

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5151249号
(P5151249)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F 1

C09D 11/02 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)C09D 11/02
B32B 27/00

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2007-140151 (P2007-140151)
(22) 出願日	平成19年5月28日 (2007.5.28)
(65) 公開番号	特開2008-291167 (P2008-291167A)
(43) 公開日	平成20年12月4日 (2008.12.4)
審査請求日	平成22年4月7日 (2010.4.7)

(73) 特許権者	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(72) 発明者	大野 隆基 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(72) 発明者	山岡 新太郎 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内

審査官 桜田 政美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】平版インキ組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

赤外線反射性の表面を有する基材とこの基材の表面に 300 nm ~ 400 nm に励起波長を有し、400 nm ~ 550 nm

に発光波長を有する蛍光増白剤を少なくとも 1 又は 2 以上含有し、かつ 750 nm ~ 1100 nm に分光吸収極大波長を有する近赤外線吸収剤を少なくとも 1 又は 2 以上含有する平版インキ組成物により形成され、かつ目視により認識困難な微細要素で構成された情報パターンと

を備えており、光学的に読み取り可能な情報持続シートであって、情報パターンが、微細なドット状要素で構成されている情報持続シート。

【請求項 2】

前記平版インキ組成物が、蛍光増白剤を 0.01 重量 % ~ 20 重量 % 含有し、かつ近赤外線吸収剤を 0.1 重量 % ~ 20 重量 % 含有することを特徴とする請求項 1 記載の情報持続シート。

【請求項 3】

前記平版インキ組成物が、水有りオフセット印刷インキであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の情報持続シート。

【請求項 4】

前記平版インキ組成物が、水無しオフセット印刷インキであることを特徴とする請求項

10

20

1または2に記載の情報持担シート。

【請求項5】

前記平版インキ組成物が、酸化重合型インキであることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の情報持担シート。

【請求項6】

前記平版インキ組成物が、活性光線硬化型インキであることを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の情報持担シート。

【請求項7】

情報パターンが、平均径1～100μm及び厚み0.5～2μmのドットで構成されている請求項1～6いずれかに記載の情報持担シート。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、近赤外波長域に吸収をもつインキ組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は近赤外波長域で情報パターンを精度よく検出でき、証券類などの真偽を判別するのに有用な情報持担シート及び前記情報パターンを形成するのに有用なインキ組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、各種証明書等には改ざん、擬造防止のため様々な機能が施されている。たとえば通常の条件下では、肉眼では、識別し得ないようにし、特定の操作によってのみ識別できる機能のある液晶、導電性物質、磁性物質を使用することによって、照合や改ざん防止機能が付与されている。これらの方は、たとえば、インキそのものに着色性を有する為に肉眼での通常の条件下で視認防止効果が不十分であったり、使用中の剥離、損傷や改ざんが容易であったり、照合の操作が容易に出来なかったりして、必ずしも満足なものではなかった。

20

【0003】

近年、赤外線吸収を利用した検知方法が比較的容易な方法として用いられるようになり、バーコード印刷にも応用されるようになってきた。例えば、カーボンブラックなどの赤外線吸収物質を含む印刷インキで証券類などの所定部に情報パターンを印刷し、赤外線読み取り装置により情報パターンの有無を読み取り、真偽を判定している。しかし、前記カーボンブラックは可視光域でも光吸収性を有するため、情報パターンの有無を目視で判別できる。そのため、情報パターンを形成しても識別されてしまい、真偽の判別精度を低下させる。

30

【0004】

一般に、赤外線吸収剤としては、アセチルアセトンの金属キレート化合物アントラキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、ジアミンシスエチレンチオラトニッケル誘導体、芳香族ジアミン金属錯体、脂肪族ジアミン金属錯体、芳香族ジチオール金属錯体、脂肪族ジチオール金属錯体、フタロシアニン誘導体等が知られている。特許文献1には、シート状基材内に赤外線吸収物質を含む情報持担シート用媒体に、白色系赤外線反射インキにより情報パターンを印刷した機械読み取り可能な情報持担シートが開示されている。

40

【0005】

また、特許文献2には、赤外線反射性を有する表面と、この表面と同系色であり、二価の鉄イオン及び/又は二価の銅イオンとリン酸塩系白色結晶粉末などを含有する赤外線吸収性の印刷インキ層とを備えた機械的読み取り可能な情報持担シートが開示されている。

【0006】

さらに、特許文献3及び特許文献4には、赤外線反射性の基材上に、赤外線吸収物質を含む紫外線硬化型の赤外線吸収インキにより形成された情報パターンを具備する機械読み取り可能な情報持担シートが開示されている。

【0007】

50

また一般に、オフセット印刷・グラビア印刷などの高級印刷用紙には、その商品価値を高める為に、塗工紙の白色度を向上させるべく顔料、水性バインダーと共に蛍光増白剤を含む紙用の塗工組成物が種々検討され用いられている。例えば蛍光増白剤としては、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、ビスオキサゾール誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、ナフタルイミド誘導体、キサンテン誘導体、トリメチルジヒドロピリジン誘導体、コエロキセン誘導体等が知られている。

【0008】

さらに、特許文献5には、紙およびパルプにおける白色度損失を防止する方法として、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン、エステル置換、アミド置換またはチオ置換されたN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンもしくはN,N-ジベンジルヒドロキシルアミン、またはそれらの塩及び他の補助剤を添加することによって、黄変に対する耐性の増強方法が開示されている。また特許文献6には、医療医薬、食品等の分野において使用される紫外線吸収フィルムの黄変を防止し透明性の高いフィルムの製造方法が開示されている。この黄変抑制のメカニズムとしては、蛍光増白剤が紫外線領域の光エネルギーにより励起化され、失活する際の発光波長が可視光領域である為に、視覚的に色が確認されなくなることに起因する。

【0009】

これらの赤外線吸収性もしくは反射性を有するインキは、赤外線反射又は吸収物質である粉体を分散又は溶解させたものであり、また効率的に赤外線を吸収する材料は、粉体そのものが可視光領域において吸収を有するため色を呈し、それらを分散又は溶解させたインキによって印刷された情報担持シートは、目視でその情報パターンを確認することができてしまう場合もある。更に近年は、情報パターンやドットパターンの微細化又は薄膜化が求められるケースが増えており、赤外線反射又は吸収物質の含有量を増加しなければ読み取り感度を維持できない場合もあり、その結果強い色を呈するようになり、より不可視効果の高いインキが求められるようになってきた。

【特許文献1】特開平6-191137号公報

【特許文献2】特開平6-247087号公報

【特許文献3】特開平7-68982号公報

【特許文献4】特開2003-326879号公報

【特許文献5】特表2002-528657号公報

【特許文献6】特開2005-305745号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、近赤外線吸収剤と蛍光増白剤とを含む平版インキ組成物であって、可視光領域において着色性を有する赤外線吸収インキの不可視性を高めることが出来るインキ組成物を提供することを目的とする。又、本発明は、目視により識別することが困難であり、偽造・改変などを防止するのに有用な情報担持シート、及びこのシートを得るために有用なインキ組成物を提供することを目的とする。又、微細化、薄膜化した情報パターンを形成しうるインキ組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第1の発明としては、

赤外線反射性の表面を有する基材と

この基材の表面に300nm～400nmに励起波長を有し、400nm～550nmに発光波長を有する蛍光増白剤を少なくとも1又は2以上含有し、かつ750nm～1100nmに分光吸収極大波長を有する近赤外線吸収剤を少なくとも1又は2以上含有する平版インキ組成物により形成され、かつ目視により認識困難な微細要素で構成された情報パターンと

を備えており、光学的に読み取り可能な情報担持シートであって、

10

20

30

40

50

情報パターンが、微細なドット状要素で構成されている情報担持シートに関するものである。

【0012】

また、第2の発明としては、前記平版インキ組成物が、蛍光増白剤を0.01重量%～20重量%含有し、かつ近赤外線吸収剤を0.1重量%～20重量%含有することを特徴とする第1の発明に記載の情報担持シートに関するものである。

【0013】

さらに、第3の発明としては、前記平版インキ組成物が、水有りオフセット印刷インキであることを特徴とする第1の発明または第2の発明に記載の情報担持シートに関するものである。

10

【0014】

また、第4の発明としては、前記平版インキ組成物が、水無しオフセット印刷インキであることを特徴とする第1の発明または第2の発明に記載の情報担持シートに関するものである。

【0015】

さらに、第5の発明としては、前記平版インキ組成物が、酸化重合型インキであることを特徴とする第1の発明～第4の発明いずれかに記載の情報担持シートに関するものである。

20

【0016】

また、第6の発明としては、前記平版インキ組成物が、活性光線硬化型インキであることを特徴とする第1の発明～第5の発明いずれかに記載の情報担持シートに関するものである。

【0017】

さらに、第7の発明としては、情報パターンが、平均径1～100μm及び厚み0.5～2μmのドットで構成されている第1の発明～第6の発明いずれかに記載の情報担持シートに関するものである。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明のインキ組成物により、近赤外吸収剤のもつ可視光領域の吸収を蛍光増白剤の発光によって消すことにより不可視性を高め、近赤外線センサーにより高感度で検出可能なインキ組成物を提供することができる。更に、本発明により提供されるインキ組成物を使用した塗膜は、透明性が高く、着色がほとんど見られず、目視で確認することができない。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて具体的に説明する。

【0022】

本発明において蛍光増白剤は、平版インキ組成物に0.01～20重量%添加するのが好ましく、0.5～15重量%添加するのがより好ましい。20重量%を超える添加量では、蛍光増白剤自体の凝集効果によって効率的な発光が得られなくなると共に、インキ流動性が劣化し、印刷適性上好ましくない。特に0.5～15重量%で良好な発光が得られると共に流動性も得られる。0.01重量%未満では十分な発光が得られず、近赤外吸収剤のもつ着色を消色することができない。

50

【0023】

また近赤外吸収剤は、平版インキ組成物に0.1～20重量%添加するのが好ましく、1～15重量%添加するのがより好ましい。20重量%を超える添加量では、分散粒子の凝集によってインキの流動性が劣化し、印刷適性上好ましくない。特に1～15重量%で良好なインキ流動性が得られる。0.1重量%未満では赤外線センサーで検知するのに十分な吸収が得られない可能性がある。なお、インキ組成物としては、従来から使用されている種々の印刷インキが使用できる。

【0024】

本発明のインキ組成物は、少なくとも情報パターンの形態で、目視により基材の赤外線反射性表面と識別困難であれば、可視光域において着色していてもよいが、無色透明である方が好ましい。なお、色彩的にも識別困難であれば、目視による識別をさらに困難にする。そのため、インキ組成物は、微細な情報パターンの形態に限らず、色彩的にも基材表面と識別困難であるのが好ましい。このようなインキ組成物は、可視光領域で、前記赤外線反射性の基材表面と同系統色（同一又は類似色）であるか、又は無色～淡色であるのが好ましい。なお、同系統色及び淡色とは、目視により色彩的に基材と実質的に同視できることを意味し、基材の色に対して、色相、彩度及び／又は明度が同一又は近似（又は類似）する場合が多い。

【0025】

本発明では、微細で均一な厚みを有する薄膜の情報パターンを精度よく形成するため、インキとしては平版インキを用いるのが好ましい。

【0026】

平版インキは、オフ輪インキなどであってもよいが、枚葉インキである場合が好ましい。なお、湿し水を用いる平版印刷インキでパターンを形成すると、輪郭部が鮮明でない場合や、微細な水滴によりドットに巣抜け又は白抜け部が生成し、不均一なパターンが形成され、パターン精度が低下する場合がある。そこで、情報パターンの精度を高めるため、水なし平版インキであるのが好ましい。湿し水を用いる一般的な平版インキに比べて、水なし平版インキを用いると、厚みが均一で、しかもシャープな輪郭の情報パターンを形成でき、基材と情報パターンとの境界域のコントラストが高くなり、微細なパターンを薄くしかも均一に精度よく形成できる。なお、平版インキは、通常、乾性油又は半乾性油（不飽和油脂類）を含む酸化重合型インキである場合が多いが、紫外線硬化型インキなどの活性光線硬化型インキおよび浸透乾燥型インキであってもかまわない。なお、本発明において、活性光線とは、紫外線および電子線を主に示す。

酸化重合型平版インキは、種類に応じてバインダー樹脂、油脂類、高沸点溶媒、ドライヤー、乾燥抑制剤、補助剤などを使用することができる。

【0027】

酸化重合型平版インキのバインダー樹脂としては、例えば、フェノール系樹脂（フェノール系樹脂、ロジン、硬化ロジン、重合ロジンなどのロジン類を用いたロジン変性フェノール系樹脂など）、マレイン酸系樹脂（ロジン変性マレイン酸系樹脂、ロジンエステル系樹脂など）、アルキド樹脂又は変性アルキド樹脂、石油樹脂などが挙げられ、それらは任意に単独または2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0028】

又、油脂類としては、植物油並びに植物油由来の化合物であり、例えばグリセリンと脂肪酸とのトリグリセリドにおいて、少なくとも1つの脂肪酸が炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する脂肪酸であるトリグリセリドと、それらのトリグリセリドから飽和または不飽和アルコールとをエステル反応させてなる脂肪酸モノエステル、あるいは植物油の脂肪酸とモノアルコールを直接エステル反応させた脂肪酸モノエステル、エーテル類が挙げられる。

【0029】

植物油として代表的なものは、アサ実油、亜麻仁油、エノ油、オイチシカ油、オリーブ油、カカオ油、カポック油、カヤ油、カラシ油、キョウウニン油、桐油、ククイ油、クルミ

10

20

30

40

50

油、ケシ油、ゴマ油、サフラワー油、ダイコン種油、大豆油、大風子油、ツバキ油、トウモロコシ油、ナタネ油、ニガーオ、ヌカ油、パーム油、ヒマシ油、ヒマワリ油、ブドウ種子油、ヘントウ油、松種子油、綿実油、ヤシ油、落花生油、脱水ヒマシ油などが挙げられる。

【0030】

又、高沸点溶媒としては、芳香族炭化水素の含有量が1重量%以下の原油由来の溶剤（石油系溶剤）である。この石油系溶剤は、アニリン点が70～110、沸点が230

以上の石油溶剤が適当である。アニリン点が70未満の場合には、樹脂を溶解させる能力が高すぎる為インキ粘度が低くなりすぎ、地汚れ耐性が充分でなくなる。またアニリン点が110を超える場合には、樹脂を溶解させる能力が低すぎる為、インキ粘度が高くなりすぎ、インキ流動性も乏しくなり、ローラー、版、プランケットへのインキの堆積が起こりやすくなる為、好ましく無い。
10

【0031】

又、ドライヤーとしては、酸化重合を促進する酸化重合触媒であり、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、2-エチル酪酸、ナフテン酸、オクチル酸、ノナン酸、デカン酸、2-エチルヘキサン酸、イソオクタン酸、イソノナン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、セカノイック酸、トール油脂肪酸、亜麻仁油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ジメチルヘキサノイック酸、3,5,5,-トリメチルヘキサノイック酸、ジメチルオクタノイック酸、などの有機カルボン酸の金属塩、例えばカルシウム、コバルト、鉛、鉄、マンガン、亜鉛、ジルコニウム、塩などの公知公用の化合物が使用可能であり、印刷インキ表面及び内部硬化を促進するために、これらの複数を適宜併用して使用することもできる。
20

【0032】

又、乾燥抑制剤としては、酸化重合反応に対して阻害効果を有する重合禁止剤であり、ハイドロキノン、2-メチルハイドロキノン、2-tert-ブチルハイドロキノン等に代表されるハイドロキノン誘導体、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン等に代表されるフェノール誘導体、アスコルビン酸、トコフェロール等に代表される抗酸化作用を有するビタミン化合物類などを示し、それらは任意に単独または2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0033】

又、補助剤としては、耐摩擦剤、ブロッキング防止剤、スペリ剤、顔料分散剤、カルナバワックス、木ろう、ラノリンワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの天然ワックス、フィッシャートロプシュ合成ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリテトラフロオロエチレンワックス、ポリアミドワックスなどの合成ワックス、シリコーン添加剤、レベリング剤などを適宜しようすることができる。
30

【0034】

紫外線硬化型平版インキは、種類に応じてバインダー樹脂、モノマー、オリゴマー、光重合開始剤、補助剤などを使用することができる。

【0035】

紫外線硬化型平版インキのバインダー樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体(例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース)、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキッド樹脂、ロジン変性アルキッド樹脂、石油樹脂、尿素樹脂、ブタジエン-アクリルニトリル共重合体のような合成ゴム等を示し、それらは任意に単独または2種類以上を組み合わせて使用することができる。何れもエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー可溶である樹脂が用いられる。
40

【0036】

又モノマーとしては、单官能または多官能の(メタ)アクリレート類をいい、これらを
50

適宜用いることでインキ組成物の粘度を調整することができる。

又オリゴマーとしては、アルキッドアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタン変性アクリレート等が使用される。

【0037】

又紫外線硬化型インキにはその硬化作用を促す成分として1種もしくは2種以上の光重合開始剤を適宜添加することが出来る。

【0038】

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジエチルチオキサントン、2-メチル-1-(4-メチルチオ)フェニル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、ビス-2,6-ジメトキシベンゾイル-2,4,4-トリメチルベンチルfosfinオキサイド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2,2-ジメチル-2-ヒドロキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,4,6,-トリメチルベンジル-ジフェニルfosfinオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(モノフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等が挙げられる。光重合開始剤と併用して、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート等の光促進剤を使用してもよい。

【0039】

又、補助剤としては、耐摩擦剤、ブロッキング防止剤、スペリ剤、顔料分散剤、カルナバワックス、木ろう、ラノリンワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの天然ワックス、フィッシャートロプシュ合成ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ポリテトラフロオロエチレンワックス、ポリアミドワックスなどの合成ワックス、シリコーン添加剤、レベリング剤などを適宜しようすることができる。

【0040】

更に、平版インキには、体质顔料、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミニナホワイト、シリカなどを添加していてもよい。体质顔料の平均粒子径は、例えば、0.01~1μm(好ましくは0.01~0.1μm)程度である場合が多く、炭酸カルシウムを用いる場合が多い。必要であれば、情報パターンを形成するための平版インキには、目視により基材と情報パターンとが識別できない限り、赤外線透過性又は赤外線吸収性顔料(例えば、酸化チタンなどの白色顔料、ジスアゾイエローなどの黄色顔料、ブリリアントカーミン6Bなどの赤色顔料、フタロシアニンブルーなどの青色顔料、黒色顔料、特に減色混合を利用して複数の着色剤成分で調製された黒色着色剤など)を含んでいてもよい。

【0041】

本発明における、蛍光増白剤としては、クマリン誘導体、スチルベン誘導体、ビスオキサゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ナフトルイミド誘導体、キサンテン誘導体、トリメチルジヒドロピリジン誘導体、コエロキセン誘導体、N,N-ジアルキルヒドロキシルアミン、エステル置換、アミド置換またはチオ置換されたN,N-ジアルキルヒドロキシルアミンもしくはN,N-ジベンジルヒドロキシルアミン、またはそれらの塩などを示し、それらは任意に単独または2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0042】

また本発明における、近赤外線吸収剤としては、アセチルアセトンの金属キレート化合物アントラキノン系化合物、ナフトキノン系化合物、ジアミンシスエチレンチオラトニッケル誘導体、芳香族ジアミン金属錯体、脂肪族ジアミン金属錯体、芳香族ジチオール金属錯体、脂肪族ジチオール金属錯体、フタロシアニン誘導体などを示し、それらは任意に単独または2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0043】

10

20

30

40

50

なお、近赤外線吸収剤の含有量が少ないと、平版インキの稠度、粘度特性などが変化し情報パターンの精度が低下する場合がある。そのため、近赤外線吸収剤を含む平版インキでは、近赤外線吸収剤の種類によって体质顔料は含まなくてもよいが、近赤外線吸収剤と体质顔料とを組み合わせるのが好ましい。体质顔料は近赤外線吸収性を有していてもよく近赤外線吸収性がなくてもよい。体质顔料の含有量は、平版インキ全体に対して1～30重量%、好ましくは5～25重量%である。又、近赤外線吸収剤と体质顔料との重量比は、5/95～50/50であり、10/90～45/55が好ましく、15/85～40/60が更に好ましく、20/80～30/70が特に好ましい。

【0044】

平版インキにおいて、各成分の割合は、近赤外線吸剤1～15重量部、体质顔料5～25重量部、バインダー樹脂10～40重量部、油脂類20～30重量部、鉱物油20～30重量部程度であり、助剤などの添加剤を含めて総量100重量部となる割合が好ましい。
10

【0045】

平版インキは、コーンプレート粘度計で25、シェアレート100/sにおける粘度が100.0Pa·s以下が好ましく、40.0Pa·s～80.0Pa·sが更に好ましい。粘度が上記数値より大きくなると、流動性、転移性が低下するため印刷物全体にがさつきの傾向が出てくる。また粘度と共にインキのタック値も上昇するため、紙剥け、紙離れ不良などが発生しやすくなる。また水無し平版インキは、コーンプレート粘度計で25、シェアレート100/sにおける粘度が150Pa·s以下が好ましく、60.0Pa·s～120Pa·sが更に好ましい。粘度が上記数値より大きくなると、平版インキと同様の傾向がでてくると共に、着肉不良が起こりやすくなりドット抜け等印刷品質の低下に繋がり、赤外線センサーに対する読み取り精度にも問題が発生する。また上記数値より小さくなると、地汚れが起こりやすくなり、それによって印刷紙面上に形成される情報パターンが曖昧になり、赤外線センサーによる読み取り精度が低下するばかりでなく、印刷そのものに支障がでるようになる。
20

【0046】

情報パターンによる赤外線の反射率は、照射する赤外線（例えば、波長850～950nmの赤外線）に対して、例えば、0～60%、好ましくは0～50%、さらに好ましくは0～40%程度である。
30

【0047】

情報パターンは、形態的に目視により認識又は識別困難な種々の形態の微細パターンで構成できる。その形状はドット状であってもよく、細線状であってもよい。

【0048】

このような情報パターンは、視覚により識別し難いため、基材に施す部位が制約を受けることがなく、基材の任意の部位に施すことができ、プロセスカラーアイント（赤外線吸収性がないか又は低いインキ）などにより形成される画像部に情報パターンを施しても、画像の品質を損なうことがない。特に、情報パターンと基材とが色彩的にも識別し難いインキを用いると、さらに画像品質を高めることができる。
40

【0049】

プロセスインキによる画像は必ずしも必要ではないが、情報パターンが形成された基材表面には、少なくとも1つの有彩色又は無彩色インキ、特に少なくとも3色のプロセスインキにより、赤外線を透過可能な所定の画像が形成されている場合が多い。この画像を形成するためのインキは、特に制限されず、平版インキ、凸版インキ、グラビアインキ、フレキソインキ、スクリーンインキなどの印刷インキ、インクジェット用インキ、感熱転写用インキ、静電荷像現像用トナーなどであってもよい。

【0050】

また、有彩色又は3色のプロセスインキは、赤外線を透過可能な着色剤、例えば、ジスアゾイエロー、縮合アゾなどの黄色顔料、レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B、ローダミン6G、ローダミンB、ウォッチングレッドなどの赤色顔料、フタロシアニンブ
50

ルーなどの青色顔料、フタロシアニングリーンなどの緑色顔料などを含んでいてもよい。なお、無彩色又は黒色インキの着色剤は、減色混合を利用して、赤外線を透過可能な複数の着色剤、例えば、黄色、赤色及び青色顔料の組合せ、オレンジ色顔料と青色顔料との組合せ、緑色顔料と赤色顔料との組合せ、黄色顔料と紫色顔料との組合せなどにより調製された黒色着色剤であるのが好ましい。

【0051】

基材は、赤外線反射性の表面を有する限り特に制限されず、印刷用紙、グラビア用紙、上質紙、コート紙、バライタ紙、アート紙、キャストコート紙などの紙基材、合成紙、ポリオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂などで構成されたプラスチック基材（又はプラスチックシート）であってもよく、複数の層が積層された積層体（例えば、プラスチックシートに紙がラミネートされた積層体、蒸着フィルムなど）であってもよい。また、基材は、赤外線反射性を有する限り、着色していてもよい。基材としては、通常、白色コート紙などの紙基材、特に白色紙基材を用いる場合が多い。基材の赤外線反射率は、照射する赤外線（例えば、波長850～950nmの赤外線）に対して、例えば、50～100%、好ましくは60～100%、さらに好ましくは70～100%である。

10

【0052】

本発明のインキ組成物は、パスポート、運転免許証、社員証などの身分証明書、株券、債券、小切手、通帳、宝くじ、回数券、定期券、チケットなどの証券類、IDカード、クレジットカード、キャッシュカード、ギフトカード、プリペイドカードなどのカード類の偽造による不正使用の防止に有効である。さらに、種々の印刷物に前記情報パターンを施すことにより、情報パターンに対応する情報を、音声、画像、文字、記号などの可視、可聴、可読可能な情報として再生するのに有用である。

20

【実施例】

【0053】

以下に、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、特に断りがない限り、実施例における「部」は、「重量部」を表わし、「%」は、「重量%」を表す。

【0054】

（ロジン変性フェノール樹脂の製造例）

30

[製造例1]（ロジン変性フェノール樹脂A、平版インキ用）

攪拌機、冷却器、温度計をつけた4つ口フラスコにP-オクチルフェノール1000部、35%ホルマリン850部、93%水酸化ナトリウム60部、トルエン1000部を加えて、80～90℃で6時間反応させた。その後6N塩酸125部、水道水1000部の塩酸水溶液を添加し、攪拌、静置し、上層部を取り出し、不揮発分49%のレゾールタイプフェノール樹脂のトルエン溶液2000部を得て、これをレゾール液Aとした。

【0055】

攪拌機、水分分離器付き冷却器、温度計をつけた4つ口フラスコに、ガムロジン1000部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら200℃で溶解し、上記で製造したレゾール液A1800部を添加し、トルエンを除去しながら230℃で4時間反応させた後、グリセリン110部を仕込み、250℃で10時間反応させ、酸化20以下として、重量平均分子量40000、新日本石油化学（株）AFソルベント6号での白濁温度80℃、樹脂粘度10.0Pa·sの平版インキ用ロジン変性フェノール樹脂Aを得た。

40

【0056】

[製造例2]（ロジン変性フェノール樹脂B、水無し平版インキ用）

攪拌機、冷却器、温度計をつけた4つ口フラスコにP-オクチルフェノール720部、P-ドデシルフェノール375部、パラホルムアルデヒド290部、93%水酸化ナトリウム60部、キシレン800部を加えて、80～90℃で5時間反応させた。その後6N塩酸125部、水道水200部の塩酸水溶液を添加し、攪拌、静置し、上層部を取り出し、不揮発分63%のレゾールタイプフェノール樹脂のキシレン溶液2000部を得て、こ

50

れをレゾール液Bとした。

【0057】

攪拌機、水分分離器付き冷却器、温度計をつけた4つ口フラスコに、ガムロジン600部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら200℃で溶解し、上記で製造したレゾール液B770部を添加し、トルエンを除去しながら220℃で4時間反応させた後、グリセリン67部を仕込み、250℃で12時間反応させ、酸化18以下として、重量平均分子量200000、新日本石油化学(株)AFソルベント6号での白濁温度100℃、樹脂粘度23.0Pa·sの水無し平版インキ用ロジン変性フェノール樹脂Bを得た。

【0058】

(ワニス製造例)

10

[製造例3](ワニス製造例1、平版インキ用)

ロジン変性フェノール樹脂A 42部、大豆油 33部、AFソルベント6号(新日本石油化学(株)製溶剤)24部、ALCH(川研ファインケミカル(株)製ゲル化剤)、1.0部を190℃で1時間加熱攪拌して、平版インキ用ワニスAを得た。

【0059】

[製造例4](ワニス製造例2、水無し平版インキ用)

ロジン変性フェノール樹脂A 42部、大豆油 28部、大豆脂肪酸イソブチルエステル(当榮ケミカル(株)製) 5部、ダイヤレン168(三菱化学(株)製、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン混合物) 10部、AFソルベント6号(新日本石油化学(株)製溶剤) 14部、ALCH(川研ファインケミカル(株)製ゲル化剤)、1.0部を190℃で1時間加熱攪拌して、水無し平版インキ用ワニスBを得た。

20

【0060】

[製造例5](ワニス製造例3、紫外線硬化型平版インキ用)

ダップートDT170(東都化成(株)製)25部を90-100℃に加熱したDPHA(日本化薬(株)製)75部に投入し90-100℃で1時間加熱攪拌して、紫外線硬化型平版インキ用ワニスCを得た。

【0061】

[製造例6](ワニス製造例4、紫外線硬化型水無し平版インキ用)

ダップートDT170(東都化成(株)製)32部を90-100℃に加熱したDPHA(日本化薬(株)製)68部に投入し90-100℃で1時間加熱攪拌して、紫外線硬化型水無し平版インキ用ワニスDを得た。

30

【0062】

尚、白濁温度は新日本石油化学(株)製AFソルベント6の10%希釈状態のものをNOVOCONTROL社製、CHEMOTORONICにて測定。樹脂粘度は、樹脂/亜麻仁油=1/2の重量比の混合物を180-200℃で加熱攪拌して得たワニスのコーンプレート粘度計による25℃での粘度値である。

(近赤外吸収ベースインキ製造例)

【0063】

[製造例7](近赤外吸収ベースインキ製造例1、平版インキ用)

ワニスA33.5部、白艶華O(白石工業(株)製炭酸カルシウム)20部、イーエクスカラーIR-12((株)日本触媒製近赤外線吸収剤)2部、AFソルベント6号8.2部を3本ロールミル、温度条件60℃にて、分散粒子径測定器(グラインドメーター)で粒子径が7.5ミクロン以下になるまで練肉し、平版インキ用近赤外吸収ベースインキAを得た。

40

【0064】

[製造例8](近赤外吸収ベースインキ製造例2、水無し平版インキ用)

ワニスB33.5部、白艶華O(白石工業(株)製炭酸カルシウム)20部、イーエクスカラーIR-12((株)日本触媒製近赤外線吸収剤)2部、AFソルベント6号8.2部を3本ロールミル、温度条件60℃にて、分散粒子径測定器(グラインドメーター)で粒子径が7.5ミクロン以下になるまで練肉し、水無し平版インキ用近赤外吸収ベース

50

インキ B を得た。

【 0 0 6 5 】

[製造例 9] (近赤外吸収ベースインキ製造例 3 、紫外線硬化型平版インキ用)

ワニス C 3 5 . 5 部、白艶華 O (白石工業 (株) 製炭酸カルシウム) 2 0 部、イーエクスカラー I R - 1 2 ((株) 日本触媒製近赤外線吸収剤) 2 部、アロニックス M - 4 0 8

6 . 2 部を 3 本ロールミル、温度条件 6 0 にて、分散粒子径測定器 (グラインドメーター) で粒子径が 7 . 5 ミクロン以下になるまで練肉し、紫外線硬化型平版インキ用近赤外吸収ベースインキ C を得た。

【 0 0 6 6 】

[製造例 1 0] (近赤外吸収ベースインキ製造例 4 、紫外線硬化型水無し平版インキ用)

ワニス D 3 2 . 5 部、白艶華 O (白石工業 (株) 製炭酸カルシウム) 2 0 部、イーエクスカラー I R - 1 2 ((株) 日本触媒製近赤外線吸収剤) 2 部、アロニックス M - 4 0 8

9 . 2 部を 3 本ロールミル、温度条件 6 0 にて、分散粒子径測定器 (グラインドメーター) で粒子径が 7 . 5 ミクロン以下になるまで練肉し、紫外線硬化型水無し平版インキ用近赤外吸収ベースインキ D を得た。

蛍光増白剤ベースインキ製造例

本発明による蛍光増白剤は、チバスペシャリティーケミカルズ社製 Y u b i t e x O B を使用した。

【 0 0 6 7 】

[製造例 1 1] (蛍光増白剤ベースインキ製造例 1 、平版インキ用)

表 1 の配合に従って、3 本ロール、温度条件 3 0 にて、分散粒子径測定器 (グラインドメーター) で粒子径が 7 . 5 ミクロン以下になるまで練肉し、平版インキ用蛍光増白剤ベースインキ A を得た。

【 0 0 6 8 】

[製造例 1 2] (蛍光増白剤ベースインキ製造例 2 、水無しインキ用)

表 1 の配合に従って、3 本ロール、温度条件 3 0 にて、分散粒子径測定器 (グラインドメーター) で粒子径が 7 . 5 ミクロン以下になるまで練肉し、水無し平版インキ用蛍光増白剤ベースインキ B を得た。

【 0 0 6 9 】

[製造例 1 3] (蛍光増白剤ベースインキ製造例 3 、紫外線硬化型平版インキ用)

表 1 の配合に従って、3 本ロール、温度条件 3 0 にて、分散粒子径測定器 (グラインドメーター) で粒子径が 7 . 5 ミクロン以下になるまで練肉し、紫外線硬化型平版インキ用蛍光増白剤ベースインキ C を得た。

【 0 0 7 0 】

[製造例 1 4] (蛍光増白剤ベースインキ製造例 4 、紫外線硬化型水無し平版インキ用)

表 1 の配合に従って、3 本ロール、温度条件 3 0 にて、分散粒子径測定器 (グラインドメーター) で粒子径が 7 . 5 ミクロン以下になるまで練肉し、紫外線硬化型水無し平版インキ用蛍光増白剤ベースインキ D を得た。

【 0 0 7 1 】

[実施例 1] 平版インキ

表 2 の配合に従って、3 本ロール、温度条件 3 0 にて、近赤外吸収ベースインキ A 、蛍光増白剤ベースインキ A を、ワニス A 、金属ドライヤー、 A F ソルベント 6 号、耐摩擦コンパウンド、乾燥抑制剤で希釈調整し、平版印刷用インキ N I R F L - 1 を粘度 6 0 . 0 P a · s で得た。

【 0 0 7 2 】

[実施例 2] 水無し平版インキ

表 2 の配合に従って、3 本ロール、温度条件 3 0 にて、近赤外吸収ベースインキ B 、蛍光増白剤ベースインキ B を、ワニス B 、金属ドライヤー、 A F ソルベント 6 号、耐摩擦コンパウンド、乾燥抑制剤で希釈調整し、近赤外吸収水無し平版印刷用インキ N I R F L - 2 を粘度 9 0 . 0 P a · s で得た。

10

20

30

40

50

【0073】

[実施例3] 紫外線硬化型平版インキ

表2の配合に従って、3本ロール、温度条件30にて、近赤外吸収ベースインキC、蛍光増白剤ベースインキCを、ワニスC、イルガキュア907、アロニックスM-408、耐摩擦コンパウンド、重合禁止剤で希釈調整し、近赤外吸収紫外線硬化型平版印刷用インキNIRFL-3を粘度60.0Pa·sで得た。

【0074】

[実施例4] 紫外線硬化型水無し平版インキ

表2の配合に従って、3本ロール、温度条件30にて、近赤外吸収ベースインキD、蛍光増白剤ベースインキDを、ワニスD、イルガキュア907、アロニックスM-408、耐摩擦コンパウンド、重合禁止剤で希釈調整し、近赤外吸収紫外線硬化型水無し平版印刷用インキNIRFL-4を粘度90.0Pa·sで得た。 10

【0075】

[比較例1] 平版インキ

表2の配合に従って、3本ロール、温度条件30にて、近赤外吸収ベースインキAを、ワニスA、金属ドライヤー、AFソルベント6号、コンパウンド、乾燥抑制剤で希釈調整し、平版印刷用メジウムインキM-1を粘度60.0Pa·sで得た。

【0076】

[比較例2] 水無し平版インキ

表2の配合に従って、3本ロール、温度条件30にて、近赤外吸収ベースインキBを、ワニスB、金属ドライヤー、AFソルベント6号、コンパウンド、乾燥抑制剤で希釈調整し、水無し平版印刷用メジウムインキM-2を粘度90.0Pa·sで得た。 20

【0077】

[比較例3] 紫外線硬化型平版インキ

表2の配合に従って、3本ロール、温度条件30にて、近赤外吸収ベースインキCを、ワニスC、イルガキュア907、アロニックスM-408、コンパウンド、重合禁止剤で希釈調整し、紫外線硬化型平版印刷用メジウムインキM-3を粘度60.0Pa·sで得た。

【0078】

[比較例4] 紫外線硬化型水無し平版インキ

表2の配合に従って、3本ロール、温度条件30にて、近赤外吸収ベースインキDを、ワニスD、イルガキュア907、アロニックスM-408、コンパウンド、重合禁止剤で希釈調整し、紫外線硬化型水無し平版印刷用メジウムインキM-4を粘度90.0Pa·sで得た。 30

【0079】

実施例1～4、及び比較例1～4で得られたインキを、オフセット枚葉印刷機を用いて印刷し、校正刷りサンプルを得た。印刷サンプルの作成条件は以下に記す。

【0080】

[平版インキ印刷条件]

印刷機 : LITHRONE 426 ((株)小森コーポレーション製、枚葉菊半裁
4色機)

版 : 平版用CTP版 HP-F (富士フィルムグラフィックシステムズ
(株)製)

湿し水 : アクワユニティSNP 2.0% (東洋インキ製造(株)製)

用紙 : 特菱アート両面N 79.5kg Y目 (三菱製紙(株)製)

印刷速度 : 8000 sheet/hour

【0081】

[水無し平版インキ印刷条件]

印刷機 : LITHRONE 426 ((株)小森コーポレーション製、枚葉菊半裁
4色機)

版 : 水無し平版用 C T P 版 V G 5 (東レ (株) 製)
 用紙 : 特菱アート両面 N 79.5 kg Y 目 (三菱製紙 (株) 製)
 印刷速度 : 8000 sheet / hour

【 0082 】

[視認性の確認]

本発明による蛍光増白剤の効果を確認する為に、オフセット枚葉印刷機を用いて印刷した校正刷りサンプルの各網点面積率における網点の視認性を評価するために、印刷サンプルを J I S Z 8723 によって規定される人工昼光 D 50 照明によるブースにて観察し、白紙部分と印刷部分との色相差を識別できるかどうか確認した。評価は下記の基準で実施した。

10

目視により色相差を確認できない。 :
 目視により色相差を僅かであるが確認できる :
 目視により色相差をはっきりと確認できる。 : x

【 0083 】

[分光反射率測定]

本発明に用いた近赤外線吸収材料の赤外線センサーに対する感度を評価するために、印刷サンプルの分光反射率曲線 ((株)島津製作所製 UV 3600) の測定を行った。測定条件は以下に記す。

測定器 : UV 3600 ((株)島津製作所製 紫外可視近赤外分光光度計)
 波長範囲 : 350.00 - 1000.00 nm
 サンプリングピッチ : 0.50 nm
 スキャンスピード : 高速
 測光値 : 反射率
 スリット幅 : 20 nm
 検出器 : 積分球
 ベースライン : 特菱アート両面 N 79.5 kg Y 目 (三菱製紙 (株) 製)
 測定箇所 : 印刷サンプルの 100% ベタ部分

20

【 0084 】

また赤外線センサーに対する感度の評価に関しては、近赤外線吸収剤イーエクスカラー I R - 12 を含む実施例 1 - 4 、比較例 1 - 4 のインキのもつ吸収極大波長 898 nm における反射率を用いて以下判断基準で判定した。

30

40% ~ 100% : 感度劣
 0% ~ 40% : 感度良

【 0085 】

[赤外線読取装置による画像撮影]

波長領域 850 nm ~ 950 nm における透過可能なフィルターを装着した顕微鏡 (オリンパス (株) 製 MX - 61 IR) を用いて、印刷サンプル (網点 = 20%) の画像撮影を行った。

【 0086 】

【表1】

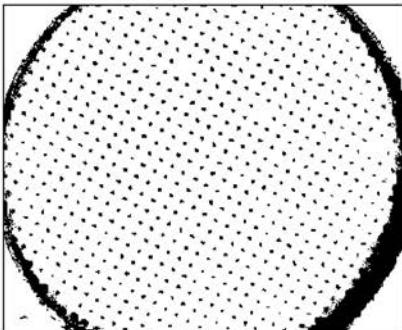
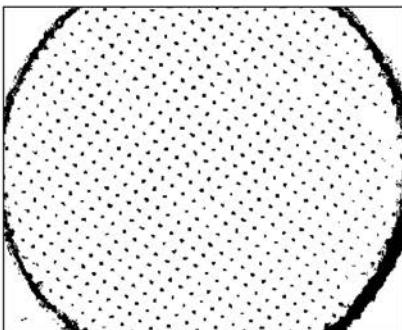
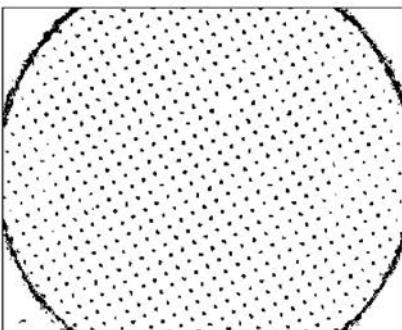
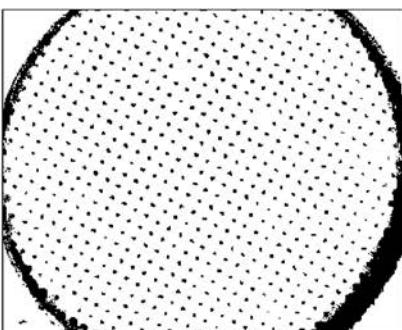
	A	B	C	D
YubitexOB	1. 0	1. 0	1. 0	1. 0
ワニスA	21. 0			
ワニスB		21. 0		
ワニスC			21. 0	
ワニスD				21. 0
合計	22. 0	22. 0	22. 0	22. 0

【0087】

【表2】

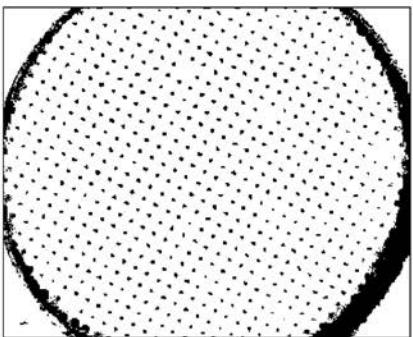
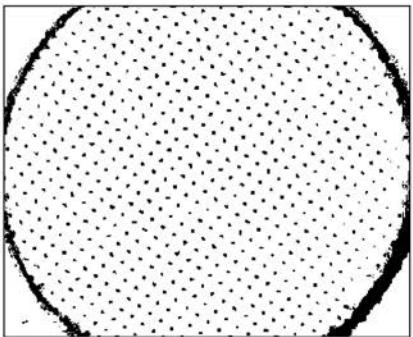
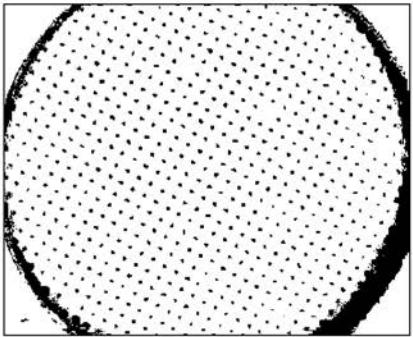
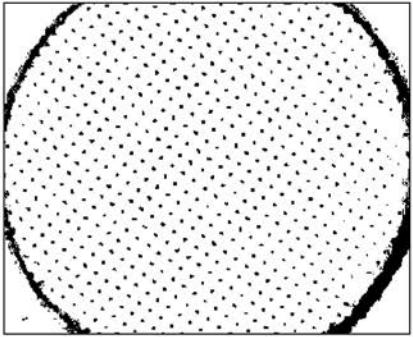
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	NIR FL-1	NIR FL-2	NIR FL-3	NIR FL-4	NIR -1	NIR -2	NIR -3	NIR -4
近赤外吸収 ベースインキ A	63.7				63.7			
近赤外吸収 ベースインキ B		63.7				63.7		
近赤外吸収 ベースインキ C			63.7				63.7	
近赤外吸収 ベースインキ D				63.7				63.7
蛍光増白剤 ベースインキ A	22.0							
蛍光増白剤 ベースインキ B		22.0						
蛍光増白剤 ベースインキ C			22.0					
蛍光増白剤 ベースインキ D				22.0				
ワニスA	1.2				23.0			
ワニスB		1.2				23.0		
ワニスC			1.2				23.0	
ワニスD				1.2				23.0
金属ドライヤ -	0.9	0.9			0.9	0.9		
イルガキュア 907			0.9	0.9			0.9	0.9
AFソルベント 6号	4.9	4.9			5.1	5.1		
アロニックス M-408			4.9	4.9			5.1	5.1
コンパウンド	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
乾燥抑制剤 (重合禁止剤)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
合計	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0	100. 0

【表3】

	蛍光増白 剤の有無	視認性		分光反射率 (898nm)	画像 (網点面積率20%)	
実施例1	有	網点 面積率 20%	○	36%		10
		網点 面積率 30%	○			
		網点 面積率 80%	△			
実施例2	有	網点 面積率 20%	○	37%		20
		網点 面積率 30%	○			
		網点 面積率 80%	△			
実施例3	有	網点 面積率 20%	○	38%		30
		網点 面積率 30%	○			
		網点 面積率 80%	△			
実施例4	有	網点 面積率 20%	○	37%		40
		網点 面積率 30%	○			
		網点 面積率 80%	△			

【0089】

【表4】

比較例1	無	網点面積率 20%	△	36%		10
		網点面積率 30%	×			
		網点面積率 80%	×			
比較例2	無	網点面積率 20%	△	36%		20
		網点面積率 30%	×			
		網点面積率 80%	×			
比較例3	無	網点面積率 20%	△	37%		30
		網点面積率 30%	×			
		網点面積率 80%	×			
比較例4	無	網点面積率 20%	△	38%		40
		網点面積率 30%	×			
		網点面積率 80%	×			

【0090】

表3に示すように、蛍光増白剤を含む実施例1-4のインキ組成物は、印刷した際の網点面積率(%)によって、不可視性が向上し白色紙基材との明確な色相差が確認されなくなった。また蛍光増白剤を添加することによって、近赤外領域(吸収極大波長; 898nm)における分光反射率が36%程度と感度良好であり、また赤外線透過フィルターを装着した顕微鏡によって網点形状をはっきり確認することができた。一方、表4に示す比較例1-4のインキ組成物は、印刷した際の着色が各網点面積率(%)において確認され、視認性が悪い結果となった。

【0091】

本発明により蛍光増白剤を添加することによって得られる平版インキ組成物を用いた印刷物は、不可視性が向上し、よりステルス性を高めた近赤外線吸収インキ組成物が得られ

るようになった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-183037(JP,A)
特開2006-143778(JP,A)
特開2005-248050(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/02
B32B 27/00