

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4891997号
(P4891997)

(45) 発行日 平成24年3月7日 (2012.3.7)

(24) 登録日 平成23年12月22日 (2011.12.22)

(51) Int. Cl.	F I
G O 3 G 9/08 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 9 1
G O 3 G 9/087 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 2 1
G O 3 G 9/097 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 4 4
G O 3 G 9/09 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 6 1
G O 3 G 9/083 (2006.01)	G O 3 G 9/08 3 0 1
請求項の数 25 (全 17 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2008-527000 (P2008-527000)	(73) 特許権者	508049477
(86) (22) 出願日	平成18年8月10日 (2006.8.10)		トロイ グループ、インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2009-505155 (P2009-505155A)		.
(43) 公表日	平成21年2月5日 (2009.2.5)		アメリカ合衆国、カリフォルニア 9 2 6
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/031048		2 6、コスタ メサ、スイート 2 0 0、
(87) 国際公開番号	W02007/021752		3 5 3 5 ハイランド アヴェニュー
(87) 国際公開日	平成19年2月22日 (2007.2.22)	(74) 代理人	100090446
審査請求日	平成20年7月16日 (2008.7.16)		弁理士 中島 司朗
(31) 優先権主張番号	11/206,498	(74) 代理人	100072442
(32) 優先日	平成17年8月18日 (2005.8.18)		弁理士 松村 修治
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100125597
			弁理士 小林 国人
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セキュリティ画像を生成する方法、トナーを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

トナーを用いて紙からなる基板にセキュリティ画像を生成する方法であって、
前記トナーは、
前記基板の第 1 の表面に画像を生成するための着色剤と、
キサントゲン、ジスアゾ、アントラキノンからなる群から選択され、前記基板の一部を
マイグレーションして前記画像の不滅コピーを前記基板の中に形成する可視染料とを有し
、

前記可視染料は、
アセトン、メタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ミネラルスピリ
ッツ、ガソリン、クロロフォルム、ヘプタン、ジエチルエーテルから選択される溶剤に接
すると、さらに前記基板の一部を拡散し、
当該基板の中にしみを形成することを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記可視染料が前記基板内をマイグレーションするのを促進させる溶剤として作用する
マイグレーション促進剤をさらに有すること、
を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記マイグレーション促進剤は
オイル、可塑剤、液状ポリマー、あるいはそれらの組み合わせから成るグループから選

択された材料で成ること、

を特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記トナーが、熱可塑性バインダをさらに有すること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記熱可塑性バインダの構成成分は、ポリエステル樹脂、スチレンの単独ポリマーあるいは共重合ポリマー、エポキシ樹脂、そしてラテックススペースの樹脂のうち 1 つ以上から成るグループから選択された材料から成ること、

を特徴とする請求項 4 に記載の方法。

10

【請求項 6】

前記トナーが、

電荷制御剤をさらに有すること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記電荷制御剤は、銅フタロシアニン顔料、アルミニウム錯塩、第4級フッ素アンモニウム塩、クロム錯塩タイプのアゾ染料、クロム錯塩、およびカリックスアレーン化合物から成るグループから選択された材料で成ること、

を特徴とする請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

20

前記着色剤は、酸化鉄、マグネタイト物質、カーボンブラック、マンガン二酸化物、酸化銅、そしてアニリンブラックから成るグループから選択された材料で成ること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記可視染料はキサントンを有すること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記可視染料は赤のジスアゾ化合物を有すること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

30

前記可視染料は青のアントラキノン化合物を有すること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記可視染料は、基板の第 1 の表面から基板の第 2 の表面までマイグレーションして画像の不滅コピーを前記第 2 の面に形成するように構成されていること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記溶剤は極性溶剤であること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

40

前記溶剤は非極性溶剤であること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記着色剤は、磁気インク文字認識印刷技術と共に用いるのに適した磁性材料を含むこと、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記トナーは、

離型剤をさらに有すること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 17】

前記離型剤は、ポリオレフィンおよびポリオレフィンの誘導体から成るグループから選択された材料を有すること、

を特徴とする請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記トナーは、1 成分現像システム、2 成分現像システム、または蒸気溶融定着システムのうちいずれかで利用できるよう構成されていること、

を特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

セキュリティ画像を紙からなる基板に生成するのに用いるトナーを製造する方法であって、 10

バインダ樹脂粒子を溶融混練する溶融混練ステップと、

前記紙からなる基板の第 1 の表面に画像を生成するための着色剤と、キサントン、ジスアゾ、アントラキノンからなる群から選択された可視染料とを、前記バインダ樹脂粒子と混合して混合物を形成する混合ステップと、

を有し、

前記トナーが前記基板に塗布されるときに、前記可視染料は、前記基板の一部をマイグレーションして前記画像の不滅コピーを前記着色材によって前記基板の表面に形成し、

前記可視染料は、アセトン、メタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ミネラルスピリッツ、ガソリン、クロロフォルム、ヘプタン、ジエチルエーテルから選択される溶剤に接すると、更に前記基板の一部を拡散して、 20

当該基板の中にしみを形成すること、

を特徴とする製造方法。

【請求項 20】

前記混合ステップは、機械的摩擦を用いて混合する処理を有すること、

を特徴とする請求項 19 に記載の製造方法。

【請求項 21】

気流粉碎によって混合物を微粉碎することで微粉碎粒子を形成するステップを更に有すること、

を特徴とする請求項 19 に記載の製造方法。 30

【請求項 22】

微粉碎粒子を分級するステップをさらに有すること、

を特徴とする請求項 21 に記載の製造方法。

【請求項 23】

前記分級するステップは、中心粒径 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の粒子を分離する処理を有すること、

を特徴とする請求項 22 に記載の製造方法。

【請求項 24】

分級された粒子を無機材料と乾燥混合するステップをさらに有すること、

を特徴とする請求項 22 に記載の製造方法。 40

【請求項 25】

前記トナーは、溶融分散法、分散重合法、懸濁重合法、乳化、溶融混練、スプレードライ法から成るグループから選択されたプロセスを用いて形成されること、

を特徴とする請求項 19 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願との相互参照)

本出願は、「セキュリティ画像生成のためのトナー、そして、その形成方法および使用方法」という名称の、2003 年 5 月 14 日出願の米国出願：10 / 437, 816 号の 50

部分継続出願であり、「トナーベース画像のセキュリティ印刷のための方法および装置」という名称の、2002年5月16日出願の米国特許予備出願：60/381,405号に関する出願日遡及の利益を享受する。

【0002】

本発明は、文書を印刷および複写するためのシステムならびに方法に関する。さらに詳しく言えば、本発明は、文書が偽造されにくく、化学的な攻撃に敏感で、文書の原版を容易に識別できる、というセキュリティ性のある形で、文書の印刷および複写を行うための改良型トナー、ならびにそうしたトナーの利用方法および製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

電子写真、イオノグラフィー、磁気記録、そして同様の画像生成技術を含むトナーベースの文書画像生成は一般的に、静電気性あるいは磁気性の画像を帯電性あるいは磁性の光伝導体プレートまたはドラムの上に形成する処理、プレートまたはドラムに帯電トナーあるいは磁性トナーをかける処理、画像を紙などの基板に転写する処理、そして熱、圧力および/または溶剤を使ってトナーを基板に溶解定着させる処理を含む。こうした技術を使えば、比較的廉価で、画像を簡単に基板表面に形成することができる。

【0004】

トナーベースの画像生成は、画像コピー生成技術として比較的速く廉価であるため、従来は他の形の印刷法や画像生成法（インパクト印刷やインクジェット印刷）を使って形成されていた文書を作るのに利用されることが多くなっている。例えば、近年、トナーベースの画像生成は、個人用小切手、株券、紙幣などの金融文書、遺書や捺印証書などの法的文書、ならびに薬剤処方箋および医師の指示書などの医療用文書を作るのに利用されている。残念なことに、トナーベースの画像技術を使って作られた文書は、画像が基板表面に形成されるため、偽造および/または複製が比較的容易である。

【0005】

セキュリティ文書を印刷または形成する技術は、長年にわたってさまざまなものが開発されてきた。例えば、1992年6月23日にGruber等によってなされた米国特許5,124,217号の文書には、電子写真印刷用のセキュリティ印刷トナーが開示されている。このトナーは、文書偽造でしばしば使われるトルエンなどの溶剤に晒されると、偽造が試みられたことを示す着色汚れを発生させる。このトナーは、印刷された画像の一部を特定の溶剤で除去した場合に偽造が試みられたことを示す、という形でのみ有用である。したがって、このトナーを用いても、文書に材料（物質）を追加する形での偽造や文書の複製に対しては、危険を軽減する効果はない。

【0006】

1998年2月3日にMarinello等によってなされた米国特許5,714,291号の文書には、紫外線感応性のサブミクロン粒子を含んだ別のトナーが開示されている。文書の真贋は、紫外線スキャナーを使って識別することができる。紫外線スキャナーの利用が必要になるということは、偽造分析に費用がかかると共に、追加の機器が必要になるということなので、一般的に好ましくない。

【0007】

セキュリティ画像を生成する他の方法には、画像の印刷先となる紙を加工するものがある。そのように加工された紙には、比較的インク吸収性の低いコーティングを有する紙や、ロイコインクと色素受容体とが入った粉碎可能なマイクロカプセルを含んだ紙がある。これらの形の紙を含む技術はインパクト型の印刷や複写に対しては比較的良好であるが、トナーベースの印刷方法に関してはうまく働かないであろう。

【0008】

セキュリティ画像を制作するための技術には他に、特殊コーティングを紙に施し、静電プロセスで生成された画像の耐汚染性を高める、というものがある。しかし、コーティングは一般的に、文書に素材を加える能力や文書の真贋証明能力には効果を与えないと思われる。

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

以上に述べた理由から、トナーベース印刷を用いてセキュリティ文書を形成するための改良型の方法や機器であって、比較的簡単に廉価なものが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、セキュリティ画像を生成するための改良型トナーと、当該トナーの改良型の形成方法および使用方法とを提供することを目的とする。本発明は、現在公知のトナーならびに方法のさまざまな問題点に対処することに加え、一般的に言えば、変造が困難で、しかも画像が化学的または物理的に変造されたかどうかを視覚的に判断することが容易な画像を生成するためのトナーを提供する。

10

【発明の効果】

【0011】

本発明の各種実施の形態において、トナーは着色剤と染料とを有する。印刷文書に手を加える（例えば着色剤を除去する）目的で使用された極性および／または非極性の溶剤にさらされた場合、染料はマイグレーションおよび／または溶解する。これにより、染料は、偽造の試みがなされたタイミングを示す、という更なるセキュリティ機能を追加する。

本発明の1つの実施の形態によるトナーは、着色剤と染料とを有し、当該着色剤は基板の第1の表面に印刷画像を形成し、前記染料は、基板をマイグレーションして、基板の第2の表面に当該印刷画像の目に見える潜像を形成する。当実施の形態の1つの側面として、トナーは、着色剤および染料に加えて、熱可塑性樹脂バインダ、電荷制御剤、離型剤を有する。また、当実施の形態の別の側面として、トナーはマイグレーション促進剤を含む。マイグレーション促進剤の例としては、オイル、可塑剤、その他ポリマー物質があげられる。一般的に、マイグレーション促進剤は、染料が基板の第1の表面から第2の表面までマイグレーションするのを促進し、染料に対して溶剤として働く。

20

【0012】

本トナーを基板（紙など）と組み合わせて用いることで生成することのできるセキュリティ画像は、偽造が困難であり、基板の第1の表面に形成された印刷画像と基板の第2の表面側に現れる印刷画像のコピー（染料で形成されたもの）とを比較することによって、画像が文書と同一かどうかを容易に判定できる、というものである。

30

本発明のさらに別の実施の形態によるトナーは、着色剤と染料とを有し、当該着色剤は基板の第1の表面に印刷画像を形成し、当該染料は基板の途中までマイグレーションして、印刷画像のコピーを基板の第1の表面から見える形で形成する。印刷画像を染料で形成されたコピーと比較することで、元の印刷画像が変造されたかどうかを判定することができる。

【0013】

本発明の別の実施の形態によるトナーは、無色の染料形成剤および／または相互反応物質を含み、当該相互反応物質は染料形成剤と反応して印刷画像の潜像を形成する。

本発明のさらに別の実施の形態としてトナー形成方法があり、当該方法は、バインダ樹脂粒子を溶融混練するステップと、着色剤粒子、電荷制御剤、離型剤、染料、そしてマイグレーション物質を樹脂粒子と混合するステップと、混合物を冷却するステップと、混合物を分級するステップと、そして分級した混合物と無機材料とを乾式混合するステップとを有する。本発明の別の実施の形態では、トナーは、溶融分散法、分散重合法、懸濁重合法、あるいはスプレードライ法を用いて形成される。

40

【0014】

本発明の別の実施の形態では、基板への画像形成は、基板の第1の表面に画像を静電転写し、マイグレーション染料を含むトナーを基板に付着させて、基板の第2の表面に現れる形で画像のコピーを形成する、という形で行われる。当実施の形態の1つの側面として、画像形成方法は、マイグレーション促進剤を含んだ基板を設ける、というステップを含

50

む。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明について、図面を参照しながら、本発明の詳細な説明と特許請求の範囲とを読めば、さらに完全な理解を得られるだろう。なお、すべての図面を通して、同じ参照番号は、類似の部材を示す。

当業者であれば理解できるだろうが、図面に示す部材は、簡素かつ明確になるように図示したものであって、必ずしも原寸で描かれたものではない。例えば、図中の部材のいくつかについては、本発明の実施の形態をより理解しやすくするために、他の部材と比べて誇張してある。

【0016】

以下の説明は、当業者が本発明を製造および使用することを可能にするためのものであり、本発明の実行にあたってのベストモードと発明者が考える様態を示している。しかしながら、ここに規定してあるのは、文書にセキュリティ画像を生成するためのトナー、ならびにそのシステムの形成方法および利用方法の一般原理であって、当業者であれば、本説明に対しさまざまな変更を加える余地のあることは容易に理解できるだろう。

【0017】

図1に示すのは、本発明のトナーを用いてセキュリティ文書を印刷するためのシステム100である。システム100は、トナー102と基板104とを有し、それらは協働して印刷画像と当該画像の潜像コピーとを生成し、潜像コピーは印刷画像の下にくる。印刷画像は基板104の第1の表面106上にあり、潜像コピーは基板の第1の表面(106)および/または第2の表面(108)に現れる。印刷画像と潜像コピーとの間にずれがあれば偽造されたことを示し、潜像コピーがあるべきところになければ文書が複写されたことを示す。よって、システム100を利用して形成された文書は、偽造が困難であり、複製された文書は容易にそれと検知される。

【0018】

システム100を用いて画像を基板に印刷する場合は、例えば、静電印刷法やファクシミリ印刷法を用いてトナー102を基板104に転写する。この場合、トナーは基板の一部分に転写されて所望の画像を作り、その画像は、例えば熱および/または蒸気溶剤プロセスを用いて基板に定着される。印刷画像の潜像は、文書の印字面の下にある領域に毛細現象あるいはクロマトグラフィーの形で染料をマイグレーションさせることで形成される。

【0019】

図2(a)、図2(b)は、システム100を使って形成された小切手200を示す。具体的に言えば、図2(a)は、小切手の第1の表面204に印刷された画像202を示す。さらに画像206が、染料のマイグレーションによって形成されており、これは小切手の反対側の面208上に、あるいはこの面から肉眼で見える形で形成されている。

図1をふたたび参照する。本発明の1つの実施の形態におけるトナー102は、熱可塑性バインダ樹脂、着色剤、電子制御剤、そしてマイグレーション染料110を含む。熱可塑性バインダ樹脂、着色剤、電子制御剤はそれぞれ、一般的なトナーに使われているものと同じでよい。トナー102にはさらに、マイグレーション剤112などの他の成分を配合してもよい。マイグレーション剤112は、染料110が基板をマイグレーションすること、および/または、染料が最初にマイグレーションした後、これを所定位置に溶融定着するのを助ける(例えば、染料の側面流動を軽減する)よう構成すればよい。例示目的で、染料およびマイグレーション剤だけを別々に図1に示している。図に示すトナーは1成分トナーだが、ここで説明するようなセキュリティ文書の形成には、2成分トナーを含む組成(例えばトナーと現像剤)を用いることもできる。

【0020】

熱可塑性バインダ樹脂は、トナーが基板に溶融定着するのを助ける。本発明の1つの実施の形態におけるバインダ樹脂の溶融率は、125の状態です約1g/10分~50g/

10

20

30

40

50

10分であり、ガラス転移温度は約50～65である。熱可塑性バインダ樹脂に適した素材の例としては、ポリエステル樹脂、スチレンの共重合ポリマー、および/または、単独ポリマー（例：スチレンアクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン-ブタジエン-エポキシ樹脂、ラテックススペースの樹脂など）がある。具体的な例では、熱可塑性バインダ樹脂としては、EliokemがPliolite S5A樹脂として発売しているスチレンブタジエン共重合ポリマーがある。

【0021】

トナー102と共に使う着色剤は、電子写真画像印刷に使われる着色剤（酸化鉄、他のマグネタイト物質、カーボンブラック、マンガニ二酸化物、酸化銅、そして、アニリンブラックなど）であれば何でもよい。具体的な例を1つ挙げれば、着色剤としては、Rockwo
od Pigments社からMapico Blackとして発売されている酸化鉄がある。

10

電荷制御剤は、トナー内部に所望の電荷を維持するのを助けることで、静電ドラムなどから基板への画像転写を容易にする。本発明の1つの実施の形態による電荷制御剤は、負帯電の制御化合物を含み、当該制御化合物は、金属塩あるいは非金属錯塩（銅フサロシアニン色素、アルミニウム錯塩、第4級フッ素アンモニウム塩、クロム錯塩タイプのアゾ染料、クロム錯塩、そしてカリックスアレーン化合物など）である。

【0022】

上記のように、トナーにはさらに、ワックスなどの離型剤を配合してもよい。離型剤は、低分子重量のポリオレフィンあるいはその誘導体（ポリプロピレンワックスあるいはポリエチレンワックス、または、ポリプロピレンワックスとポリエチレンワックスとの共重
合体など）を含む。

20

本発明による好適な染料は、基板104の中への強い色素吸収性、マイグレーション液内の十分な溶解性、優れた安定性を示し、そして、文書偽造の試み（例えば、基板上面から画像を除去しようとする試み）に用いられる極性および/または非極性の溶剤の中では溶解および/またはマイグレーションする。こうした偽造の試みに用いられる極性溶剤の例としては、アセトン、メタノール、メチルエチルケトン、酢酸エチルがある。また、極性溶剤の例としては、トルエン、ミネラルスピリッツ、ガソリン、クロロフォルム、ヘプタン、ジエチルエーテルがある。さらに、周囲の熱、光、および湿度の状態から、望ましくは非中毒性であるトナーの現像特性が悪影響を受けないことが好ましい。

また、染料は不減性であるのが好ましい。トナー102の溶解性染料の例としては、フェナジン染料、スチルベン染料、ニトロソ染料、トリアノールメタン染料、ジアリールメタン染料、シアニン染料、ペリレン染料、タートラジン染料、キサントン染料、アゾ染料、ジアゾ染料、トリフェニルメタン染料、フルオラン染料、アントラキノン染料、ピラゾロン染料、キノリン染料、フタロシアニン染料がある。

30

本発明の1つの実施の形態では、染料は、赤色であり、キサントンから作られ、Baso Red 546という商号で発売されているものとする。また、本発明の別の実施の形態では、染料は、赤色であり、ジスアゾから作られ、Bright Red LX-5988という商号で発売されているものとする。また、本発明の更に別の実施の形態では、染料は、青色であり、アントラキノンから作られ、Bright Blue LX-9224という商号で発売されているものとする。なお、同様の化学構造を有した他のカラー染料も、本発明と共に使用するのに適している。

40

【0023】

本発明のさらに別の実施の形態では、潜像は、トリフェニルメタンあるいはフルオランなどの着色染料を使って形成され、対応する相互反応物質がトナーまたは基板のいずれかに含まれている。相互反応物質は、酸性化合物あるいは電子受容性化合物などであり、着色染料と反応して印刷画像の潜像を作る。相互反応物質の原料の例としては、ビスフェノールA、p-ヒドロキシ安息香酸ブチルエステルがあり、それらは電荷制御剤の機能も果たすことができる。着色染料は一般的に正帯電されており、したがって正帯電トナーの中で使われる。本発明の別の形の実施の形態（後で詳しく説明する）では、着色染料または相互反応物質は基板の上または内部にあり、例えば溶融定着プロセス中に相互に反応して、セキュリティ画像を形成するよう構成されている。

50

【 0 0 2 4 】

トナーがマイグレーション促進剤を含む場合、この促進剤については、他のトナー構成成分と直接融合するか、染料と混ぜた後で他のトナー構成成分と混合するか、シリカもしくは類似の化合物に付着（外添）させたうえで他のトナー構成成分に加えるか、熔融定着プロセス中に熔融する材料の中にカプセル化しておくか、あるいは染料と共にカプセル化しておく。

【 0 0 2 5 】

一例として、バインダ樹脂粒子を最初に熔融混練する形で形成するトナーがある。着色剤、電荷制御剤、離型剤、染料、そしてマイグレーション剤（必須ではない）は、機械的摩擦を用いてバインダ樹脂粒子に混合される。混合物はその後冷却され、風力分級機を用いて微粉碎される。約 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ サイズに微粉碎された粒子は、微小粒子を取り除くために分級され、約 $6 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲のサイズの粒子を有する完成状態の混合物が得られる。分級されたトナーにはそれから、シリカあるいはチタニアなどの無機原料を微粉碎した粒子と乾燥混合される。無機原料はトナー表面に加えられるが、その主要な目的は、トナー粒子の流動性を高め、感光性の画像面のブレードクリーニング性を高め、トナーの耐熱保存性を増し、そしてトナー粒子の帯電性を促進する、ということである。別の形として、セキュリティトナーは他の種類の混合技術によって作ることできるが、ここでは詳しく説明はしない。そうした別の方法としては、熔融分散、分散重合法、懸濁重合法、そしてスプレードライ法などがある。

【 0 0 2 6 】

以下の非限定的な例が示すのは、本発明の各種実施の形態によるトナーの形成に役立つ、材料とプロセスとのさまざまな組み合わせである。これらの例は単に説明のためのものであって、本発明をこれらの説明用の例に限定する意図はない。

「例Ⅰ」

以下の例が示すのは、電子写真印刷に使われる $8 \mu\text{m}$ のセキュリティトナーの製法である。下に表の形で示す具体的な組成を有するトナー構成物は、まず完全に事前混合されてから、ロールミルで熔融混練される。こうしてできたポリマー混練物は、冷却され、その後Bantam Pregrinder（バンタムミル）（Hosokawa Micron Powder Systems発売）で粉碎される。粗粉碎された粒子は、風力分級機を用いてトナーとされ、ほぼ $8 \mu\text{m}$ （Coulter Multisizerによる測定）の中心粒径に分級される。その後、トナーの表面は、約 0.5% のジメチルジクロロシラン処理シリカ（日本アエロジル株式会社から市販されているAerosil R976）を用いて、ヘンセルミキサー内での乾燥混合の形で処理される。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

成分	化学物質	製造会社	構成比の 目安 (重量割合)	具体的な 構成比 (重量割合)
熱可塑性物質 バインダ樹脂	線形 ポリマー	Image Polymers-XPE- 1965	20-50	46
電荷制御剤	アニリン	Orient Chemical Company-Bontron NO1	0-3	1
着色剤	酸化鉄	Rockwood- Pigments Mapico Black	10-50	42
離型剤	ポリプロピレン	Sanyo Chemical Industries [サンヨーケミカル 工業]- Viscol330P	0-15	5
染料	アゾ系 有機染料	Keystone Aniline Corp.Keyplast Red	1-20	6

10

20

【0028】

こうして製造された1成分トナーは、Hewlett Packard 5Siプリンタなどの予定のプリンタの適正なカートリッジに補給される。このトナーを使って得られた画像は、マクベス濃度計では1.40を超える画像密度を示し、鮮明で、印刷当初の時点で、標準的なHammermill社製20ポンドレーザコピー紙の場合、肉眼で見える赤染料のマイグレーションは認識されなかった。

【0029】

「例II」

30

以下の例が示すのは、電子写真印刷で使われる、マイグレーション剤を含んだ8μmのセキュリティトナーの製法である。

【0030】

【表 2】

成分	化学物質	製造会社	構成比の 目安 (重量割合)	具体的な 構成比 (重量割合)
熱可塑性物質 バインダ樹脂	線形 ポリマー	Image Polymers- XPE-1 9 6 5	2 0 - 5 0	4 1
電荷制御剤	アニリン	Orient Chemical Company-Bontron NO 1	0 - 3	1
着色剤	酸化鉄	Rockwood Pigments Mapico Black	1 0 - 5 0	4 2
離型剤	ポリプロピレン	Sanyo Chemical Industries [サンヨーケミカル 工業]- Viscol 3 3 0 P	0 - 1 5	5
染料	アゾ系 有機染料	Keystone Aniline Corp.Keyplast Red	1 - 2 0	6
オイル	Magiesol MSO Oil		1 - 1 0	4

【 0 0 3 1 】

例IIのトナー構成物は、マイグレーション剤が製法に加えられている点を除き、例Iのトナーと同じ形で形成されている。こうして調合された1成分トナーについても、やはり Hewlett Packard 5Siなどのプリンタを用いてテストした。得られた画像は、十分な画像濃度と十分な解像度とを有し、目立った地肌汚れがなく、印刷当初の時点で、肉眼で見える赤染料のマイグレーションは認識されなかった。マイグレーション剤を加えたことにより、赤色可視染料/マイグレーション剤のクロマトグラフィープロセスは速くなり、色が基材の裏に浸出するまでに要する時間は短縮された。また、マイグレーション剤によって色浸出プロセスは増進され、さらに濃い赤色の浸出文字が、より高い鮮明度を示す形で生成されることとなった。この場合もやはり、書類の印画側のトナーを除去すると、赤色の残留画像が残った。文書を完全に破損しない限り、赤染料を除去することはできなかった。

【 0 0 3 2 】

「例III」

以下の例が示すのは、下に表の形で示す具体的な重量組成を有し、電子写真印刷で使われる $10\text{ }\mu\text{m}$ のセキュリティ性磁気インク文字認識 (MICR: Magnetic Ink Character Recognition) トナーの製法である。下記の具体的な組成を有するトナー構成物は、最初に十分均一混合された後、ロールミルで溶融混練される。溶融混練されたポリマー混練物は、冷却後、バンタムミルで粉碎される。粗粉碎された粒子は、風力摩擦によってトナーとなり、ほぼ $10\text{ }\mu\text{m}$ (Coulter Multisizerによる測定) の中心粒径に分級される。その後、トナーの表面は、約 1.0 % のヘキサメチルジシラサン処理シリカ (日本アエロジル株式会社から市販されているAerosil R8200) を用いて、ヘンセルミキサー内での乾燥混合の形で処理される。

【 0 0 3 3 】

【表 3】

成分	化学物質	製造会社	構成比の 目安 (重量割合)	具体的な 構成比 (重量割合)
熱可塑性物質 バインダ樹脂	線形 ポリマー	Image Polymers- XPE-1965	20-50	46
電荷制御剤	アニリン	Orient Chemical Company-Bontron NO1	0-3	1
着色剤	酸化鉄	ISK Magnetics- MO4232	1-30	10
着色剤	酸化鉄	Rockwood- Pigments Mapico Black	10-50	32
離型剤	ポリプロピレン	Sanyo Chemical Industries[サンヨ ーケミカル工業]- Viscol330P	0-15	5
染料	アゾ系 有機染料	Keystone Aniline Corp.Keyplast Red	1-20	6

10

20

【0034】

こうして調合された1成分トナーは、Hewlett Packard 5Siプリンタなどの予定のプリンタの適正カートリッジに補給される。このトナーを使って得られた画像は、マクベス濃度計では1.40を超える画像密度を有し、高解像度であり、地肌汚れがなく、印刷当初の時点で、標準的なHammermill社製20ポンドレーザコピー紙の場合、肉眼で見える赤染料のマイグレーションは認識されなかった。

【0035】

MICR評価のため、磁性コード化文書にはE13-Bフォントが使われており、このフォントは、小切手コード化に関して米国標準化国家機構(ANSI: American National Standards Institute)が規定した標準フォントである。上記のトナーを使った場合の印刷文書から出される磁気信号について、RDM Golden Qualifier MICRリーダでテストした。E13-Bフォントを使ったMICR文書に対し、ANSI標準は50~200%の公称磁気強度を求めている。上に提示した製法を使って形成されたMICRトナーは、十分にコード化された文書を印刷する際、約100%の公称磁気強度値のMICR信号を発する。

30

【0036】

「例IV」

以下、本発明の別の実施の形態による、染料とマイグレーション液とを含む10μmのセキュリティトナーの製法例を示す。

【0037】

40

【表 4】

成分	化学物質	製造会社	構成比の 目安 (重量割合)	具体的な 構成比 (重量割合)
熱可塑性物質 バインダ樹脂	線形 ポリマー	Image Polymers- XPE-1965	20-50	41
電荷制御剤	アニリン	Orient Chemical Company- Bontron NO1	0-3	1
着色剤	酸化鉄	ISK Magnetics- MO4232	1-30	10
着色剤	酸化鉄	Rockwood- Pigments -Mapico Black	10-50	32
離型剤	ポリプロピレン	Sanyo Chemical Industries[サン ヨーケミカル工 業]- Viscol330P	0-15	5
染料	アゾ系 有機染料	Keystone Aniline Corp.Keyplast Red	1-20	6
オイル	Magiesol MSO Oil		1-10	5

【0038】

例IVのトナー構成物は、マイグレーション剤が製法に加えられることを除き、例IIIのトナーと同じ形で形成されている。こうして調合された1成分トナーは、Hewlett Packard 5Siプリンタなどの適当なプリンタ用の適正カートリッジに補給される。このトナーを使って得られた画像は、マクベス濃度計では1.40を超える十分な画像濃度を有し、十分な解像度を示し、目立った地肌汚れがなく、印刷当初の時点で、可視染料のマイグレーションはなかった。この例のトナーは100パーセントの公称磁気強度を有するMICRシグナルを発した。

【0039】

MICRシグナルが許容可能であると判定された後、不滅セキュリティ性機能をテストした。ここでもやはり、マイグレーション剤は、赤色の可視染料/マイグレーション剤のクロマトグラフィープロセスを速め、色が基材の裏、すなわち文書のうち印刷されていない面に浸出するまでに必要な時間を短縮させた。また、マイグレーション剤によって色の浸出プロセスは増進され、濃い赤色の浸出文字がより高い鮮明度を示す形で生成されることとなった。この場合もやはり、文書の印画面に残ったトナーを除去すると、赤い残留画像が残った。文書を完全に破損しない限り、赤色染料を除去することはできなかった。

【0040】

「例V」

以下の例が示すのは、電子写真印刷で使われる9 μ mのセキュリティトナーの製法である。下に表の形で示す具体的な組成を有するトナー構成物は、最初に十分事前混合された後、ロールミルで熔融混練される。その結果得られたポリマー混練物は、冷却後、バンタムミル(Hosokawa Micron Powder Systems発売)で粉砕される。粗粉砕された粒子は、気流粉砕によって、ほぼ9 μ m(コールター精密粒子分布分析装置での測定)の中心粒径を有するトナーに分級される。その後、トナーの表面を、0.75%のヘキサメチルジシラン処理シリカ(Nippon Aerosil Co.からAerosil R976として市販されているもの)を用

い、ヘンセルミキサーで乾燥混合することによって処理する。

【 0 0 4 1 】

【表 5】

成分	化学物質	製造会社	構成比の 目安 (重量割合)	具体的な 構成比 (重量割合)
熱可塑性物質 バインダ樹脂	線形 ポリマー	Image Polymers- XPE-1 9 6 5	2 0 - 5 0	48
電荷制御剤	アニリン	Orient Chemical Company-Bontron NO 1	0 - 3	2
着色剤	酸化鉄	ISK Magnetics- MO 4 2 3 2	1 0 - 5 0	14
着色剤	酸化鉄	Rockwood- Pigments Mapico Black	1 0 - 5 0	28
離型剤	ワックス	Mitsui NP-105 Co-polymer	0 - 1 5	6
染料	ジスアゾ 染料	Pylakrome Bright Red LX-5988	1 - 2 0	2

【 0 0 4 2 】

こうして製造した 1 成分トナーを、Hewlett Packard 5Si プリンタなどの使用を想定したプリンタの適正カートリッジに補給する。このトナーを用いて形成した画像は、マクベス濃度計では 1.30 を超える画像密度を示し、鮮明で、標準的なHammermill 社製の 20 ポンドレーザコピー紙の場合、印刷当初に赤色可視染料のマイグレーションは認識されなかった。メチルエチルケトンなどの化学溶剤を用いて文書からの印刷トナーの除去を試みる。すると、メチルエチルケトンがトナーを破壊し、赤色のしみが基板の内部にマイグレーションし始める。トナーに含まれていた染料のこうしたマイグレーションは、文書偽造の目に見えるサインとなる。

【 0 0 4 3 】

「例 VI」

染料を含んだ基板に用いる、相互反応物質入りトナーは、次のように形成される。すなわち、サリチル酸の亜鉛複合体を有する負帯電性電荷制御剤と、約 1 パーセントのMagee MSOオイルとを混合する。前記亜鉛複合体は、Copikem Red染料に適した相互反応物質として働く。

【 0 0 4 4 】

本発明のトナーは、適した基材であればどんなものとも組み合わせて用いることができる。例えばトナーをパルプベースの紙基材と共に使えば、コーティングや埋め込み材料を加えなくても、セキュリティ画像を形成できる。前記のように、1つの具体的な例として、Hammermill社製 20 ポンドレーザコピー紙を使って、本発明のトナーを用いたセキュリティ画像を形成できる。

【 0 0 4 5 】

図 3 乃至 5 に示す各種基板は、コーティングや埋め込み材料を含み、本発明のトナーを用いてセキュリティ文書を印刷するのに適したものである。さらに詳しく言えば、図 3 は、基材 302 とマイグレーション剤を有するコーティング 304 とを含む基板 300 を示し、図 4 は、基材 402 とマイグレーション剤を有するコーティング 404、406 とを

含む基板 400 を示し、図 5 は、基材 502 に埋め込みあるいは混合された形でマイグレーション剤 504 を有する基板 500 を示す。基板と基板の形成方法とに関する別の情報は、本発明の出願人によって 2003 年 5 月 14 日に提出された特許出願：10/437,751 号において開示されており、その内容は、ここでの言及により本文書に取り込まれるものとする。

【0046】

基材 302、402、502 に適した原料として、パルプ主成分の紙製品などの紙があげられる。基板をパルプ主成分の紙製とする場合、紙パルプ繊維は、機械的、化学機械的、あるいは化学的な手法のいずれでも作ることができる。パルプについては例えば、針葉樹または広葉樹などのリグノセルロース材から製造してもよいし、異なるパルプ繊維の混合物としてもよい。また、パルプは、無漂白、半漂白、あるいは全漂白のいずれでもよい。紙基材には、パルプ繊維に加えて、一般的に製紙に使われる構成物（スターチ化合物、疎水剤、保有剤、シェーディング顔料、充填材、そしてトリアセチンなど）を 1 つ以上配合してもよい。

【0047】

マイグレーション液は、染料（例えば、染料 110）の溶剤として働く化学物質または化合物ならどんなものでもよいが、基材の中または上においても、基材の特性に有害な影響を特に与えないものとする。コーティング 304、404、406 とマイグレーション液 504 とに適したマイグレーション剤として、オイル、可塑剤、液状ポリマー、あるいはこれら成分の組み合わせがあげられる。例えば、次の構成物を 1 つ以上有するものである：2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールジイソブチレート、トリアセチン、ビス(2-エチルヘキシルアジパート)、ジトリデシルアジパード、アジパードエステル、フタラートエステルなどの可塑剤、カルボキシル酸、長鎖アルコール、またはカルボキシル酸および長鎖アルコールのエステルなどの芳香族または脂肪族の炭化水素、ポリビニールアルコール、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリルアミド、そしてスターチの乳濁液などの液状ポリマー。

【0048】

図 3 および図 4 に示すように、マイグレーション液を基板にコーティングする場合、基材（例えば、基材 302）の上にコーティング（例えば、コーティング 304）を形成するための技術としては、ロッドコート、グラビアコート、リバースロールコート、浸漬によるコート、カーテンコート、スロットダイコート、ギャップコート、エアナイフコート、ロータリーコート、スプレーコート、その他、といった公知のコーティング技術が使用できる。実際に用いる技術としては、所望のコーティング技術を選べばよいが、マイグレーション促進剤コーティングを、移動する紙ロールなどの基板の全体にわたってほぼ均一に塗装する形で実現できるものが好ましい。

【0049】

マイグレーション液を含むコーティングの望ましい量は、用途により異なる。1 つの具体例としては、基板は、表面に塗布される 1 コーティングを有し、当該コーティングの量は約 0.1 g/m^2 ~ 約 20 g/m^2 である（約 6 g/m^2 ~ 約 8 g/m^2 とするのが好ましい）。別の形として、図 4 に示すように、基板がコーティングを 2 つ有する場合は、基板のそれぞれの面に塗布するマイグレーション促進剤コーティングは別々のものとするのが望ましい。ここでは、裏面のコーティングは、約 0.1 g/m^2 ~ 約 20 g/m^2 であり、約 4 g/m^2 ~ 約 5 g/m^2 とするのがよい。また、基板の表側の面のコーティングは、約 0.1 g/m^2 ~ 約 5 g/m^2 であり、約 2 g/m^2 ~ 約 3 g/m^2 とするのがよい。コーティングの好ましい量や厚みは、基材となる紙の厚さ、紙の多孔度、紙に施された前処理、そして染料を用いて基板の裏面に形成される画像に求められる明度ならびに画質、といった要因によって決まる。例えば、染料のマイグレーションが大きいほうがよければ、コーティングおよび/またはマイグレーション促進剤の量は増やせばよく、染料のマイグレーションが小さいほうがよければ、コーティングおよび/またはマイグレーション促進剤の量は減らせばよい。

【 0 0 5 0 】

紙の基板に塗布されるコーティングは、マイグレーション促進剤だけを含むことにしてもよい。また、別の形として、例えばマイグレーション液のもれを防止することや、基板同志が離れやすくなるようにすることを目的に、コーティングに追加の化学物質を加えることもできる。コーティングの追加成分は、マイグレーション促進剤と共に塗布してもよいし、別の堆積プロセス（マイグレーション促進剤の基材への塗布前、または塗布後）において塗布してもよい。例えば、Kemamide E Waxなどのワックス素材を使えばマイグレーション液を基材紙の内部に封じることができる。また、別の形として、コーティングに、重合ビニールアルコールあるいはポリエチレングリコールなどのポリマーを含ませることで、紙1枚1枚の間のバリアを形成してもよい。マイグレーション液は、基板にコーティングしても、基材内部に埋め込んでもよく、あるいは適当なポリマー製シェルにカプセル化して、プリンタの定着プロセスの間にこのシェルが破壊されるという形にすることもできる。あるいは、マイグレーション促進剤を、シリカなどのキャリヤに吸収させた状態で紙にコーティングすることにしてもよい。図4に示す例では、基板の裏面にある第1のコーティング404は、ワックスおよび適当な溶剤を含むことで、コーティング材料（コーティングが基材に塗布された後で蒸発してもよい）の塗布を補助するが、第2のコーティングはマイグレーション促進剤および何らかの溶剤だけを含む。

10

【 0 0 5 1 】

マイグレーション促進剤に加えて、あるいはその代わりに、上述の相互反応物質および/または、無色物質および/または染料形成物質をコーティング剤や活性剤に含ませることで印刷画像のセキュリティ画像を形成する、としてもよい。

20

本発明についてここまで、添付の図面に従って説明してきたが、理解すべきこととして、本発明は、図示した具体的な構成に限定されるものではない。例えば、本発明については便宜上、静電印刷と関連づけて説明してきたが、それに限定はされない。すなわち、本発明によるトナーは、イオノグラフィー、磁気記録、その他同様の画像生成技術、といった別の印刷形態と組み合わせて使ってもよい。ここに示す方法およびシステムの設計ならびに手順の組み合わせ方に対して、添付の特許請求の範囲によって規定される本発明の精神および範囲を逸脱しない形で、さらにさまざまな変更、変形、そして改良を加えることができるだろう。

【 図面の簡単な説明 】

30

【 0 0 5 2 】

【 図 1 】 本発明によるトナーを含むセキュリティ文書印刷用のシステムを示す図である。

【 図 2 】 (a)、(b)とも、本発明のトナーを用いて形成された小切手を示す図である。

。

【 図 3 】 本発明のトナーと共に用いるのに適した基板を示す図である。

【 図 4 】 本発明のトナーと共に用いるのに適した別の基板を示す図である。

【 図 5 】 本発明のトナーと共に用いるのに適した、さらに別の基板を示す図である。

FIG. 1 is a schematic cross-sectional view of a substrate 100. A layer 102 is disposed on the top surface of the substrate 100. The layer 102 contains a distribution of particles, including larger particles 110 and smaller particles 112. A series of arrows 104 point downwards from the layer 102 towards a base 108, which is located below the substrate 100.

200

204 202

FIG. 1 is a perspective view of a flexible strip 200. The strip 200 has a series of rectangular openings 206. A label 208 is attached to the strip 200, displaying a sequence of characters: "11 4B2A65A2EE3E200C65A3 4PB72E4E5104".

A diagram of a segmented strip 500. The strip is rectangular and contains a grid of small circles, which are labeled 502. The strip is divided into segments by vertical lines, and one of these segments is labeled 504. A bracket on the right side of the strip indicates its overall length or extent, labeled 500.

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 9/08 3 8 1

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 9/08 3 8 4

(72)発明者 ライリー、マイケル アール .

アメリカ合衆国、オハイオ 4 3 9 5 2、スチュービンヴィル、1 4 0 シャーモント ドライブ

(72)発明者 ハイルマン、ケヴィン エル .

アメリカ合衆国、ウエスト ヴァージニア 2 6 0 0 3、ウィーリング、3 7 プレントウッド
アヴェニュー

審査官 川口 真隆

(56)参考文献 国際公開第 0 3 / 0 9 8 3 2 5 (WO , A 1)

国際公開第 0 3 / 0 9 8 3 5 2 (WO , A 1)

国際公開第 0 3 / 0 9 7 3 6 8 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03G 9/08

G03G 9/083

G03G 9/087

G03G 9/09

G03G 9/097