

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6148335号  
(P6148335)

(45) 発行日 平成29年6月14日 (2017. 6. 14)

(24) 登録日 平成29年5月26日 (2017. 5. 26)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 D 11/03 (2014. 01)

C 0 9 D 11/03

C 0 9 D 11/033 (2014. 01)

C 0 9 D 11/033

請求項の数 15 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2015-518547 (P2015-518547)  
 (86) (22) 出願日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)  
 (65) 公表番号 特表2015-527427 (P2015-527427A)  
 (43) 公表日 平成27年9月17日 (2015. 9. 17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/046575  
 (87) 国際公開番号 W02013/192307  
 (87) 国際公開日 平成25年12月27日 (2013. 12. 27)  
 審査請求日 平成28年4月12日 (2016. 4. 12)  
 (31) 優先権主張番号 61/752, 510  
 (32) 優先日 平成25年1月15日 (2013. 1. 15)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/662, 636  
 (32) 優先日 平成24年6月21日 (2012. 6. 21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 507385165  
 サン ケミカル コーポレイション  
 アメリカ合衆国・ニュージャージー・07  
 054-1285・パーシパニー・ウォー  
 タービュー・ブルバード・35  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100146466  
 弁理士 高橋 正俊  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マスターバッチ濃縮物から製造されるレーザー反応性溶剤系インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レーザー反応性溶剤系インク用のレーザーマスターバッチ濃縮物であって、  
 (a) 少なくとも38wt%の、レーザーに照射されると色が変わる1種または複数種のレーザー反応性色素系、  
 (b) 1種または複数種の溶剤であって、少なくとも1種の前記溶剤が少なくとも3個の炭素原子を有する直鎖アルコールである溶剤、  
 (c) 1種または複数種の樹脂、および  
 (d) 200 ~ 8,000 g/molの分子量を有するポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール、および200 ~ 2,000 g/molの分子量を有するポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールより選ばれる分散助剤  
 を含み、

工業ニスと混合されてレーザー反応性溶剤系完成インクを形成する、  
 マスターバッチ濃縮物。

【請求項 2】

前記1種または複数種のレーザー反応性色素系が、オキシアニオン、カルボン酸塩または他の熱酸発生剤活性化発色剤、ロイコ染料、サーモクロミック色素、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項1に記載のマスターバッチ濃縮物。

【請求項 3】

前記オキシアニオンが、アンモニウムオクタモリブダートである、請求項2に記載のマ

スターバッチ濃縮物。

【請求項 4】

前記カルボン酸塩が、ブロック化酸トリ - n - ブチルアンモニウムボロジサリチラートおよびロイコ染料、ならびにこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 2 に記載のマスターバッチ濃縮物。

【請求項 5】

前記直鎖アルコールが、合計溶剤含量の少なくとも 80 % を構成する、請求項 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

【請求項 6】

前記直鎖アルコールが、n - プロパノールである、請求項 5 に記載のマスターバッチ濃縮物。

10

【請求項 7】

前記レーザー反応性色素系の合計量が、少なくとも 38 wt % である、請求項 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

【請求項 8】

前記レーザー反応性色素系が、1 種または複数種の IR 熱吸収体をさらに含む、請求項 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

【請求項 9】

接着促進剤、従来の着色剤（有機または無機色素および染料）、ろう、脱泡剤、安定剤、シリコン、レオロジー特性調整剤、および可塑剤からなる群から選択される 1 つまたは複数の添加物をさらに備える、請求項 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

20

【請求項 10】

前記接着促進剤が、ジルコニウムプロピオナートタイプ材料またはチタニウム錯体タイプ材料である、請求項 9 に記載のマスターバッチ濃縮物。

【請求項 11】

前記樹脂が、0.1 ~ 5 mg KOH / g の酸価、100 ~ 350 mg KOH / g のヒドロキシル価を有する、請求項 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

【請求項 12】

レーザーマスターバッチ濃縮物を調製する方法であって、

(a) 少なくとも 38 wt % の、レーザーに照射されると色が変化する 1 種または複数種のレーザー反応性色素系、

30

(b) 1 種または複数種の溶剤であって、少なくとも 1 種の前記溶剤が、少なくとも 3 個の炭素原子を有する直鎖アルコールである溶剤、

(c) 1 種または複数種の樹脂、および

(d) 200 ~ 8,000 g / mol の分子量を有するポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール、および 200 ~ 2,000 g / mol の分子量を有するポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールより選ばれる分散助剤を混合することを含み、

前記レーザーマスターバッチ濃縮物が、工業ニスと混合されて、レーザー反応性溶剤系完成インクを形成する方法。

40

【請求項 13】

レーザー反応性溶剤系完成インクを調製する方法であって、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のマスターバッチ濃縮物を工業ニスと混合し、レーザー反応性溶剤系完成インクを提供することを含む方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のマスターバッチ濃縮物および工業ニスを含み、前記インク中のマスターバッチ濃縮物の量が、90 wt % を超えない、レーザー反応性溶剤系完成インク。

【請求項 15】

50

請求項 1 4 に記載のインクにより形成される印刷物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2012年6月21日出願の米国特許仮出願第61/662,636号、および2013年1月15日出願の米国特許仮出願第61/752,510号の優先権を主張する。これらの特許は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0002】

発明の分野

本発明は、レーザーイメージング基材、特に、主に包装産業で使われるフレキシブル基材用のコーティング/インク組成物の製造のためのマスターバッチ濃縮物の配合に関する。マスターバッチ濃縮物は、最終的なインクの物理的要求特性を得るために、種々の工業ニスと単純に混合するだけでもよい。

【背景技術】

【0003】

レーザー感受性コーティング/インク濃縮物に関するほとんどの先行技術は、水系をベースにしている。溶剤系が開示されている場合は、所望の性質を得るために個別配合が相互に比較されており、レーザーマスターバッチ濃縮物系については、記載されていない。

【0004】

米国特許第8,105,506号には、多価金属のオキシアニオン、例えば、アンモニウムオクタモリブデート(AOM)、通常は高分子であるバインダー、および水またはエタノールなどの溶剤、ならびに、IR放射を吸収する導電性ポリマー、を含むコーティング組成物が記載されている。また、発色剤および電子供与性染料前駆物質の添加が記載されている。多くの別々の個別配合が挙げられている。

【0005】

米国特許第8,101,545号には、発色剤、有機金属化合物のアミン塩、バインダー、溶剤、および追加の成分を含むコーティング組成物が記載されている。包括的リストが個別実施例と共に記載されている。

【0006】

米国特許第8,101,544号には、発色剤、カルボン酸の金属塩、バインダーおよび有機溶剤を含む組成物が記載されている。多くの個別バインダーが記載されており、別々の実施例を形成している。

【0007】

米国特許第8,048,608B2号は、AOM系インク配合への還元インジウムスズ酸化物(r-ITO)の使用について記載している。r-ITOは、非化学量論的化合物であり、還元ITOは、NIR吸収性を付与する。ファイバーレーザー反応性である個別インク配合が記載されている。

【0008】

米国特許第7,485,403号は、どのようにオキシアニオン含有組成物を配合すれば、CO<sub>2</sub>レーザーを使って効率的に画像形成可能であるソルベントコーティングを形成できるかを記載している。記載されている主要化合物は、アンモニウムオクタモリブデート(AOM)である。

【0009】

米国特許第7,270,919号は、レーザーに暴露されると色が変わるモリブデンのアミンを使った基材へのコーティングなどの基材上に画像を形成するプロセスについて記載している。多くの個別インク配合が記載されている。

【0010】

生産ラインで生産される基材、特に、例として、紙、ボード、および高分子フィルムが挙げられる包装産業用の基材は、通常、ロゴ、バーコード、使用期限、およびバッチ番号

10

20

30

40

50

、などの情報がマークされる。

【 0 0 1 1 】

従来、これらの基材へのマーキングは、種々の印刷技術、例えば、インクジェットおよび熱転写印刷により実現されてきた。

【 0 0 1 2 】

これらの印刷技術が、次々と、レーザーマーキング（すなわち、「レーザーイメージング」）により置換されている。理由は、このマーキング方法が、全体的経済性の観点から安価であり、また、高速および無接触マーキングなどの性能上の利点を示すためである。必要に応じ、別のロゴ、日付およびパッチ番号に容易に、迅速に変更できる。

【 0 0 1 3 】

通常、マークされる基材は、レーザーマーキング可能な画像形成用パッチを備える。透明な高分子フィルム状基材が画像形成される場合、これらのパッチは、フィルムを通して上面から、または底面から画像形成できる。

【 0 0 1 4 】

レーザーマスターバッチ濃縮物系の形成は、工業ニスをレーザーマスターバッチ濃縮物とブレンドして、多くの異なる用途向きのレーザー反応性完成インクを素早く、簡単に生成できる最終ユーザー（印刷業者、製造業者、など）にとって好都合であろう。最終ユーザーは、多数の異なる工業ニスから選択して、広い範囲の印刷用途に対して必要な性能特性（接着、耐性、印刷性、など）を付与できる適応性を持つことになる。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、

a . 1 種または複数種のレーザー反応性色素系、  
b . 1 種または複数種の溶剤であって、少なくとも 1 種の溶剤が、少なくとも 3 個の炭素原子を有する高級直鎖アルコールである溶剤、および  
c . 1 種または複数種の樹脂、  
を含み、  
工業ニスと混合して、レーザー反応性溶剤系完成インクを形成できるレーザーマスターバッチ濃縮物を提供する。

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、

a . 1 種または複数種のレーザー反応性色素系、  
b . 1 種または複数種の溶剤であって、少なくとも 1 種の溶剤が、少なくとも 3 個の炭素原子を有する高級直鎖アルコールである溶剤、および  
c . 1 種または複数種の樹脂、  
を混合することを含み、  
工業ニスと混合して、レーザー反応性溶剤系完成インクを形成できるレーザーマスターバッチ濃縮物を調製する方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、マスターバッチ濃縮物を工業ニスと混合して最終溶剤系レーザー反応性インクを与えることを含むレーザー反応性溶剤系完成インクを調製する方法を提供する。

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、好ましくは、約 200 ~ 8,000 g / mol の分子量を有するポリエチレングリコール、またはポリプロピレングリコールの分散助剤としての新規使用を提供する。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、マスターバッチ濃縮物と工業ニスを含むレーザー反応性溶剤系インクを提供する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、マスターバッチ濃縮物と工業ニスから作られた溶剤系レーザー反応性インクを含む印刷物品を提供する。

【0021】

本発明の他の目的と利点は、以下の説明と請求項から明らかとなる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

定義：

レーザーマスターバッチ濃縮物は、高wt%のレーザー反応性色素、好ましくは、少なくとも38wt%のレーザー反応性色素、より好ましくは、少なくとも43wt%のレーザー反応性色素、さらにより好ましくは、少なくとも45wt%のレーザー反応性色素、および最も好ましくは、少なくとも50wt%のレーザー反応性色素を含む組成物として定義できる。また、レーザーマスターバッチ濃縮物は、1種または複数種の溶剤および1種または複数種の樹脂を含むであろう。通常、それ自体では印刷に適さないが、レーザーマスターバッチ濃縮物は、むしろ、完成インクを形成するための工業ニスとのブレンドに適するであろう。

【0023】

工業ニスは、必要に応じ添加物を含む特定の樹脂の溶液、または溶剤中の複数の樹脂のブレンドとして定義でき、レーザーマスターバッチ濃縮物と混合して、最終ユーザーの顧客の要求に適合するレーザー反応性完成インクを提供するのに適する。

【0024】

レーザー反応性色素系は、レーザーに照射されると色が変化する色素系として定義できる。種々の系が記載されている。好ましいレーザー反応性色素系の例は、オキシアニオン、例えば、アンモニウムオクタモリブダート(AOM)をベースにしたもの、ならびに、発色剤/ロイコ染料およびカルボン酸の塩または他の熱酸発生剤をベースにしたものがある。これらのすべては、適切なレーザーに照射されると色が変化する。さらに具体的なレーザー反応性色素系の例には、下記に挙げるものが含まれるが、これらに限定されない。

【0025】

オキシアニオンレーザー反応性色素系 - 好ましいオキシアニオンは、アンモニウムオクタモリブダート(AOM -  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ )である。レーザー反応性完成インク中に認められるオキシアニオンタイプレーザー反応性色素の最大量は、通常、約35~40wt%である。しかし、より典型的な範囲は、27~37wt%であろう。本発明では、オキシアニオンタイプレーザーマスターバッチ濃縮物は、好ましくは、少なくとも40wt%のレーザー反応性色素、より好ましくは、少なくとも45wt%のレーザー反応性色素、および最も好ましくは、少なくとも50wt%のレーザー反応性色素を含むであろう。実施例に挙げたように、代表的な範囲は、30~80wt%であろう。AOMが好ましいが、陽イオンは無変化のままで、オクタモリブダートの原子価の変化により色が変化するものであるから、他のオキシアニオンも同様に機能する。アンモニウムオクタモリブダートでは、アンモニウムが陽イオンで、陰イオンはオクタモリブダートである。非制限的オキシアニオンの例のリストには、モリブダート、タングスタート、または類似の遷移金属化合物が含まれる。また、このような化合物には、ジ、ヘプタ、およびオクタモリブダートおよび、同様に類似のタングスタートが含まれる。非制限的カチオンの例のリストには、アンモニウム、アルカリ、またはアルカリ土類金属が含まれる。

【0026】

カルボン酸塩ブロック化酸(または他の熱酸発生剤)レーザー反応性色素系 - 好ましいのは、トリ-n-ブチルアンモニウムボロジサリチラート- $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BNO}_6$ 、ロイコ染料(例えば、2'-アニリノ-6'-[エチル(p-トリル)アミノ]-3'-メチルスピロ[イソベンゾフラン-1(3H)、9'-[9H]キサンテン]-3-オン- $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ )である。他の例には、ペルガスクリプト染料(BASF)が含まれる。ブロック化酸/ロイコ染料レーザー反応性完成インク中に認められるレーザー反応性色素の量は、通常、23~35wt%であろう。本発明のカルボン酸塩タイプ(または他の熱酸発生

10

20

30

40

50

剤)ノロイコ染料タイプマスターバッチ濃縮物は、好ましくは、少なくとも38wt%のレーザー反応性色素、より好ましくは、少なくとも43wt%のレーザー反応性色素、最も好ましくは、少なくとも45wt%のレーザー反応性色素を含み、代表的な範囲は、35~55wt%であろう。マスターバッチの実施例3と4は、これらの値を反映している。

#### 【0027】

オキシアニオンおよびカルボン酸塩ブロック化酸(または他の熱酸発生剤)レーザー反応性色素系(上記したもの)は、赤外線熱吸収体、例えば、r-ITO(還元インジウムスズ酸化物)、Ir i o t e c 8800および8825(Merck)、などをさらに含有する。

10

#### 【0028】

すべてのレーザー反応性色素系は、CO<sub>2</sub>レーザーを照射されると色が変わるのが特徴であるが、通常、IR吸収体を組み込んだ系のみがファイバーレーザーで色が変わる。

#### 【0029】

また、例えば、異なるレーザー反応性色素のブレンドを使うことにより、レーザーマスターバッチ濃縮物を製造することも可能であろう。ブレンドする場合には、レーザー反応性色素の合計量は、好ましくは、少なくとも38wt%のレーザー反応性色素、より好ましくは、少なくとも43wt%のレーザー反応性色素、最も好ましくは、少なくとも45wt%のレーザー反応性色素である。

20

#### 【0030】

上述のカルボン酸塩タイプレーザー反応性色素系は、通常、透明であると考えられている。オキシアニオンタイプレーザー反応性色素系は、通常、白色インクを生成し、これはレーザー処理により黒色に変わる。しかし、すべてのレーザー反応性色素系代替物は、レーザー画像に対し全く劣化を与えずに着色できる。

#### 【0031】

ロイコ染料材料のさらなる例は、先行技術で説明され、列挙されており、同様に組み込んでマスターバッチ濃縮物を製造できる。このような系には、米国特許公開第2012/0045624A1号、米国特許第8,101,545B2号、米国特許第8,101,544号に記載されているものを含むが、これらに限定されない。これらの特許の概要については先行技術の項で説明で示している。

30

#### 【0032】

高級鎖状アルコールは、3個以上の炭素原子を有するアルコールと定義できる。本発明では、3個以上の炭素原子を有する高級直鎖アルコールが特に好ましい。

#### 【0033】

レーザーマーキング技術で通常使われるレーザーのタイプの例には、CO<sub>2</sub>およびファイバーレーザーが含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0034】

本発明は、主に包装産業で使われるフレキシブル基材のレーザーイメージング用のコーティング/インク組成物の製造のための新規概念のマスターバッチ濃縮物配合に関する。マスターバッチ濃縮物は、種々の工業ニスと単純に混合するだけで、最終的に必要な物理学的性質を備えた完成インクを製造できる。

40

#### 【0035】

また、本出願は、これらのマスターバッチ濃縮物中の分散剤としてのポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールの新規使用、および従来の分散剤(例えば、Lubrizolから入手できるSolspersシリーズ)に比べて得られる利益について記載する。

#### 【0036】

マスターバッチ濃縮物は、多くの工業ニスを混合して、種々の基材に適用できるレーザーイメージング用および最終ユーザー用の完成コーティング/インク組成物を得ることが

50

できる。出願の1つの主要対象領域は、主に包装産業で使われる高分子タイプなどのフレキシブル基材であろう。他の基材の一部のリストとしては、ガラス、紙、木、金属など、またはレーザーイメージングインク感受性があると思われる任意の他の基材が含まれる。

【0037】

マスターバッチ濃縮物から作られるインクおよびコーティングは、フレキシブル包装産業で通常使われる印刷技術、例えば、フレキソ印刷およびグラビア印刷により適用できる。印刷産業で使われる従来の溶剤は、完成インクの配合に使用できる。また、本発明のマスターバッチ濃縮物の概念を使って作られるインクは、他の印刷プロセス（例えば、スクリーン、リソ、デジタル、など）を使っても同様に適用できるであろう。本発明のマスターバッチ濃縮物を使って、完成溶剤系レーザー反応性インクを調製する場合、好ましくは、インク配合物がマスターバッチ濃縮物の90wt%以下、より好ましくは、80wt%以下のマスターバッチ濃縮物を含む。

10

【0038】

すべてのタイプのレーザー、例えば、CO<sub>2</sub>レーザー（9400～10600nm）およびファイバーレーザー（1060～1600nm）イメージングで使用するためのレーザー感受性インクが、本発明のマスターバッチ濃縮物を使って製造できる。

【0039】

溶剤系レーザー感受性印刷インクに対しては、マスターバッチ濃縮物が調製でき、その後、種々の特性のインクを容易に作ることができる。以降で、マスターバッチ濃縮物の調製について詳細に記載される。

20

【0040】

分散助剤（例えば、Solsperserにより供給されるもの（これらに限定されない）などの超分散剤）の添加により、粘度を低下させ、流動性を改善することにより分散を改善でき、これにより粉碎時間を短縮できる。これらの超分散剤は印刷インク分野、特に、フレキシブル包装分野で良く知られており、液体有機媒体中で改善された色素分散を提供する。

【0041】

好ましい実施形態では、マスターバッチ濃縮物の製造中で分散助剤として良好な性質を示すという理由から、200～8,000g/molの範囲、より好ましくは、200～2,000g/molの範囲のMwを有するポリエチレングリコールが超分散剤として選択される。これらの超分散剤の利益は、それらが分散が容易であり、より入手し易く、低コストである点にある。上記と類似の分子量のポリプロピレングリコールも同様に使用可能である。

30

【0042】

本発明のマスターバッチ濃縮物に使われる樹脂系は、より安定性を示す傾向のある低酸価（0.1～5mgKOH/g）で、高ヒドロキシル価（100～350mgKOH/g）を有するのが好ましい。また、樹脂は、好ましくは、80～120のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有する。これは、マスターバッチ濃縮物の良好な粉碎を可能とするのを支援する。これらの特性を有する樹脂の例は、Tego Variply SK（登録商標）（ケトンポリオール）、Laropal（登録商標）K80 & K1717HMP（ポリケトン）、およびLaropal（登録商標）A81（アルデヒド）であるが、これらに限定されない。他の使用可能な樹脂には、限定されないが、フマル酸/ロジン付加物、マレイン酸変性ロジン、マレイン酸/ロジンエステルが含まれる。これらの商品の商標は、Pentalyn（登録商標）、Unirez（登録商標）、などである。

40

【0043】

上述の物理学的性質を有する樹脂は、本発明のマスターバッチ濃縮物の作製に使われる色素を安定化するのを支援できる。

【0044】

好ましい実施形態では、高級鎖状アルコール（少なくとも3個の炭素原子を有するもの）、より好ましくは、高級直鎖アルコールを使うことにより、低級鎖状アルコールおよび

50

他の溶剤の使用に比べて、マスターバッチ濃縮物中でのレーザー反応性色素系の分散が改善されることが明らかになった。特に好ましいのは、 $C_3$ 高級直鎖アルコールであり、 $n$ -プロパノールが格別に好ましい材料である。

【0045】

多量の低級鎖状アルコール ( $C_1$ および $C_2$ アルコール、例えば、エタノール、メタノール) が使われる場合、レーザー反応性色素系のマスターバッチ濃縮物中への分散に困難を生ずる場合がある。従って、低級鎖状アルコールは、最大でも10wt%、より好ましくは、最大でも5wt%に維持されるのが好ましく、また、マスターバッチ濃縮物配合から完全に除去されるのが最も好ましい。

【0046】

他の溶剤 (すなわち、高級鎖状直鎖アルコールと定義されないもの、例えば、グリコールエーテル、アセタート、アルコールまたはエチルラクタート) も同様に、本発明のマスターバッチ濃縮物に使用可能である。しかし、このような溶剤の使用は、最大でも10wt%、より好ましくは、最大でも5wt%に維持されるのが好ましく、また、マスターバッチ濃縮物配合から完全に除去されるのが最も好ましいであろう。

【0047】

マスターバッチ濃縮物が調製されるとすぐに、他のタイプの溶剤、例えば、低級鎖状アルコール、または最終ユーザーの完成インク製品に適合する実質的に任意の他の溶剤を、希釈と粘度調整用として組み合わせて、または適切な場合は、単一の溶剤として使用できる。

【0048】

マスターバッチ濃縮物手法を使って、すべてのレーザー、特に、 $CO_2$ およびファイバーレーザーに感受性のあるインクを提供できる。

【0049】

本発明のマスターバッチ濃縮物を使ってレーザー反応性完成インクを作る方法は、必要に応じマスターバッチ濃縮物を適切な工業ニスと混合できるインク製造者またはインク使用者 (印刷業者) により利用できる。完成インクを製造するためにマスターバッチ濃縮物方式を使用する場合、粉碎の必要な材料は、マスターバッチ濃縮物の製造の間に予備粉碎されるのが好ましく、その結果、良く混合するだけで充分であるのが好ましい。種々の基材、例えば、紙ノードおよび種々の高分子フィルム状への印刷を行う場合、このことは、使用上のさらなる容易さと汎用性を使用者に与える。高分子フィルムに印刷する場合に推奨される接着促進剤系については、以降で記載される。

【0050】

レーザー反応性色素系の他に、本発明のマスターバッチ濃縮物またはマスターバッチ濃縮物から作られる完成インクは、従来の着色剤と混合することにより着色できる。これらの着色剤は、カラーコンセントレート、水洗色素、液体染料、粉末、などとして混合できる。適切な着色剤には、限定されないが、有機または無機色素および染料が含まれる。染料には、限定されないが、アゾ染料、アントラキノン染料、キサンテン染料、アジン染料、これらの組み合わせ、などが含まれる。有機色素は、例えば、色素黄色番号12、13、14、17、74、83、114、126、127、174、188；色素赤色番号2、22、23、48：1、48：2、52、52：1、53、57：1、112、122、166、170、184、202、266、269；色素オレンジ色番号5、16、34、36；色素青色番号15、15：3、15：4；色素紫色番号3、23、27；および/または色素緑色番号7、などの1種の色素または色素の組み合わせ、であってもよい。無機色素は、酸化鉄、二酸化チタン、酸化クロム、フェロシアン化アンモニウム第二鉄、酸化第二鉄黒、色素黒色番号7および/または色素白色番号6と7、の非制限的色素の内の1種であってもよい。また、他の有機および無機色素および染料、ならびに、所望の色を実現できる組み合わせも使用可能である。使用に際しては、従来の着色剤を比較的少量 (例えば、10wt%未満、より好ましくは、5wt%未満の量) で混合するのが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0051】

マスターバッチ濃縮物またはマスターバッチ濃縮物から作られた完成インクで接着促進剤を使うことができる。これらは、下記でさらに詳細に記載される。ほとんどの印刷インクと同様に、ろう、アンモニア、脱泡剤、分散剤、安定剤、シリコン、レオロジー特性調整剤、可塑剤、などの他の添加物を単独でまたは組み合わせで採用可能であるが、これらに限定されない。

## 【0052】

前に考察したように、マスターバッチ濃縮物がインクに使われ、その後、ファイバーレーザーにより画像形成される場合、通常行われているように、赤外線熱吸収体を配合中に混合できる。実施例では、還元インジウムスズ酸化物 (r - ITO) を示しているが、IR吸収体はこれに限定されず、多くの例が先行技術で列挙されている。他のIR吸収体には、Iriotec 8800および8825 (Merck)、ならびにBaytron P (HCS tarck) がある。

10

## 【0053】

IR熱吸収体をさらに含むレーザー反応性色素系に対しては、レーザーとして、ファイバーレーザーが指定されている場合、これらのマスターバッチ濃縮物から生成されたインクは、同様にCO<sub>2</sub>レーザーを使っても画像形成できることに留意されたい。これらの場合でのレーザーCO<sub>2</sub>の最適設定は、IR熱吸収体なしの場合にレーザー反応性色素系で使われる設定とは異なってもよい。

## 【0054】

20

本発明のマスターバッチ濃縮物から完成インクを作る場合、さらなる粉碎の必要もなく、ただ良く混合するだけで充分であるのが好ましい。

## 【0055】

フィルムまたは「フィルム状基材」上に、完成レーザー画像形成可能な印刷用インクを製造する場合、接着促進剤の添加が好ましい。フィルムの例には、限定されないが、高分子包装フィルム (例えば、OPP - 配向ポリプロピレン、ポリエチレン、PET、ポリエステル、など) および被覆、および/または処理高分子包装フィルム (例えば、アクリル、PVC、アルミニウム (Al ox)、シリコン酸化物 (Si ox)、ニトロセルロース材料およびその様々なコーティングなどで被覆された、または処理されたもの) が含まれる。

30

## 【0056】

使用時には、接着促進剤は、マスターバッチ濃縮物が工業ニスとブレンドされて完成インクを形成するときに添加されるのが好ましいが、接着促進剤は、マスターバッチ濃縮物に直接混合することもできる。完成インクが紙/ボード上に印刷される場合には、接着促進剤が必要とされない場合がある。1つの好ましい種類の接着促進剤は、ジルコニウムプロピオナート系のものである。理由は、これらの材料が特定のレーザー反応性色素系に基づく湿式インクの望ましくない色の変化を減らすか、または除くのを支援できるためである。

## 【0057】

別の好ましい種類の接着促進剤は、安定剤を含む、および含まない場合のチタニウム錯体をベースにしたものである。チタニウム系接着促進剤の例には、限定されないが、DupontのTyzor (登録商標) シリーズ、Johnson MattheyのVertec (登録商標) シリーズ、BoricaのTytan (登録商標) シリーズ、が含まれる。加える接着促進剤の好ましい量は、0.5 wt% ~ 25 wt% の範囲である。

40

## 【0058】

本発明は、上述の2種の接着促進剤に限定されないことは理解されよう。熟練配合者なら、通常接着促進剤として使われる広範囲の材料から自由に選択できるであろう。

## 【0059】

多くの完成インク系、例えば、フレキソ印刷またはグラビア印刷によりフレキシブル包装に使われるインク系は、マスターバッチ濃縮物からこの方法で作ることができる。

50

## 【 0 0 6 0 】

また、本発明のマスターバッチ濃縮物は、サーモクロミック色素、好ましくは、非可逆的サーモクロミック色素を含んでもよい。使用される溶剤は、特定のサーモクロミック色素特性により決定される。溶剤系インクに適する一連のサーモクロミック色素は、例えば、Lawrence Industries Ltd (UK) から入手できる。

## 【 0 0 6 1 】

以下の実施例 1 ~ 4 は、マスターバッチ濃縮物のいくつかの種類を示すが、本発明は、これらの配合に限定されない。当業者なら、多くの他の種類が可能であり、これらも本発明の範囲内に入ることを容易に分かるであろう。マスターバッチ濃縮物の実施例は、特定の設備を使って分散されているが、他の代表的分散設備（例えば、3 本ロールミル、ビーズミル、高剪断ミキサー、など）も使用できることは理解されよう。それぞれの実施例を 10 ミクロン以下に設定の好ましい粉碎仕様に従って分散した。

## 【 0 0 6 2 】

実施例 1 - レーザー反応性色素系 1 - CO<sub>2</sub> レーザー画像用マスターバッチ濃縮物

## 【表 1】

材料	wt%	代表的 wt% 範囲
N プロパノール	24.4	10-60
超分散剤 / PEG1500	0.6	0.1-5.0
アンモニウムオクタモリブダート	50.0	30-80
ケトンニス (Tego VariPlus SK)	25.0	10-40
合計	100.0	

表 1 は、工業ニスとブレンドして、好ましくは、CO<sub>2</sub> レーザーで使用するためのレーザー反応性完成インクを提供するマスターバッチ濃縮物の実施例を示す。右端の「代表的 wt% 範囲」の名称の列は、実施例 1 の種類を得るために使用できる材料に対する一般的範囲を例示することを意図している。実施例 1 では、レーザー反応性色素系は、高剪断ミキサー（例えば、Silver son）または他の代表的粉碎設備を使って分散できる。

## 【 0 0 6 3 】

実施例 2 - 系 2 - ファイバーレーザー画像用のマスターバッチ濃縮物

## 【表 2】

材料	wt%	代表的 wt% 範囲
N プロパノール	22.2	10-60
超分散剤 / PEG1500	0.6	0.1-5.0
アンモニウムオクタモリブダート	50.0	30-80
ケトンニス (Tego VariPlus SK)	22.2	8-40
IR 吸収体 / r-ITO	5.0	0.1-10
合計	100.0	

表 2 は、工業ニスとブレンドして、好ましくは、ファイバーレーザーで使用するためのレーザー反応性完成インクを提供するマスターバッチ濃縮物の実施例を示す。右端の「代表的 wt% 範囲」の名称の列は、実施例 2 の種類を得るために使用できる材料に対する一般的範囲を例示することを意図している。例えば、実施例 2 では、レーザー反応性色素系は、高剪断ミキサー（例えば、Silver son）または他の代表的粉碎設備を使って分散できる。

## 【 0 0 6 4 】

実施例 3 - 系 3 - C O<sub>2</sub>レーザー画像用マスターバッチ濃縮物

【表 3】

材料	wt%	代表的 wt% 範囲
N プロパノール	30.0	10-60
超分散剤 / PEG 1500	0.6	0.1-5.0
ブロック化酸（トリ-n-ブチルアンモニウムボロジサリチラート）	25.0	5-45
ケトンニス（Tego VariPlus SK）	26.4	10-45
ロイコ染料	18.0	5-30
合計	100.0	

表 3 は、工業ニスとブレンドして、好ましくは、C O<sub>2</sub>レーザーで使用するためのレーザー反応性完成インクを提供するマスターバッチ濃縮物の実施例を示す。右端の「代表的 wt % 範囲」の名称の列は、実施例 3 の種類を得るために使用できる材料に対する一般的範囲を例示することを意図している。実施例 3 は、E i g e r - T o r r a n c e 5 0 m l 容量ビーズミルを使って粉碎することにより作製されるのが好ましい。他の粉碎設備も同様に使用できる。

## 【 0 0 6 5 】

実施例 4 - 系 4 - ファイバーレーザー画像用マスターバッチ濃縮物

【表 4】

材料	wt%	代表的 wt% 範囲
N プロパノール	30.0	10-60
超分散剤 / PEG 1500	0.6	0.1-5.0
ブロック化酸（トリ-n-ブチルアンモニウムボロジサリチラート）	22.1	5-45
ケトンニス（Tego VariPlus SK）	26.4	10-45
ロイコ染料	15.9	5-30
IR 吸収体 / r-ITO	5.0	0.1-10
合計	100.0	

表 4 は、工業ニスとブレンドして、好ましくは、ファイバーレーザーで使用するためのレーザー反応性完成インクを提供するマスターバッチ濃縮物の実施例を示す。右端の「代表的 wt % 範囲」の名称の列は、実施例 4 の種類を得るために使用できる材料に対する一般的範囲を例示することを意図している。実施例 4 は、E i g e r - T o r r a n c e 5 0 m l 容量ビーズミルを使って粉碎することにより作製されるのが好ましい。他の粉碎設備も同様に使用できる。

## 【 0 0 6 6 】

次の実施例 5 および 6 は、本発明のマスターバッチ濃縮物を工業ニスとブレンドすることにより作られる代表的レーザー反応性完成インクを示す。しかし、本発明は、これらの配合に限定されない。当業者なら、多くの他の種類が可能であり、これらも本発明の範囲内に入ることを容易に分かるであろう。

## 【 0 0 6 7 】

実施例 5 - レーザー反応性完成インク配合  
【表 5】

材料	wt%	代表的 wt% 範囲
マスターバッチ濃縮物	70	10-90
工業ニス	15	5-50
エタノール	15	5-30
合計	100	

10

表 5 は、本発明のマスターバッチ濃縮物を工業ニスとブレンドすることにより作られたレーザー反応性完成インクの実施例を示す。右端の「代表的 w t % 範囲」の名称の列は、実施例 5 の種類を得るために使用できる材料に対する一般的範囲を例示することを意図している。

【 0 0 6 8 】

実施例 6 - レーザー反応性完成インク配合

【表 6】

材料	wt%	代表的 wt% 範囲
マスターバッチ濃縮物	40	10-90
着色剤/白色色素	30	0-40
工業ニス	15	5-60
エタノール	15	5-30
合計	100	

20

表 6 は、本発明のマスターバッチ濃縮物を工業ニスとブレンドすることにより作られたレーザー反応性完成インクの実施例を示す。右端の「代表的 w t % 範囲」の名称の列は、実施例 6 の種類を得るために使用できる材料に対する一般的範囲を例示することを意図している。実施例 6 では、所望の色を得るために濃縮物の添加により着色剤 / 白色色素が加えられた。着色剤および / または白色色素は、好ましくは、分散前濃縮物として、または混合により完成インク中に分散できる、粉砕の必要性のない形態で混合される。しかし、それらの添加により粉砕が必要となる着色剤を混合し、その後、インクをさらに粉砕にけることも可能である。

30

【 0 0 6 9 】

マスターバッチ濃縮物手法で製造されたすべてのインクは、適切なレーザーによりレーザー処理され、必要な画像を形成できる。前に記載のように、ファイバーレーザー用に作られたインクも、C O<sub>2</sub>レーザーを使って同様にレーザー画像を形成でき、逆もまた同じである。

40

【 0 0 7 0 】

表 7 は、本発明のマスターバッチ濃縮物を種々の工業ニスとブレンドすることにより作製できるレーザー反応性完成インクのタイプの部分リストを示すために作られた実施例 7 ~ 1 6 を示す。しかしこのリストは、決して網羅的なものではない。マスターバッチ濃縮物と相溶性のあるいずれのニスも利用でき、目的の最終ユーザーのインクまたはコーティングの用途に依存する。

【 0 0 7 1 】

実施例 7 ~ 1 6 - レーザー反応性完成インク配合

50

【表 7】

工業 ニス系	実施例 番号	配合 <sup>1</sup>	基材		下記の印刷プロセス への適合性				耐性					
		Conc/TV /Sol <sup>1</sup>	フィ ルム	紙	フレ キソ	グラ ビア	平板	裏刷	テー プ	スクラ ッチ	しわ	乾燥 摩耗	湿潤 摩耗	オイル 摩耗
NC/ポリ ウレタン	7	55/30/15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	5	5	5	3	4	
NC	8	65/15/20	✓*	✓	✓	✓	✓	✓	5	5	5	3	2	1
マレイン 酸	9	60/15/25		✓	✓		✓		-	4	-	3	-	-
PVB	10	60/25/15	✓		✓	✓	✓	✓	1	4	3	1	2	2
ポリア ミド	11	55/30/25	✓	✓	✓				5	5	5	1	1	1
アク リル	12	70/15/15	✓*	✓	✓	✓			5	5	3	4	5	4
PA/アク リル	13	75/15/10	✓	✓	✓				5	5	5	3	4	4
プロピオ ナート	14	60/25/15	✓*			✓	✓		5	5	5	3	4	1
NC/ポリ アミド	15	60/25/15	✓	✓	✓	✓	✓	✓	4	4	4	5	5	5
NC/アク リル	16	55/30/15	✓*	✓	✓	✓	✓		5	5	3	3	3	2

<sup>1</sup> レーザーマスターバッチ濃縮物 (Conc) / 工業ニス (TV) / 溶剤 (Sol) の比率。

\* 配合中の接着促進剤がいくつかのフィルム上の印刷に好適し、最適接着が得られる。

耐性試験結果は、0 (最悪) → 5 (最良) のスコアとして表している。0 : 100%インク除去、5 : 0%インク除去なし、または印刷表面損傷なし。

表 7 のインクは、140 # アニロックスローラ / ブルーラバーローラーの 2 ヒットを使って包装産業で使われる代表的基材に印刷した。

#### 【0072】

印刷評価および試験方法

表 7 のレーザー反応性完成インクは、上述のように印刷され、種々の最終ユーザー用途への適合性を示すために一連の耐性試験に供された。試験結果を表 7 に示す。製品の耐性の評価に使った試験方法は、以下の通りである。

#### 【0073】

テープ接着 粘着テープ (Scapa tape 参照番号 : 1112) をインクの校正刷の上面に貼り付け、その後、引き剥がす。インク除去のレベルを評価する。フィルムに対してのみ評価した。

#### 【0074】

スクラッチ耐性 校正刷の印刷面を上にして硬表面上に置き、人差し指の爪の背側で表面を引っ掻いた。印刷は、インク除去のレベルで評価される。

#### 【0075】

しわ試験 校正刷の両側を親指と人差し指で掴み、両手を約 1 インチ離して、20 サイクルにわたり激しく回転させて、印刷物で繰り返される屈曲を模擬する。印刷表面に対するインク除去および / または損傷のレベルを評価する。フィルムに対する試験のみ行った。

#### 【0076】

SATRA 乾式摩耗耐性 - SATRA 摩耗試験機 (モデル STM461) を使って、指定負荷 (1.8 Kg) 下で乾式フェルトパッド (25 mm OD) を印刷の表面上で全 100 サイクル回転させる。印刷のインク除去、および / または、表面損傷の徴候を検査する

。

【 0 0 7 7 】

S A T R A 湿式摩耗耐性 水浸漬フェルトパッドを S A T R A S T M 4 6 1 試験機回転スピンドルの下に置く。30 サイクルを行い、印刷のインク除去状態をチェックする。

【 0 0 7 8 】

S A T R A オイル摩耗耐性 乾式フェルトパッドの下に数滴の植物油を置いたこと以外は湿式摩耗と同じ。

【 0 0 7 9 】

本発明を、好ましい実施形態を含めて、詳細に記載してきた。しかし、当業者なら、本開示を考慮すれば、本発明の範囲と趣旨の範囲内に入る本発明に関する修正、および／または、改善を行うことができることを理解するであろう。本発明の実施態様の一部を以下の項目 [ 1 ] - [ 2 9 ] に記載する。

[ 1 ]

レーザー反応性溶剤系インク用のレーザーマスターバッチ濃縮物であって、

( a ) 1 種または複数種のレーザー反応性色素系、

( b ) 1 種または複数種の溶剤であって、少なくとも 1 種の前記溶剤が少なくとも 3 個の炭素原子を有する高級直鎖アルコールである溶剤、および

( c ) 1 種または複数種の樹脂

を含み、

工業ニスと混合されてレーザー反応性溶剤系完成インクを形成する、  
マスターバッチ濃縮物。

[ 2 ]

前記レーザー反応性色素系が、オキシアニオン、カルボン酸塩または他の熱酸発生剤活性化発色剤、ロイコ染料、およびサーモクロミック色素、またはこれらの組み合わせからなる群より選択される、項目 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 3 ]

前記オキシアニオンが、アンモニウムオクタモリブダートである、項目 2 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 4 ]

前記カルボン酸塩が、ブロック化酸トリ - n - ブチルアンモニウムボロジサリチラートおよびロイコ染料、ならびにこれらの組み合わせからなる群より選択される、項目 2 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 5 ]

高級直鎖アルコールが、合計溶剤含量の少なくとも 80 % を構成する、項目 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 6 ]

高級直鎖アルコールが、合計溶剤含量の少なくとも 90 % を構成する、項目 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 7 ]

前記高級直鎖アルコールが、n - プロパノールである、項目 5 または 6 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 8 ]

前記レーザー反応性色素の合計量が、少なくとも 38 w t % である、項目 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 9 ]

前記レーザー反応性色素の合計量が、少なくとも 43 w t % である、項目 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 10 ]

前記レーザー反応性色素の合計量が、少なくとも 45 w t % である、項目 1 に記載のマスターバッチ濃縮物。

10

20

30

40

50

[ 1 1 ]

前記レーザー反応性色素の合計量が、少なくとも50wt%である、項目1に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 2 ]

前記レーザー反応性色素の合計量が、少なくとも55wt%である、項目1に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 3 ]

前記レーザー色素系が、1種または複数種のIR熱吸収体をさらに含む、項目1に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 4 ]

前記IR吸収体が、還元インジウムスズ酸化物である、項目13に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 5 ]

分散助剤をさらに含む項目1に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 6 ]

前記分散助剤が、約200～8,000g/molの分子量を有するポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、項目15に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 7 ]

前記分散助剤が、約200～2,000g/molの分子量を有するポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールである、項目15に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 8 ]

接着促進剤、従来の着色剤（有機または無機色素および染料）、ろう、脱泡剤、安定剤、シリコン、レオロジー特性調整剤、および可塑剤から選択される1つまたは複数の添加物をさらに備える、項目1に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 1 9 ]

前記接着促進剤が、ジルコニウムプロピオナートタイプ材料またはチタニウム錯体タイプ材料である、項目18に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 2 0 ]

前記樹脂が、0.1～5mg KOH/gの酸価、100～350mg KOH/gのヒドロキシル価、および80～120のガラス転移温度を有する、項目1に記載のマスターバッチ濃縮物。

[ 2 1 ]

レーザーマスターバッチ濃縮物を調製する方法であって、

(a) 1種または複数種のレーザー反応性色素系、

(b) 1種または複数種の溶剤であって、少なくとも1種の前記溶剤が、少なくとも3個の炭素原子を有する高級直鎖アルコールである溶剤、および

(c) 1種または複数種の樹脂

を混合することを含み、

前記レーザーマスターバッチ濃縮物が、工業ニスと混合されて、レーザー反応性溶剤系完成インクを形成できる、

方法。

[ 2 2 ]

前記レーザー反応性色素系が、オキシアニオン、カルボン酸塩または他の熱酸発生剤活性化発色剤、ロイコ染料、および非可逆的サーモクロミック色素からなる群より選択される、項目21に記載の方法。

[ 2 3 ]

高級直鎖アルコールが、n-プロパノールである、項目21に記載の方法。

[ 2 4 ]

10

20

30

40

50

完成レーザー反応性溶剤系インクを調製する方法であって、項目 1 に記載のマスターバッチ濃縮物を工業ニスと混合し、完成溶剤系レーザー反応性インクを提供することを含む方法。

[ 2 5 ]

請求項 1 に記載のマスターバッチ濃縮物および工業ニスを含むレーザー反応性溶剤系インク。

[ 2 6 ]

前記インク中のマスターバッチ濃縮物の量が、90wt%を超えない、項目 25 に記載の反応性溶剤系インク。

[ 2 7 ]

前記インク中のマスターバッチ濃縮物の量が、80wt%を超えない、項目 25 に記載の反応性溶剤系インク。

[ 2 8 ]

前記インク中のマスターバッチ濃縮物の量が、70wt%を超えない、項目 25 に記載の反応性溶剤系インク。

[ 2 9 ]

項目 24 に記載のインクを含む印刷物品。

## フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 ブライアン クロンビー

イギリス国, ウォラシー シーエイチ45 8エルアール, グリーンレス ロード 7

(72)発明者 ピーター サルゾウズ

イギリス国, ナッツフォード ダブリュエー16 9ディーゼット, グレーベランズ ロード 54

(72)発明者 ティエリー フリノール

イギリス国, コングルトン シーダブリュ12 4エーエス, チューダー ウェイ 6

(72)発明者 ニック パリューカ

イギリス国, レイ ダブリュエヌ7 2エイチジー, ホルデン ロード 290

(72)発明者 クリスティン ジェイン ジャックス

イギリス国, ウィガン ダブリュエヌ1 2ピーエイチ, ワーズワース アベニュー 2

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特表2009-540039(JP, A)

特開2010-047681(JP, A)

特表2012-506786(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 ~ 11/54

B41M 5/28 ~ 5/34