(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3741321号

(P3741321)

(45)発行日　平成18年2月1日(2006.2.1)　(24)登録日　平成17年11月18日(2005.11.18)

(51)Int.Cl.		F I		
B05D 3/00	(2006.01)	B05D	3/00	Z
B01D 19/00	(2006.01)	B01D	19/00	101
B05D 1/26	(2006.01)	B05D	1/26	Z
B05D 3/02	(2006.01)	B05D	3/02	A
B05D 3/12	(2006.01)	B05D	3/12	A

請求項の数 7　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平6-88675
(22)出願日　平成6年4月26日(1994.4.26)
(65)公開番号　特開平7-289983
(43)公開日　平成7年11月7日(1995.11.7)
審査請求日　平成13年4月24日(2001.4.24)

(73)特許権者　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
(74)代理人　100073874
弁理士　萩野　平
(74)代理人　100081075
弁理士　佐々木　清隆
(74)代理人　100066429
弁理士　深沢　敏男
(74)代理人　100093573
弁理士　添田　全一
(72)発明者　辻本　忠宏
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塗布方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

有機溶媒を主溶媒とする塗布液を減圧により脱気して、脱気後の塗布液中の気体の溶解量を、脱気温度における１気圧下での気体の飽和溶解量の９０％以下にし、脱気時よりも塗布時の塗布液温度を高くして該塗布液を塗布することを特徴とする塗布方法。

【請求項２】

脱気の過程において、脱気圧力を塗布液の温度における塗布液の飽和蒸気圧以上にすることを特徴とする請求項１に記載の塗布方法。

【請求項３】

塗布方式が、スライド方式またはエクストルージョン方式であることを特徴とする請求項１又は２に記載の塗布方法。

【請求項４】

脱気した塗布液の気体溶解量が飽和溶解度の５０％以下であることを特徴とする請求項１～３の塗布方法。

【請求項５】

脱気した塗布液の気体溶解量の飽和溶解度に対する比率をＸ％とした場合、脱気時の塗布液温度Ｔ１と塗布時の塗布液温度Ｔ２との間に下記の関係を満たすことを特徴とする請求項１～３の塗布方法。

５０＜Ｘ≦８０

Ｔ２≧Ｔ１＋（Ｘ－５０）／３０

【請求項６】
脱気した塗布液の気体溶解量の飽和溶解度に対する比率をＸ％とした場合、脱気時の塗布液温度Ｔ１と塗布時の塗布液温度Ｔ２との間に下記の関係を満たすことを特徴とする請求項１～３の塗布方法。
８０＜Ｘ≦９０
Ｔ２≧Ｔ１＋０．４（Ｘ－８０）＋１
【請求項７】
単位面積当たりの湿量基準の塗布量が５～２００ｃｍ^3／ｍ^{2}であることを特徴とする請求項１～６の塗布方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、有機溶媒系の塗布液の塗布方法に関し、詳しくは有機溶媒系の塗布液を高速かつ薄層で安定に塗布する塗布方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、写真フィルム等の多層で且つ薄膜層を有する材料は、高度な塗布技術を必要とし、各種検討されてきた。
特に最近、一般の写真感光材料においても品質的に非常に高度になり、更に銀の節約、感光材料の薄層化、生産性向上等の要求が高まってきたため、塗布技術の重要性が更に増加してきた。この目的に叶う技術の一つとして、連続する基体（ウェブ）に塗布液を、スライドコーター、エクストルージョンコーター等のコーターを通して塗布する技術がある。しかしながら、この技術では塗布する時に、種々の原因により、コーターのビード部で気泡が発生・滞留したり、塗工材の表面に気泡が付着してしまう。これにより、塗工膜のスジ状故障、膜の不均一化等を起こし、塗工膜の面質を著しく低下させてしまう。特に写真感光材料の場合、この気泡によるトラブルは、材料の特性上致命的欠陥となる。
このような気泡は、塗布液中の溶存気体に起因すると考えられ、塗布液中の溶存気体を除去する脱気方法が種々提案されている。従来の脱気方法としては、超音波脱気方法、加熱脱気方法、減圧脱気方法等がある。例えば、特開平４－１４３７４７号公報には、塗布液を高温で超音波処理し、その後塗布液を冷却する脱泡方法により、塗布液中の微小な気泡まで除去することが開示されている。また、特公昭６２－４３７２２号公報には、塗布液に飽和蒸気を連続混合させて加熱し、キャビテーションにより大気圧下で脱気する方法により、低コストで連続して脱気することが開示されている。
【０００３】
しかしながら、上記技術は全て水系塗布液に関するものであり、有機溶媒系の塗布液には適用できなかった。即ち、特開平４－１４３７４７号公報に記載の技術では、有機溶媒系塗布液が、一般に水系塗布液に比較して、気体の飽和溶解度が高く、気体の溶解速度も速く、且つ冷却することで気体溶解度が下がる傾向にあることから、高温下での超音波脱気処理後に、塗布液を送液して冷却すると、逆に気泡が発生するという結果になる。また、特公昭６２－４３７２２号公報に記載の技術を、有機溶媒系に適用した場合、使用した有機溶剤の飽和蒸気が必要になり、非常にプロセスが複雑になる。更に、混合溶媒系では液組成に平衡な蒸気組成に調節しないと液組成そのものが変化してしまうため、非常に複雑な組成調整装置が必要になってしまう。一方、上記技術は、各々加熱による脱気効果に基づく方式であるために、揮発性が高い有機溶媒系塗布液には適用できない。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
即ち、有機溶媒は水溶液と比較して、一般に気体の飽和溶解度が高く、気体の溶解速度も速い。更に、有機溶媒の多くは温度に対して溶解度が増加する傾向もある。従って、スライドコーター、あるいはエクストルージョンコーター等においてビードで発生、または滞留し、場合によっては塗工膜上に付着する気泡に起因するスジ状故障あるいは膜の不均一

化は、生産性を阻害する重大な問題があった。
本発明の目的は、上記従来の問題を解決することにあり、有機溶媒を主溶媒とする塗布液を高速且つ薄層で、安定に塗布できる塗布方法を提供することにある。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明の上記目的は、下記構成により達成される。
（１）　有機溶媒を主溶媒とする塗布液を減圧により脱気して、脱気後の塗布液中の気体の溶解量を、脱気温度における１気圧下での気体の飽和溶解量の９０％以下にし、脱気時よりも塗布液温度を高くして該塗布液を塗布することを特徴とする塗布方法。
（２）　脱気の過程において、脱気圧力を塗布液の温度における塗布液の飽和蒸気圧以上にすることを特徴とする上記（１）に記載の塗布方法。
（３）　塗布方式が、スライド方式であることを特徴とする上記（１）又は（２）に記載の塗布方法。
【０００６】
【作用】
即ち、有機溶媒を主溶媒とする塗布液の気体溶解量を減圧脱気により低下させ、減圧脱気した温度よりも高い塗布液温度で塗布することにより、塗布時の気泡の発生を防止し、気泡の発生・滞留に起因する塗布面故障を防止できる。まず、所定温度で塗布液中の気体を減圧条件下にさらすことにより、塗布液中の溶存気体量が、脱気温度における１気圧下での気体の飽和溶解量の９０％以下となるように脱気する。脱気された塗布液を該脱気温度よりも高い温度で塗布することにより、塗布液中の気体の溶解度を増大させ、塗布液中に新しい気泡を発生させず、また分離されなかった小さな残存気泡を液中に溶解できる。
【０００７】
本発明において、脱気する際の塗布液の温度（以下脱気温度ともいう）より、塗布する際の塗布液の温度（以下、塗布温度ともいう）を高くする。その塗布時の温度をどの程度高くするかは、脱気した後の塗布液中の溶存気体量により決定される。即ち、脱気後の塗布液中の気体溶解量に応じて、塗布温度を設定する。具体的に図１にその気体溶解量と温度差の概略の関係を示した。図１において、縦軸は塗布する際の温度（図３におけるビード１７での塗布液温度）から脱気する時の塗布液温度を引いた値（℃）で、横軸は脱気後の塗布液中の気体溶解量を、塗布液中の脱気温度における１気圧下での気体の飽和溶解量に対する％で表したもの（以下、脱気度ともいう）である。図１のグラフにおいて、脱気後の気体溶解量が５０％以下であれば、該温度差が１未満でも、気泡は発生せず、安定した操作が可能となる。また、該気体溶解量が５０％～８０％の範囲であれば、該温度差が１℃あれば、気泡は発生せず、安定した操作が可能となる。更に、該気体溶解量が８０％～９０％の範囲であれば、必要な該温度差が１℃から５℃と急激に大きくなり、９０％になると気泡が発生せず、安定した操作が可能とするためには、少なくとも温度差を５℃にすることが必要となる。該気体溶解量が９０％を越えると温度差をいくらにしても安定操作が不可能になってしまう。
【０００８】
従って、図１のグラフ左側のａ部が本発明の塗布方法において、安定操作領域になり、グラフ右側のｂ部が不安定操作領域になり気泡が発生する可能性がある範囲であり、余り好ましくない範囲である。該脱気後の気体溶解量は、好ましくは、８０％以下であり、より好ましくは６０％以下である。
脱気過程において、脱気圧力を塗布液の温度における飽和蒸気圧以上にすることが好ましい。これにより脱気効率が良く、且つコスト面でも比較的に安価にすることができる。脱気圧力は、塗布液の飽和蒸気圧以上で、飽和蒸気圧の３倍以下が好ましく、特に１．２倍以上、２倍以下がより好ましい。脱気圧力が飽和蒸気圧以下になると、塗布液の溶媒が気化し、気泡の発生や溶剤組成の変化等の弊害を生ずる。
【０００９】
他の脱気条件、例えば脱気温度、脱気時間、脱気方式等は、塗布液の性質、脱気中の液の

表面積、滞留時間等により適宜設定することができ、最終的に得られた脱気された塗布液中の溶存気体量が上記所定値になればよい。
本発明において、塗布することができる有機溶媒を主溶媒とする塗布液としては、前述の有機溶媒の性質を有する液であればいずれの塗布液でも用いることができる。具体的には、公知の有機溶剤単独、あるいは有機溶剤を主成分とする混合液、例えば、写真感光材料における下塗り層、中間層、保護層等の他、写真製版材料、感圧紙、感熱紙等の情報記録紙、磁気記録材料等を構成する各層に用いられる塗布液が挙げられる。
有機溶媒では、温度の上昇と共に、気体の飽和溶解量は、増加する傾向にある。特に空気中の窒素では、代表的な有機溶媒（例えば、アセトン、エタノール、四塩化炭素、ベンゼン等）においてその増加傾向の性質を有している。従って、本発明における塗布液中に発生する気泡は殆どの場合窒素分圧の高い空気であるので、有機溶媒の温度上昇に伴う、気体の飽和溶解量は殆どの場合温度上昇とともに増加することになる。
【００１０】
【実施態様】
次に本発明の塗布方法の一態様を図を例示して詳しく説明する。しかしながら、本発明の塗布方法がこの態様に限られるものではない。
図２に、スライドコーターを用いて、有機溶媒系の塗布液を単層塗布する場合の装置の模式図を示した。
図２に示す塗布装置１は、矢印ａの方向に回転することにより塗布すべきウエブ（支持体）２をその外周面に沿って矢印ｂの方向に反転、移送するバックアップロール３、スライドコーター４及び脱気タンク１１を具備している。
スライドコーター４は、バックアップロール３に近いブロック５とその後方にブロック６を組み合わせた内部に、該ウエブ２の幅方向に設けた垂直状のスロット７と、該スロット７の下方端と連通するポケット８を有する。
【００１１】
先ず、塗布液１０は、脱気タンク１１に導入され、一定の温度下で減圧条件により脱気処理される。ここで、脱気条件としては、上記の脱気後の気体溶解量が、脱気温度の飽和溶解量の９０％以下になる条件であれば、脱気手段等を適宜選択することができる。ここで用いる脱気手段は、減圧方式、又は超音波方式を採用することができるが、超音波方式は、存在する気泡を強制的に液中に溶解させる作用も併せ持つため能力的に限界があり、又装置の腐食を促進する欠点もある。これに対して減圧方式は、脱気能力が充分あり、また有機溶媒を扱う装置に必要な防爆上の考慮でも問題が殆どないため、本発明に好ましく用いられる。なお、超音波方式を減圧方式の補助手段として併用することは可能である。
また、脱気圧力は、上述の如く塗布液の温度における塗布液の飽和蒸気圧以上であることが好ましく、特に該飽和蒸気圧の３倍以下が好ましい。脱気タンク１１は、塗布液の表面積を大きくするものが好ましい。また、液の導入の仕方も表面積を大きくする方法が好ましく、例えば、塗布液１０を脱気タンク１１内の壁に沿って、薄膜を形成するように導入して、所定時間該タンク１１内で保持して脱気することができる。一方、塗布液を該タンク１１内に液滴状にして導入する方法でも可能である。前述の如く、脱気圧力、タンク１１内での滞留時間、温度等の脱気条件は、塗布液の種類、液の表面積（脱気方法）等により適宜決定され、上記の脱気度を得るようにする。
【００１２】
次に、所定の脱気度を有する塗布液１１は、そのまま前記スライドコーター４に導管９を介して送液されるが、塗布液１１の温度を調節するために、熱交換器１２を導管９に設けてもよい。温度調節された塗布液１１は、ポンプ等によりスライドコーター４に導管９を介して送液される。ここで、流量計１３と流量調節弁１４により流量を調節することができる。
流量調節され、一定の圧力で送液された塗布液１１は、前記ポケット８を通り、スロット７の上方端から流出し、傾斜面１５を下方に流れてブロック５のリップ部１６に達する。
リップ部１６付近の拡大図を図３に示した。

【００１３】
リップ部１６に達した塗布液１０は、バックアップロール３に沿って移送されてきたウエブ２上に接触し、リップ部１６とウエブ２の間にビード１７を形成し、このビード１７を介して塗布液１０はウエブ２上に塗布される。本発明において、このビード１７での塗布液温度（塗布する際の塗布液温度）は、前記脱気タンク１１内の塗布液温度（脱気する際の塗布液温度）より高くする。脱気タンク１１内で一定に保持された塗布液温度は、ビード１７に行き着くまでに温度が下がる傾向になる。従って、この温度低下を考慮して、前記熱交換器１２により脱気後の塗布液を加温したり、水等の保温用熱媒体の流路１９に所定の温度の熱媒体を導入することにより、スライドコーター４内に送液された塗布液を保温・加熱することができる。上記熱交換器１２、保温用熱媒体の流路１９等の加熱手段により、脱気タンク１１内での脱気温度よりビード１７での塗布液温度を高くすることにより、塗布時の塗布液中の気体溶解度を増大させ、脱気タンク１１中の脱気により除去されなかった溶存気体が気泡として発生しないようにでき、脱気により除去されなかった残存した小さい気泡も溶解できる。
また、図２に示されているとおり、減圧室１８によりビード１７を下方に引っ張ることによりビード１７の安定を計ることが一般的に知られており、本発明においても用いることができる。
【００１４】
また、上記スライドコーターに限らず、別の方式例えば、エクストルージョンコーターの場合も同様に、塗布液中の溶存気体を上記のような脱気度に減圧脱気し、上記のような加熱手段によりその脱気温度より高い温度にビード部の温度を設定すれば、スライドコーターの場合と同様に有機溶剤系の塗布液中の溶存気体量を減らし、残存する溶存気体が脱気後に気泡として発生せず、脱気により除去されなかった残存した小さい気泡も溶解できる。
ここでは、単層塗布する場合を説明したが、本発明は、有機溶媒系の塗布液を重層塗布する場合にも適用できうる。
本発明において、単位面積当たりの塗布量は、湿量基準で５ｃｍ^3／ｍ^2～２００ｃｍ^3／ｍ^{2}の範囲である。
【００１５】
【実施例】
以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。
塗布液として、アセトン／メタノール＝８５：１５（体積比）の１００重量部を溶媒とし、固形分がジアセチルセルロースを１重量部としたものを調整し、図２に示したスライドコーターを用い、厚さ１２０μｍのセルローストリアセテートフィルム上に塗布した。単位面積当たりの塗布量は湿量基準で２５ｃｍ^3／ｍ^{2}であった。
脱気には、水封式真空ポンプを用い絶対圧４５０㎜Ｈｇに保持した脱気タンク１１内に塗布液１０を薄膜を形成するようにタンク１１壁に沿って供給し、その後攪拌しながら５分間減圧下で保持して熱交換器１２を介して温度を調節してスライドコーター４へ送液した。
【００１６】
実施例１
上記のような条件で、塗布液を１５℃で脱気したのち、熱交換器１２により、２０℃に塗布液温度を上げて送液し、塗布を行った。この時スライド面を流下した塗布液は蒸発によりビード部１７では１７℃に温度が低下した。
実施例２
上記のような条件で、塗布液を２０℃で脱気したのち、熱交換器１２により、３０℃に塗布液温度を上げて送液し、塗布を行った。この時スライド面を流下した塗布液は蒸発によりビード部１７では２５℃に温度が低下した。
【００１７】

比較例１
実施例１において、脱気する代わりに、２０℃で大気と十分接触させ飽和させた液（脱気度ほぼ１００％）をコーターに送液する以外は、実施例１と同様に塗布操作を行った。この時スライド面を流下した塗布液は、実施例１と同様に蒸発によりビード部では１７℃に温度が低下した。
比較例２
実施例１において、脱気温度を３０℃にし、熱交換器１２により塗布液温度を１５℃に下げて送液する以外は、実施例１と同様に塗布を行った。この時スライド面を流下した塗布液は、蒸発によりビード部では１２．５℃に温度が低下した。ここで、脱気度は９６％であった。脱気度の測定は、サンプル液にヘリウムガスを通じ、溶存した空気を放散させ、ＴＣＤ検出装置付ガスクロマトグラフィー装置（島津製作所製ＧＣ－１４Ａ）により行った。
上記のような条件で、各々の塗布を連続して行った。この時、いずれの例でも最終的には、ビード部中に微小な気泡が発生し、その発生部位に対応した支持体上の塗布面にスジが発生した。この気泡による影響をスジが発生するまでの時間を測定して評価した。各種設定温度及びそのスジの発生時間を下記表－１に示した。
【００１８】

表－１

	脱気温度	塗布液温度	ビード温度	スジ発生時間
実施例１	１５℃	２０℃	１７℃	１２時間発生なし
実施例２	２０℃	３０℃	２５℃	１２時間発生なし
比較例１	２０℃（脱気なし）	２０℃	１７℃	５分で発生
比較例２	３０℃	１５℃	１２．５℃	３０分で発生

【００１９】
表－１に示すように、実施例１及び２では、１２時間連続して塗布を行ってもビード部の泡に起因するスジは発生しなかった。このことから、この場合塗布液温度が脱気温度より５℃高ければ、塗布液が傾斜面を流下中にその温度が下がっても、ビード部での塗布液温度がまだ脱気時の塗布液温度より高いので、ビード部での塗布液中の気体の飽和溶解量が増加し、気泡が発生しなかったと考えられる。
一方、比較例１及び２では、各々塗布開始から５分、３０分で、ビード内の泡に起因するスジが発生してしまった。比較例の場合、傾斜面１５の流下による塗布液の温度低下等により、脱気温度よりもビード温度が低下してしまったために、ビード部で塗布液が気体の過飽和状態に達したために泡が析出したものと考えられる。
【００２０】
比較例３
実施例１において、脱気圧力４５０mmＨｇを、絶対圧力で７００mmＨｇに変える以外は、実施例１と同様に塗布操作を行った。
比較例４
実施例２において、脱気圧力４５０mmＨｇを、絶対圧力で７００mmＨｇに変える以外は、実施例２と同様に塗布操作を行った。
上記比較例３および４について上記と同様にスジが発生するまでの時間を測定した。更に、上記実施例１及び２と、比較例３及び４の脱気後の塗布液中の気体の飽和度を測定した。ここで言う気体の飽和度とは、塗布液中の溶存気体量を、その温度での１気圧における気体の飽和溶解量で割った比率を％で表したものである。これらの結果を下記表－２に示した。
【００２１】

表－２

	脱気圧力(㎜Hg)	飽和度（％）	スジが発生時間
実施例１	４５０	７５	１２時間発生なし
実施例２	４５０	７０	１２時間発生なし
比較例３	７００	９６	６０分
比較例４	７００	９４	９０分

表－２に示したように、実施例１及び２では、気体の飽和度が９０％以下で、脱気温度よりビードでの温度を高くすると、１２時間以上スジ故障が発生しなかった。これにより、脱気後の塗布液中の気体の飽和度を９０％以下にすることで、充分な脱気効果が得られることがわかった。

比較例３及び４では、各々塗布開始から６０分、９０分でビード内の泡に起因するスジが発生し、脱気が不充分であることが判った。これは、脱気後の塗布液中の気体の飽和度が９０％を越えたことで、脱気後の塗布液中の溶存気体量が多く、該温度差をつけても泡が発生してしまったと考えられる。

【００２２】

【発明の効果】

本発明により、有機溶媒を主溶媒とする塗布液を塗布する際に生じていた泡の発生・滞留による塗布面故障を防止できることから、該塗布液を高速且つ薄層で、安定に塗布できる塗布方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明における塗布液の気体溶解量と温度差の関係を示すグラフである。

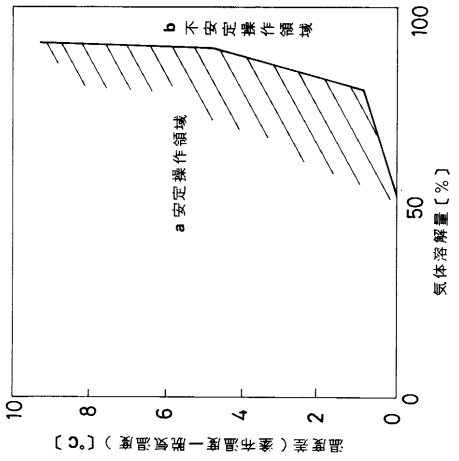
【図２】本発明の方法の一態様を示す装置の概略図である。

【図３】図２の部分拡大図である。

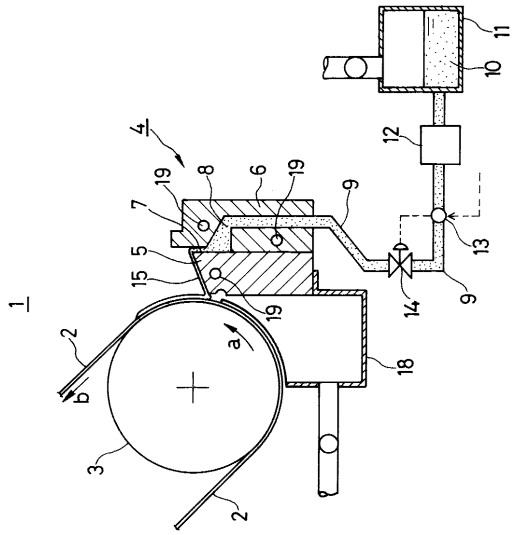
【符号の説明】

１　塗布装置
２　ウエブ
３　バックアップロール
４　スライドコーター
５　ブロック
６　ブロック
７　スロット
８　ポケット
９　導管
１０　塗布液
１１　脱気タンク
１２　熱交換器
１３　流量計
１４　流量調節弁
１５　傾斜面
１６　リップ部
１７　ビード
１８　減圧室
１９　保温用熱媒体の流路

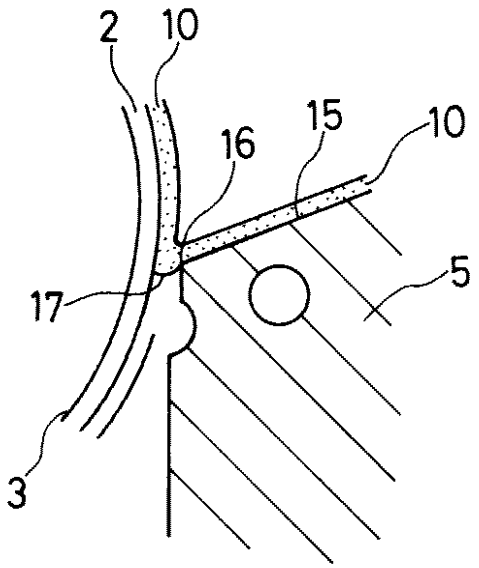
【図１】


b 不安定操作領域
a 安定操作領域
気体溶解量〔％〕
0
50
100
温度差（塗布温度－雰囲気温度）〔℃〕
0
2
4
6
8
10

【図２】


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
18
19
a
b

【図３】


2
10
16
15
10
5
17
3

フロントページの続き

(72)発明者　鈴木　善範
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　竹内　伸夫
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　穴吹　智子

(56)参考文献　特開平０４－３６１６９６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１２７９４０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０５７１０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B05D 1/00-7/26
B05C 5/00-21/04
G03C 1/00-1/95
B01D 19/00-19/04