

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)

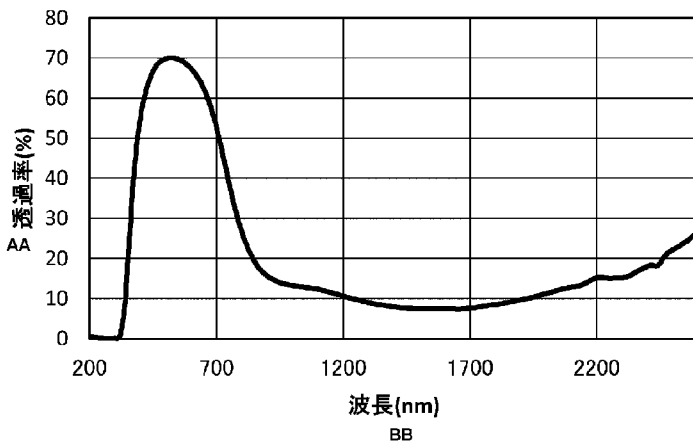


(10) 国際公開番号
WO 2016/121844 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) *C09D 11/037* (2014.01)
C09K 3/00 (2006.01) *C09D 11/50* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052402
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 27 日(27.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-013421 2015 年 1 月 27 日(27.01.2015) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡田 美香(OKADA Mika); 〒8952501 鹿児島県伊佐市大口牛尾 1 7 5 5 - 2 大口電子株式会社 インク材料部内 Kagoshima (JP). 福山英昭(FUKUYAMA Hideaki); 〒8952501 鹿児島県伊佐市大口牛尾 1 7 5 5 - 2 大口電子株式会社 インク材料部内 Kagoshima (JP).
- (74) 代理人: 阿仁屋 節雄(ANIYA Setuo); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目 6 番 1 号 2 1 東和ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEAR-INFRARED RAY ABSORBING MICROPARTICLE DISPERSION SOLUTION AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収微粒子分散液とその製造方法



AA Transmittance (%)
BB Wavelength (nm)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution which can be applied in offset printing. A near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution is provided which is characterized by containing one or more solvents selected from vegetable oils or vegetable oil-derived compounds, 10-25 mass% of one or more types of near-infrared ray absorbing microparticles selected from composite tungsten oxides represented by $M_xW_yO_z$ or tungsten oxide compounds having a Magnéli phase represented by general formula W_yO_z , and a dispersant which is soluble in the solvent and includes a fatty acid in the structure, wherein the viscosity of the near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution is less than or equal to 180mPa*s.

(57) 要約: オフセット印刷に適用可能な、近赤外線吸収微粒子分散液を提供する。植物油または植物油由来の化合物から選択される 1 種類以上の溶剤と、10 質量%以上 25 質量%以下の、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物、または、一般式 W_yO_z で表記されるマグネリ相を有する酸化タングステン化合物から選択される 1 種以上の近赤外線吸収微粒子と、前記溶剤に可溶で、かつ構造中に脂肪酸を有する分散剤と、を含み、粘度が 180mPa・S 以下であることを特徴とする近赤外線吸収微粒子分散液を提供する。

WO 2016/121844 A1

明 細 書

発明の名称：近赤外線吸収微粒子分散液とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線領域に吸収能力を有し、オフセット印刷へ適用可能な、近赤外線吸収微粒子分散液とその製造方法に関するものである。尚、本発明における「近赤外線吸収微粒子」と、優先権の基礎とされた先の出願における「近赤外線吸収材料微粒子」とは同じ微粒子である。

背景技術

[0002] 印刷技術には、用途等に応じて様々なものが存在する。その中でオフセット印刷は高精細な印刷が可能で、大量印刷に向いているという特徴を有している。当該オフセット印刷においては、その印刷原理から用いられる顔料の分散液は親油性で、且つ当該オフセット印刷の際に、当該分散液を含む印刷インキが転写されるゴム製のブランケットを溶解しない、という特性を求められる。

[0003] 一方近年では、例えば偽造防止等を目的として、各種チケットや証書等へ赤外線吸収材料を用いた顔料を用いてデータを印刷しておき、当該データを赤外線判定器等で読み取ることで各種情報管理を行うことが検討されている。

このような用途においては、大量の紙媒体へ多くのデータが印刷される為、印刷方法としてはオフセット印刷を用いることが検討されている。

[0004] また赤外線吸収材料が可視光領域において透明であると、当該赤外線吸収材料が顔料として印刷されていることを外見上は判別できない。この為、偽造防止等の観点から好ましいとともに、本来の印刷表示を視覚的に妨害しないので、視認性や美観の観点からも好ましい。

[0005] 前記赤外線吸収材料を用いたものとして、例えば、特許文献1にはフタロシアン化合物を用いたものが提案されている。

また、特許文献2では、錫ドーパ酸化インジウムを用いたものが提案され

ている。

[0006] 本発明者らは、特許文献3として、高い可視光透過性と近赤外線吸収機能を有する材料である一般式 $M_yW_zO_x$ で表記される複合タングステン酸化物（Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素で、Wはタングステン、Oは酸素で、 $0.001 \leq y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z \leq 3$ 、 $0 \leq x \leq 3$ ）微粒子、一般式 W_yO_z で表記されるマグネリ相（Wはタングステン、Oは酸素、 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ ）微粒子を開示している。

[0007] 特許文献1：特開平04-320466号公報

特許文献2：特開2000-309736号公報

特許文献3：特許第4626284号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らの検討によれば、特許文献1に用いられているフタロシアニン化合物のような有機顔料は、温度や紫外線等の影響によってその赤外線吸収特性が変化してしまい、耐久性に劣るという問題を有している。

また、特許文献2に用いられている錫ドープ酸化インジウムを用いた赤外線吸収材料は、可視光として透過または反射する波長領域と、赤外光として吸収する波長領域とにおけるコントラストが不十分な為、印刷部の読み取り精度などが低下する問題があった。

[0009] 一方、特許文献3に記載の近赤外線吸収微粒子は、トルエン等の有機溶剤に分散されている為、ゴム製のブランケットを溶解する可能性が有りオフセット印刷用として用いることは出来なかった。

そこで、本発明者らは、オフセット印刷用の溶媒として用いられる植物油や植物油由来の化合物へ、一般式 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸

化物微粒子や、一般式 W_yO_z で表記されるマグネリ相を有する酸化タングステン微粒子という近赤外線吸収微粒子を添加し分散させることを試行した。しかしながら、分散液の粘性が上昇してしまい、近赤外線吸収微粒子を粉碎したり、溶剤中へ分散させることが困難になるという問題を知見した。

[0010] 本発明は、このような状況の下になされたものであり、その解決しようとする課題は、近赤外線領域の吸収能力を有し、コントラストが明確なオフセット印刷へ適用可能な近赤外線吸収微粒子分散液と、その製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明者らが鋭意研究を行った結果、植物油または植物油由来の化合物から選択される1種類以上の溶剤へ、10質量%以上25質量%以下の近赤外線吸収微粒子を添加して、粉碎し分散させる際に、当該分散液の粘度を180 mPa・S以下とすることにより、近赤外線吸収微粒子の粉碎、分散が十分に行われ、オフセット印刷へ適用可能な近赤外線吸収微粒子分散液が得られることに想到して本発明を完成した。そして、当該分散液へ所定の分散剤を添加することで、当該分散液の粘度を180 mPa・S以下に保つことが出来ることも知見した。

[0012] 即ち、上述の課題を解決する第1の発明は、
植物油または植物油由来の化合物から選択される1種類以上の溶剤と、
10質量%以上25質量%以下の、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物（Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素で、Wはタングステン、Oは酸素で、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ ）、または、一般式 W_yO_z で表記されるマグネリ相を有するタングステン酸化物（Wはタングステン、Oは酸素、 2.4

$5 \leq z/y \leq 2.999$) から選択される 1 種以上の近赤外線吸収微粒子と、

前記溶剤に可溶で、かつ構造中に脂肪酸を有する分散剤と、を含み、粘度が $180 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ 以下であることを特徴とする近赤外線吸収微粒子分散液である。

第 2 の発明は、

前記分散剤のアンカー部が、2 級アミノ基、3 級アミノ基、および、4 級アンモニウム基から選択される 1 種類以上を有することを特徴とする第 1 の発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第 3 の発明は、

前記分散剤の酸価が 1 mg KOH/g 以上の分散剤であることを特徴とする第 1 または第 2 の発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第 4 の発明は

前記近赤外線吸収微粒子の分散粒子径が 1 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする第 1 から第 3 のいずれかの発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第 5 の発明は、

前記 $\text{M}_x\text{W}_y\text{O}_z$ で表記される近赤外線吸収微粒子が、六方晶の結晶構造を有する、または六方晶の結晶構造からなることを特徴とする第 1 から第 4 のいずれかの発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第 6 の発明は、

前記 $\text{M}_x\text{W}_y\text{O}_z$ で表記される近赤外線吸収微粒子の格子定数が、 a 軸は 0.74060 nm 以上 0.74082 nm 以下で、 c 軸は 0.76106 nm 以上 0.76149 nm 以下であることを特徴とする第 1 から第 5 のいずれかの発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第 7 の発明は、

前記近赤外線吸収微粒子の表面が、 Si 、 Ti 、 Al 、 Zr から選択される 1 種以上の化合物で被覆されていることを特徴とする第 1 から第 6 のい

れかの発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第8の発明は、

前記植物油が、乾性油、半乾性油から選択される1種類以上の植物油であることを特徴とする第1から第7のいずれかの発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第9の発明は、

前記近赤外線吸収微粒子と、前記溶剤と、前記分散剤を混合し、湿式媒体ミルで分散処理することを特徴とする第1から第8のいずれかの発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液の製造方法である。

発明の効果

[0013] 本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液は、近赤外線領域の吸収能力を有しコントラストが明確なオフセット印刷へ容易に適用することが出来る。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る分散液Aの乾燥膜における光の透過プロファイルである。

[図2]本発明に係る分散液Bの乾燥膜における光の透過プロファイルである。

[図3]本発明に係る分散液Cの乾燥膜における光の透過プロファイルである。

[図4]本発明に係る分散液Dの乾燥膜における光の透過プロファイルである。

[図5]本発明に係る分散剤の模式図である。

[図6]本発明に係る異なる態様の分散剤の模式図である。

[図7]本発明に係るさらに異なる態様の分散剤の模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明を実施するための形態について、近赤外線吸収微粒子、溶剤、分散剤、近赤外線吸収微粒子の溶剤への分散方法、近赤外線吸収微粒子分散液、の順で詳細に説明する。

[0016] 1. 近赤外線吸収微粒子

本発明に用いられる近赤外線吸収微粒子は、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物（Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni

、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素で、Wはタングステン、Oは酸素で、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ 、または、一般式 W_yO_z で表記されるマグネリ相を有するタングステン酸化物（Wはタングステン、Oは酸素、 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ ）から選択される1種以上である。

尚、アルカリ金属は水素を除く周期表第1族元素、アルカリ土類金属は周期表第2族元素、希土類元素はSc、Yおよびランタノイド元素である。

[0017] 本発明に用いられる近赤外線吸収微粒子が、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物の場合、元素Mが添加されている。この為、 $z/y = 3.0$ の場合も含めて自由電子が生成され、近赤外線領域に自由電子由来の吸収特性が発現し、波長1000nm付近の近赤外線吸収材料として有効となる。

[0018] 特に、近赤外線吸収材料としての光学特性を向上、および、耐候性を向上させる観点から、M元素が、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Snのうちの1種類以上であることが好ましく、さらにM元素がCsであることがより好ましい。

また、 $Cs_xW_yO_z$ ($0.25 \leq x/y \leq 0.35$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$) の場合、格子定数が、a軸は0.74060nm以上0.74082nm以下で、c軸は0.76106nm以上0.76149nm以下であることが好ましい。格子定数が前記の範囲内にあると、特に光学特性や耐候性に優れた近赤外線吸収微粒子が得られる。格子定数は、例えばXRDパターンのデータを基にリートベルト解析を行うことで求めることができる。

また、当該複合タングステン酸化物が、シランカップリング剤で処理されていることも好ましい。優れた分散性が得られ、優れた近赤外線吸収機能、可視光領域における透明性が得られるからである。

[0019] 元素Mの添加量を示す x/y の値が0.001より大きければ、十分な量

の自由電子が生成され近赤外線吸収効果を十分に得ることが出来る。元素Mの添加量が多いほど、自由電子の供給量が増加し、近赤外線吸収効果も上昇するが、 x/y の値が1程度で飽和する。また、 x/y の値が1より小さければ、微粒子含有層中に不純物相が生成されるのを回避できるので好ましい。

次に、酸素量の制御を示す z/y の値については、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物においても、上述の W_yO_z で表記されるタングステン酸化物と同様の機構が働くことに加え、 $z/y = 3.0$ においても、上述した元素Mの添加量による自由電子の供給があるため、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ が好ましく、さらに好ましくは $2.45 \leq z/y \leq 3.0$ である。

尚、本発明に係る複合タングステン酸化物やタングステン酸化物の製造時に使用する原料化合物に由来して、当該複合タングステン酸化物やタングステン酸化物を構成する酸素原子の一部がハロゲン原子に置換している場合があるが、本発明の実施において問題はない。そこで、本発明に係る複合タングステン酸化物やタングステン酸化物には、酸素原子の一部がハロゲン原子に置換している場合も含むものである。

[0020] さらに、近赤外線吸収微粒子である当該複合タングステン酸化物微粒子が六方晶の結晶構造を有する場合、当該微粒子の可視光領域の透過が向上し、近赤外領域の吸収が向上する。

この六角形の空隙に元素Mの陽イオンが添加されて存在するとき、可視光領域の透過が向上し、近赤外領域の吸収が向上する。ここで、一般的には、イオン半径の大きな元素Mを添加したとき当該六方晶が形成され、具体的には、Cs、K、Rb、Tl、In、Ba、Sn、Li、Ca、Sr、Feを添加したとき六方晶が形成されやすい。勿論これら以外の元素でも、 WO_6 単位で形成される六角形の空隙に添加元素Mが存在すれば良く、上記元素に限定される訳ではない。

六方晶の結晶構造を有する複合タングステン酸化物微粒子が均一な結晶構造を有するとき、添加元素Mの添加量は、 x/y の値で0.2以上0.5以

下が好ましく、更に好ましくは0.30以上0.35以下であり、理想的には0.33である。 x/y の値が0.33となることで、添加元素Mが、六角形の空隙の全てに配置されると考えられる。

[0021] また、六方晶以外では、正方晶、立方晶のタングステンブロンズも近赤外線吸収効果がある。そして、これらの結晶構造によって、近赤外線領域の吸収位置が変化する傾向があり、立方晶<正方晶<六方晶の順に、吸収位置が長波長側に移動する傾向がある。また、それに付随して可視光線領域の吸収が少ないのは、六方晶<正方晶<立方晶の順である。このため、より可視光領域の光を透過して、より近赤外線領域の光を吸収する用途には、六方晶のタングステンブロンズを用いることが好ましい。

[0022] 次に、 W_yO_z と表記されるタングステン酸化物において、 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ で表される組成比を有する所謂「マグネリ相」は、化学的に安定であり、近赤外線領域の吸収特性も良いので、近赤外線吸収材料として好ましい。

[0023] 本発明に係る近赤外線吸収微粒子は、近赤外線領域、特に波長1000nm付近の光を大きく吸収するため、その透過色調は青色系から緑色系となる物が多い。また、当該近赤外線吸収材料の粒子の分散粒子径は、その使用目的によって、各々選定することができる。まず、透明性を保持した応用を使用する場合は、2000nm以下の分散粒子径を有していることが好ましい。これは、分散粒子径が2000nm以下であれば、透過率のピークと近赤外線領域の吸収とのボトムの差が大きくなり、可視光領域の透明性を有する近赤外線吸収材料としての効果が発揮出来るからである。さらに分散粒子径が2000nmよりも小さい粒子は、散乱により光を完全に遮蔽することが無く、可視光線領域の視認性を保持し、同時に効率良く透明性を保持することが出来るからである。

[0024] さらに可視光領域の透明性を重視する場合は、粒子による散乱を考慮することが好ましい。具体的には、近赤外線吸収微粒子の分散粒子径は200nm以下、好ましくは100nm以下が良い。理由は分散粒子径が小さければ

、幾何学散乱もしくはミー散乱による、波長400nm～780nmの可視光線領域の光の散乱が低減される結果、近赤外線吸収膜が曇りガラスのようになり、鮮明な透明性が得られなくなるのを回避できるからである。即ち、近赤外線吸収微粒子の分散粒子径が200nm以下になると、上記幾何学散乱もしくはミー散乱が低減し、レイリー散乱領域になる。レイリー散乱領域では、散乱光は分散粒子径の6乗に反比例して低減するため、分散粒子径の減少に伴い散乱が低減し透明性が向上するからである。さらに分散粒子径が100nm以下になると、散乱光は非常に少なくなり好ましい。光の散乱を回避する観点からは、分散粒子径が小さい方が好ましい。一方、分散粒子径が1nm以上あれば工業的な製造は容易である。

[0025] また、本発明の近赤外線吸収材料を構成する微粒子の表面が、Si、Ti、Zr、Alの一種以上を含有する酸化物で被覆されていることは、当該近赤外線吸収材料の耐候性の向上の観点から好ましい。

[0026] 2. 溶剤

本発明に用いられる溶剤は、非水溶性であり、かつ、オフセット印刷において用いられるゴム製のブランケットを溶解しないことが求められる。具体的には、植物油、植物油由来の化合物から選択される1種類以上からなる溶剤が用いられる。

植物油としては、アマニ油、ヒマワリ油、桐油等の乾性油、ゴマ油、綿実油、菜種油、大豆油、米糠油等の半乾性油、オリーブ油、ヤシ油、パーム油、脱水ヒマシ油等の不乾性油が用いられる。植物油由来の化合物としては、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、エーテル類などが用いられる。

[0027] 上述した、植物油、植物油由来の化合物は、構成成分である油脂の脂肪酸中に二重結合を有している。この二重結合が空気中の酸素と反応することで、二重結合間の重合反応が進行する。油の分子同士の重合反応や、油の分子とオフセット印刷用の顔料成分等との重合反応によって結合することで、オフセット印刷後の塗膜が固化する。

当該固化は、脂肪酸中の二重結合が多い程速くなるが、当該脂肪酸中の二重結合はヨウ素価により評価される。即ち、植物油、植物油由来の化合物の固化は、ヨウ素価が高い程早くなる。具体的には、乾性油ではヨウ素価が130以上、半乾性油では130～100、不乾性油では100以下である。そして、オフセット印刷に用いる植物油、植物油由来の化合物としては、半乾性油、ヨウ素価が130以上であるアマニ油、ヒマワリ油、桐油等の乾性油から選択される1種以上が好ましい。

[0028] 3. 分散剤

前記近赤外線吸収微粒子を前記溶剤中に分散させる分散剤は、脂肪酸の構造を有するものが好ましい。さらに、当該分散剤は、上述した本発明に係る溶剤に可溶であることが求められる。

また、当該分散剤の構造は、特に限定されるものではないが、ポリラクトン骨格やヒドロキシステアリン酸鎖を有するものが好ましい。さらに後述するアンカー部として、2級アミノ基、3級アミノ基、および、4級アンモニウム基から選択される1種類以上を有する分散剤であれば、本発明に係る近赤外線吸収微粒子を、本発明に係る溶剤に分散させる能力が高く好ましい。

さらに、本発明に係る分散剤の酸価が1 mg KOH/g以上であると、上述した近赤外線吸収微粒子を、本発明に係る溶剤に分散させる能力が高く好ましい。

[0029] 本発明においてアンカー部とは、分散剤を構成する分子における部位であって、前記近赤外線吸収微粒子や顔料の表面へ吸着する部位のことである。

そして、本発明に係る分散剤としては、塩基性のアンカー部を有する高分子分散剤を用いることが好ましい。これは、特に、塩基性のアンカー部を有する高分子分散剤を用いることにより、製造されるインクの保存安定性が改良され好ましいからである。

[0030] 以上説明したアンカー部を有する高分子分散剤について、一態様を図5に示す。

図5に示した、一般式 $[X-A1-Y-A2-Z]$ にて表記されアンカー

部を有する高分子分散剤において、A 1、A 2は前記近赤外線吸収微粒子や顔料等の固体微粒子に吸着する部分、即ちアンカー部である。当該高分子分散剤が、アンカー部を1個以上有していれば、その構造は特に制限はなく、例えば、鎖状、環状、縮合多環状、または、それらの組み合わせで構成されていても良い。また、A 1、A 2は、互いに同一のものであっても、異なっているものであっても良い。一方、X、Y、Zは、前記固体微粒子が溶媒和した際、当該固体微粒子の表面から溶媒中へ溶け広がる分子鎖部分である。以下、XおよびZをテール部と、Yをループ部と記載する場合がある。当該テール部、ループ部には、単一のモノマーからなるホモポリマーや、複数のモノマーからなるコポリマーが用いられる。

[0031] また、本発明に係る分散剤においては、ループ部（Y）が存在しないものも用いることが出来る。この場合、上述した一般式 $[X-A1-Y-A2-Z]$ は、一般式 $[X-A1-A2-Z]$ と同義となる。

さらにまた、本発明に係る分散剤の一態様として図6に示す、ループ部（Y）が存在せず、かつ、一つのアンカー部（A 3）に二つのテール部（X、Z）が結合したものも用いることが出来る。この場合、一般式 $[X-A3-Z]$ となる。

加えて、本発明に係る分散剤の一態様として図7に示す、テール部（Z）が存在せず、かつ、一つのアンカー部（A 4）に一つのテール部（X）が結合したものも用いることが出来る。この場合、一般式 $[X-A4]$ となる。

[0032] 本発明に係る分散剤を構成するA 1、A 2、A 3、A 4は、水素結合や酸・塩基相互作用などによって、固体微粒子の表面との間で吸着相互作用を発揮する官能基（吸着点）を少なくとも1つ有している。また、上述したようにA 1とA 2とは互いに同一のものであっても、異なったものであっても良いが、前記固体微粒子の表面への吸着性を考慮すると、吸着相互作用を発揮する官能基（吸着点）として、同じ官能基を有するものが好ましい。さらに、高分子分散剤製造の容易さの観点からも、A 1とA 2とは同一のものであることが好ましい。

[0033] 本発明に係る分散剤を構成する分子鎖X、Y、Zは、互いに異なった化学種で構成されていても良く、また、少なくとも2つが互いに同じ化学種で構成されていても良い。当該分子鎖のテール部（X、Z）およびループ部（Y）は、溶媒和して固体微粒子表面から溶媒中に溶け広がる部分であるため、当該溶媒に親和性を有する分子鎖が用いられる。

[0034] 本発明に係る分散剤は、1種類以上の石油系溶剤から成る溶剤へ、10質量%以上25質量%以下の本発明に係る複合タングステン酸化物および／またはタングステン酸化物を加えて、機械的な分散操作を実施して分散液とした場合に、当該分散液の粘度を180 mPa・S以下に保つことを可能にする分散能力を発揮するものである。

当該分散液の粘度が180 mPa・S以下に保たれる結果、複合タングステン酸化物微粒子および／またはタングステン酸化物において、粉碎および分散が十分に進行する。そして、製造される近赤外線吸収微粒子分散液において、複合タングステン酸化物および／またはタングステン酸化物の分散粒子径を200 nm以下とすることが可能となるからである。

[0035] 好ましい分散剤の具体例として市販の分散剤であれば、ディスパービック（DISPERBYK）142；ディスパービック160、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック166、ディスパービック170、ディスパービック180、ディスパービック182、ディスパービック184、ディスパービック190、ディスパービック2155（以上、ビッケミー・ジャパン（株）製）；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49（以上、BASF社製）；ポリマー100、ポリマー120、ポリマー150、ポリマー400、ポリマー401、ポリマー402、ポリマー403、ポリマー450、ポリマー451、ポリマー452、ポリマー453（EFKAケミカル社製）；ソルスパース（SOLSPERSE）11200、ソルスパース13940、ソルスパース16000、ソルスパース17000、ソルスパース18000、ソルスパース20000、ソルスパース24000、ソル

スパース 27000、ソルスパース 28000、ソルスパース 32000、ソルスパース 33000、ソルスパース 39000、ソルスパース 56000、ソルスパース 71000（以上、日本ルーブリゾール（株）製）；ソルプラス（SOLPLUS）ソルプラス D530、ソルプラス DP320、ソルプラス L300、ソルプラス K500、ソルプラス R700（以上、日本ルーブリゾール（株）製）；アジスパーク PB711、アジスパーク PA111、アジスパーク PB811、アジスパーク PW911（以上、味の素社製）；フローレン DOPA-15B、フローレン DOPA-22、フローレン DOPA-17、フローレン TG-730W、フローレン G-700、フローレン TG-720W（以上、共栄社化学工業（株）製）等を挙げることができる。

[0036] 本発明に係る分散剤の添加量は、近赤外線吸収微粒子 100 重量部に対して、30 重量部以上 200 重量部以下であることが好ましい。

また、市販の分散剤を用いる場合は、当該分散剤がアクリル樹脂等を溶解する可能性のある溶剤を含有していないことが好ましい。従って、当該分散剤の不揮発分（180℃、20 分間加熱後）は高いことが好ましく、例えば 95% 以上であることが好ましい。

[0037] 4. 近赤外線吸収微粒子の溶剤への分散方法

本発明に係る近赤外線吸収微粒子を本発明に係る溶剤へ分散させて、近赤外線吸収微粒子分散液を得る為の分散方法は、当該微粒子が均一に溶剤に分散する方法であれば任意に選択できる。具体的には、ビーズミル、ボールミル等の湿式媒体ミルを用いることが好ましい。

[0038] 本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液における、近赤外線吸収微粒子の濃度は 10～25 質量%、好ましくは 15～25 質量%、より好ましくは 20～25 質量%である。

近赤外線吸収微粒子の濃度が高いほど、オフセット印刷用のインキ調製が容易であり好ましい。一方、近赤外線吸収微粒子の濃度が 25 質量%以下であれば、上述した分散剤の添加により、得られる近赤外線吸収微粒子分散液

の粘度を $180 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ 以下に抑制して、近赤外線吸収微粒子の粉碎・分散を十分に進めることが出来る。この場合、近赤外線吸収微粒子の分散粒子径は、湿式媒体ミルの処理時間により、任意に制御出来る。処理時間を長くする事により、分散粒子径を小さくすることができる。

尚、本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液の粘度の下限値は、用いられる植物油または植物油由来の化合物の粘度に依存する。例えば、ヒマワリ油の粘度 (24°C) は $50 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ であり、アマニ油の粘度 (24°C) は $40 \text{ mPa} \cdot \text{S}$ である。

以上説明した製造方法により、本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液が得られる。

実施例

[0039] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるわけではない。

尚、本実施例に係る分散剤の酸価の測定方法は、JIS K 0070に準拠し、電位差滴定法による。

本実施例に係る近赤外線吸収微粒子分散液の粘度の測定方法は、振動式粘度計VM100A-L (CBCマテリアルズ (株) 製) を用いて測定した。

一方、本実施例に係る膜の光学特性は、分光光度計U-4000 (日立製作所 (株) 製) を用いて測定した。可視光透過率は、JIS R 3106に準拠して測定を行った。

[0040] (実施例1)

近赤外線吸収微粒子として複合タングステン酸化物である六方晶 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (a軸 0.74075 nm 、c軸 0.76127 nm) を23質量%、分散剤の構造に脂肪酸およびアミノ基を有し、酸価が 20.3 mg KOH/g であり、ヒドロキシステアリン酸鎖を有し、不揮発分100%である分散剤 (以下、分散剤aと略称する。) 11.5質量%、溶剤としてヒマワリ油65.5質量%を秤量した。

これらの近赤外線吸収微粒子、分散剤、溶剤を、 $0.3 \text{ mm} \phi \text{ ZrO}_2$ ビー

ズを入れたペイントシェーカーに装填し、40時間粉碎・分散処理し、実施例1に係る近赤外線吸収微粒子分散液（以下、分散液Aと略称する）を得た。

分散液A中における複合タングステン酸化物微粒子の分散粒子径を、粒度分布計（大塚電子製）で測定したところ81nmであり、分散液Aの粘度（24℃）は96.2mPa・Sであった。

当該結果を表1に示す（以下、実施例2～4、比較例1も同様に示す。）。

[0041] 被印刷基材として厚さ50μmの透明PETフィルムを準備し、その表面に分散液Aをバーコーターにより8μm厚にて成膜した。この膜を70℃で3時間乾燥して分散液Aを乾燥させた。

[0042] 得られた分散液Aの乾燥膜の可視光透過率は68.8%であった。また、可視光領域の550nmの透過率は69.8%であり、近赤外線領域の800nmの透過率は26.7%、900nmの透過率は15.7%、1000nmの透過率は13.3%、1500nmの透過率は7.5%であった。この分散液Aの乾燥膜における光の透過プロファイルを図1に、測定結果を表1に示す（以下、実施例2～4も同様に示す。）。

[0043] （実施例2）

溶剤としてアマニ油を用いた以外は、実施例1と同様にして実施例2に係る近赤外線吸収微粒子分散液（以下、分散液Bと略称する）を得た。

分散液B中の複合タングステン酸化物微粒子の分散粒子径を大塚電子製粒度分布計で測定したところ79nmであり、分散液Bの粘度（24℃）は91.4mPa・Sであった。

次に、実施例1と同様にして実施例2に係る乾燥膜を得、光学特性を測定した。この分散液Bの乾燥膜における光の透過プロファイルを図2に示す。

[0044] （実施例3）

分散剤の構造に脂肪酸およびアミノ基を有し、酸価が5mgKOH/g以上であり、一部カプロラクトンで変性されたヒドロキシステアリン酸骨格を

有し、不揮発分100%である分散剤（以下、分散剤bと略称する。）を用いた以外は、実施例1と同様にして実施例3に係る近赤外線吸収微粒子分散液（以下、分散液Cと略称する）を得た。

分散液C中の複合タングステン酸化物微粒子の分散粒子径を大塚電子製粒度分布計で測定したところ80nmであり、分散液Cの粘度（24℃）は151mPa・Sであった。

次に、実施例1と同様にして実施例3に係る乾燥膜を得、光学特性を測定した。この分散液Cの乾燥膜における光の透過プロファイルを図3に示す。

[0045]（実施例4）

分散剤の構造に脂肪酸およびアミノ基を有し、酸価が20.3±5mg KOH/gであり、ポリラクトン骨格を有し、不揮発分100%である分散剤（以下、分散剤cと略称する。）を用いた以外は、実施例1と同様にして実施例4に係る近赤外線吸収微粒子分散液（以下、分散液Dと略称する）を得た。

分散液D中の複合タングステン酸化物微粒子の分散粒子径を大塚電子製粒度分布計で測定したところ79nmであり、分散液Dの粘度（24℃）は112mPa・Sであった。

次に、実施例1と同様にして乾燥膜を得、光学特性を測定した。この分散液Dの乾燥膜の透過プロファイルを図4に示す。

[0046]（比較例1）

近赤外線吸収微粒子として、実施例1と同様の複合タングステン酸化物である六方晶 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ を15.0質量%、酸価を有さないアクリル系樹脂からなる分散剤（以下、分散剤dと略称する。）12.0質量%、トルエン73.0質量%を混合し、0.3mmφ ZrO_2 ビーズを入れたペイントシェーカーで10時間粉碎・分散処理することによって複合タングステン酸化物微粒子分散液（以下、分散液Eと略称する。）を調製した。

分散液E内におけるタングステン酸化物微粒子の分散粒子径を粒度分布計（大塚電子製）で測定したところ77nmであり、分散液Eの粘度（24℃

)は6.2 mPa・Sであった。

[0047] (実施例1～4および比較例1の評価)

実施例1～4において、植物油中にタングステン酸化物や複合タングステン酸化物の粒子を分散させた近赤外線吸収微粒子分散液で作製した乾燥膜は、可視光領域では高い透過率を示し、近赤外線領域では透過率が顕著に低くなっている。

この結果から、本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液と他のインキ用材料とを用いて調製したオフセット印刷インキの印刷パターンは、近赤外線鑑定機で判別可能であることが推測される。

一方、比較例1に係る分散液Eは、トルエンを含有し、オフセット印刷の際ゴム製のブランケットを溶解するため、オフセット印刷への適用は、不適であると考えられた。

[0048]

[表1]

	原料				物性			光学特性					
	溶剤	CWO含有量	分散剤		比重 24℃	CWO分散 粒子径	粘度 24℃	可視光 透過率	波長別の透過率				
			種類	酸価 (mgKOH/g)					含有量 (質量%)	550nm	800nm	900nm	1000nm
実施例1	ヒマワリ油	23	a	20.3	11.5	81	98.2	68.8	69.8	26.7	15.7	13.3	7.5
実施例2	アマニ油	23	a	20.3	11.5	79	91.4	71.0	71.9	29.2	18.1	15.9	9.4
実施例3	ヒマワリ油	23	b	5.0以上	11.5	80	151	79.0	80.0	32.8	20.4	16.6	6.6
実施例4	ヒマワリ油	23	c	20.2±5	11.5	79	112	74.4	75.1	38.7	25.1	21.7	15.0
比較例1	トルエン	15	d	0	12.0	77	6.2	---	---	---	---	---	---

CWO:複合タンゲステン酸化物微粒子

a:アミノ基を有し酸価が20.3mgKOH/gであり、ヒドロキシステアリン酸骨格を有する分散剤

b:アミノ基を有し酸価が5mgKOH/g以上であり、一部カプロラクトンで変性されたヒドロキシステアリン酸骨格を有する分散剤

c:アミノ基を有し酸価が20.3mgKOH/gであり、ポリラクトン骨格を有する分散剤

d:カルボキシル基を有するアクリル系分散剤

請求の範囲

[請求項1] 植物油または植物油由来の化合物から選択される1種類以上の溶剤と、

10質量%以上25質量%以下の、 $M_xW_yO_z$ で表記される複合タングステン酸化物（Mは、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素で、Wはタングステン、Oは酸素で、 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2 \leq z/y \leq 3.0$ ）、または、一般式 W_yO_z で表記されるマグネリ相を有するタングステン酸化物（Wはタングステン、Oは酸素、 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ ）から選択される1種以上の近赤外線吸収微粒子と、

前記溶剤に可溶で、かつ構造中に脂肪酸を有する分散剤と、を含み、粘度が180 mPa・S以下であることを特徴とする近赤外線吸収微粒子分散液。

[請求項2] 前記分散剤のアンカー部が、2級アミノ基、3級アミノ基、および、4級アンモニウム基から選択される1種類以上を有することを特徴とする請求項1に記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

[請求項3] 前記分散剤の酸価が1 mg KOH/g以上の分散剤であることを特徴とする請求項1または2に記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

[請求項4] 前記近赤外線吸収微粒子の分散粒子径が1 nm以上200 nm以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

[請求項5] 前記 $M_xW_yO_z$ で表記される近赤外線吸収微粒子が、六方晶の結晶構造を有する、または六方晶の結晶構造からなることを特徴とする請

求項 1 から 4 のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

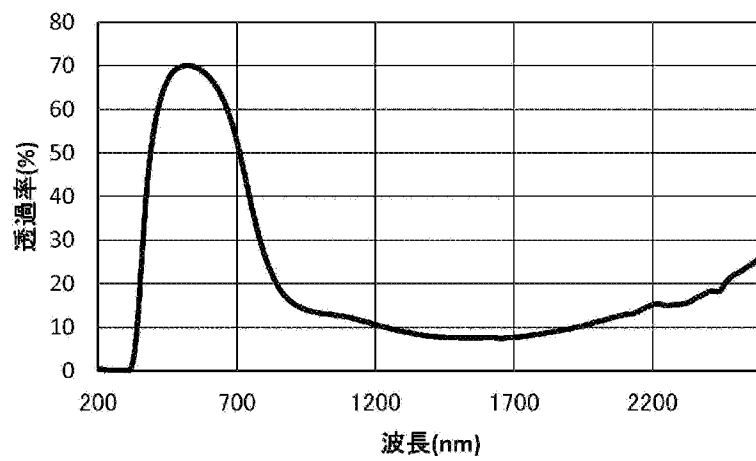
[請求項6] 前記 $M_x W_y O_z$ で表記される近赤外線吸収微粒子の格子定数が、 a 軸は 0.74060 nm 以上 0.74082 nm 以下で、 c 軸は 0.76106 nm 以上 0.76149 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

[請求項7] 前記近赤外線吸収微粒子の表面が、 Si 、 Ti 、 Al 、 Zr から選択される 1 種以上の化合物で被覆されていることを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

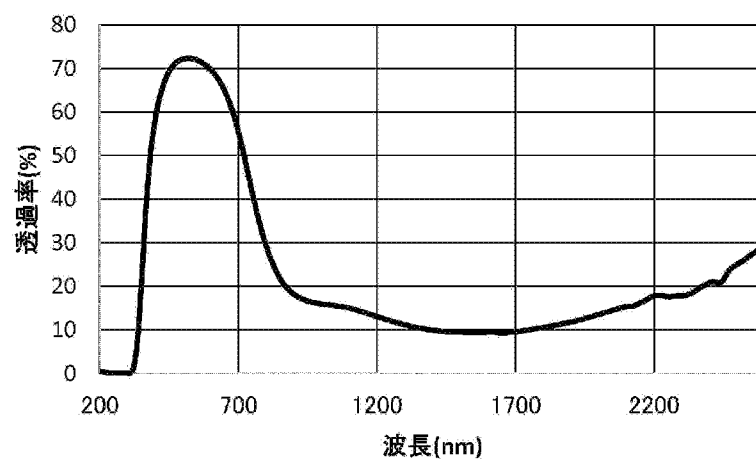
[請求項8] 前記植物油が、乾性油、半乾性油から選択される 1 種類以上の植物油であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

[請求項9] 前記近赤外線吸収微粒子と、前記溶剤と、前記分散剤を混合し、湿式媒体ミルで分散処理することを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれかに記載の近赤外線微粒子分散液の製造方法。

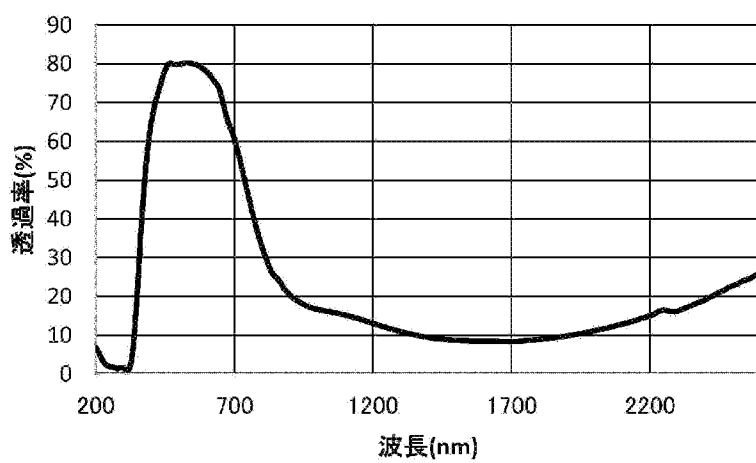
[図1]



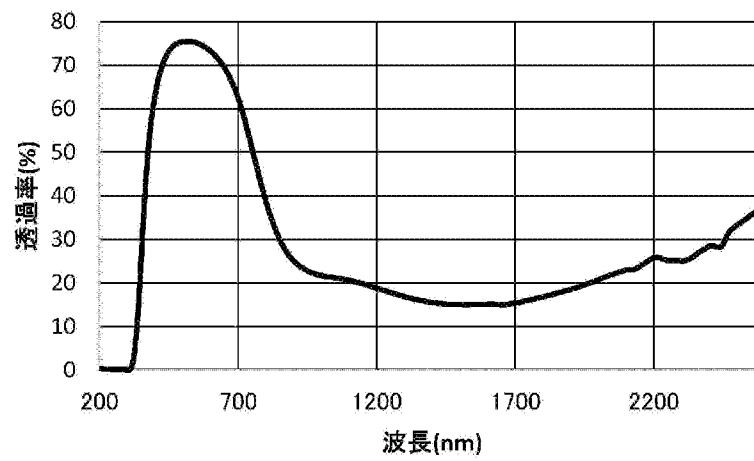
[図2]



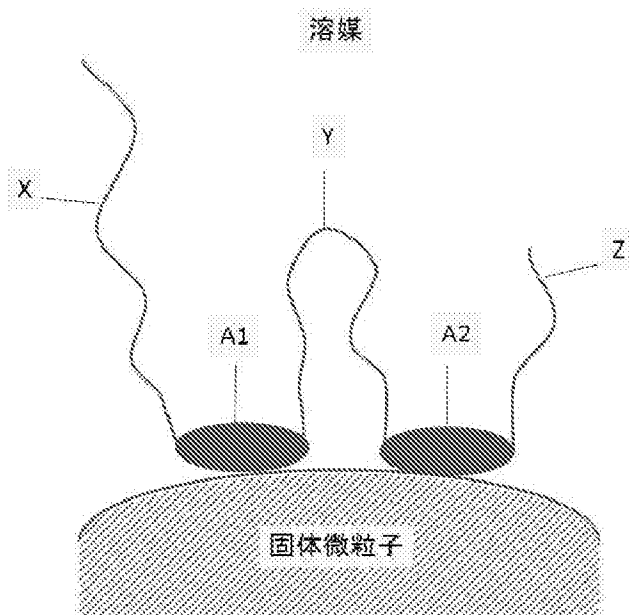
[図3]



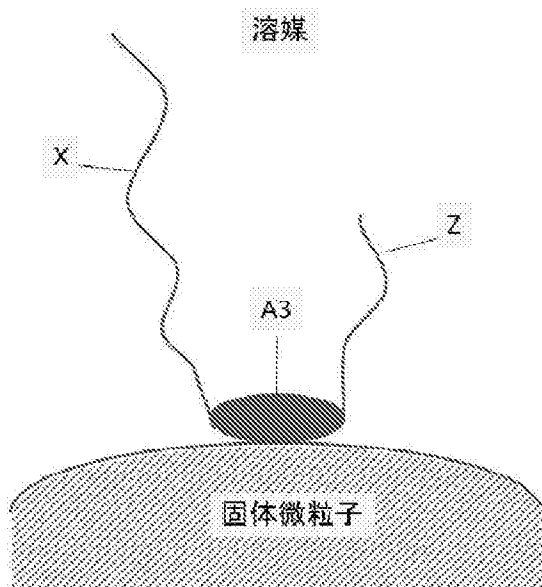
[図4]



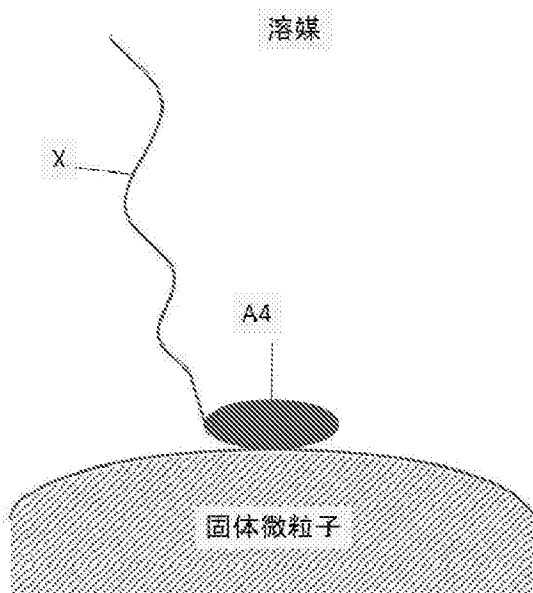
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D17/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09D11/037(2014.01)n, C09D11/50(2014.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D1/00-201/10, C09K3/00, B41M3/14, B42D25/382

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-291167 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; paragraph [0033]; examples 1 to 2 (Family: none)	1-9
A	WO 2005/037932 A1 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims & US 2006/0178254 A1 claims & EP 1676890 A1 & BR 407265 A & KR 10-2006-0024328 A & CN 1745149 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April 2016 (12.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/128332 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; table 1 & US 2014/0023860 A1 claims; table 1 & EP 2690145 A1 & CN 103443224 A & KR 10-2014-0009383 A	1-9
A	JP 2006-143778 A (Sun Art Printing Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims; paragraph [0024]; examples (Family: none)	1-9
A	JP 2013-112791 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2013-526625 A (Bayer Intellectual Property GmbH), 24 June 2013 (24.06.2013), claims; paragraph [0048] & US 2011/0272646 A1 claims; paragraph [0063] & WO 2011/141368 A1 & EP 2569356 A1 & CN 103003343 A & KR 10-2013-0063514 A	1-9
P, A	JP 2015-117353 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 25 June 2015 (25.06.2015), claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, C09D11/037(2014.01)n, C09D11/50(2014.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D1/00-201/10, C09K3/00, B41M3/14, B42D25/382

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-291167 A（東洋インキ製造株式会社） 2008.12.04 特許請求の範囲、[0033]、実施例 1-2 (ファミリーなし)	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

牟田 博一

4 Z

3 3 4 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2005/037932 A1 (住友金属鉱山株式会社) 2005.04.28 請求の範囲 & US 2006/0178254 A1, Claims & EP 1676890 A1 & BR 407265 A & KR 10-2006-0024328 A & CN 1745149 A	1-9
A	WO 2012/128332 A1 (旭硝子株式会社) 2012.09.27 請求の範囲、表 1 & US 2014/0023860 A1, Claims, Table 1 & EP 2690145 A1 & CN 103443224 A & KR 10-2014-0009383 A	1-9
A	JP 2006-143778 A (サン美術印刷株式会社) 2006.06.08 特許請求の範囲、[0024]、実施例 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-112791 A (住友金属鉱山株式会社) 2013.06.10 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-526625 A (バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 2013.06.24 特許請求の範囲、[0048] & US 2011/0272646 A1, Claims, [0063] & WO 2011/141368 A1 & EP 2569356 A1 & CN 103003343 A & KR 10-2013-0063514 A	1-9
P, A	JP 2015-117353 A (住友金属鉱山株式会社) 2015.06.25 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9