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

特許第5274841号
(P5274841)

(45)発行日　平成25年8月28日(2013.8.28)　(24)登録日　平成25年5月24日(2013.5.24)

(51)Int.Cl.			F I			
B41M	5/337	(2006.01)	B41M	5/18	101
B41M	5/333	(2006.01)	B41M	5/18	108
B41M	5/327	(2006.01)	B41M	5/18	104
B41M	5/323	(2006.01)	B41M	5/18	105
B41M	5/28	(2006.01)	B41M	5/18	103

請求項の数 12　(全 17 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2007-547456 (P2007-547456)
(86)(22)出願日　平成17年12月14日 (2005.12.14)
(65)公表番号　特表2008-525217 (P2008-525217A)
(43)公表日　平成20年7月17日 (2008.7.17)
(86)国際出願番号　PCT/EP2005/056763
(87)国際公開番号　WO2006/067073
(87)国際公開日　平成18年6月29日 (2006.6.29)
審査請求日　平成20年12月12日 (2008.12.12)
(31)優先権主張番号　0428299.2
(32)優先日　平成16年12月24日 (2004.12.24)
(33)優先権主張国　英国(GB)

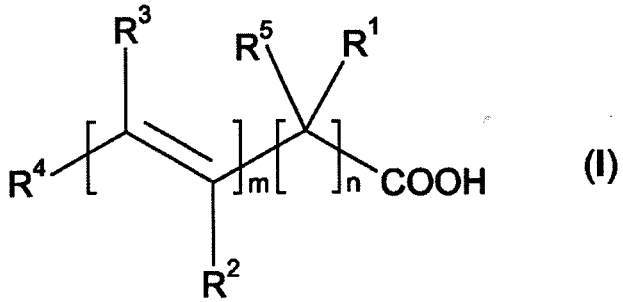
前置審査

(73)特許権者　507055925
データレース　リミテッド
ＤＡＴＡＬＡＳＥ　ＬＴＤ.
英国，チェシャー　ダブリュ　エイ　８　８　エフ　ダブリュ，ウィドネス，ウェルドン　ロード，ユニット　３
(74)代理人　100100549
弁理士　川口　嘉之
(74)代理人　100126505
弁理士　佐貫　伸一
(74)代理人　100131392
弁理士　丹羽　武司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】基材をマーキングするためのコーティング組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
発色剤を０．０１～５０％、カルボン酸の金属塩を０．０１～５０％、結合剤を１～８０％、および有機溶媒を１％以上の量で含み、ここで、各量は、組成物の重量に基づく重量％である、組成物であって、
カルボン酸が、式（Ｉ）
【化１】



(I)

（式中、
ｎは、０、１、２、３、４、５、６、７または８であり、

mは、０、１または２であり、
R^1は、水素またはヒドロキシであり、R^5は、水素であり、
R^2とR^3は、同一または異なっており、水素またはアセトアミドであってもよく、
R^4は、水素、C_{1}～$_{6}$－アルキル、カルボキシ、カルバモイル、ベンゾイル、フェニル、又は１－、２－若しくは３－ナフチルであり、ここで、フェニルは、非置換であるか、またはC_{1}～$_{4}$アルキル、フェニル、C_{1}～$_{4}$アルコキシ、ヒドロキシ、ジ（C_{1}～$_{4}$－アルキル）アミノ、もしくはハロゲンにより一置換、二置換もしくは三置換されていてもよく、ナフチルは、非置換であるか、またはヒドロキシで置換されていてもよい）
で示されるカルボン酸、または式（Ｉ）で示されるカルボン酸の混合物である、組成物。

【請求項２】
発色剤が、フタリド、フルオラン、トリアリールメタン、ベンゾオキサジン、キナゾリン、スピロピラン、キノン、チアジン、オキサジン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項１記載の組成物。

【請求項３】
結合剤がポリマー結合剤である、請求項１または２記載の組成物。

【請求項４】
有機溶媒が、極性有機溶媒、または極性有機溶媒混合物である、請求項１～３のいずれか１項記載の組成物。

【請求項５】
カルボン酸金属と、顕色剤と、結合剤と、有機溶媒とを混合するステップを含む、請求項１記載の組成物を製造する方法。

【請求項６】
請求項１～４のいずれか１項記載のコーティング組成物でコーティングした基材。

【請求項７】
ｉ）基材を、請求項１～４のいずれか１項記載の組成物でコーティングするステップ、およびii）マーキングを望む場合にはコーティング基材のそれらの部分をエネルギーに暴露して、カラーマーキングを発生させるステップ、を含むマーキング基材を製造する方法。

【請求項８】
エネルギーがＩＲ光である、請求項４記載の方法。

【請求項９】
請求項７または８記載の方法により得られる、マーキング基材。

【請求項１０】
基材をコーティングするための、請求項１～４のいずれか１項記載の組成物の使用。

【請求項１１】
基材をマーキングするための、請求項１～４のいずれか１項記載の組成物の使用。

【請求項１２】
マーキングがＩＲ光の使用によって得られる、請求項１１記載の使用。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、基材をマーキングするためのコーティング組成物、この組成物を製造する方法、この組成物でコーティングした基材、この組成物を用いたマーキング基材の製造方法、およびマーキング基材に関する。

【０００２】
包装は通常、ロゴ、バーコード、失効期限、またはバッチ番号などの可視情報をマーキングする必要がある。これを実行する一つの方法は、発色剤および顕色剤を含む組成物で包装をコーティングして、熱などのエネルギーで処理して反応させ、可視色を形成させることによる。

【０００３】

ＵＳ４，８２０，６８３には、発色剤、カルボン酸金属（例えばビスカルボン酸亜鉛）、追加の酸性顕色剤（例えばフェノール化合物）、ステアリン酸金属、結合剤、および溶媒としての水を含む分散体であるコーティング組成物が記載されている。該組成物を基材にコーティングし、乾燥させて熱処理すると画像が生成される。

【０００４】

ＷＯ０２／０７４５４８には、多価金属のオキシアニオン（例えばオクタモリブデン酸アンモニウム（ＡＯＭ））、結合剤（代表的にはポリマー）、および溶媒（例えば水またはエタノール）を含むコーティング組成物が記載されている。この組成物を基材（例えば厚紙）にコーティングし、乾燥させてＩＲレーザに暴露し、画像を生成させる。

【０００５】

ＷＯ２００４／０４３７０４には、モリブデン、タングステンまたはバナジウムのアミン化合物、有機溶媒、および場合によりポリマー結合剤を含むコーティング組成物が記載されている。「モリブデン酸アミン」の例は、オクタモリブデン酸ビス（２－エチルヘキシル）アミンである。該組成物を基材（例えばポリエチレンテレフタラートフィルム、アルミ箔、またはポリプロピレン包装用フィルム）にコーティングし、乾燥させてＩＲレーザまたは感熱プリンタに暴露し、画像を生成させる。

【０００６】

ＵＳ４，８２０，６８３およびＷＯ０２／０７４５４８に記載されたコーティング組成物の欠点は、不透明のコーティングしか得られないことである。ＷＯ０２／０７４５４８およびＷＯ２００４／０４３７０４に記載されたコーティング組成物の欠点は、高価なモリブデン化合物が用いられることである。ＷＯ２００４／０４３７０４のコーティング組成物の更なる欠点は、タール状の物質が形成されてその一部が容器の壁に付着するため、「モリブデン酸アミン」の製造が非常に不便なことである。

【０００７】

本発明の目的は、高強度および高明度の画像を生成する半透明～透明のコーティング組成物を得ることである。同時に、該コーティング組成物は、高価で製造が不便な金属化合物を必要とせず、エネルギー処理の前に着色を受け難い。

【０００８】

この目的は、請求項１記載の組成物、請求項７および１０記載の基材、ならびに請求項６、８および９記載の方法により解決する。

【０００９】

本発明の組成物は、発色剤を０．０１～５０％、カルボン酸の金属塩を０．０１～５０％、結合剤を１～８０％、および有機溶媒を１～９９％の量で含む（各量は、組成物の重量に基づく重量％）。

【００１０】

好ましくは、該組成物は、発色剤を０．１～３０％、カルボン酸の金属塩を０．１～３０％、結合剤を３～６０％、および有機溶媒を２０～９５％の量で含む（各量は、組成物の重量に基づく重量％）。

【００１１】

より好ましくは、該組成物は、発色剤を１～２０％、カルボン酸の金属塩を１～２０％、結合剤を５～３０％、および有機溶媒を５０～９０％の量で含む（各量は、組成物の重量に基づく重量％）。

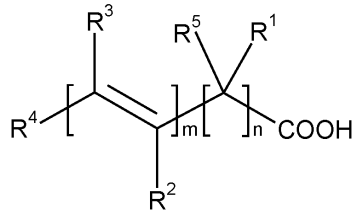
【００１２】

最も好ましくは、該組成物は、発色剤を１～１０％、カルボン酸の金属塩を１～１０％、結合剤を７～１４％、および有機溶媒を７５～８５％の量で含む（各量は、組成物の重量に基づく重量％）。

【００１３】

好ましくは、４種の成分（発色剤、カルボン酸の金属塩、結合剤および有機溶媒）の合計量は、組成物の重量に基づいて、５０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％、さらにより好ましくは９５～１００重量％、最も好ましくは１００重量％である。

【００１４】
該カルボン酸は、式（Ｉ）：
【００１５】
【化２】



(I)

【００１６】
（式中、
ｎは、０、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３または１４であり、
ｍは、０、１、２、３または４であり、
R^1およびR^5は、同一または異なっており、水素、ヒドロキシ、$C_{1\sim12}$－アルキル、カルボキシ、$C_{1\sim4}$－アルコキシカルボニル、カルバモイル、$C_{1\sim4}$－アルキルアミノカルボニル、アシル、アミノ、（$C_{1\sim4}$－アルキル）－ＣＯ－ＮＨまたはウレイドであってもよく、
R^2およびR^3は、同一または異なっており、水素、$C_{1\sim4}$－アルキル、または（$C_{1\sim4}$－アルキル）－ＣＯ－ＮＨであってもよく、
R^4は、水素、$C_{1\sim12}$－アルキル、カルボキシ、$C_{1\sim4}$－アルコキシカルボニル、カルバモイル、$C_{1\sim4}$－アルキルアミノカルボニル、アシル、アミノ、（$C_{1\sim4}$－アルキル）－ＣＯ－ＮＨ、ウレイド、フェニル、２－、３－もしくは４－ピリジル、または１－、２－もしくは３－ナフチルであり、ここで、フェニル、ピリジルまたはナフチルは、非置換であるか、または$C_{1\sim4}$－アルキル、フェニル、$C_{1\sim4}$－アルコキシ、ヒドロキシ、ジ（$C_{1\sim4}$－アルキル）アミノ、もしくはハロゲンにより一置換、二置換もしくは三置換されていてもよい）で示されるカルボン酸、または式（Ｉ）で示されるカルボン酸の混合物であってもよい。
【００１７】
$C_{1\sim4}$－アルコキシは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec－ブトキシ、およびtert－ブトキシであってもよい。$C_{1\sim12}$－アルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec－ブチル、tert－ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシルおよびドデシルであってもよい。アシルの例は、アセチルおよびベンゾイルである。ハロゲンは、塩素、フッ素または臭素であってもよい。
【００１８】
好ましいカルボン酸（Ｉ）において、
ｎは、０～９の整数であり、
ｍは、０～３の整数であり、
R^1およびR^5は、同一または異なっており、水素、ヒドロキシ、$C_{1\sim4}$－アルキル、カルボキシ、$C_{1\sim4}$－アルコキシカルボニル、カルバモイル、$C_{1\sim4}$－アルキルアミノカルボニル、アシル、アミノ、（$C_{1\sim4}$－アルキル）－ＣＯ－ＮＨまたはウレイドであり、
R^2およびR^3は、同一または異なっており、水素、$C_{1\sim4}$－アルキル、または（$C_{1\sim4}$－アルキル）－ＣＯ－ＮＨであり、
R^4は、水素、$C_{1\sim7}$－アルキル、カルボキシ、$C_{1\sim4}$－アルコキシカルボニル、カルバモイル、$C_{1\sim4}$－アルキルアミノカルボニル、アシル、アミノ、（$C_{1\sim4}$－アルキル）－ＣＯ－ＮＨ、ウレイド、フェニル、２－、３－もしくは４－ピリジル、または

１－、２－もしくは３－ナフチルであり、ここで、フェニル、ピリジルまたはナフチルは、非置換であるか、または$C_{1\sim4}$－アルキル、フェニル、$C_{1\sim4}$－アルコキシ、ヒドロキシ、ジ（$C_{1\sim4}$－アルキル）アミノ、もしくはハロゲンにより一置換、二置換もしくは三置換されていてもよい。

【００１９】

$C_{1\sim4}$－アルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec－ブチル、およびtert－ブチルであってもよい。$C_{1\sim7}$－アルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec－ブチル、tert－ブチル、ペンチル、ヘキシル、またはヘプチルであってもよい。

【００２０】

より好ましいカルボン酸（Ｉ）において、

ｎは、０～８の整数であり、

ｍは、０、１、または２であり、

R^1は、水素またはヒドロキシであり、

R^5は、水素であり、

R^2およびR^3は、同一または異なっており、水素またはアセトアミドであり、

R^4は、水素、$C_{1\sim6}$－アルキル、カルボキシ、カルバモイル、ベンゾイル、フェニル、または１－、２－もしくは３－ナフチルであり、ここで、フェニルは、非置換であるか、または$C_{1\sim4}$－アルキル、フェニル、$C_{1\sim4}$－アルコキシ、ヒドロキシ、ジ（$C_{1\sim4}$－アルキル）アミノ、もしくはハロゲンにより一置換、二置換もしくは三置換されていてもよく、ナフチルは、非置換であるか、またはヒドロキシで置換されていてもよい。

【００２１】

$C_{1\sim6}$－アルキルは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec－ブチル、tert－ブチル、ペンチル、またはヘキシルであってもよい。

【００２２】

より好ましいカルボン酸の例は、フェニル酢酸、ｐ－トリル酢酸、４－ビフェニル酢酸、マンデル酸、trans－スチリル酢酸、ソルビン酸、α－アセトアミド桂皮酸、４－メチル桂皮酸、４－メトキシフェニル酢酸、ウンデシレン酸、コハク酸、フェルラ酸、ムコン酸、乳酸、trans－２－ペンテン酸、trans－３－ヘキセン酸、trans－２－オクテン酸、trans－桂皮酸、trans－３，４－ジメトキシ桂皮酸、trans－３，４，５－トリメトキシ桂皮酸、ヒドロキシ桂皮酸、３，４，５－トリメトキシヒドロ桂皮酸、３，５－ジ－tert－ブチルサリチル酸、４－（ジメチルアミノ）安息香酸、４－フェニル酪酸、trans－２－クロロ桂皮酸、３，４－ジメトキシフェニル酢酸、３－ヒドロキシ－２－ナフト酸、安息香酸、１－ヒドロキシ－２－ナフト酸、１－ナフチル酢酸、３－ベンゾイルプロピオン酸および１－ナフト酸、またはそれらの混合物である。

【００２３】

より好ましいカルボン酸（Ｉ）において、

ｎは、０～８の整数であり、

ｍは、０、１、または２であり（ｎおよびｍが、同時に０に成り得ないことを条件とする）、

R^1は、水素またはヒドロキシであり、

R^5は、水素であり、

R^2およびR^3は、同一または異なっており、水素またはアセトアミドであり、

R^4は、水素、メチル、カルボキシ、カルバモイル、またはフェニルであり、ここで、フェニルは、非置換であるか、またはメチル、フェニル、メトキシもしくはヒドロキシにより置換されていてもよい。

【００２４】

より好ましいカルボン酸の例は、フェニル酢酸、ｐ－トリル酢酸、４－ビフェニル酢酸、マンデル酸、trans－スチリル酢酸、ソルビン酸、α－アセトアミド桂皮酸、４－メチ

ル桂皮酸、４－メトキシフェニル酢酸、ウンデシレン酸、コハク酸、フェルラ酸、ムコン酸および乳酸、またはそれらの混合物である。

【００２５】

最も好ましいカルボン酸は、フェニル酢酸、ｐ－トリ酢酸、４－ビフェニル酢酸、マンデル酸、trans－スチリル酢酸、ソルビン酸、α－アセトアミド桂皮酸および４－メチル桂皮酸、またはそれらの混合物である。

【００２６】

金属は、アルカリ土類金属、遷移金属、または主族元素III族およびIV族の金属であってもよい。好ましくは、それは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウムおよびスズからなる群から選択される。より好ましくは、それは、カルシウム、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウムおよびスズからなる群から選択される。最も好ましくは、金属は亜鉛である。

【００２７】

ハロゲン化金属または硫酸金属などの無機金属を、水中のカルボン酸のアルカリ金属塩と反応させることにより、カルボン酸の金属塩を形成させることができる。

【００２８】

発色剤は、フタリド、フルオラン、トリアリールメタン、ベンゾオキサジン、キナゾリン、スピロピラン、キノン、チアジンもしくはオキサジン、またはその混合物など、いずれの適切な発色剤であってもよい。

【００２９】

フタリドの例は、クリスタルバイオレットラクトン（３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド）、３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）フタリド、３，３－ビス（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３，３－ビス（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３－（４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、７－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソペンチルアミノ）－３－メチル－１－フェニルスピロ［４Ｈ－クロメノ[２，３－ｃ]ピラゾール－４（１Ｈ）－３’－フタリド、３，６，６’－トリス（ジメチルアミノ）スピロ[フルオレン－９，３’－フタリド]、３，６，６’－トリス（ジエチルアミノ）スピロ[フルオレン－９，３’－フタリド]、３，３－ビス－[２－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－２－（ｐ－メトキシフェニル）エテニル－４，５，６，７－テトラブロモフタリド、３，３－ビス－[２－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－２－（ｐ－メトキシフェニル）エテニル－４，５，６，７－テトラクロロフタリド、３，３－ビス［１，１－ビス（４－ピロリジノフェニル）エチレン－２－イル］－４，５，６，７－テトラブロモフタリド、３，３－ビス［１－（４－メトキシフェニル）－１－（４－ピロリジノフェニル）エチレン－２－イル］－４，５，６，７－テトラクロロフタリド、３－（４－ジエチルアミノ－２－エトキシフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド、３－（４－ジエチルアミノ－２－エトキシフェニル）－３－（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリド、および３－（４－シクロヘキシルエチルアミノ－２－メトキシフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４－アザフタリドである。

【００３０】

該フタリドは、当該技術分野で公知の方法により製造することができ、例えばクリスタルバイオレットラクトンは、ＧＢ１，３４７，４６７に記載されたとおり製造することができ、３，３－ビス－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリドは、ＧＢ１，３８９，７１６に記載されたとおり製造することができる。

【００３１】

フルオランの例は、３－ジ（エチル）アミノ－６－メチル－７－（tert－ブトキシカルボニル）アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－ジベンジルアミノフルオラン、３－ジブチルアミノ－７－ジベンジルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチ

ル－７－（ジベンジルアミノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチルフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－メチルフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－クロロフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－tert－ブチルフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－カルボキシエチルフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－メチルフルオラン、３－ジエチルアミノ－６，８－ジメチルフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－クロロフルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチルフルオラン、３－シクロヘキシルアミノ－６－クロロフルオラン、３－ジエチルアミノ－ベンゾ［ａ］フルオラン、３－ジエチルアミノ－ベンゾ［ｃ］フルオラン、３－ジメチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（２，４－ジメチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（３－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｐ－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（２－フルオロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｐ－オクチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（ｐ－オクチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（ｐ－メチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－エトキシエチル－７－アニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（３－メチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（３－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－７－（２－フルオロアニリノ）フルオラン、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（２，４－ジメチルアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（４－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（２－フルオロアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（３－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－６－エトキシエチル－７－アニリノフルオラン、３－ジブチルアミノ－６－クロロアニリノフルオラン、３－ジブチルアミノ－６－メチル－７－（４－メチルアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジブチルアミノ－７－（２－フルオロアニリノ）フルオラン、３－ジペンチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ジペンチルアミノ－６－メチル－７－（４－２－クロロアニリノ）フルオラン、３－ジペンチルアミノ－７－（３－トリフルオロメチルアニリノ）フルオラン、３－ジペンチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオラン、３－ジペンチルアミノ－７－（４－クロロアニリノ）フルオラン、３－ピロリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－ピペリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－シクロヘキシルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－ヘキシルアミノ）－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）アミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－ｐ－トルイジノ）アミノ－７－メチルフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－７－（２－クロロアニリノ）フルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－クロロ－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－テトラヒドロフルフリルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソブチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－ブチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－イソプロピル－Ｎ－３－ペンチルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－エトキシプロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオラン、２－メチル－６－ｐ－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、２－メト

キシ－６－ｐ－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、２－クロロ－３－メチル－６－ｐ－（ｐ－フェニルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、２－ジエチルアミノ－６－ｐ－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、２－フェニル－６－メチル－６－ｐ－（ｐ－フェニルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、２－ベンジル－６－ｐ－（ｐ－フェニルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、３－メチル－６－ｐ－（ｐ－ジメチルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－ｐ－（ｐ－ジエチルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－ｐ－（ｐ－ジブチルアミノフェニル）アミノアニリノフルオラン、および２，４－ジメチル－６－［（４－ジメチルアミノ）アニリノ］フルオランである。

【００３２】

該フルオランは、当該技術分野で公知の方法により製造することができ、例えば３－ジエチルアミノ－７－ジベジルアミノフルオラン、３－ジエチルアミノ－７－tert－ブチルフルオラン、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－アニリノフルオラン、および３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（２，４－ジメチルアニリノ）フルオランは、ＵＳ５，１６６，３５０Ａに記載されたとおり製造することができ、３－ジエチルアミノ－６－メチル－７－（３－メチルアニリノ）フルオランは、ＥＰ０５４６５７７Ａ１に記載されたとおり製造することができ、３－ジエチルアミノ－６－クロロ－７－アニリノフルオランは、ＤＥ２１３０８４５に記載されたとおり製造することができ、３－ピロリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオランおよび３－ピペリジノ－６－メチル－７－アニリノフルオランは、ＵＳ３，９５９，５７１Ａに記載されたとおり製造することができ、３－（Ｎ－エチル－Ｎ－イソアミルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランは、ＧＢ２００２８０１Ａに記載されたとおり製造することができ、３－（Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルアミノ）－６－メチル－７－アニリノフルオランは、ＧＢ２１５４５９７Ａに記載されたとおり製造することができる。

【００３３】

ベンゾオキサジンの例は、２－フェニル－４－（４－ジエチルアミノフェニル）－４－（４－メトキシフェニル）－６－メチル－７－ジメチルアミノ－３，１－ベンゾオキサジン（ＥＰ０１８７３２９Ａ１に記載されたとおり製造することができる）、および２－フェニル－４－（４－ジエチルアミノフェニル）－４－（４－メトキシフェニル）－８－メチル－７－ジメチルアミノ－３，１－ベンゾオキサジンである。

【００３４】

キナゾリンの例は、４，４’－［１－メチルエチリデン］ビス（４，１－フェニレンオキシ－４，２－キナゾリンジイル）ビス［Ｎ，Ｎ－ジエチルベンゼンアミン］である。トリアリールメタンの例は、ビス（Ｎ－メチルジフェニルアミン）－４－イル－（Ｎ－ブチルカルバゾール）－３－イル－メタンであり、それはＧＢ１，５４８，０５９に記載されたとおり製造することができる。

【００３５】

スピロピランの例は、１’，３’，３’－トリメチルスピロ［２Ｈ－１－ベンゾピラン－２，２’－インドリン］、１，３，３－トリメチルスピロ［インドリン－２，３’－［３Ｈ］ナフタ［２，１－ｂ］［１，４］オキサジン］、および１’，３’，３’－トリメチルスピロ［２Ｈ－１－ベンゾチオピラン－２，２’－インドリン］である。

【００３６】

キノンの例は、ヘマトキシリンである。オキサジンの例は、３，７－ビス（ジメチルアミノ）－１０－ベンゾイルフェノキサジンである。チアジンの例は、３，７－ビス（ジメチルアミノ）－１０－ベンゾイルフェノチアジンである。

【００３７】

好ましくは、発色剤は、フタリドもしくはフルオラン、またはそれらの混合物である。

【００３８】

より好ましくは、発色剤は、クリスタルバイオレットラクトン、または例えば商品名：

Ciba（登録商標） Pergascript（登録商標） Blue I-2RNとして販売される３，３－ビス（ｐ－ジメチルアミノフェニル）－６－ジメチルアミノフタリド、例えば商品名：Ciba（登録商標） Pergascript（登録商標） Red I-6Bとして販売される３，３－ビス（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、もしくは例えば商品名：Ciba（登録商標） Pergascript（登録商標） Orange I-Gとして販売される３－ジエチルアミノ－７－（エトキシカルボニル）フルオランである。

【００３９】

結合剤は、いずれの適切な結合剤であってもよい。好ましくは、該結合剤は、ポリマー結合剤である。ポリマー結合剤の例は、アクリルポリマー、スチレンポリマーおよびその水素化生成物、ビニルポリマー、ポリオレフィンおよびその水素化またはエポキシ化生成物、アルデヒドポリマー、エポキシドポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、スルホンを基剤とするポリマー、および天然ポリマー、ならびにそれらの誘導体である。該ポリマー結合剤は、ポリマー結合剤の混合物であってもよい。

【００４０】

アクリルポリマーは、少なくとも１種のアクリルモノマーから形成されたポリマー、または少なくとも１種のアクリルモノマーと少なくとも１種のスチレンモノマー、ビニルモノマー、オレフィンモノマー、および／もしくはマレインモノマーとから形成されたポリマーである。

【００４１】

アクリルモノマーの例は、アクリル酸またはその塩、アクリルアミド、アクリロニトリル、$C_{1\sim6}$－アルキルアクリラート（例えば、エチルアクリラート、ブチルアクリラートまたはヘキシルアクリラート）、ジ（$C_{1\sim4}$－アルキルアミノ）$C_{1\sim6}$－アルキルアクリラート（例えば、ジメチルアミノエチルアクリラートまたはジエチルアミノエチルアクリラート）およびそのハロゲン化$C_{1\sim4}$－アルキル添加剤（例えば、ジメチルアミノエチルアクリラートメチルクロリド）、ジ（$C_{1\sim4}$－アルキルアミノ）$C_{1\sim6}$－アルキルアミンとアクリル酸とから形成されたアミドおよびそのハロゲン化$C_{1\sim4}$－アルキル添加剤、メタクリル酸またはその塩、メタクリルアミド、メタクリロニトリル、$C_{1\sim6}$－アルキルメタクリラート（例えば、メチルメタクリラートまたはエチルメタクリラート）、ジ（$C_{1\sim4}$－アルキルアミノ）$C_{1\sim6}$－アルキルメタクリラートおよびそのハロゲン化$C_{1\sim4}$－アルキル添加剤、ジ（$C_{1\sim4}$－アルキルアミノ）$C_{1\sim6}$－アルキルアミンとメタクリル酸とから形成されたアミドおよびそのハロゲン化$C_{1\sim4}$－アルキル添加剤、ならびにＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミドなどの架橋剤である。

【００４２】

スチレンモノマーの例は、スチレン、４－メチルスチレン、および４－ビニルビフェニルである。ビニルモノマーの例は、ビニルアルコール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルイソブチルエーテル、および酢酸ビニルである。オレフィンモノマーの例は、エチレン、プロピレン、ブタジエン、およびイソプレン、ならびにそれらの塩素化またはフッ素化誘導体、例えばテトラフルオロエチレンである。マレインモノマーの例は、マレイン酸、無水マレイン酸、およびマレイミドである。

【００４３】

アクリルポリマーの例は、ポリ（メチルメタクリラート）、ポリ（ブチルメタクリラート）、およびスチレンアクリルポリマーである。

【００４４】

スチレンポリマーは、少なくとも１種のスチレンモノマーと、少なくとも１種のビニルモノマー、オレフィンモノマーおよび／またはマレインモノマーとから形成されたポリマーである。スチレンモノマー、ビニルモノマー、オレフィンモノマー、およびマレインモノマーの例は、先に示した。スチレンポリマーの例は、スチレンブタジエンスチレンブロックポリマー、スチレンエチレンブタジエンブロックポリマー、スチレンエチレンプロピレンスチレンブロックポリマーである。

【００４５】

ビニルポリマーは、少なくとも１種のビニルモノマーから形成されたポリマー、または少なくとも１種のビニルモノマーと、少なくとも１種のオレフィンモノマーもしくはマレインモノマーとから形成されたポリマーである。ビニルモノマー、オレフィンモノマー、およびマレインモノマーの例は、先に示した。ビニルポリマーの例は、ポリ塩化ビニルおよびポリビニルアルコールである。

【００４６】

ポリオレフィンは、少なくとも１種のオレフィンモノマーから形成されたポリマーである。オレフィンモノマーの例は、先に示した。ポリオレフィンの例は、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリブタジエンである。

【００４７】

アルデヒドポリマーは、少なくとも１種のアルデヒドモノマーまたはポリマーと、少なくとも１種のアルコールモノマーもしくポリマー、アミンモノマーもしくポリマー、および／または尿素モノマーもしくはポリマーとから形成されたポリマーである。アルデヒドモノマーの例は、ホルムアルデヒド、フルフラルおよびブチラルである。アルコールモノマーの例は、フェノール、クレゾール、レソルシノール、およびキシレノールである。ポリアルコールの例は、ポリビニルアルコールである。アミンモノマーの例は、アニリンおよびメラミンである。尿素モノマーの例は、尿素、チオ尿素、およびジシアンジアミドである。アルデヒドポリマーの例は、ブチラルとポリビニルアルコールとから形成されたポリビニルブチラルである。

【００４８】

エポキシドポリマーは、少なくとも１種のエポキシドモノマーと、少なくとも１種のアルコールモノマーおよび／またはアミンモノマーとから形成されたポリマーである。エポキシドモノマーの例は、エピクロルヒドリンおよびグリシドールである。アルコールモノマーの例は、フェノール、クレゾール、レソルシノール、キシレノール、ビスフェノールＡ、およびグリコールである。エポキシドポリマーの例は、エピクロルヒドリンとビスフェノールＡとから形成されたフェノキシ樹脂である。

【００４９】

ポリアミドは、アミド基またはアミノ基およびカルボキシ基を有する少なくとも１種のモノマーから形成されたポリマー、またはアミノ基を２個有する少なくとも１種のモノマーと、カルボキシ基を２個有する少なくとも１種のモノマーとから形成されたポリマーである。アミド基を有するモノマーの例は、カプロラクタムである。ジアミンの例は、１，６－ジアミノヘキサンである。ジカルボン酸の例は、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、および１，４－ナフタレンジカルボン酸である。ポリアミドの例は、ポリヘキサメチレンアジプアミドおよびポリカプロラクタムである。

【００５０】

ポリエステルは、ヒドロキシ基およびカルボキシ基を有する少なくとも１種のモノマーから形成されたポリマー、またはヒドロキシ基を２個有する少なくとも１種のモノマーと、カルボキシ基を２個もしくはラクトン基を１個有する少なくとも１種のモノマーとから形成されたポリマーである。ヒドロキシ基およびカルボキシ基を有するモノマーの例は、アジピン酸である。ジオールの例は、エチレングリコールである。ラクトン基を有するモノマーの例は、カプロラクトンである。ジカルボン酸の例は、テレフタル酸、イソフタル酸、および１，４－ナフタレンジカルボン酸である。ポリエステルの例は、ポリエチレンテレフタラートである。いわゆるアルキド樹脂も、ポリエステルポリマーに属するとみなす。

【００５１】

ポリウレタンは、少なくとも１種のジイソシアナートモノマーと少なくとも１種のポリオールモノマーおよび／またはポリアミンモノマーとから形成されたポリマーである。ジイソシアナートモノマーの例は、ヘキサメチレンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、およびジフェニルメタンジイソシアナートである。

【００５２】

スルホンを基剤とするポリマーの例は、ポリアリールスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、およびポリスルホンである。ポリスルホンは、４，４－ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノールＡとから形成されたポリマーである。

【００５３】

天然ポリマーは、セルロース、天然ゴム、またはゼラチンであってもよい。セルロース誘導体の例は、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセタート、およびセルロースプロピオナートである。

【００５４】

該ポリマー結合剤は、当該技術分野で公知であり、公知の方法により製造することができる。該ポリマー結合剤は、放射線重合が可能なモノマーおよびＵＶ感受性開始剤を含む組成物のＵＶ照射により、そのままの位置で製造することができる。

【００５５】

好ましいポリマー結合剤は、アクリルポリマー、ビニルポリマー、アルデヒドポリマー、エポキシドポリマー、ポリアミド、ポリエステルおよび天然ポリマー、ならびにそれらの誘導体である。より好ましいポリマー結合剤は、アクリルポリマー、ビニルポリマー、天然ポリマー、およびそれらの誘導体である。

【００５６】

より好ましいポリマー結合剤は、ポリ（メチルメタクリラート）、ポリ（ブチルメタクリラート）、ポリビニルアルコールおよびセルロースである。

【００５７】

最も好ましいポリマー結合剤は、ポリ（メチルメタクリラート）である。

【００５８】

有機溶媒は、いずれの適切な有機溶媒、または有機溶媒混合物であってもよい。好ましくは、それは、極性有機溶媒、または極性有機溶媒混合物である。

【００５９】

極性有機溶媒の例は、$C_{1\sim4}$－アルカノール、$C_{1\sim4}$－ポリオール、$C_{1\sim4}$－アルキル$C_{1\sim4}$－アルカノアート、$C_{3\sim6}$－ケトン、$C_{4\sim6}$－エーテル、$C_{2\sim3}$－ニトリル、ニトロメタン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンおよびスルホランであり、ここで、$C_{1\sim4}$－アルカノール、$C_{1\sim4}$－ポリオール、および$C_{1\sim4}$－アルキル$C_{1\sim4}$－アルカノアートは、$C_{1\sim4}$－アルコキシで置換されていてもよい。

【００６０】

$C_{1\sim4}$－アルカノールの例は、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、イソブタノール、sec－ブタノール、およびtert－ブタノールである。その$C_{1\sim4}$－アルコキシ誘導体の例は、２－エトキシエタノールおよび１－メトキシ－２－プロパノールである。$C_{1\sim4}$－ポリオールの例は、グリコールおよびグリセリンである。$C_{1\sim4}$－アルキル$C_{1\sim4}$－アルカノアートの例は、エチルアセタート、ブチルアセタート、エチルプロピオナート、およびエチルブタノアートである。その$C_{1\sim4}$－アルコキシ誘導体の例は、２－エトキシエチルアセタートおよび２－メトキシエチルアセタートである。$C_{3\sim6}$－ケトンの例は、アセトンおよびメチルエチルケトンである。$C_{4\sim6}$－エーテルの例は、ジメトキシエタン、ジイソプロピルエチルおよびテトラヒドロフランである。$C_{2\sim3}$－ニトリルの例は、アセトニトリルである。

【００６１】

より好ましくは、該有機溶媒は、$C_{1\sim4}$－アルカノール、$C_{1\sim4}$－アルキル$C_{1\sim4}$－アルカノアート、および$C_{3\sim6}$－ケトンからなる群から選択される極性有機溶媒、または極性有機溶媒混合物である。最も好ましくは、有機溶媒は、$C_{3\sim6}$－ケトン、または$C_{3\sim6}$－ケトンの混合物である。

【００６２】

本発明の組成物は、水を含んでいてもよいが、好ましくは、水は存在しない。

【００６３】

本発明の組成物は、更に、ＩＲ吸収剤、ＵＶ吸収剤、抗酸化剤、顔料、安定剤およびタガントなど、性能を改善するのに適したいずれか別の化合物を含んでいてもよい。タガントは、製造元を示すために製品に添加する様々な物質である。これらの化合物の合計量は、組成物の重量に基づいて、０．０１～３０重量％であってもよい。好ましくは、それは、組成物の重量に基づいて０．１～１０重量％、より好ましくは、それは、１～５重量％である。

【００６４】

ＩＲ吸収剤は、ＩＲ光を熱に変換するいずれの化合物であってもよい。好ましいＩＲ吸収剤は、１０６４nmまたは１０６００nmに吸収最大を有する。ＵＶ吸収剤の例は、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノンである。

【００６５】

顔料は、非画像領域と画像領域との対比を増強するため、またはセキュリティー特性として添加することができる。

【００６６】

非画像領域と画像領域との対比を増強するために添加され得る顔料の例は、二酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、タルク、酸化亜鉛、非晶質シリカ、硫酸バリウム、ポリスチレン樹脂、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、中空プラスチック顔料、およびそれらの混合物である。

【００６７】

セキュリティー特性として添加され得る顔料の例は、蛍光顔料または磁性顔料である。

【００６８】

該組成物は、カルボン酸の金属塩に加えて、更なる顕色剤を含んでいてもよい。好ましくは、更なる顕色剤を使用すれば、エネルギー処理の前にコーティング組成物の着色が起こらない。より好ましくは、フェノール化合物を更なる顕色剤として適用しない。フェノール化合物の例は、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－４－メチルペンタン、４，４’－イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールＡ）、およびビス（３－アリル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、およびベンジル－ｐ－ヒドロキシベンゾアートである。

【００６９】

本発明の組成物は、溶液または分散体（例えばエマルションまたは懸濁液）であってもよい。

【００７０】

所望の適用例に応じ、本発明の組成物を用いて、透明または不透明のいずれかのコーティングを得ることができる。好ましくは、透明のコーティングが得られる。

【００７１】

本発明のコーティング組成物により形成されたコーティングを、積層またはオーバープリントワニスでコーティングすることができる。積層またはオーバープリントワニスの材料を映像レーザの波長では吸収しないように選択すれば、レーザ感受性コーティングが、積層品を損傷またはマーキングせずに積層を通して画像を生成することができる。同じく積層またはオーバープリントワニスは、理想的には、エネルギー処理の前にコーティングが着色しないように選択する。

【００７２】

透明のコーティングを得る本発明の組成物の例は、発色剤としてクリスタルバイオレットラクトンを組成物の重量に基づいて３．１重量％、カルボン酸の金属塩としてフェニル酢酸亜鉛、ｐ－トリル酢酸亜鉛、４－ビフェニル酢酸亜鉛、trans－スチリル酢酸亜鉛、ソルビン酸亜鉛、α－アセトアミド桂皮酸亜鉛、４－メチル桂皮酸亜鉛、またはマンデル酸亜鉛を組成物の重量に基づいて３．１重量％、結合剤としてポリ（メチルメタクリラート）を組成物の重量に基づいて１０．６重量％、アセトンを組成物の重量に基づいて２６．７重量％、および有機溶媒の混合物としてメチルエチルケトンを組成物の重量に基づいて５４．７重量％含む組成物である。

【００７３】
同じく本発明の一部は、カルボン酸金属と、顕色剤と、結合剤と、有機溶媒とを混合するステップを含む、本発明の組成物を製造する方法である。好ましくは、該方法は、ｉ）カルボン酸金属と有機溶媒とを混合するステップ、ii）発色剤、ポリマー結合剤、および場合により、更なる化合物（例えばＩＲまたはＵＶ吸収剤、安定剤など）を添加するステップ、ならびにiii）場合により、該組成物を所望の濃度に希釈するステップ、を含む。
【００７４】
本発明の別の態様は、本発明のコーティング組成物でコーティングした基材である。
【００７５】
該基材は、シートまたは別の三次元物体であってもよく、透明または不透明であってもよい。該基材は、紙、厚紙、金属、木、織物、ガラス、セラミックス、および／またはポリマーから製造してもよい。ポリマーの例は、ポリエチレンテレフタラート、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニルポリエステル、およびポリスチレンである。好ましくは、該基材は、紙、厚紙、またはポリマーから製造される。より好ましくは、該基材は、ポリエチレンテレフタラート、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、二軸延伸ポリプロピレン、ポリエーテルスルホン、またはポリ塩化ビニルから製造される可撓性ポリマーフィルムである。
【００７６】
該基材は、バーコーター法、回転法、噴霧法、流し塗り法、浸漬法、エアコーティング法（air application）、ナイフ法、ブレード法、またはロール法などの標準的コーティング法を用いることにより、本発明の組成物をコーティングすることができる。該組成物は、シルクスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、およびフレキソ印刷などの様々な印刷方法により基材に塗布することもできる。基材が紙である場合、該組成物をサイズプレス、または抄紙機のウェットエンドで塗布することもできる。
【００７７】
コーティングの厚さは、通常、０．１～１０００μmの範囲内である。好ましくは、それは、１～５００μmの範囲内である。より好ましくは、それは、１～２５０μmの範囲内である。より好ましくは、それは、１～１５０μmの範囲内である。
【００７８】
該コーティング組成物は、例えば、周囲温度または高温で乾燥させることができる。理想的には、早期発色を回避するために、高温を選択する。
【００７９】
同じく本発明の一部は、ｉ）基材を本発明の組成物でコーティングするステップ、およびii）マーキングを望む場合にはコーティング基材のそれらの部分をエネルギーに暴露して、カラーマーキングを発生させるステップ、を含むマーキング基材を製造する方法である。
【００８０】
エネルギーは、熱、または本発明の組成物でコーティングした基材に塗布するとマーキングが得られる別のエネルギーであってもよい。そのようなエネルギーの例は、ＵＶ、ＩＲ、可視光、またはマイクロ波光である。
【００８１】
エネルギーは、いずれの適切な方法でコーティング基材に塗布することもでき、例えば、感熱プリンタを用いて熱をあてることができ、ＵＶまたはＩＲレーザを用いてＵＶおよびＩＲ光をあてることができる。ＩＲレーザの例は、CO_2レーザ、Ｎｄ：ＹＡＧレーザ、およびＩＲ半導体レーザである。
【００８２】
好ましくは、エネルギーは、ＩＲ光である。より好ましくは、エネルギーは、０．７８～１０００μmの範囲の波長を有するＩＲ光である。最も好ましくは、エネルギーは、CO_2レーザまたはＮｄ：ＹＡＧレーザにより発生させたＩＲ光である。
【００８３】

代表的には、ＩＲレーザの厳密な出力および線速度は、適用例により決定され、画像を生成させるのに十分になるように選択し、例えば、ＩＲレーザの波長が１０６００nmであり、レーザ光線の径が０．３５mmである場合、出力は、代表的には、０．５～４Ｗであり、線速度は、代表的には、３００～１０００mm/sである。

【００８４】

本発明の更に別の態様は、本発明の方法により得られるマーキング基材である。

【００８５】

本発明のコーティング組成物は、それらが透明または不透明のいずれかであり、それらが高強度および高明度の画像を生成するという利点を有する。本発明のコーティング組成物の更なる利点は、それが高価な金属化合物を必要とせず、加えて製造が簡便で、エネルギー処理の前に発色を受け難いことである。

【００８６】

実施例

実施例１

フェニル酢酸亜鉛の製造

４７％（w/w）水酸化ナトリウム（５．５ｇ）の溶液を、７０℃の水（１００mL）中のフェニル酢酸（６．８ｇ、０．０５mol）のスラリーに添加して、透明な弱アルカリ性溶液を得た。水（５０mL）中の塩化亜鉛（３．４ｇ、０．０２５mol）の溶液を添加すると、直ちに沈殿が形成した。混合物を７０℃で更に２．５時間撹拌した。その後、沈殿をろ過して乾燥させ、フェニル酢酸亜鉛６．５ｇ（７８％）を微細な白色粉末として得た。ＩＲ吸収バンド：１５２８、１４３４および１３８８cm^{-1}

【００８７】

実施例２

マンデル酸亜鉛の製造

４７％（w/w）水酸化ナトリウム（５．５ｇ）の溶液を、７０℃の水（１００mL）中のマンデル酸（７．６ｇ、０．０５mol）のスラリーに添加して、透明な弱アルカリ性溶液を得た。水（５０mL）中の塩化亜鉛（３．４ｇ、０．０２５mol）の溶液を添加すると、直ちに沈殿が形成した。混合物を７０℃で更に２．５時間撹拌した。その後、沈殿をろ過して乾燥させ、マンデル酸亜鉛５．６ｇ（６１％）を微細な白色粉末として得た。ＩＲ吸収バンド：１５９２、１４０４および１３６１cm^{-1}

【００８８】

実施例３

４－メチル桂皮酸亜鉛の製造

４７％（w/w）水酸化ナトリウム（５．５ｇ）の溶液を、７０℃の水（１００mL）中の４－メチル桂皮酸（８．１ｇ、０．０５mol）のスラリーに添加して、透明な弱アルカリ性溶液を得た。水（５０mL）中の塩化亜鉛（３．４ｇ、０．０２５mol）の溶液を添加すると、直ちに沈殿が形成した。混合物を７０℃で更に２．５時間撹拌した。その後、沈殿をろ過して乾燥させ、４－メチル桂皮酸亜鉛７．７ｇ（８０％）を微細な白色粉末として得た。ＩＲ吸収バンド：１５３０、１５０９、１４２５および１３８２cm^{-1}

【００８９】

実施例４

ソルビン酸亜鉛の製造

４７％（w/w）水酸化ナトリウム（５．５ｇ）の溶液を、７０℃の水（１００mL）中のソルビン酸（５．６ｇ、０．０５mol）のスラリーに添加して、透明な弱アルカリ性溶液を得た。水（５０mL）中の塩化亜鉛（３．４ｇ、０．０２５mol）の溶液を添加すると、直ちに沈殿が形成した。混合物を７０℃で更に２．５時間撹拌した。その後、沈殿をろ過して乾燥させ、ソルビン酸亜鉛５．５ｇ（７６％）を微細な白色粉末として得た。ＩＲ吸収バンド：１５２１および１４１８cm^{-1}

【００９０】

実施例５

α－アセトアミド桂皮酸亜鉛の製造
４７％（w/w）水酸化ナトリウム（５．５ｇ）の溶液を、７０℃の水（１００mL）中のα－アセトアミド桂皮酸（１０．３ｇ、０．０５mol）のスラリーに添加して、透明な弱アルカリ性溶液を得た。水（５０mL）中の塩化亜鉛（３．４ｇ、０．０２５mol）の溶液を添加すると、直ちに沈殿が形成した。混合物を７０℃で更に２．５時間撹拌した。その後、沈殿をろ過して乾燥させ、α－アセトアミド桂皮酸亜鉛９．４ｇ（８０％）を微細な白色粉末として得た。ＩＲ吸収バンド：１５６０、１５１０、１４０２および１３５３cm^{-1}

【００９１】
実施例６
trans－スチリル酢酸亜鉛の製造
４７％（w/w）水酸化ナトリウム（５．５ｇ）の溶液を、７０℃の水（１００mL）中のtrans－スチリル酢酸（８．１ｇ、０．０５mol）のスラリーに添加して、透明な弱アルカリ性溶液を得た。水（５０mL）中の塩化亜鉛（３．４ｇ、０．０２５mol）の溶液を添加すると、直ちに沈殿が形成した。混合物を７０℃で更に２．５時間撹拌した。その後、沈殿をろ過して乾燥させ、trans－スチリル酢酸亜鉛７．５ｇ（７７％）を微細な白色粉末として得た。ＩＲ吸収バンド：１５２６、１４３６および１３８５cm^{-1}

【００９２】
実施例７
コーティング組成物の製造
実施例１に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を、アセトン（８．６ｇ）中で撹拌した。この混合物に、以下の順序で添加した：例えば商品名：Ciba（登録商標） Pergascript Blue I-2RNとして販売されるクリスタルバイオレットラクトン（１．０ｇ）、ポリ（メチルメタクリラート）（３．４ｇ）、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン（０．６ｇ）、およびメチルエチルケトン（１７．６ｇ）。その後、コーティング組成物を、平坦な紙、コート紙、またはポリエチレンテレフタラートフィルムに、コーティングバーにより塗布して、１２０μmの半透明のコーティング層を形成させ、周囲温度で乾燥させて、CO_2レーザ（波長：１０６００nm、出力：０．５～４W、レーザ光線の径：０．３５mm、線速度：３００～１０００mm/s）を用いて画像を生成させ、青色のマーキングを得た。

【００９３】
実施例８
コーティング組成物の製造
実施例２に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を用いたことを除き、実施例７に記載したとおりコーティング組成物を製造した。

【００９４】
実施例９
コーティング組成物の製造
実施例３に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を用いたことを除き、実施例７に記載したとおりコーティング組成物を製造した。

【００９５】
実施例１０
コーティング組成物の製造
実施例４に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を用いたことを除き、実施例７に記載したとおりコーティング組成物を製造した。

【００９６】
実施例１１
コーティング組成物の製造
実施例５に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を用いたことを除き、実施例７に記載したとおりコーティング組成物を製造した。

【００９７】
実施例１２
コーティング組成物の製造
実施例６に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を用いたことを除き、実施例７に記載したとおりコーティング組成物を製造した。
【００９８】
実施例１３
コーティング組成物の製造
実施例２に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を、アセトン（８．６ｇ）中で撹拌した。この混合物に、以下の順序で添加した：例えば商品名：Ciba（登録商標） Pergascript（登録商標） Red I-6Bとして販売される３，３－ビス（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド（０．２５ｇ）、ポリ（メチルメタクリラート）（３．４ｇ）、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン（０．６ｇ）、およびメチルエチルケトン（１７．６ｇ）。その後、コーティング組成物を、平坦な紙、コート紙、またはポリエチレンテレフタラートフィルムに、コーティングバーにより塗布して、１２０μｍの半透明のコーティング層を形成させ、周囲温度で乾燥させて、CO_2レーザ（波長：１０６００nm、出力：０．５～４W、レーザ光線の径：０．３５㎜、線速度：３００～１０００㎜/s）を用いて画像を生成させ、赤色のマーキングを得た。
【００９９】
実施例１４
コーティング組成物の製造
実施例２に記載したとおり製造したビスカルボン酸亜鉛（１．０ｇ）を、アセトン（８．６ｇ）中で撹拌した。この混合物に、以下の順序で添加した：例えば商品名：Ciba（登録商標） Pergascript（登録商標） Orange I-Gとして販売される３－ジエチルアミノ－７－（エトキシカルボニル）フルオラン（０．２５ｇ）、ポリ（メチルメタクリラート）（３．４ｇ）、２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン（０．６ｇ）、およびメチルエチルケトン（１７．６ｇ）。その後、コーティング組成物を、平坦な紙、コート紙、またはポリエチレンテレフタラートフィルムに、コーティングバーにより塗布して、１２０μｍの半透明のコーティング層を形成させ、周囲温度で乾燥させて、CO_2レーザ（波長：１０６００nm、出力：０．５～４W、レーザ光線の径：０．３５㎜、線速度：３００～１０００㎜/s）を用いて画像を生成させ、橙色のマーキングを得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
B41M	***5/30***	***(2006.01)***	B41M	5/18	102Z
B41M	***5/46***	***(2006.01)***	B41M	5/18	111
			B41M	5/18	R
			B41M	5/18	Q

(72)発明者 オドナヒュー，カレン
イギリス国、グレーター・マンチェスター エム43 7エスダブリュー、ドロイルスデン、ガーフォース・クレセント 33
(72)発明者 キャンベル，ジョナサン
スイス国、ツェーハー－4125 リーエン、ベティンガーシュトラーセ 32

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特開平2－1368（JP，A）
特開平07－017134（JP，A）
特開2004－045549（JP，A）
特開2004－160806（JP，A）
特開平01－232093（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
B41M 5／337
B41M 5／28
B41M 5／30
B41M 5／323
B41M 5／327
B41M 5／333
B41M 5／46