて P 1 における冷却処理の必要性が明らかとなった。比較例 2 では、比較例 1 同様に前段搬送路 P 1 における冷却を行わず、後段搬送路 P 2 で塗布 2 秒後に加熱ローラで乾燥処理を開始したが、面状が荒れた結果となった。また、比較例 3 では、前段搬送路 P 1 で実施例 1 同等の冷却を 12 秒間の冷却とし、後段搬送路で比較例 2 同等の加熱ローラによる乾燥処理を 15 秒後に開始した。この場合の面状は荒れたものとなり、乾燥処理の開始を塗布後 10 秒までに行う必要性が明らかとなった。なお、塗布面状については、 $\Delta$  が特に良好、 $\square$  が極めて微弱なスジ・ムラがあるが問題ない程度、 $\times$  が強いスジ・ムラありとの段階評価としている。また、上層を形成したときの状況は、各実施例及び比較例でいずれも下層の場合と同等な結果となった。

10

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、有機溶剤系の液状塗着組成物の塗布後、フィルムベースの非塗布面を冷却することで、塗布液の溶剤蒸発を抑制して、塗布液の粘度上昇を抑えて流動化を促進できる。その結果、塗布液の流動化によって膜面が均一化される。そして、均一化された状態のまま乾燥を徐々に進行させることで、スジやムラのない均一な面状が安定して形成される。

20

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】ベースへの光硬化型液状塗着組成物の塗布乾燥装置の一例となる概略的な全体構成図である。

【図 2】第 1 乾燥部の一部拡大図である。

【図 3】搬送路の幅方向（図 2 の紙面垂直方向）の断面図である。

【図 4】ヒータの構成図であって、輻射ヒータとして電熱により加熱されるセラミック材をコントローラにより加熱制御するもの、反射板内に密閉収容された赤外線ヒータをコントローラにより加熱制御する様子を示す概略構成図である。

30

【図 5】冷風吹き付け部を設けた第 1 乾燥部の一部拡大構成図である。

【図 6】塗工部の前段にベース冷却部を設けた場合の構成図である。

##### 【符号の説明】

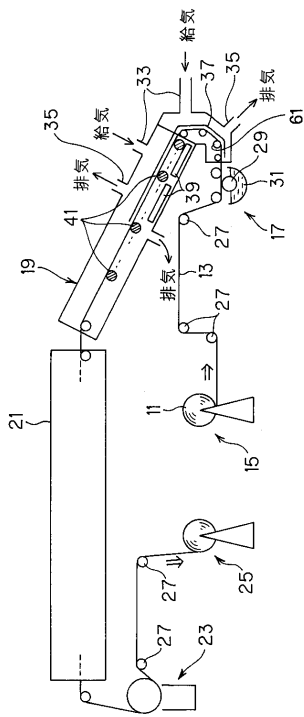
- 1 1 ベースロール
- 1 3 ベース
- 1 5 ベース供給部
- 1 7 塗工部
- 1 9 第 1 乾燥部
- 2 1 第 2 乾燥部
- 2 5 ベース収容部
- 3 3 給気孔
- 3 5 排気孔
- 3 7 遮蔽板
- 3 9 輻射ヒータ
- 4 1 伝熱ヒータ
- 6 7 冷風吹き付け部
- 7 1 ベース冷却部
- 7 3 冷却ローラ

40

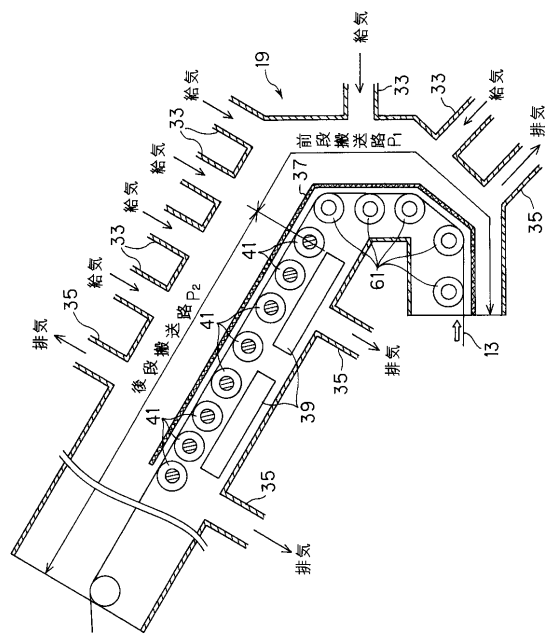
50

- 1 0 0 塗布乾燥装置
- P 1 前段搬送路
- P 2 後段搬送路

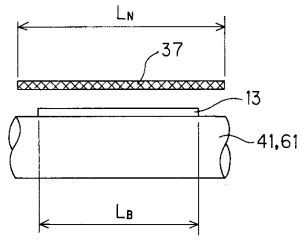
【 図 1 】



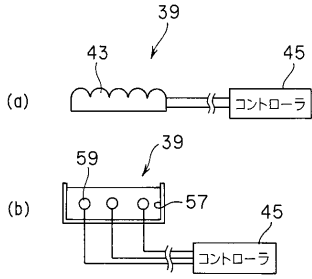
【 図 2 】



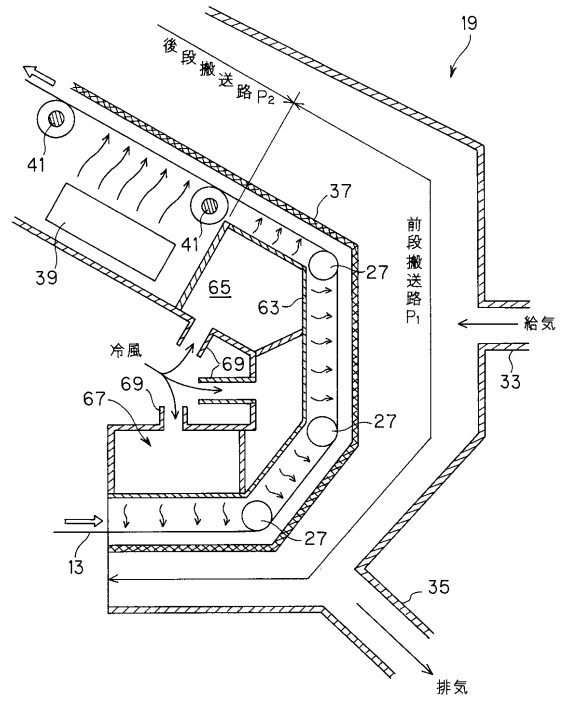
【図3】



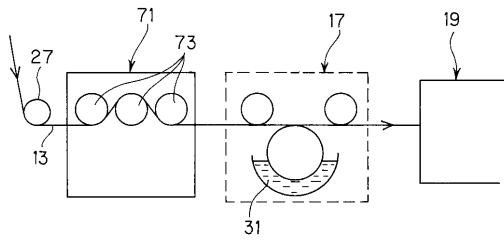
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 信

神奈川県小田原市扇町2丁目1番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 能條 和彦

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 3L113 AA02 AB02 AB05 AC01 AC08 AC11 AC21 AC31 AC32 BA28  
4D075 AC21 AC92 AC94 BB18Y BB18Z BB24Z BB57Z BB91Z BB92Z BB95Z  
CA48 DA04 DB33 EA07 EA17 EA21 EB16 EB22 EB24 EB32  
EB33 EB35 EB38 EB45 EC30