

(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2005-290384
(P2005-290384A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.C1. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
CO8J 3/22	CO8J 3/22	C E S 4 F O 7 O
CO8K 3/22	CO8K 3/22	4 J O O 2
CO8K 3/34	CO8K 3/34	
CO8L 23/02	CO8L 23/02	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-107955 (P2005-107955)	(71) 出願人	591010561 フェリックス シエラー ユニオール フ ォト－ ウント スペチアルパピーレ ゲ － エム ベー ハー ウント コンパニ － コマンディートゲゼルシャフト F e l i x S c h o e l l e r j . r . F o t o - u n d S p e z i a l p a p i e r e G m b H & C o . K G ドイツ連邦共和国 オスナブリュック ブ ルク グレーテシュ (番地なし)
(22) 出願日	平成17年4月4日 (2005.4.4)	(74) 代理人	100090251 弁理士 森田 憲一
(31) 優先権主張番号	202004005474.4	(72) 発明者	ディルク ニーカンプ ドイツ連邦共和国、バッド エッセン 4 9152, アウフ デム ヴェメル 17 最終頁に続く
(32) 優先日	平成16年4月2日 (2004.4.2)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】マスターバッチ

(57) 【要約】

【課題】イメージング工程用の支持体材料の製造において、優れたポリオレフィン／顔料コーティングをもたらすマスターバッチを提供する。

【解決手段】イメージング工程の支持体材料の製造用のマスターバッチ（ポリマー／顔料濃厚物）は、それぞれがマスターバッチの質量に基づいて、

二酸化チタン 25～80重量%、

ポリオレフィン樹脂 20～75重量%、

アルカリアルミノスルホシリケートレッド顔料 0.1～10重量%、

安定剤 0.1～6重量%

を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それがマスターバッチの質量に基づいて、
 二酸化チタン 25 ~ 80 重量 %、
 ポリオレフィン樹脂 20 ~ 75 重量 %、
 アルカリアルミノスルホシリケートレッド顔料 0.1 ~ 10 重量 %、
 安定剤 0.1 ~ 6 重量 %
 を含む、イラストレーション工程での層担体の製造用であるマスターバッチ（ポリマー / 顔料濃厚物）。

【請求項 2】

前記安定剤の総質量に対するアルカリアルミノスルホシリケートレッド顔料の質量比が、200 : 1 ~ 1 : 60、特に好ましくは40 : 1 ~ 1 : 1 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のマスターバッチ。

【請求項 3】

前記レッド顔料がウルトラマリンバイオレット（CAS 12769 - 9）であり、そして、前記マスターバッチの質量に基づいて 0.1 ~ 10 重量 %、特に 1.00 ~ 2.00 重量 % の量で含まれていることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のマスターバッチ。

【請求項 4】

ホスファイト酸化防止剤を安定剤として、前記マスターバッチの質量に基づいて、0.05 ~ 3 重量 %、特に 0.1 ~ 0.4 重量 % の量で含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のマスターバッチ。

【請求項 5】

前記ホスファイト酸化防止剤が、2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル-2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールホスファイトであることを特徴とする、請求項 4 に記載のマスターバッチ。

【請求項 6】

フェノール系酸化防止剤を安定剤として、前記マスターバッチの質量に基づいて、0.05 ~ 3 重量 %、特に 0.1 ~ 0.6 重量 % の量で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のマスターバッチ。

【請求項 7】

前記フェノール系酸化防止剤が、オクタデシル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシシンナメートであることを特徴とする、請求項 6 に記載のマスターバッチ。

【請求項 8】

ウルトラマリンブルーを、前記マスターバッチの量に基づいて、0.05 ~ 5 重量 %、特に 0.2 ~ 0.6 重量 % の量で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のマスターバッチ。

【請求項 9】

シアミノスチルベンスルホン酸誘導体、ジアリールピラゾリル誘導体及び / 又はビスベンゾオキサゾリルスチルベン誘導体に基づいた蛍光増白剤を、蛍光増白剤として 0.05 ~ 1 重量 %、特に 0.1 ~ 0.4 重量 % の量で含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のマスターバッチ。

【請求項 10】

前記ポリオレフィンが、低密度又は高密度のポリエチレンであるか、あるいはそれら両方の混合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のマスターバッチ。

【請求項 11】

それがマスターバッチの質量に基づいて、
 二酸化チタン 25 ~ 60 重量 %、
 ウルトラマリンバイオレット（CAS 12769 - 96 - 9）1.00 ~ 2.00 重量 %

ウルトラマリンブルー 0 . 0 5 ~ 5 重量 %、
2 , 4 , 6 - トリ - t - プチルフェニル - 2 - プチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジ
オールホスフェート 0 . 1 ~ 0 . 4 重量 %、
オクタデシル - 3 , 5 - ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシシンナメート 0 . 1 ~ 0 . 6 重
量 %、
蛍光増白剤 0 . 0 5 ~ 1 重量 %、
ポリエチレン (L D P E) 4 0 ~ 7 5 重量 %、
を特徴とするマスターバッチ。

【請求項 1 2】

原紙と、その原紙上に形成されるか、又は前記原紙上に存在する顔料コーティング上に
形成されるポリオレフィン層とを有する、イメージング工程用の支持体材料であって、前
記ポリオレフィン層が、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の合成樹脂 / 顔料混合物 (10
マスターバッチ) をポリオレフィンとの混合物中に含むことを特徴とする前記支持体材料
。

【請求項 1 3】

前記ポリオレフィン層が、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の前記マスターバッチ
1 ~ 4 0 重量 %、好ましくは 5 ~ 2 5 重量 %、並びに H D P E 、 L D P E 、 L L D P E 、
ポリプロピレン及びそれらの混合物から選択されたポリオレフィン 6 0 ~ 9 9 重量 %、好
ましくは 7 5 ~ 9 5 重量 % を含むことを特徴とする、請求項 1 2 に記載の支持体材料。 20

【請求項 1 4】

前記ポリオレフィンの付与重量が 1 0 ~ 4 0 g / m² 、特に 1 2 ~ 2 5 g / m² である
ことを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の支持体材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、イメージング層の支持体材料用及びマスターバッチを使用することにより製
造される支持体材料、例えば、写真ベース紙、インクジェット印刷用及び D 2 T 2 印刷用
の支持体材料用の塗布材料の製造用のポリマー濃厚物 (マスターバッチ) に関する。 30

【背景技術】

【0 0 0 2】

ウォータープルーフ写真支持体材料は、原紙の両面にウォータープルーフポリオレフィン
樹脂層を有するサイズ化原紙を含む。ポリオレフィン層は、押出によって原紙に付与され
る。

【0 0 0 3】

写真支持体材料の表側の樹脂層は、光反射ホワイト顔料、染料、カラー顔料、蛍光増白
剤、安定剤、分散剤、剥離剤、スリップ剤、酸化防止剤及び耐電防止剤を通常含む。二酸
化チタンは、写真ベース紙の表面上の層において最も重要なホワイト顔料である。

【0 0 0 4】

樹脂における顔料性質の完全発色及び問題のない処理の前提条件は、顔料凝集物の完全
な破碎化、及び顔料粒子、特に二酸化チタン粒子の均一分布である。顔料凝集が穴を形成
しフィルムを裂いてしまうため、前記前提条件は薄層又はフィルムの製造において特に重
要である。このため、ポリオレフィン樹脂における二酸化チタンの優れた分散が必要であ
る。

【0 0 0 5】

前記の理由から、ポリオレフィンを着色するために、純粋な顔料ではなく顔料があらか
じめ分散形態中に存在している顔料 / ポリマー濃厚物、いわゆるマスターバッチを使用す
ることが、かなり前から公知であった。前記濃厚物の製造は、軟質相を介する特別な作業
工程において行われる。ニーダー、圧延機
及び押出機は、この目的、すなわち、分散状態での改良をもたらす剪断力増加に適してい
る。前記マスターバッチの製造は、例えば U S 5 , 0 4 9 , 5 9 5 (特許文献 1) に記載 50

されている。

【0006】

マスター バッチにおいて頻繁に使用されている成分は、いわゆる P V E c h t r o s a である。これは、0.02~0.01重量%（レイヤリング質量基準）の濃度のポリオレフィンレイヤリング化合物中に存在する有機顔料である。この有機顔料の使用は、E P 0 5 7 1 7 2 1 A 1（特許文献2）に記載されている。この有機顔料は、その価値が証明されており、そして写真支持体材料の製造用のマスター バッチにおいて、レッド顔料として大規模に長年使用されている。

【0007】

押出により原紙にポリオレフィン層を付与する場合に、写真支持体材料（写真ベース紙）の質の低下を引き起こす、多数の望ましくない効果を生じさせることがある。これらの望ましくない効果には、例えば、いわゆるダイすじが含まれる。ダイすじは、原紙に押出されるべき材料の分解生成物により形成される前記の分解生成物は、押出機ダイのダイエッジ上に堆積される。これらの堆積の結果として、層化紙上に、いわゆるダイすじが生じた場合、押出工程を中断してダイを清掃する必要がある。従って、押出の中止の頻度を少なくするためにダイすじを回避することが望ましい。

【0008】

驚くべきことに、有機レッド顔料 P V E c h t r o s a を、マスター バッチにおけるアルカリアルミノスルホシリケート系の無機レッド顔料と置き換えることにより、押出作業中にダイすじが、もはやほとんど生じないということが分かった。

【特許文献1】U S 5 , 0 4 9 , 5 9 5

【特許文献2】E P 0 5 7 1 7 2 1 A 1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の主題は、写真支持体材料の製造用のアルカリアルミノスルホシリケートレッド顔料を含むマスター バッチである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明のマスター バッチは、それぞれがマスター バッチの質量に基づいて、
二酸化チタン 2.5 ~ 8.0 重量%、
ポリオレフィン樹脂 2.0 ~ 7.5 重量%、
アルカリアルミノスルホシリケートレッド顔料 0.1 ~ 1.0 重量%、
安定剤 0.1 ~ 6 重量%

並びに、必要により、マスター バッチに通常使用されるその他の添加剤、例えば、蛍光増白剤、酸化防止剤及びカラー顔料を含む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

特に好ましい態様によると、レッド顔料ウルトラマリンバイオレットが使用される。特に好ましいレッド顔料は、C A S 1 2 7 6 9 - 9 6 - 9 で表されるアルカリアルミノスルホシリケートであり、その化学組成は、 $2 \text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6 \times \text{Na}_2\text{S}$ であるか、又はそれに近いものである。レッド顔料を、マスター バッチの質量に基づいて、0.1 ~ 1.0 重量%、好ましくは 1.0 ~ 2.0 重量%、特に好ましい態様では、1.3 ~ 1.6 重量%の量で使用することができる。

【0012】

前記のレッド顔料に加えて、ブルー顔料を使用することも有効であることが明らかとなった。無機のウルトラマリンブルー（C A S 5 7 4 5 5 - 3 7 - 5）は特に好ましく、その化学組成は、 $\text{Na}_2\text{OSAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ であるか、又はそれに近いものである。このブルー顔料を、マスター バッチの質量に基づいて、0.05 ~ 5 重量%、好ましくは 0.2 ~ 0.6 重量%の量でマスター バッチ中に含むことができる。

10

20

30

40

50

【0013】

驚くべきことに、本発明に従って使用されるレッド顔料が、ダイすじの抑制において示す効果は、それ自体が公知である2種類の安定剤を使用することにより更に向上去ることが分かった。この効果は、特に安定剤の総質量に対する無機レッド顔料の質量比が200:1~1:60、特に好ましくは40:1~1:1である場合に達成される。

【0014】

これらの安定剤には、好ましくはホスファイト酸化防止剤及びフェノール系酸化防止剤が含まれる。商業的に入手可能であり、その化学名が2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル-2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールホスファイトであるホスファイト酸化防止剤は、特に好ましい。本発明によると、ホスファイト酸化防止剤を、マスター・バッチの質量に基づいて、0.05~3重量%、特に好ましくは0.1~0.4重量%の量で使用することができる。10

【0015】

フェノール系酸化防止剤は、ペンタエリトリトール又はオクタデカノールの(3,5-ジ-t-ブチルヒドロキシフェニル)プロピオン酸エステルが好ましい。化学名がオクタデシル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメートであるフェノール系酸化防止剤は特に好ましい。本発明によると、フェノール系酸化防止剤を、マスター・バッチの質量に基づいて0.05~3重量%、特に好ましくは0.1~0.6重量%の量で使用することができる。

【0016】

驚くべきことに、ホスファイト酸化防止剤の単独使用がポリオレフィン樹脂の流動性での改良をもたらし、その結果としてポリオレフィン樹脂表面上のいわゆるピットを減少させるということが分かった。ピットは、イメージ品質に決定的な支持体材料の表面性質、例えば光沢や平滑性に、負の効果をもつクレーター形のキャビティである。更に、フェノール系酸化防止剤の使用は、いわゆる剥離性での改良をもたらし、これは、押出後に冷却シリンダーにポリマーフィルムが接着することが抑制されることを意味する。20

【0017】

樹脂を用いた希釈後に、本発明によるマスター・バッチを使用することにより、ピットのレベルに関わる負の効果又は材料のシリンダーへの付着に関わる問題を生じることなく、押出レイヤリング中に最大600m/minまでの押出速度を適用することが可能である。30

【0018】

本発明のマスター・バッチの好ましい態様によると、安定剤の総量は、好ましくは0.1~4重量%、0.1~3重量%及び0.1~1重量%とすることができます。フェノール系酸化防止剤に対するホスファイト酸化防止剤の好ましい量比は、5:1~1:5、好ましくは1:3~3:1、特に1:2~2:1とすることができます。

【0019】

二酸化チタンを、ルチル又はアナターゼの形態で使用することができ、ルチルが好ましい。二酸化チタンは、無機的及び/又は有機的に処理されることがあった。約0.18~0.24重量%の炭素含量により特徴づけられる有機処理二酸化チタンが特に好ましい。平均粒径は、0.20~0.35μmが好ましい。オイルナンバーは、好ましくは14未満、特に好ましくは10~12(例えば、約11)であることができる。40

【0020】

本発明により好適な増白剤は、アミノスチルベンスルホン酸誘導体と、ジアリールピラゾリル誘導体と、ビス(ベンゾオキサゾリル)スチルベン誘導体とを含む。増白剤又は増白剤混合物は、マスター・バッチの質量に基づいて、0.05~1重量%、好ましくは0.1~0.4重量%の量で存在することができる。

【0021】

写真ベース紙のポリオレフィンレイヤリングを製造するために、種々のポリエチレン及びその混合物を使用することができる。本発明によると、例えば、いわゆるH D P E ポリエチレン又はL D P E エチレン、もしくは両タイプの混合物を使用することができる。し50

かしながら、エチレン／オレフィン共重合体（LLDPE）又はポリプロピレンも適している。

【0022】

本発明によるマスターバッチの製造は、ガス抜き領域を有する二軸スクリューを使用したU.S.5,049,595に記載の方法により実施することができる。この目的で、押出機、例えば、同期方式及び一方向方式で作動する二つのスクリューを伴った二軸スクリュー押出機の供給装置に、混合すべき成分を配置する。押出機の入口温度は100～150、混合領域の温度は約120～200、及び押出機の出口温度は150～260とすることができる。滞留時間を5～10分間、圧力を50～20,000Paとすることができます。このようにして得られたマスターバッチを公知の方法で顆粒化することができる。その他の混合装置、例えば、バンバリーミキサーも、本発明によるマスターバッチを製造することに適している。10

【0023】

本発明の主題は、更に、本発明によるマスターバッチを使用することにより製造された支持体材料からなる。本発明による支持体材料は、写真層（写真ベース紙）用の支持体又はその他のイメージング工程用の支持体材料とすることができます。前記イメージング工程は、インクジェット印刷、染料拡散熱転写（D2T2：dye diffusion thermal transfer）を含む。写真支持体材料は又は写真ベース紙は、感光による銀塩写真の場合に画像を形成する写真乳剤の支持体材料を意味するものと理解されたい。20

【0024】

支持体材料を層化する前に、本発明によるマスターバッチを、ポリオレフィン樹脂、例えば、HDPE及びLDPEの両方又は両タイプの混合物であることのできるポリエチレンで希釈する。エチレン／オレフィン共重合体（LLDPE）又はポリプロピレンも、マスターバッチの希釈に使用することができる。

【0025】

マスターバッチの希釈は、原紙上のポリオレフィン層が、二酸化チタンマスターバッチ40重量%までと、希釈に使用するポリオレフィン樹脂60～99重量%とを含むようになる方法で実施する。二酸化チタンマスターバッチ5～25重量%及びマスターバッチの希釈に使用されるポリオレフィン樹脂75～90重量%を用いるポリオレフィンレイヤリングが特に好ましい。希釈された二酸化チタンマスターバッチを用いる原紙のコーティングは、押出機の温度領域190～360において、フラットシートダイ（又はスロットダイ）を使用する押出により実施する。ポリオレフィン層を原紙の一面又は両面に付与することができる。30

【0026】

レイヤリングに適する支持体材料は、コート原紙又は非コート原紙及びポリマーフィルムからなる。

【0027】

セルロース纖維及び合成纖維の全てのタイプは原紙の製造に適している。製紙工業において公知である全てのサイズ剤及び湿潤紙力増強剤はサイジングに適している。アルキルケテンダイマーを用いたサイズ剤も特に好ましい。原紙は、顔料及び充填剤、例えば、カオリン、炭酸カルシウム、シリカ又は二酸化チタンを、その他の助剤、例えば脱泡剤、蛍光増白剤、及び染料と共に含むことができる。長網抄紙機又は円網抄紙機で原紙を製造することができる。原紙の坪量は、50～300g/m²、好ましくは70～200g/m²であることができる。更に、原紙は表面サイズを有することができる。40

【0028】

ポリオレフィンレイヤリングを押出によって原紙の片面又は両面に直接付与すべき場合には、樹脂層の原紙上での接着性を改良するために、原紙をいわゆるコロナ放電にかけることが有効であることがある。

【0029】

10

20

30

40

50

本発明の写真支持体材料のその他の態様によると、押出によって顔料層を原紙の表面上に付与することができ、続いて、合成樹脂を原紙上のこの顔料層の上に付与することができる。前記顔料層により、その後に付与される合成樹脂の付与重量が低いにもかかわらず、本質的にピットがない高平滑樹脂表面を提供することができる高平滑表面を達成する。この目的で付与される顔料層は、炭酸カルシウム及び結合剤を含むことができる。さらに好ましい態様によると、前記顔料層は、カオリン少なくとも30重量%を含むことができる。前記炭酸カルシウムは、選択された狭い粒度分布、すなわち、これらの粒子の少なくとも70重量%が粒径1μm未満であり、これらの粒子の少なくとも40重量%が粒径0.35~0.8μmにおいて使用することができる。

【0030】

10

ポリオレフィン層の付与重量は通常5~50g/m²、特に10~40g/m²である。原紙上に前記顔料層を使用する場合、ポリオレフィン層の付与重量を12~25g/m²に減少することができる。

【0031】

以下の実施例は本発明を更に説明するためのものである。

【実施例】

【0032】

《マスターバッチの製造》

密度0.923のLDPEポリエチレン顆粒を、二酸化チタン[ルチルR101；デュポン(DuPont)]と本発明によるマスターバッチ(配合を以下に示す)のその他の組成物と共に混合した。 20

二酸化チタン	50.0重量%
ウルトラマリンブルー	0.3重量%
ウルトラマリンバイオレット	1.1重量%
ホスファイト酸化防止剤	0.5重量%
フェノール系酸化防止剤	1.0重量%
蛍光増白剤	0.1重量%
LDPE	47.0重量%

【0033】

30

ウルトラノックス641(Ultranox:商品名)をホスファイト酸化防止剤として、イルガノックス1076(Irganox:商品名)をフェノール系酸化防止剤として、ユビテックス(Uvitec:商品名)を蛍光増白体として使用した。前記ウルトラマリンバイオレットはCAS no.12769-96-9であり；前記ウルトラマリンブルーはCAS no.57455-37-5であった。前記二酸化チタンはルチル二酸化チタンであった。

【0034】

同期相互噛合スクリューを有するZSK30型の二軸スクリュー押出機を混合に使用した。押出機の入口温度は約120、混合領域の温度は約140、そして押出機の出口温度は約180であった。押出機において均質化すべき材料の滞留時間は、0.050~20kPaの圧力で5分間であった。続いて、前記材料を顆粒化した。 40

【0035】

更に、ホスファイト酸化防止剤を使用せずにマスターバッチを製造した。

【0036】

《原紙》

原紙硬材スルフェートパルプ100重量%とアルキルケテンダイマー0.5重量%とボリアミドポリアミンエピクロロヒドリン樹脂0.7重量%とを含むパルプ懸濁液から製造され、そして酸化スタークを用いて表面サイズされた標準写真原紙(坪量162g/m²)を使用した。

【0037】

50

原紙を、圧縮した形態、すなわち平滑化した形態で使用し、そして、密度は 1.05 g/cm^3 であった。

【0038】

《原紙のコーティング》

前記のマスター・バッチ18重量%と密度 0.923 g/cm^3 のLDPE72重量%との混合物を製造した。押出による原紙のレイヤリングを、押出速度 350 m/min で実施した。

【0039】

《ピット数の決定》

ポリオレフィンで層化した紙の表面を、顕微鏡を使用して拡大し、そして、CCDカメラを用いてスキャンする。画像処理ソフトウェアにより、45の異なる測定地点でのピットレベルのプロファイルを作成する。10

【0040】

有機レッド顔料PV-Echtrosaを用いたマスター・バッチと比較して、前記の配合に従って製造されたマスター・バッチにおいて、ピットのレベルでの実質的な改良が得られた。ホスファイト酸化防止剤を使用しないマスター・バッチと比較すると、ホスファイト酸化防止剤を用いた前記マスター・バッチは、ピットのレベルでの更なる改良、すなわち、ピット数の減少を示した。前記マスター・バッチでは、ダイすじも生じなかった。

フロントページの続き

(72)発明者 イエルク ニースマン

ドイツ連邦共和国，オスナブリュック 49074，ビュロウシュトラーセ 8

(72)発明者 アンドレアス オーヴェルベルク

ドイツ連邦共和国，オスナブリュック 49078，オベレ マルティニシュトラーセ 23

F ターム(参考) 4F070 AA12 AA13 AC15 AC22 AC37 AC50 AC55 AE03 AE04 FA03

FB03

4J002 BB011 BB021 BB031 DE136 DJ007 EJ018 EW068 FD038 FD096 FD097

GF00 GP00