

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4498692号
(P4498692)

(45) 発行日 平成22年7月7日 (2010.7.7)

(24) 登録日 平成22年4月23日 (2010.4.23)

(51) Int.Cl.

F I

B 0 5 D 5/04 (2006.01)
B 0 5 D 7/24 (2006.01)
B 4 1 J 2/01 (2006.01)
B 4 1 M 5/00 (2006.01)
B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 0 5 D 5/04
 B 0 5 D 7/24 3 0 3 L
 B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y
 B 4 1 M 5/00 B

請求項の数 14 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-175797 (P2003-175797)
 (22) 出願日 平成15年6月20日 (2003.6.20)
 (65) 公開番号 特開2004-58053 (P2004-58053A)
 (43) 公開日 平成16年2月26日 (2004.2.26)
 審査請求日 平成18年5月26日 (2006.5.26)
 (31) 優先権主張番号 02405550.1
 (32) 優先日 平成14年7月1日 (2002.7.1)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 599085415
 イルフォード イメージング スウィツァ
 ランド ゲーエムベーハー
 スイス国 シーエッチー 1 7 2 3 マーリ
 ー 1 カセ ポスタル 1 6 0 ルート
 デ ランシエン パペテリー (番地なし
)
 (74) 代理人 100071755
 弁理士 齊藤 武彦
 (72) 発明者 オリバー コフ
 スイス国 シーエイチー 1 7 2 3 マーリ
 ー ルート ベルーエア 2 0

審査官 大島 祥吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 移動するウェブを被覆する方法及びそれにより製造された物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

移動するウェブを、1つ以上のナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物と1つ以上の結合剤とを0.5〜30重量%のナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物の量で含む被覆溶液により被覆する方法であって、ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む被覆溶液のゲル化を促進する少なくとも1つのゲル化促進成分を含有する補助被覆溶液を、該被覆溶液とともにウェブに塗布し、そして被覆されたウェブを、被覆直後そして乾燥前に10℃以下の温度に冷却することを特徴とする移動するウェブを被覆する方法。

【請求項 2】

ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物と補助被覆溶液とを含む被覆溶液を、多層スライド被覆またはカーテン被覆の技術に従ってウェブに同時に塗布する請求項1の方法。

【請求項 3】

補助被覆溶液を、ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む層を含有する多層のアセンブリの最上層として塗布する請求項1または2の方法。

【請求項 4】

結合剤が、熱可逆性ゲル化挙動を有しない請求項1〜3のいずれか1項の方法。

【請求項 5】

ゲル化促進成分が、架橋剤、ほう酸またはほう酸塩である請求項1〜4のいずれか1項の方法。

【請求項 6】

10

20

ウェブが、被覆された紙、または被覆されていない紙、透明なポリエステルフィルムまたは不透明なポリエステルフィルム、及び繊維状テキスタイル材料からなる群から選ばれる請求項 1～5 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 7】

ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む主な被覆溶液が、インクジェット印刷用記録シートのインク受容層を形成する請求項 1～6 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 8】

インク受容層におけるナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物が、コロイド状の酸化アルミニウム、コロイド状の酸化アルミニウム／水酸化アルミニウム、またはこれらの混合物である請求項 7 の方法。

10

【請求項 9】

インク受容層におけるナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物が、コロイド状の γ - Al_2O_3 または疑似ペーマイトである請求項 7 の方法。

【請求項 10】

インク受容層におけるナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物が、 Al_2O_3 に対して 0.4～2.5 モル%の量で原子番号 57～71 を有する元素の周期律表の希土類金属列の元素の 1 つ以上を含む疑似ペーマイトまたは酸化アルミニウム／水酸化アルミニウムである請求項 7 の方法。

【請求項 11】

インク受容層におけるナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物が、コロイド状の二酸化珪素である請求項 7 の方法。

20

【請求項 12】

コロイド状の二酸化珪素が正に帯電している請求項 11 の方法。

【請求項 13】

ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む主な被覆溶液が、電氣的に活性なフィルムの電氣的に活性な層を形成する請求項 1～12 のいずれか 1 項の方法。

【請求項 14】

ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物が、 $10\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する TiO_2 、 MnO_2 、インジウム－錫－酸化物、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 または $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ である請求項 13 の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばインクジェット印刷用の記録シートを含む印刷または画像のメディアの製造のための移動するウェブを被覆する方法、並びに電氣的に活性なフィルムの製造に関する。本発明は、また、その上に 1 つ以上の層が本発明により被覆されている支持体を含む電氣的に活性なフィルム、画像または印刷メディアに関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、可撓性の支持体上に被覆を形成するために、必要な成分を全部含む 1 つ以上の被覆溶液は、移動するウェブに 1 枚以上の薄い層として適用される。これらの被覆されたウェブを乾燥する普通の方法は、ノズルの系を通して、被覆されたウェブの表面上に衝突乾燥機で高速で加熱空気を衝突させることである。この方法では、しかし、通常高い水分含量及び低い粘度を有する液体層の表面は、乾燥機の絶え間のない圧力の変動により凹凸になり勝ちである。良好な被覆の均一性を要求する適用例えば写真材料またはインクジェット印刷用の記録シートでは、問題は、ゼラチンのような熱可逆性ゲル化結合剤を含む被覆溶液を使用することにより解決できる。ウェブに熱可逆性ゲル化結合剤を含む溶液を適用した後、被覆されたウェブを冷却して適用した溶液を濃くするかまたはゲルにする。ゲル化された層は、乾燥機中で空気の衝突によりそれらの表面が変形されることは少ない。

40

【0003】

50

ゲル化した結合剤の強さが、非常に長い冷却時間を使用しない限り、十分に高くないために、冷却によるゲル化の速度を早くするのが重要である。冷却ゾーンの長さが固定されている所定の被覆装置では、長い冷却時間は、被覆速度を遅くすることによってのみ達成される。

【0004】

熱可逆性ゲル化の挙動を示す結合剤は、ほとんどない。

【0005】

被覆溶液が熱可逆性ゲル化結合剤を含まない場合、被覆された溶液の冷却は、乾燥工程の空気の衝突による変形に対して被覆表面の強さを通常改善しない。

【0006】

そのため、熱可逆性ゲル化結合剤を含まない溶液の被覆を可能にする方法を提供することが望ましい。これらの被覆溶液は、被覆工程中低い粘度を有し、次に移動するウェブに適用されると、急速に濃くなるかまたはゲル化する。

【0007】

この方法は、周知の方法を使用して、移動するウェブへのそれらの適用前に濃厚化剤を被覆溶液に配合することである。しかし、この方法は、被覆溶液の劣った安定性のような追加の問題を生じさせ、高い粘度の伝達流体を必要とし、そして沈澱及びスラグ形成による被覆の欠陥の形成を導く。ポリビニルアルコールを含む被覆溶液では、これらの周知の濃厚化剤またはゲル化促進剤は、ほう酸及び／またはほう酸塩を含む。

【0008】

特許文献1は、結合剤としてアルミナゾル及びポリビニルアルコールを含みそしてその中にほう酸を配合した被覆流体を開示している。支持体上にこの被覆流体を被覆し次に乾燥することにより、インクジェット印刷用の記録シートを得ることができる。この記録シートは、記録液体中の異なる染料を吸収しかつ固定することができるナノ多孔性の酸化アルミニウム／水酸化アルミニウム及び結合剤からなる多孔性のインク受容性層を有する。この特許文献1に記載された被覆溶液は、ほう酸及び／またはほう酸塩を配合して、インクジェット印刷用の乾燥した記録シートのひび割れを防ぐ。しかし、この場合、ほう酸及び／ほう酸塩のゲル化促進効果は、使用された被覆方法に適合するレベルで被覆流体の粘度を、よい時期に安定に保つために、最低にしなければならない。これは、通常、溶媒好ましくは水により被覆溶液を希釈することにより達成される。特許文献1に記載されたような被覆液体中のほう酸及び／またはほう酸塩のゲル化促進効果は、従って、被覆工程中欠点となる。しかしながら、この効果は、適用された被覆溶液のゲル化を促進し従って被覆の欠点を排除するかまたは少なくさせるために、被覆された移動するウェブでは非常に望ましいだろう。

【0009】

特許文献2は、無機顔料とともにポリビニルアルコールとほう酸との混合物からなるオーバーコートの使用を記載している。特許文献2は、ポリビニルアルコールを含む被覆溶液からほう酸を除くことにより被覆溶液のゲル化をコントロールする方法を開示していない。

【0010】

特許文献3は、インクジェット印刷用の記録シートの製造を記述しており、その場合、インク受容性層は、結合剤としてのポリビニルアルコール、ほう酸、及び高い吸収容量を有する充填剤を含み、そして結合剤：充填剤の比は、充填剤の量に対して10－100重量％である。

【0011】

特許文献4は、写真材料の製造を記述しており、その場合、被覆溶液はインスタント硬化剤を含むが、実際的には結合剤を含まず、そしてこの被覆層の下ゼラチン含有層は、インスタント硬化剤により架橋される。

【0012】

特許文献5は、移動するウェブを被覆する方法を記述しており、その場合、任意に1枚以

10

20

30

40

50

上の層により予め被覆されていてもよいウェブは、初めの工程で、粘度増加成分を含む被覆溶液により被覆される。この被覆された層は、次に乾燥されそしてさらに第二の工程でフィルム形成ポリマーを含む第二の被覆溶液により上塗りされて、画像受容層を形成する。インクジェット印刷用の記録シートの製造のための発明の好ましい態様では、粘度増加成分は、ほう酸塩であり、そしてインク受容層のフィルム形成結合剤は、ポリビニルアルコールである。初めの工程で付着される粘度増加成分の実質的な量は、第二の被覆工程で溶解し、そしてインク受容層中に拡散し、そこでそれはフィルム形成結合剤と相互反応し、そしてコントロールされた方法でウェブに適用される第二の被覆溶液の粘度を増大する。しかし、粘度増加成分を含む初めの層の被覆及び乾燥は、高い費用を必要とし、そしてもしこの工程が避けられるならばそれは非常に望ましいだろう。

10

【0013】

【特許文献1】

ヨーロッパ特許634286

【0014】

【特許文献2】

イギリス特許2132784

【0015】

【特許文献3】

米国特許4877686

【0016】

20

【特許文献4】

米国特許4877686

【0017】

【特許文献5】

ヨーロッパ特許1111452

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

前述のように、多くの被覆機械で使用される乾燥技術は、被覆された支持体の表面上へノズルの系を通る高速の加熱空気を衝突させることに基づく。乾燥工程中、支持体に適用される被覆溶液は、凹凸の表面を形成する傾向を示す。非常に低い粘度の液体層では、衝突する空気により支持体から吹き飛ばされてしまうことすら起こる。この問題を改善する可能性は、移動するウェブへのそれらの適用直後に被覆溶液のゲル化を促進することである。「ゲル化」とは、比較的低い粘度（代表的に200mPa秒）の液体の状態から低いせん断速度で1000mPa秒より高い粘度を有する粘弾性的レオロジーの挙動を特徴とする状態への変移を意味する。

30

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明は、特に早い被覆速度で、低いレベルの被覆の欠陥を有する移動するウェブの被覆を可能にする。粘度を増加するためまたは溶液をゲル化または架橋するために被覆溶液に含まれる少なくとも1種の他の化合物と互いに反応する性質を有する「粘度増加」または「ゲル化促進」成分が選択される。用語「粘度増加成分」または「ゲル化促進成分」は、結合剤との相互反応を通して結合剤含有溶液の粘度を増加できる化合物をいう。無機顔料の濃いコロイド状の分散物を含む溶液の場合、ゲル化促進成分は、溶液のコロイド状の安定性を破壊することにより、溶液の粘度を増加できる化合物をいう。

40

【0020】

粘度増加またはゲル化促進の成分は、補助被覆溶液に含まれ、それは少なくとも1つの主な被覆溶液とともに移動するウェブに適用される。この第二の主な被覆溶液は、最終の生成物の性能のためにすべての必要な成分を含む。

【0021】

ゲル化促進成分を含む補助層は、もし他の成分と粘度増加またはゲル化促進の成分との間

50

で必ず生ずる相互反応が補助被覆溶液の不安定な粘度の挙動を導かないならば、最終の生成物の性質を調節するのに必要な他の化合物、例えば界面活性剤を含むことができる。ゲル化促進効果を有しない添加物は、また主な被覆溶液から除かれ、そして補助被覆溶液中に配合される。

【0022】

この被覆方法の利点は、高速で被覆する能力である。それは、被覆溶液が、高速被覆方法で必要な比較的低い粘度で移動するウェブに適用でき、そして次に加熱空気のノズルを通る衝突により層の表面がもはや乱されないほど急速に支持体上で濃くなるからである。さらなる利点は、被覆溶液の粘度挙動の劣化なしに、ゲル化促進または架橋の成分の配合ができることである。

10

【0023】

本発明の好ましい態様は、移動するウェブ上に1つ以上のナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物及び1つ以上の結合剤を含む被覆溶液を適用し、乾燥後、ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物の2-30重量%の量でナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物と結合剤とを含む薄い層をそれぞれ形成する方法に関する。これらのナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む層は、好ましくは透明であり、電池、太陽電池、エレクトロクロミックガラスを含む種々の製品またはインクジェット印刷用の記録シートにおいて例えば電気的に活性なフィルムとしてそれらを応用できる。

【0024】

代表的なナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物は、アルミニウムまたは珪素のナノ多孔性金属酸化物、或いはアルミニウムの酸化物/水酸化物、或いは遷移金属またはそれらのLi包接錯体の酸化物またはカルコゲニドである。

20

【0025】

インクジェット印刷用の記録シートのためのインク受容層の製造、或いはナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む電気的に活性なフィルム用の電気的に活性な層の製造では、主な被覆溶液は、ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を好ましくは30重量%を超えない量で、これらのナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物と1つ以上のフィルム形成性結合剤との少なくとも1つのコロイド状の分散物を含む。

【0026】

補助被覆溶液そして任意に他の補助層とともに主な被覆溶液を適用した後、粘度増加またはゲル化促進の成分は、主な被覆溶液中に補助被覆溶液から拡散し、そしてその成分の少なくとも1つと相互に反応し、主な被覆溶液の粘度をかなり増大させる。粘度の増大は、例えば、補助被覆添加物例えば低分子量の希釈剤（例えば水）を添加することにより、または補助被覆溶液のpHの値またはイオンの強さを調節することにより、コントロールできる。主な被覆溶液は、この方法でゲル化または架橋できる。

30

【0027】

補助被覆溶液は、主な被覆溶液（または複数の主な被覆溶液）の上またはその下に配置される。好ましい態様では、補助層は、系の最も上の層として配置される。

【0028】

本発明のさらなる態様では、ゲル化促進成分は、結合剤とナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物とを含む被覆溶液の製造中に存在せず、そして被覆溶液が例えば被覆溶液中に注入することにより始まる直前に、それらに添加されない。その代わり、それは、それを補助被覆溶液中に配合することにより多層のアセンブリに添加される。結合剤とナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物とを含む主な被覆溶液は、補助被覆溶液とともに、2つの明確な層として移動するウェブに適用される。適用された層は、任意に冷却され、その後ノズルの系によって加熱空気の衝突により乾燥される。

40

【0029】

本発明の他の態様では、補助被覆溶液は、もし補助被覆溶液の濃度が低下してその粘度の挙動が許容できることを確実なものにするならば、ゲル化促進成分の量を除いて、主な被覆溶液と同様な組成を実質的に有することができる。代表的には、このような補助被覆溶

50

液の固体含量は、主な被覆溶液の固体含量の60%より低い。

【0030】

本発明の他の態様では、1つ以上のコロイド状の物質を含む主な被覆溶液における粘度の変化は、pHの値またはイオン性の強さの変化により、即ちゲル化されるべき主な被覆溶液中への補助被覆溶液からの酸または塩基或いはイオン性種の拡散により、生ずる。

【0031】

インクジェット印刷用記録シートそして電氣的に活性なフィルムに使用されるフィルム形成性結合剤は、例えば、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アクリルポリマー、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリ尿素、並びにこれらの混合物を含む。一般に、これらのフィルム形成性ポリマーは、熱可逆性ゲル化挙動を示さない。結合剤は、ゲル化促進成分により濃くなるために、反応性官能基を有する必要がある。好ましい結合剤はポリビニルアルコールである。

10

【0032】

本発明の好ましい態様では、ゲル化促進成分は、主な被覆溶液中の結合剤としてポリビニルアルコールと組み合わせて使用される、ほう酸塩例えば四ほう酸ナトリウム12水和物またはほう酸ナトリウム、ほう酸、ほう酸の誘導体、ほう酸無水物などである。他の架橋またはゲル化／濃厚化剤は、フィルム形成性結合剤を含む溶液の粘度をさらに上げるために、使用できる。有効性は、架橋されることを要する結合剤のタイプ及び特定の用途に依存する。使用できる架橋剤は、アルデヒド、ジアルデヒド、ジヒドロキシジオキサン、グリオキザール、グルタルアルデヒド、メチロールメラミン、2官能性または多官能性のイソシアネート、2官能性または多官能性のアジリジン及びエポキシド、ビニルスルホン及びトリアジンを含む。

20

【0033】

インクジェット印刷用の記録シートの製造のための好ましいナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物は、アルミニウムまたは珪素のナノ結晶性かつナノ多孔性の酸化物、或いはアルミニウムの酸化物／水酸化物、雲母またはモンモリロナイトである。特に好ましいナノ結晶性かつナノ多孔性の酸化物は、コロイド状の二酸化珪素またはコロイド状の酸化アルミニウムであり、特に好ましい酸化物／水酸化物は、コロイド状の酸化アルミニウム／水酸化アルミニウムである。

【0034】

最も好ましいナノ結晶性かつナノ多孔性の酸化物または酸化物／水酸化物は、疑似ベーマイト、コロイド状の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、或いはヨーロッパ特許0407720、0875394及び1162076に記載されたような Al_2O_3 に対して0.4-2.5モル%の量の原子番号57-71を有する元素の周期律表の希土類列の元素の1つ以上を含む疑似ベーマイトである。

30

【0035】

ナノ結晶性かつナノ多孔性の酸化物としてコロイド状の酸化珪素が使用される場合、それは好ましくは正に帯電している。

【0036】

代表的には、乾燥状態のこれらの層の厚さの範囲は、2-100 μm である。これは、被覆溶液の40-300 g/m^2 の量がウェブに適用されるべきであることを意味する。いくつかの場合では、乾燥工程の加熱空気の衝突による変形に対する被覆された層の変動は、もし被覆された支持体が乾燥前に10 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に冷却されるならば、たとえ熱可逆性の挙動を示す結合剤が使用されないとしても、低下する。

40

【0037】

インクジェット印刷用の記録シートでは、補助層は、任意の好適な層アセンブリ中に配合され、その場合、インク吸収系は、ヨーロッパ特許1000767に記載されているように、1つ以上の結合剤とナノ結晶性かつナノ多孔性の金属酸化物または酸化物／水酸化物とを含む少なくとも1つのインク受容層からなる。

【0038】

50

電氣的に活性なフィルムでは、補助層は、任意の好適な層アセンブリに配合でき、その場合、例えばヨーロッパ特許 1 2 4 4 1 1 4 に記載してあるように、1 つ以上の結合剤、並びにナノ結晶性かつナノ多孔性の遷移金属酸化物、カルコゲニドまたはそれらの Li 包錯体を含む少なくとも 1 つの電氣的に活性な層からなる。

【0039】

異なる支持体が、インクジェット印刷用の記録シートまたは電氣的に活性なフィルムの製造に使用でき、例えば、普通の紙またはカレンダー処理紙、ポリオレフィン被覆紙、ポリマー性フィルム例えばポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリカーボネートまたはセルロースエステルを含む。

【0040】

ポリオレフィン被覆紙及びポリ（エチレンテレフタレート）は、インクジェット印刷用記録シートのための好ましい支持体である。ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンナフタレート）、ポリ塩化ビニル、ポリイミド及びポリカーボネートは、電氣的に活性なフィルム用の好ましい支持体である。

【0041】

これら支持体の厚さは、約 50－500 μm 、好ましくは約 75－300 μm に変化できる。支持体は、任意に抗酸化剤、帯電防止剤、可塑剤、染料、顔料及び当業者に周知である他の化合物を含んでもよい。

【0042】

繊維状のテキスタイル材料も支持体として使用できる。

【0043】

支持体へのインク受容層または電氣的に活性な層の接着を改善するために、支持体の表面は、被覆工程前に、接着促進剤により被覆されているか、またはコロナ放電処理を受けることができる。

【0044】

インクジェット印刷用記録シートを製造するのに使用される支持体の場合、支持体波、代表的に、その表面の少なくとも 1 つにインク受容層を有する。反射された光により見ることを目的とする記録シートは、不透明な支持体を有し、そして透過した光により見ることを目的とするものは、透明な支持体を有する。

【0045】

任意に、バックキング層が、例えばそれらの機械処理性、記録シートのカール性及び摩擦性を改善するために、支持体の背後に適用できる。

【0046】

代表的には、バックキング層は、結合剤と充填剤とを含む。代表的な充填剤は、無定形及び結晶性の二酸化珪素、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリスチレンビーズ、微結晶性セルロース、酸化亜鉛、タルク、硫酸バリウム、二酸化チタンなどを含む。充填剤の量は、一般に、結合剤の量の 10 重量%より少ない。充填剤粒子のサイズは、5－30 μm である。バックキング層で使用される代表的な結合剤は、ポリマー例えばアクリレート、ゼラチン、メタクリレート、ポリスチレン、アクリルアミド、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などである。帯電防止剤は、任意に、記録シートの静電気の帯電を防止するために、バックキング層に含んでもよい。インク受容層は、またもし所望ならば、背後に被覆される。

【0047】

好ましくは、インクに含まれる溶媒を吸収できる 1 つ以上のインク受容層は、支持体上に被覆される。このような層の厚さは、代表的に、10－50 μm である。インク受容層は、親水性の結合剤、例えば天然の親水性のコロイド例えばゼラチン、アルブミン、グアール、キサンタン、キトサン、デンプン及びその誘導体、機能性樹脂及び変性デンプン、セルロースエーテル及びそれらの誘導体、ポリビニルオキサゾリン及びポリビニルメチルオキサゾリン、ポリオキシド、ポリエーテル、ポリ（エチレンイミン）、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの誘導体、これらの化合物のコポリマー及び混合物を含む。

10

20

30

40

50

ポリビニルアルコール及びその誘導体は、インク受容層の好ましい親水性吸収結合剤である。

【0048】

インク受容層は、また、他の添加物を含むことができ、記録シートの摩擦性及び摩擦抵抗性を改善するためのつや消し剤；インク受容層の均一性を増大させそして乾燥した材料の表面張力を調節するための界面活性剤；蛍光染料；pHコントロール剤；消泡剤；潤滑剤；保存料；染色固着剤；粘度変性剤；防水剤；分散剤；紫外線吸収剤；媒染剤などを含む。

【0049】

インクジェット印刷用記録シートは、さらに、親水性のセルロース誘導体例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース及びナトリウムカルボキシエチルセルロースからなるインク浸透性かつインク受容性の抗粘着性被覆によりオーバーコートできる。

【0050】

電氣的に活性なフィルムの製造用の好ましいナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物は、ナノ結晶性かつナノ多孔性の遷移金属酸化物、カルコゲニドまたはそれらのLi包接錯体である。特に好ましいのは、 $10-400\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面を有する、 TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 MnO_2 、 HfO_2 、 TiS_2 、 WS_2 、 TiSe_2 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 RuO_2 、 RuS_2 、 MoS_2 、 WS_2 、 IrO_2 、 CeO_2 、 InO_2 、 TaO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 またはインジウム－錫－酸化物である。リチウム包接錯体例えば LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 または $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ は、またヨーロッパ特許1244114に記載されたように使用できる。

【0051】

電氣的に活性なフィルムは、 $1-100\text{ g}/\text{m}^2$ 好ましくは $3-50\text{ g}/\text{m}^2$ の量で、これらのナノ結晶性かつナノ多孔性の遷移金属酸化物、カルコゲニドまたはリチウム包接錯体を含む。これらの量は、それぞれ $1-100\text{ }\mu\text{m}$ そして $3-5\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥フィルムの厚さに相当する。

【0052】

フィルム形成結合剤の量は、できる限り少なくなければならないが、それにもかかわらず、電氣的に活性な層と支持体との間に良好な接着を得るために、十分に多くなければならない。好適な量は、ナノ結晶性かつナノ多孔性の遷移金属酸化物、カルコゲニドまたはそれらのLi包接錯体の合計量に対して、フィルム形成結合剤の0.5-20重量%である。

【0053】

好ましいのは、支持体上に少なくとも1層の電氣的に活性な層を被覆しそしてその頂部に電氣的に不活性な層を被覆した電氣的に活性なフィルムである。好ましくは、電氣的に不活性な層は、フィルム形成性結合剤及び電氣的に不活性な顔料を含む。

【0054】

特に好ましいのは、電氣的に不活性な層が顔料として $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ そして結合剤としてポリビニルアルコールからなる電氣的に活性なフィルムであり、結合剤：顔料の比は、1：5-1：40、特に1：10-1：30でありさらに厚さは $2-20\text{ }\mu\text{m}$ 特に $4-15\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0055】

本発明は、ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む溶液の製造、被覆及び乾燥の方法を提供し、その場合、いくつかの添加物のゲル化促進作用が使用されて、追加の被覆工程の必要がなくしかもゲル化促進成分の使用に通常伴う粘度の不安定性の問題なしに、それらを支持体に適用した直後液層のゲル化を促進する。

【0056】

本発明による方法の利点は、補助被覆溶液に多量のゲル化促進成分の1つ以上を使用する

10

20

30

40

50

ことができることである。主な被覆溶液の粘度は、たとえもし最終の生成物の性質が多量のゲル化促進成分を必要とするにしても、安定であろう。さらに、主な被覆溶液中のナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物の濃度が、粘度の安定性を欠くことなく増大できる。これは、所定の乾燥容量について、より少ないドライヤーの負荷またはより早い被覆速度を生ずる。

【0057】

本発明の予想されない利点は、冷却時の適用された層のゲル化の速度が、ゲル化促進成分が主な被覆溶液から取り出されそして補助被覆溶液に配合されるとき、早まることである。これは、以下のように説明される。添加物は、ゲル化促進作用のあるなしにかかわらず、それらの通常制限された可溶性のために通常、希釈されたかつほとんど水性の溶液としてナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む被覆溶液に添加される必要がある。主な被覆溶液からのこれらの添加物の除去は、そのため、ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む主な被覆溶液の濃度を増大させる有効な方法である。このより高い濃度は、冷却時に、ナノ結晶性かつナノ多孔性の無機化合物を含む被覆溶液のゲル化の速度を劇的に早める。

10

【0058】

予想されなかったことではあるが、乾燥機でフィルムに衝突する加熱空気によって補助層の表面に付与される乱れは、それが最上の位置にあるとき、極めて小さく、たとえもし補助層が低い粘度のものであっても最終の生成物の性能に有害な作用を及ぼすことなく、そして冷却時それ自体の上にゲル化する傾向を有しないことも見いだされた。これは、補助被覆溶液が 25 g/m^2 以下好ましくは 20 g/m^2 以下の量で適用されるときの場合である。

20

【0059】

従って、本発明は、移動するウェブを被覆する方法を提供し、その場合、被覆された支持体は、たとえ高速で被覆されしかも加熱空気を衝突することにより乾燥されるときでも、低いレベルの被覆の欠陥で、非常に均一な表面を有する。

【0060】

この被覆方法は、例えばインクジェット印刷用記録シートまたは電氣的に活性なフィルムの製造の場合における被覆及び乾燥工業で使用される従来利用されている装置で実施できる。ウェブ被覆装置は、ローラの上そして被覆ロール（適切なアプリケーションによる被覆溶液の適用のためにウェブを支持する）の回りにウェブを運ぶ。適用は、種々の周知の多層被覆方法例えばカスケード被覆法、カーテン被覆法、押し出し被覆法などにより行うことができる。液状の被覆溶液の適用後、ウェブは、層から溶媒を除くために、一連の乾燥ゾーンを通過する。

30

【0061】

本発明は、以下の実施例を参照して詳述される。しかし、本発明はこれらの特定の実施例により決して束縛されないことを理解すべきである。

【0062】

【実施例】

実施例 1

40

表1の成分を含むインクジェット印刷用記録シートのためのインク受容層の製造用の第一の主な被覆溶液を製造した。水を除いて、量は、被覆されたかつ乾燥されたインク受容層のそれらである。

【0063】

表1

成分 (濃度)	量 (g/m ²)
ランタン浸漬AlOOH (固体粉末)	48.000
乳酸 (90%)	0.780
ポリビニルアルコール (10.0%)	1.440
ポリビニルアルコール (7.5%)	2.880
可塑剤1 (40%)	1.440
可塑剤2 (50%)	0.200
界面活性剤 (3%)	0.208
水	153.752
合計	208.700

【0064】

ランタン浸漬AlOOHを、ヨーロッパ特許0967086実施例1に記載された方法に従って製造した。ポリビニルアルコールAは、Mowiol 26-88であり、ポリビニルアルコールBは、Mowiol 56-98であり、両者ともOmya AG、Oftringen、スイスから入手でき、可塑剤1は、Fluka-Chemie, Buchs スイスから入手できる1,1,1-トリソー（ヒドロキシメチル）-プロパンであり、可塑剤2はグリセロールであり、界面活性剤は、Christ Chemie AG、Reinach スイスから入手できるTriton X-100である。

【0065】

表2の成分を含む補助層用の第二の被覆溶液を製造した。水を除いて、量は、被覆したかつ乾燥した補助層のそれらである。

【0066】

表2

成分 (濃度)	量 (g/m ²)
ランタン浸漬AlOOH (固体粉末)	2.000
乳酸 (90%)	0.032
ポリビニルアルコール (10.0%)	0.060
ポリビニルアルコール (7.5%)	0.120
可塑剤1 (40%)	0.060
可塑剤2 (50%)	0.010
界面活性剤 (3%)	0.020
ほう酸 (5%)	0.600
水	18.098
合計	21.000

【0067】

ほう酸は、Schweizerhall Chemie、Schweizerhalle スイスから入手できる。

【0068】

10

20

30

40

50

カーテン被覆装置を使用して、これらの2つの溶液を透明なポリエステル支持体に適用した。両方の層を、多層カーテン被覆技術を使用して同時に被覆し、補助溶液は最上の層として被覆された。表1の主な被覆溶液 208.7 g/m^2 を、表2の補助被覆溶液 21.0 g/m^2 とともに支持体に適用した。被覆直後、被覆された支持体を、 10°C の温度に維持された冷却ゾーンで予備硬化の時間保持し、次にノズルの列を通して約 37 m/秒 の速度で被覆された支持体上に加熱空気の直接的な衝突により乾燥した。冷却ゾーン（被覆と乾燥との間）の滞留時間は、20秒に設定された。冷却後のゲル化層の強さは、乾燥したフィルムの肉眼による観察によって評価され、その場合、乾燥機のパンドとして当業者により周知の欠陥を調べた。この欠陥は、密度または曇りのコントラストを有する縦（ウェブの下方）のパンドとして現れるが、乾燥機における熱の衝突の衝撃により被覆された層の局所的な変形から生ずる。

10

【0069】

5つのグレードのスケールを結果を評価するのに使用した。

- 1（最良）：乾燥機のパンドは全く見られない。
- 2：乾燥機のパンドがわずかに見られる。
- 3：乾燥機のパンドがはっきり見られる。
- 4：明確な乾燥機のパンドに加えて被覆の肉眼で見られるクロスウェブ変形。
- 5（最悪）：被覆が基体から吹き飛ばされる。

【0070】

実施例1で記載された2層の処方により得られる被覆された層の品質は許容可能であり、そして2（乾燥機のパンドがわずかに見られる）と評価された。被覆溶液の粘度の増大はまったく観察されなかった。

20

【0071】

実施例 2

表3の成分を含む他のインク受容層の製造用の主な被覆溶液を製造した。水を除いて量は、被覆されかつ乾燥されたインク受容層のそれらである。

【0072】

表3

成分（濃度）	量（ g/m^2 ）
ランタン浸漬 AlOOH （固体粉末）	45.000
乳酸（90%）	0.732
ポリビニルアルコール（10.0%）	1.350
ポリビニルアルコール（7.5%）	2.700
可塑剤1（40%）	1.015
可塑剤2（50%）	0.335
界面活性剤（3%）	0.120
水	148.748
合計	200.000

30

40

【0073】

表4の成分を含む補助層用の被覆溶液を製造した。水を除いて量は、被覆されかつ乾燥した補助層のそれらである。

【0074】

表 4

成分 (濃度)	量 (g/m ²)
可塑剤 2 (50%)	0.335
界面活性剤 (3%)	0.011
ほう酸 (5%)	0.540
水	17.114
合計	18.000

10

【0075】

2層を実施例1におけるように1回の通過でカーテン被覆されたが、但し冷却ゾーンにおける滞留時間は2分間であった。

【0076】

被覆された層の品質は2と評価された。インクジェット印刷用記録シートの物理的及び画像の性質は、ゲル化促進成分であるほう酸を含む単一の溶液により製造された記録シートのそれらと同じであった。

【0077】

比較例 1

20

実施例1の2層系を、実施例1と同じ条件下で被覆したが、但し補助層中のほう酸の量は600mg/m²から150mg/m²に減少した。

【0078】

被覆された層の品質は悪く、4と評価された。さらに、表面は、実施例1に比較してかなり多くの割れを有した。

【0079】

この結果は、実施例1の補助被覆溶液に含まれるほう酸が、主な被覆溶液のゲル化を促進するばかりか、乾燥した記録シートの割れの形成を抑制することを示す。

【0080】

比較例 2 (従来技術)

30

実施例1の主な被覆溶液を、それに550mg/m²のほう酸を加えることによって再処方した。この溶液を次に同じ条件下で単一の層として支持体上にカーテン被覆した。

【0081】

被覆された層の品質は悪く、そして3と評価された。実施例1と比較すると、乾燥機のバンドがさらに肉眼で見ることができた。そのため、ゲル化された層は、冷却後かなり不安定であり、加熱空気の衝突により誘導される乱れを生じた。さらに、被覆溶液の粘度は、そのなかに配合される比較的多量のほう酸によって、時間とともに劇的に増大した。被覆溶液の安定性の悪さは、被覆後被覆された支持体上に被覆の欠陥をさらに生じた凝集物の形成をもたらした。

【0082】

40

比較例 3 (従来技術)

実施例2の2つの被覆溶液を混合し、そして229.7g/m² (実施例2の2つの溶液の量の合計)の混合した溶液を支持体に適用した。

【0083】

被覆された層の品質は、2分間の冷却時間後3と評価された。品質は、冷却時間を長くすることにより改善できたが、品質は、実施例2に比較して、同じ冷却及び乾燥の条件下で、系統的にグレード1つ低かった。

【0084】

この結果は、ほう酸のゲル化促進効果が従来技術より本発明においてかなり有効であることを示す。

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 6 6 6 4 4 (J P, A)
特開 2 0 0 1 - 2 7 7 7 1 2 (J P, A)
特開 2 0 0 1 - 0 9 6 9 0 0 (J P, A)
特開 2 0 0 0 - 3 2 5 8 6 5 (J P, A)
特開 2 0 0 1 - 0 0 1 6 3 1 (J P, A)
特開 2 0 0 3 - 2 6 0 8 6 5 (J P, A)
特開 2 0 0 1 - 3 4 1 4 1 2 (J P, A)
特開 2 0 0 1 - 0 1 0 2 2 2 (J P, A)
特開平 1 0 - 3 2 9 4 0 4 (J P, A)
特表 2 0 0 4 - 5 3 2 1 3 8 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B05D 5/04
B05D 7/24
B41J 2/01
B41M 5/00
B41M 5/50
B41M 5/52