



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0033862  
(43) 공개일자 2020년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 3/22 (2006.01) B41M 3/14 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C09D 11/50 (2014.01)

(52) CPC특허분류  
C08J 3/226 (2013.01)  
B41M 3/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7002698  
(22) 출원일자(국제) 2018년07월23일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2020년01월29일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/027497  
(87) 국제공개번호 WO 2019/022003  
국제공개일자 2019년01월31일

(30) 우선권주장  
JP-P-2017-142903 2017년07월24일 일본(JP)

(71) 출원인  
스미토모 긴조쿠 고잔 가부시카이가이샤  
일본 도쿄도 미나토쿠 신바시 5초메 11-3

(72) 발명자  
츠네마츠, 히로후미  
일본 8952501 가고시마켄 이사시 오쿠치우시오  
1755-2 오쿠치 텐시 가부시카이가이샤 잉크 자이료  
부 내

초난, 다케시  
일본 8952501 가고시마켄 이사시 오쿠치우시오  
1755-2 오쿠치 텐시 가부시카이가이샤 잉크 자이료  
부 내

(74) 대리인  
양영준, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액, 적외선 흡수 재료 함유 잉크, 그것들을 사용한 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막, 및 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법

**(57) 요약**

우수한 적외선 흡수 특성을 갖고, 내약품성이 우수한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액, 적외선 흡수 재료 함유 잉크, 그것들을 사용한 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄물, 및 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법을 제공한다. 분산 입자 직경이 1 $\mu$ m 이상이며, 내부에 적외선 흡수 미립자가 분산된 수지를 포함하는 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 제공한다.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/22* (2013.01)

*C09D 11/50* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

분산 입자 직경이 1 $\mu$ m 이상이며, 내부에 적외선 흡수 미립자가 분산된 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적외선 흡수 미립자가 일반식  $MxWyOz$ (단, M은 H, He, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, 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, Yb 중으로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, W는 텅스텐, O는 산소,  $0.001 \leq x/y \leq 1$ ,  $2.0 < z/y \leq 3.0$ )로 표기되는 적외선 흡수 미립자인 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 적외선 흡수 미립자가 육방정의 결정 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 적외선 흡수 미립자가 일반식  $WyOz$ (단, W는 텅스텐, O는 산소,  $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ )로 표기되는 적외선 흡수 미립자인 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적외선 흡수 미립자가 일반식  $XBm$ (단, X는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sr, Ca로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원소, B는 붕소, m은 일반식에 있어서의 붕소량을 나타내는 숫자,  $3 \leq m \leq 20$ )으로 표기되는 적외선 흡수 미립자인 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지가, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리이소부틸렌 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 아이오노머 수지, 불소 수지, 우레탄 수지, ABS 수지, 폴리비닐알코올 수지, 폴리아세트산비닐 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리덴 수지라는 수지군으로부터 선택되는 1종의 수지, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 혼합물, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 공중합체 중 어느 것으로부터 선택되는 수지인 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지가, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리이소부틸렌 수지, 불소 수지라는 수지군으로부터 선택되는 1종의 수지, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 혼합물, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 공중합체 중 어느 것으로부터 선택되는 수지인 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 중의 적외선 흡수 미립자의 함유율이, 0.001질량% 이상 25.0질량% 이하인 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과, 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과, 유기 바인더 또는 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 재료 함유 잉크.

**청구항 11**

제10항에 기재된 적외선 흡수 재료 함유 잉크를 포함하는 것을 특징으로 하는, 위조 방지 잉크.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 추가로 용매를 포함하고, 상기 용매가 물, 유기 용매, 식물유나 식물유 유래 등의 화합물, 석유계 용매로부터 선택되는 1종류 이상을 포함하는 용매인 것을 특징으로 하는, 위조 방지 잉크.

**청구항 13**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 위조 방지용 인쇄물.

**청구항 14**

내부에 적외선 흡수 미립자가 분산된 마스터배치를 얻는 제1 공정과, 상기 제1 공정에서 얻어진 마스터배치를 기계적으로 분쇄하는 제2 공정을 갖는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 제2 공정에 있어서, 상기 제1 공정에서 얻어진 마스터배치를 빙점 이하로 유지하면서, 기계적으로 분쇄하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 적외선 영역의 광을 흡수하고, 내약품성이 우수한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액, 적외선 흡수 재료 함유 잉크, 그것들을 사용한 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄물, 및 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 양호한 가시광 투과율을 갖고 투명성을 유지하면서 일사 투과율을 저하시키는 적외선 흡수 기술로서, 지금까지 다양한 기술이 제안되어 왔다. 그 중에서도, 무기물인 도전성 미립자를 사용한 적외선 흡수 기술은, 기타 기술과 비교하여 적외선 흡수 특성이 우수하고, 저비용일 뿐 아니라, 전파 투과성이 있으며, 또한 내후성이 높은 등의 장점이 있다.

[0003] 예를 들어 특허문헌 1에는, 산화주석 미분말의 적외선 흡수 특성을 응용한 기술이 기재되고, 산화주석 미분말을 분산 상태로 함유시킨 투명 수지나, 산화주석 미분말을 분산 상태로 함유시킨 투명 합성 수지를 시트 또는 필름으로 성형한 것을, 투명 합성 수지 기재에 적층하여 이루어지는 적외선 흡수성 합성 수지 성형품이 제안되어 있다.

[0004] 특허문헌 2에는, Sn, Ti, Si, Zn, Zr, Fe, Al, Cr, Co, Ce, In, Ni, Ag, Cu, Pt, Mn, Ta, W, V, Mo와 같은 금속, 당해 금속의 산화물, 당해 금속의 질화물, 당해 금속의 황화물, 당해 금속으로의 Sb나 F의 도프물, 또는 이들의 혼합물의 적외선 흡수 특성을 응용한 기술이 기재되고, 이들을 매체 중에 분산시킨 중간층을 끼워 넣은 접합 유리가 제안되어 있다.

- [0005] 또한, 출원인은 특허문헌 3에서, 질화티타늄 미립자나 붕화탄탄 미립자의 적외선 흡수 특성을 응용한 기술을 제안하고 있으며, 이들 중 적어도 1종을, 용매 중이나 매체 중에 분산시킨 선택 투과막용 도포액이나 선택 투과막을 개시하고 있다.
- [0006] 그러나 출원인의 검토에 의하면, 특허문헌 1 내지 3에 개시되어 있는 적외선 흡수성 합성 수지 성형품 등의 적외선 흡수 구조체는, 어느 것도 높은 가시광 투과율이 요구되었을 때의 적외선 흡수 특성이 충분하지 않아, 적외선 흡수 구조체로서의 기능이 충분하지 않다는 문제점이 존재하였다. 예를 들어, 특허문헌 1 내지 3에 개시되어 있는 적외선 흡수 구조체가 갖는 적외선 흡수 특성의 구체적인 수치의 예로서, JIS R 3106 1998에 기초하여 산출되는 가시광 투과율(본 발명에 있어서, 간단히 「가시광 투과율」이라 기재하는 경우가 있다.)이 70%일 때, 동일하게 JIS R 3106 1998에 기초하여 산출되는 일사 투과율(본 발명에 있어서, 간단히 「일사 투과율」이라고 기재하는 경우가 있다.)은 50%를 초과해버렸다.
- [0007] 그래서, 출원인은 특허문헌 4에서, 일반식  $M_xW_yO_z$ (단, M 원소는 H, He, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, 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 중으로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, W는 텅스텐, O는 산소,  $0.001 \leq x/y \leq 1$ ,  $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ )로 표기되는 복합 텅스텐 산화물을 적외선 흡수 미립자로서 응용한 기술을 제안하고, 당해 적외선 흡수 미립자의 제조 방법과, 당해 복합 텅스텐 산화물이 육방정, 정방정 또는 입방정의 결정 구조를 갖는 적외선 흡수 미립자 중 어느 1종류 이상을 포함하고, 상기 적외선 흡수 재료 미립자의 입자 직경이 1nm 이상 800nm 이하인 것을 특징으로 하는 적외선 흡수 분산체를 개시하였다.
- [0008] 특허문헌 4에 개시된 바와 같이, 상기 일반식  $M_xW_yO_z$ 로 표시되는 적외선 흡수 미립자를 포함하는 적외선 흡수 미립자 분산체는 높은 적외선 흡수 특성을 나타내고, 가시광 투과율이 70%일 때의 일사 투과율은 50%를 하회할 때까지 개선되었다. 특히 M 원소로서 Cs나 Rb, Tl 등 특정한 원소로부터 선택되는 적어도 1종류를 채용하고, 결정 구조를 육방정으로 한 적외선 흡수 미립자를 사용한 적외선 흡수 미립자 분산체는 탁월한 적외선 흡수 특성을 나타내고, 가시광 투과율이 70%일 때의 일사 투과율은 37%를 하회할 때까지 개선되었다.
- [0009] 또한, 출원인은 특허문헌 5에서, 특허문헌 4에서 개시한 일반식  $M_xW_yO_z$ 로 표시되는 적외선 흡수 미립자를 포함하는 위조 방지 잉크용 조성물, 그것을 용매 중에 분산시킨 위조 방지 잉크, 그것을 사용하여 제작한 위조 방지용 인쇄물을 제공하였다. 당해 위조 방지 잉크를 사용하여 제작한 인쇄물은, 그의 인쇄면에 적외선 레이저를 조사하면 특정 파장만 흡수되기 때문에, 반사 또는 투과광을 관독함으로써 진위의 판정이 가능하여, 예금 통장이나 신분 증명서, 신용 카드, 현금 카드, 수표, 항공권, 도로 통행권, 승차권, 프리페이드 카드, 상품권, 증권 등의 유가 인쇄물의 위조 방지 효과가 높은 것이었다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 평2-136230호 공보  
 (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평8-259279호 공보  
 (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평11-181336호 공보  
 (특허문헌 0004) 국제 공개 제2005/037932호  
 (특허문헌 0005) 일본 특허 공개 제2015-117353호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0011] 그러나 출원인의 가일층의 검토에 의하면, 상술한 종래의 기술에 관한 복합 텅스텐 산화물 미립자에 있어서는 내약품성이 충분하지 않은 경우가 있었다. 구체적으로는, 종래의 기술에 관한 복합 텅스텐 산화물 미립자를 수지 등에 분산한 분산체를, 예를 들어 고온의 알칼리 용액에 침지시키면 당해 복합 텅스텐 산화물 미립자가 알칼리 용액에 용해되고, 적외선 흡수 기능이 소실되는 경우가 있다는 문제가 있었다.

[0012] 본 발명은 상술한 상황 하에서 이루어진 것이며, 그의 해결하고자 하는 과제는, 우수한 적외선 흡수 특성을 갖고, 내약품성이 우수한 마스터배치 분쇄물, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액, 적외선 흡수 재료 함유 잉크, 그것들을 사용한 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄물, 및 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0013] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 행하였다.

[0014] 그리고, 특정한 수지에 적외선 흡수 미립자를 분산시켜 얻어진 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치는, 우수한 내약품을 나타내는 것을 지견하였다. 또한, 그 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 위조 방지 잉크에 첨가 가능한 레벨까지 분쇄해도 우수한 내약품을 나타내는 것을 지견하였다. 구체적으로는, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입자 직경 분포 측정 장치로 측정되는 체적 누적 입도의 메디안값을 분산 입자 직경으로 하였을 때, 당해 분산 입자 직경이 1 $\mu$ m 이상인 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에서도 우수한 내약품을 나타내었다.

[0015] 또한 본 발명자들은, 당해 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치나 그의 분쇄물을 사용하여 제작한 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄물이, 가시광 영역에서 투명성이 있고, 우수한 적외선 흡수 특성을 갖고, 우수한 내약품을 나타내는 것에도 상도하여, 본 발명을 완성시켰다.

[0016] 즉, 상술한 과제를 해결하는 제1 발명은,

[0017] 분산 입자 직경(레이저 회절·산란법에 기초하는 입자 직경 분포 측정 장치로 측정되는 체적 누적 입도의 메디안값)이 1 $\mu$ m 이상이며, 내부에 적외선 흡수 미립자가 분산된 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.

[0018] 제2 발명은,

[0019] 상기 적외선 흡수 미립자가 일반식  $MxWyOz$ (단, M은 H, He, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, 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, Yb 중으로부터 선택되는 1종류 이상의 원소, W는 텅스텐, O는 산소,  $0.001 \leq x/y \leq 1$ ,  $2.0 < z/y \leq 3.0$ )로 표기되는 적외선 흡수 미립자인 것을 특징으로 하는, 제1 발명에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.

[0020] 제3 발명은,

[0021] 상기 적외선 흡수 미립자가 육방정의 결정 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1 또는 제2 발명에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.

[0022] 제4 발명은,

[0023] 상기 적외선 흡수 미립자가 일반식  $WyOz$ (단, W는 텅스텐, O는 산소,  $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ )로 표기되는 적외선 흡수 미립자인 것을 특징으로 하는, 제1 발명에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.

[0024] 제5 발명은,

[0025] 상기 적외선 흡수 미립자가 일반식  $XBm$ (단, X는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sr, Ca로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원소, B는 붕소, m은 일반식에 있어서의 붕소량을 나타내는 숫자,  $3 \leq m \leq 20$ )으로 표기되는 적외선 흡수 미립자인 것을 특징으로 하는, 제1 발명에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.

[0026] 제6 발명은,

[0027] 상기 수지가, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리이소부틸렌 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 아이오노머 수지, 불소 수지, 우레탄 수지, ABS 수지, 폴리비닐알코올 수지, 폴리아세트산비닐 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리덴 수지라는 수지군으로부터 선택되는 1종의 수지, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 혼합물, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 공중합체 중 어느 것으로부터 선택되는 수지인 것을 특징으로 하는, 제1 내지 제5 발명 중 어느 하나에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.

- [0028] 제7 발명은,
- [0029] 상기 수지가, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리이소부틸렌 수지, 불소 수지라는 수지군으로부터 선택되는 1종의 수지, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 혼합물, 또는 상기 수지군으로부터 선택되는 2종 이상의 수지의 공중합체 중 어느 것으로부터 선택되는 수지인 것을 특징으로 하는, 제1 내지 제6 발명 중 어느 하나에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.
- [0030] 제8 발명은,
- [0031] 제1 내지 제7 발명 중 어느 하나에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 중의 적외선 흡수 미립자의 함유율이, 0.001질량% 이상 25.0질량% 이하인 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이다.
- [0032] 제9 발명은,
- [0033] 제1 내지 제8 발명 중 어느 하나에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과, 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액이다.
- [0034] 제10 발명은,
- [0035] 제1 내지 제8 발명 중 어느 하나에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과, 유기 바인더 또는 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 적외선 흡수 재료 함유 잉크이다.
- [0036] 제11 발명은,
- [0037] 제10 발명에 기재된 적외선 흡수 재료 함유 잉크를 포함하는 것을 특징으로 하는, 위조 방지 잉크이다.
- [0038] 제12 발명은,
- [0039] 추가로 용매를 포함하고, 상기 용매가 물, 유기 용매, 식물유나 식물유 유래 등의 화합물, 석유계 용매로부터 선택되는 1종류 이상을 포함하는 용매인 것을 특징으로 하는, 제11 발명에 기재된 위조 방지 잉크이다.
- [0040] 제13 발명은,
- [0041] 제1 내지 제8 발명 중 어느 하나에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 위조 방지용 인쇄물이다.
- [0042] 제14 발명은,
- [0043] 내부에 적외선 흡수 미립자가 분산된 마스터배치를 얻는 제1 공정과,
- [0044] 상기 제1 공정에서 얻어진 마스터배치를 기계적으로 분쇄하는 제2 공정을 갖는 것을 특징으로 하는, 제1 내지 제8 발명 중 어느 하나에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법이다.
- [0045] 제15 발명은,
- [0046] 상기 제2 공정에 있어서, 상기 제1 공정에서 얻어진 마스터배치를 빙점 이하로 유지하면서, 기계적으로 분쇄하는 것을 특징으로 하는, 제14 발명에 기재된 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법이다.

**발명의 효과**

- [0047] 본 발명에 따르면, 우수한 적외선 흡수 특성을 갖고, 우수한 내약품성을 나타내는 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 얻을 수 있고, 또한 당해 우수한 내약품성을 나타내는 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 사용한, 가시광 영역에서 투명성이 있으며 우수한 적외선 흡수 특성을 갖고, 우수한 내약품성을 나타내는 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액, 적외선 흡수 재료 함유 잉크 및 위조 방지 잉크, 그리고 위조 방지용 인쇄물을 얻을 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0048] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 후술하는 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자와 첨가제가, 소정의 수지 중에 분산되어 있는 마스터배치 분쇄물에 의해 구성되어 있는 것이며, 당해 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경이 1 $\mu$ m 이상인 것이다. 그리고, 당해 마스터배치 분쇄물은, 적외선 흡수 미립자가 소

정의 수지를 포함하는 마스터배치 분쇄물 중에 분산되어 있으므로, 우수한 내약품성을 나타낸다.

- [0049] 그리고, 당해 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을, 소정의 용매 등에 분산시킨 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액(본 발명에 있어서 「분쇄물 함유 분산액」이라 기재하는 경우가 있다.), 적외선 흡수 재료 함유 잉크(본 발명에 있어서 「적외선 흡수 잉크」라고 기재하는 경우가 있다.), 위조 방지 잉크, 당해 위조 방지 잉크를 사용한 위조 방지용 인쇄물도 동일한 내약품성을 나타내고, 적외선 영역에 흡수를 발휘하며 또한 가시광 영역의 광 흡수가 적다는 광학적 특성을 나타내는 것이다.
- [0050] 한편, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 소정의 수지에 후술하는 적외선 흡수 미립자를 분산시킨 후에, 펠릿상으로 성형하여 얻어지는 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를, 소정의 방법으로 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0051] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 [1] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과 그의 제조 방법, [2] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액(분쇄물 함유 분산액) 및 적외선 흡수 재료 함유 잉크(적외선 흡수 잉크), [3] 위조 방지 잉크 및 위조 방지용 인쇄물의 순으로 설명한다.
- [0052] [1] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과 그의 제조 방법
- [0053] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 여기에 매체 수지를 추가하여 혼련함으로써, 당해 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 포함되는 적외선 흡수 미립자의 분산 상태가 유지된 채로, 그의 분산 농도를 조정할 수 있다는 특징을 갖고 있다. 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 포함되는 적외선 흡수 미립자는 0.001질량% 내지 25질량%이다. 그리고, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 포함되는 적외선 흡수 미립자의 함유율은, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이 되어도 유지된다. 그리고, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 포함되는 적외선 흡수 미립자는 0.001질량% 내지 25질량%이므로, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 포함되는 많은 적외선 흡수 미립자는, 수지로 피복되어 있는 것이다.
- [0054] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 적외선 흡수 미립자가, 후술하는 내약품성이 높은 수지 중에 분산되어 있으므로, 가시광 영역의 흡수가 적고, 적외선 영역에 흡수를 가지며, 또한 우수한 내약품성을 나타낸다. 또한, 당해 마스터배치 분쇄물을 분산시킨 위조 방지 잉크나 위조 방지용 인쇄물도 동일한 특성을 나타낸다.
- [0055] 후술하는 바와 같이, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 분쇄함으로써 용이하게 얻을 수 있다. 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치는, 수지에 적외선 흡수 미립자를 이겨넣은 플레이크상이나 펠릿상으로 성형된 물질이다. 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 분쇄하면, 용이하게 분산 입자 직경 1 $\mu$ m 이상의 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 얻을 수 있다.
- [0056] 이에 비해, 소정의 수지 중에 적외선 흡수 미립자를 이겨넣은 벌크상의 수지를 분쇄해도, 수지 중에 적외선 흡수 미립자를 포함하는 입상의 물질을 얻을 수 있지만, 벌크상의 수지를 분쇄하는 것은 어렵다.
- [0057] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 적외선 흡수 미립자가 내약품성이 높은 수지 중에 분산되어 있으므로, 가시광 영역의 흡수가 적고, 적외선 영역에 흡수를 가지며, 또한 우수한 내약품성을 나타낸다. 또한, 해당 분쇄물을 분산시킨 위조 방지 잉크나 위조 방지용 인쇄물도 동일한 특성을 나타낸다.
- [0058] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경이 1 $\mu$ m 이상이면, 분산 입자 직경 800nm 이하의 적외선 흡수 미립자는, 충분한 두께의 수지로 덮여 있기 때문에, 적외선 흡수 미립자 분산분을 고온의 알칼리액이나 산에 침지해도 적외선 흡수 미립자가 용해되지 않아, 상당수의 적외선 흡수 미립자 분산분이 담보된다.
- [0059] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 창이나 건축재 또한 건축물의 외벽 등이나 농림 수산업의 자재 등에 도포되거나 하여 옥외에 노출되어도, 적외선 흡수 미립자가 수지로 덮여 있으므로, 적외선 흡수 미립자 분산분의 내부에 물 등이 침투하기 어렵고, 물에 의해 알칼리나 산이 유도되지 않으므로, 적외선 흡수 미립자가 용해되는 일은 없다. 그리고, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을, 의류 등의 섬유, 옥외의 창이나 건축물의 외벽 등의 구조물, 농림수산업의 자재에 도포하거나 또는 이겨넣거나 하여 편입함으로써, 적외선 흡수에 의한 적외선 차폐나 적외선 흡수에 의한 광열 변환 등에 활용할 수도 있다.
- [0060] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경은, 동적 광 산란법을 원리로 한 마이크로트랙·벨 가부시키가이샤 마이크로트랙(등록 상표)에 의해 체적 누적 입도의 메디안값으로서 측정할 수 있다. 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경의 측정에서는, 물 등의 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 용해시키지 않는 용매에 분산시켜 측정할 수 있다. 측정 시에는, 헥사메타인산나트륨 등의 분산

제를 소량 첨가할 수도 있다.

- [0061] 이하, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과 그의 제조 방법에 대하여, (1) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 성상, (2) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 구성 성분, (3) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법의 순으로 설명한다.
- [0062] (1) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 성상
- [0063] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 그의 분산 입자 직경이 1 $\mu$ m 이상인 것이다. 그리고, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 있어서는, 적외선 흡수 미립자가 내약품성이 높은 수지 중에 분산되어 있으므로, 우수한 내약품성을 나타내고, 적외선 영역에 흡수를 가지며, 또한 가시광 영역의 광 흡수가 적은 것이다. 그리고, 당해 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 소정의 용매 등에 분산시킴으로써, 후술하는 분쇄물 함유 분산액, 적외선 흡수 잉크, 위조 방지 잉크 등을 얻을 수 있는 것이다.
- [0064] 여기서, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경이 1 $\mu$ m 이상이면, 분산 입자 직경이 800nm 이하인 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자가, 충분한 두께의 수지로 덮인다. 이 때문에, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물이, 예를 들어 고온의 알칼리액이나 산에 침지되어도, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자가 용해되지 않아, 소정의 광학적 특성을 담보할 수 있는 것이다.
- [0065] 상술한 관점에서, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경은 1 $\mu$ m 이상인 것이 바람직하다. 한편, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을, 후술하는 적외선 흡수 잉크나 위조방지 잉크에 사용하는 것이면, 가시광 영역에서의 투명성을 담보하는 관점에서 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경은 1 $\mu$ m 이상 200 $\mu$ m 이하인 것이 더욱 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 $\mu$ m 이상 100 $\mu$ m 이하, 보다 더 바람직하게는 1 $\mu$ m 이상 50 $\mu$ m 이하이다.
- [0066] 또한, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경은, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입자 직경 분포 측정 장치를 원리로 한 마이크로트랙·벨(구 닛키소) 가부시키가이샤 마이크로트랙(등록 상표)에 의해 체적 누적 입도의 메디안값으로서 측정할 수 있다. 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경의 측정에서는, 물 등의 적외선 흡수 미립자 분산분을 용해시키지 않는 용매에 분산시켜 측정할 수 있다.
- [0067] (2) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 구성 성분
- [0068] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 후술하는, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자, 수지, 분산제, 소망에 따라 기타 첨가제를 소정 용매에 분산시킨 적외선 흡수 미립자 분산액을, 소정의 수지와 혼련하여 분산시킨 후에, 펠릿상으로 성형하여 얻어지는 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를, 소정의 방법으로 분쇄함으로써 얻을 수 있다.
- [0069] 이하, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 구성 성분에 대하여 (i) 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자, (ii) 수지, (iii) 분산제, (iv) 기타 첨가제, (v) 용매의 순으로 설명한다.
- [0070] (i) 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자
- [0071] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자에 대하여 (A) 일반식  $M_xW_yO_z$ 로 표기되는 복합 텅스텐 산화물계 적외선 흡수 미립자, (B) 일반식  $W_yO_z$ 로 표기되는 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자, (C) 본 발명에 따른 복합 텅스텐 산화물계 및 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자의 구조, (D) 본 발명에 따른 복합 텅스텐 산화물계 및 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자의 합성 방법, (E) 일반식  $XB_m$ 으로 표기되는 붕화물계 적외선 흡수 미립자, (F) 본 발명에 따른 붕화물계 적외선 흡수 미립자의 합성 방법, (G) 복합 텅스텐 산화물계 적외선 흡수 미립자, 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자 및 붕화물계 적외선 흡수 미립자의 혼합 사용의 순으로 설명한다.
- [0072] (A) 일반식  $M_xW_yO_z$ 로 표기되는 복합 텅스텐 산화물계 적외선 흡수 미립자
- [0073] 일반식  $M_xW_yO_z$ (단, M은 H, He, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, 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, Yb 중으로부터 선택되는 1종 이상의 원소, W는 텅스텐, O는 산소,  $0.001 \leq x/y \leq 1$ ,  $2.0 < z/y \leq 3.0$ )로 표기되는 적외선 흡수 미립자나, 일반식  $W_yO_z$ ( $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ )로 표기되는 적외선 흡수 미립자는, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자로서 바람직하다.

- [0074] 당해 일반식  $M_xW_yO_z$ 로 나타나는 적외선 흡수 미립자에 대하여, 추가로 설명한다.
- [0075] 일반식  $M_xW_yO_z$  중의 M 원소, x, y, z 및 그의 결정 구조는, 적외선 흡수 미립자의 자유 전자 밀도와 밀접한 관계가 있고, 적외선 흡수 특성에 큰 영향을 미친다.
- [0076] 일반적으로, 삼산화텽스텐( $WO_3$ ) 중에는 유효한 자유 전자가 존재하지 않기 때문에 적외선 흡수 특성이 낮다.
- [0077] 여기서 본 발명자들은, 당해 텽스텐 산화물에, M 원소(단, M 원소는 H, He, 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, 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, Yb 중으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 첨가하여 복합 텽스텐 산화물로 함으로써, 당해 복합 텽스텐 산화물 중에 자유 전자가 생성되어, 적외선 영역에 자유 전자 유래의 흡수 특성이 발현되고, 파장 1000nm 부근의 적외선 흡수 재료로서 유효한 것으로 되며, 또한 당해 복합 텽스텐 산화물은 화학적으로 안정한 상태를 유지하고, 내후성이 우수한 적외선 흡수 재료로서 유효한 것으로 되는 것을 지견한 것이다. 또한, M 원소는 Cs, Rb, K, Tl, Ba, Cu, Al, Mn, In이 바람직하고, 그 중에서도 M 원소가 Cs, Rb이면, 당해 복합 텽스텐 산화물이 육방정 구조를 취하기 쉬워지고, 가시광선을 투과하고 적외선을 흡수하여 차폐하는 점에서, 후술하는 이유에 의해 특히 바람직한 것도 지견한 것이다.
- [0078] 여기서, M 원소의 첨가량을 나타내는 x의 값에 관한, 본 발명자들의 지견을 설명한다.
- [0079] x/y의 값이 0.001 이상이면, 충분한 양의 자유 전자가 생성되어 목적으로 하는 적외선 흡수 특성을 얻을 수 있다. 그리고, M 원소의 첨가량이 많을수록, 자유 전자의 공급량이 증가하고, 적외선 흡수 특성도 상승하지만, x/y의 값이 1 정도로 당해 효과도 포화된다. 또한, x/y의 값이 1 이하이면, 복합 텽스텐 미립자에 불순물상이 생성되는 것을 피할 수 있으므로 바람직하다.
- [0080] 이어서, 산소량의 제어를 나타내는 z의 값에 관한 본 발명자들의 지견을 설명한다.
- [0081] 일반식  $M_xW_yO_z$ 로 나타나는 적외선 흡수 미립자에 있어서, z/y의 값은  $2.0 < z/y \leq 3.0$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는  $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ 이며, 더욱 바람직하게는  $2.6 \leq z/y \leq 3.0$ , 가장 바람직하게는  $2.7 \leq z/y \leq 3.0$ 이다. 이 z/y의 값이 2.0 이상이면, 당해 복합 텽스텐 산화물 중에 목적 이외의 화합물인  $WO_2$ 의 결정상이 나타나는 것을 회피할 수 있음에 따라, 재료로서의 화학적 안정성을 얻을 수 있으므로, 유효한 적외선 흡수 재료로서 적용할 수 있기 때문이다. 한편, 이 z/y의 값이 3.0 이하이면, 당해 텽스텐 산화물 중에 필요해지는 양의 자유 전자가 생성되어, 효율적인 적외선 흡수 재료가 된다.
- [0082] (B) 일반식  $W_yO_z$ 로 표기되는 산화텽스텐계 적외선 흡수 미립자
- [0083] 상기 일반식  $W_yO_z$ 로 나타나는 적외선 흡수 미립자에 대하여 설명한다.
- [0084] 일반식  $W_yO_z$  중의 텽스텐과 산소의 조성 범위는, 텽스텐에 대한 산소의 조성비가 3 이하이며, 나아가 당해 텽스텐 산화물을  $W_yO_z$ 라 기재하였을 때,  $2.2 \leq z/y \leq 2.999$ 인 것이 바람직하다. 이 z/y의 값이 2.2 이상이면, 당해 텽스텐 산화물 중에 목적 이외인  $WO_2$ 의 결정상이 나타나는 것을 회피할 수 있음에 따라, 재료로서의 화학적 안정성을 얻을 수 있으므로, 유효한 적외선 흡수 재료로서 적용할 수 있기 때문이다.
- [0085] 한편, 이 z/y의 값이 2.999 이하이면, 당해 텽스텐 산화물 중에 필요해지는 양의 자유 전자가 생성되어, 효율적인 적외선 흡수 재료가 된다.
- [0086] 또한, 당해 텽스텐 산화물을 미립자화한 텽스텐 산화물 미립자에 있어서, 일반식  $W_yO_z$ 로 하였을 때  $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ 로 표시되는 조성비를 갖는, 소위 「마그네티리상」은 화학적으로 안정되고, 적외선 영역의 흡수 특성도 양호하므로, 적외선 흡수 재료로서 바람직하다.
- [0087] (C) 본 발명에 따른 복합 텽스텐 산화물계 및 산화텽스텐계 적외선 흡수 미립자의 구조
- [0088] 복합 텽스텐 산화물계 및 산화텽스텐계 적외선 흡수 미립자는, 육방정 이외에, 정방정, 입방정의 텽스텐 브론즈 구조를 취하지만, 어느 구조를 취할 때도 적외선 흡수 재료로서 유효하다. 그러나, 당해 적외선 흡수 미립자가 취하는 결정 구조에 따라서, 적외선 영역의 흡수 위치가 변화되는 경향이 있다. 즉, 적외선 영역의 흡수 위치는, 입방정보다도 정방정일 때가 장파장측으로 이동하고, 육방정일 때는 정방정일 때보다도, 더욱 장파장측으로 이동하는 경향이 있다. 또한, 당해 흡수 위치의 변동에 부수하여, 가시광선 영역의 흡수는 육방정이 가장 적고, 다음에 정방정이며, 입방정은 이 중에서는 가장 크다.

- [0089] 이상의 지견으로부터, 가시광 영역의 광을 더욱 투과시키고, 적외선 영역의 광을 보다 차폐하는 용도에는, 육방정의 텅스텐 브론즈를 사용하는 것이 바람직하다. 적외선 흡수 미립자가 육방정의 결정 구조를 갖는 경우, 당해 미립자의 가시광 영역의 투과가 향상되고, 근적외 영역의 흡수가 향상된다.
- [0090] 즉, 적외선 흡수 미립자에 있어서, 육방정의 텅스텐 브론즈이면, 우수한 광학적 특성이 발휘된다. 또한, 적외선 흡수 미립자가 마그네티리상이라 불리는  $WO_{2.72}$ 와 동일한 단사정의 결정 구조를 취하고 있는 경우나, 사방정의 결정 구조를 취하고 있는 경우에도, 적외선 흡수가 우수하고, 근외선 차폐 재료로서 유효하게 된다.
- [0091] 이상의 지견으로부터, 육방정의 결정 구조를 갖는 적외선 흡수 미립자가 균일한 결정 구조를 가질 때, 첨가 M 원소의 첨가량은, x/y의 값으로 0.2 이상 0.5 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는  $0.29 \leq x/y \leq 0.39$ 이다. 이론적으로는 z/y=3일 때, x/y의 값이 0.33이 됨으로써, 첨가 M 원소가 육각형의 공극 전부에 배치된다고 생각된다.
- [0092] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 포함되는 적외선 흡수 입자는, 적외선을 흡수하고, 흡수한 적외선을 열로 변환한다. 적외선을 흡수한 적외선 흡수 입자는, 변환된 열로 주위를 따뜻하게 한다. 또한, 적외선 흡수 입자가 적외선을 흡수하므로, 결과적으로 적외선을 차폐한다.
- [0093] 적외선 흡수 미립자의 분산 입자 직경은 800nm 이하 1nm 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 200nm 이하 1nm 이상이다. 적외선 흡수 미립자의 분산 입자 직경이 200nm 이하인 것이 바람직한 것은, 적외선 흡수 미립자 분산액 중의 적외선 흡수 미립자에 있어서도 동일하다. 이것은, 분산 입자 직경이 200nm 이하이면, 우수한 가시광 투명성을 확보할 수 있고, 적외선 흡수 미립자를 사용하는 것에 의한 색조의 변화가 작아져, 최종적으로 얻어지는 위조 방지용 인쇄물의 조색이 용이해지기 때문이다. 한편, 당해 적외선 흡수 미립자의 적외선 흡수 특성의 관점에서, 분산 입자 직경은 1nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10nm 이상이다.
- [0094] (D) 본 발명에 따른 복합 텅스텐 산화물계 및 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자의 합성 방법
- [0095] 본 발명에 따른 복합 텅스텐 산화물계 및 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자의 합성 방법에 대하여 설명한다.
- [0096] 본 발명에 따른 복합 텅스텐 산화물계 및 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자는 고상 반응법에 의해 제조할 수 있다. 이하, (a) 고상 반응법에 사용하는 원료, (b) 고상 반응법에 있어서의 소성과 그의 조건의 순으로 설명한다.
- [0097] (a) 고상 반응법에 사용하는 원료
- [0098] 본 발명에 따른 일반식  $MxWyOz$ 로 나타나는 적외선 흡수 미립자를 고상 반응법으로 합성할 때에는, 원료로서 텅스텐 화합물 및 M 원소 화합물을 사용한다.
- [0099] 텅스텐 화합물은, 텅스텐산( $H_2WO_4$ ), 텅스텐산암모늄, 육염화텅스텐, 알코올에 용해한 육염화텅스텐에 물을 첨가하여 가수 분해한 후, 용매를 증발시킨 텅스텐의 수화물로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0100] 또한, 보다 바람직한 실시 형태인 일반식  $MxWyOz$ (단, M은 Cs, Rb, K, Tl, Ba로부터 선택되는 1종류 이상의 원소,  $0.001 \leq x/y \leq 1$ ,  $2.0 < z/y \leq 3.0$ )로 나타나는 적외선 흡수 미립자의 원료의 제조에 사용하는 M 원소 화합물에는, M 원소의 산화물, 수산화물, 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0101] 또한, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자는, Si, Al, Zr로부터 선택되는 1종 이상의 불순물 원소를 함유하는 화합물(본 발명에 있어서 「불순물 원소 화합물」이라 기재하는 경우가 있다.)을 원료로서 포함해도 된다. 당해 불순물 원소 화합물은, 후의 소성 공정에 있어서 복합 텅스텐 화합물과 반응하지 않고, 복합 텅스텐 산화물의 결정 성장을 억제하여, 결정의 조대화를 방지하는 작용을 하는 것이다. 불순물 원소를 포함하는 화합물로서는, 산화물, 수산화물, 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 입경이 500nm 이하인 콜로이드 실리카나 콜로이드 알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0102] 상기 텅스텐 화합물과, 상기 M 원소 화합물을 포함하는 수용액을, M 원소와 W 원소의 비가,  $MxWyOz$ (단, M은 상기 M 원소, W는 텅스텐, O는 산소,  $0.001 \leq x/y \leq 1.0$ ,  $2.0 < z/y \leq 3.0$ )의 M 원소와 W 원소의 비가 되도록 습식 혼합한다. 불순물 원소 화합물을 원료로서 함유하는 경우에는, 불순물 원소 화합물이 0.5질량% 이하가 되도록 습식 혼합한다. 그리고, 얻어진 혼합액을 건조함으로써, M 원소 화합물과 텅스텐 화합물의 혼합 분체, 또는 불순물 원소 화합물을 포함하는 M 원소 화합물과 텅스텐 화합물의 혼합 분체가 얻어진다.

- [0103] 또한, 본 발명에 따른 일반식  $WyOz$ 로 나타나는 적외선 흡수 미립자를 고상 반응법으로 합성할 때에는, 원료로서 텅스텐 화합물을 사용한다.
- [0104] 출발 원료인 텅스텐 화합물은, 삼산화텅스텐 분말, 이산화텅스텐 분말, 또는 텅스텐 산화물의 수화물, 또는 육염화텅스텐 분말, 또는 텅스텐산암모늄 분말, 또는 육염화텅스텐을 알코올 중에 용해시킨 후 건조하여 얻어지는 텅스텐 산화물의 수화물 분말, 또는 육염화텅스텐을 알코올 중에 용해시킨 후 물을 첨가하여 침전시키고, 이것을 건조하여 얻어지는 텅스텐 산화물의 수화물 분말, 또는 텅스텐산암모늄 수용액을 건조시켜 얻어지는 텅스텐 화합물 분말, 금속 텅스텐 분말로부터 선택된 어느 1종류 이상인 것이 바람직하다.
- [0105] 여기서, 텅스텐 산화물 미립자를 제조하는 경우에는 제조 공정의 용이함의 관점에서, 텅스텐 산화물의 수화물 분말, 삼산화텅스텐, 또는 텅스텐산암모늄 수용액을 건조시켜 얻어지는 텅스텐 화합물 분말을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0106] (b) 고상 반응법에 있어서의 소성과 그의 조건
- [0107] 일반식  $MxWyOz$ 로 나타나는 적외선 흡수 미립자에 대하여는, 상술한 습식 혼합으로 제조한 M 원소 화합물과 텅스텐 화합물의 혼합 분체, 또는 불순물 원소 화합물을 포함하는 M 원소 화합물과 텅스텐 화합물의 혼합 분체를, 불활성 가스 단독 또는 불활성 가스와 환원성 가스의 혼합 가스 분위기 하에서, 1단계로 소성한다. 이 때, 소성 온도는 적외선 흡수 미립자가 결정화되기 시작하는 온도에 가까운 것이 바람직하다. 구체적으로는 소성 온도가 1000℃ 이하인 것이 바람직하고, 800℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 800℃ 이하 500℃ 이상의 온도 범위가 더욱 바람직하다. 이 소성 온도의 제어에 의해, 결정성이 양호한 적외선 흡수 미립자를 얻을 수 있게 된다. 무엇보다도, 당해 복합 텅스텐 산화물의 합성에 있어서, 상기 텅스텐 화합물 대신에 삼산화텅스텐을 사용해도 된다.
- [0108] 또한, 일반식  $WyOz$ 로 나타나는 적외선 흡수 미립자에 대하여는, 텅스텐 산화물의 수화물 분말, 삼산화텅스텐, 또는 텅스텐산암모늄 수용액을 건조시켜 얻어지는 텅스텐 화합물 분말을, 불활성 분위기 중에 있어서의 열처리 조건으로서는, 650℃ 이상이 바람직하다. 650℃ 이상에서 열처리된 출발 원료는, 충분한 근적외선 흡수력을 갖고 적외선 흡수 미립자로서 효율이 양호하다. 불활성 가스로서는  $N_2$ , Ar 등의 불활성 가스를 사용하는 것이 좋다. 또한, 환원성 분위기 중의 열처리 조건으로서는, 먼저 출발 원료를 환원성 가스 분위기 중에서 100℃ 이상 850℃ 이하에서 열처리하고, 이어서 불활성 가스 분위기 중에서 650℃ 이상 1200℃ 이하의 온도에서 열처리하는 것이 좋다. 이 때의 환원성 가스는 특별히 한정되지 않지만,  $H_2$ 가 바람직하다. 또한 환원성 가스로서  $H_2$ 를 사용하는 경우에는, 환원 분위기의 조성으로서,  $H_2$ 가 체적비로 0.1% 이상이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2% 이상이 좋다.  $H_2$ 가 체적비로 0.1% 이상이면 효율적으로 환원을 진행시킬 수 있다.
- [0109] 수소로 환원된 텅스텐 산화물 미립자는 마그네티상을 포함하고, 양호한 적외선 흡수 특성을 나타내고, 이 상태에서 적외선 흡수 미립자로서 사용 가능하다. 그러나, 텅스텐 산화물 중에 잔류하는 수소가 불안정하기 때문에, 내후성의 면에서 응용이 한정될 가능성이 있다. 그래서, 이 수소를 포함하는 텅스텐 산화물을, 불활성 분위기 중에서 650℃ 이상으로 열처리함으로써, 더욱 안정된 적외선 흡수 미립자를 얻을 수 있다. 이 650℃ 이상의 열처리 시의 분위기는 특별히 한정되지 않지만, 공업적 관점에서,  $N_2$ , Ar이 바람직하다. 당해 650℃ 이상의 열처리에 의해, 적외선 흡수 미립자 중에 마그네티상이 얻어지고, 내후성이 향상된다.
- [0110] (E) 일반식  $XBm$ 으로 표기되는 붕화물계 적외선 흡수 미립자
- [0111] 본 발명에 따른 붕화물계 적외선 흡수 미립자는, 일반식  $XBm$ (단, X는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sr, Ca로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원소, B는 붕소, m은 일반식에 있어서의 붕소량을 나타내는 숫자)으로 표시되는 붕화물 입자이다.
- [0112] 본 발명에 따른 붕화물 입자는, 상술한 바와 같이 일반식  $XBm$ 으로 표시되는 붕화물의 입자로 할 수 있다.
- [0113] 상술한 일반식  $XBm$ 으로 표시되는 본 발명에 따른 붕화물 입자에 있어서, 금속 원소(X)에 대한 붕소(B)의 원소비(몰비)(B/X)를 나타내는 m의 값은, 특별히 한정되는 것은 아니지만,  $3 \leq m \leq 20$ 인 것이 바람직하다.
- [0114] 일반식  $XBm$ 으로 표시되는 붕화물 입자를 구성하는 붕화물로서는, 예를 들어  $XB_4$ ,  $XB_6$ ,  $XB_{12}$  등을 들 수 있다. 그러나, 파장 1000nm 부근에 있어서의 근적외 영역의 광 투과율을 선택적으로 효율 좋게 저하시키는 관점에서, 본 발명에 따른 붕화물 입자는,  $XB_4$  또는  $XB_6$ 이 주체로 되어 있는 것이 바람직하고, 일부에  $XB_{12}$ 를 포함하고 있

어도 된다.

- [0115] 이 때문에, 상기 일반식  $XB_m$ 에 있어서의, 금속 원소(X)에 대한 붕소(B)의 원소비(B/X)인 m의 값은,  $4.0 \leq m \leq 6.2$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 또한, 상기 (B/X)의 값이 4.0 이상인 경우,  $XB_n$ ,  $XB_2$  등의 생성을 억제할 수 있고, 이유가 명백하지는 않지만, 일사 차폐 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 (B/X)의 값이 6.2 이하인 경우에는, 특히 일사 차폐 특성이 우수한 옥붕화물의 함유 비율을 증가시킬 수 있고, 일사 차폐 특성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0117] 상술한 붕화물 중에서도  $XB_6$ 은, 특히 근적외선의 흡수능이 높은 점에서, 본 발명에 따른 붕화물 입자는  $XB_6$ 이 주체로 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0118] 이 때문에, 일반식  $XB_m$ 으로 표시되는 본 발명에 따른 붕화물 입자에 있어서, 금속 원소(X)에 대한 붕소(B)의 원소비(B/X)인 m의 값은,  $5.8 \leq m \leq 6.2$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0119] 또한, 붕화물 입자를 제조한 경우, 얻어지는 붕화물 입자를 포함하는 분체는, 단일 조성의 붕화물 입자만으로 구성되는 것은 아니고, 복수 조성의 붕화물을 포함하는 입자로 할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어  $XB_4$ ,  $XB_6$ ,  $XB_{12}$  등의 붕화물의 혼합물의 입자로 할 수 있다.
- [0120] 따라서, 예를 들어 대표적인 붕화물 입자인 옥붕화물의 입자에 대하여 X선 회절의 측정을 행한 경우, X선 회절의 분석상은 단일상이어도, 실제로는 미량으로 다른 상을 포함하고 있다고 생각된다.
- [0121] 그래서, 본 발명에 따른 붕화물 입자의 일반식  $XB_m$ 에 있어서의 m의 값은, 예를 들어 얻어진 붕화물 입자를 포함하는 분체를 ICP 발광 분광 분석법(고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석법) 등에 의해 화학 분석한 경우에 있어서의, X 원소 1 원자에 대한 붕소(B)의 원자수비라 할 수 있다.
- [0122] 한편, 본 발명에 따른 붕화물 입자의 금속 원소(X)는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sr, Ca로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원소로 할 수 있다.
- [0123] 단, 란탄의 옥붕화물인, 옥붕화란탄은 특히 근적외선의 흡수능이 높다. 그래서, 본 발명에 따른 붕화물 입자는, 옥붕화란탄 입자를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0124] 여기서, 옥붕화물 입자 등의 붕화물 입자는, 어두운 청자색 등으로 착색된 분말이지만, 입경이 가시광 파장에 비해 충분히 작아지도록 분쇄하고, 소정의 막 중에 분산된 상태에 있어서는, 당해 막에 가시광 투과성이 생긴다. 동시에, 당해 막에 적외선 차폐 기능이 발현되어 적외선 차폐막이 된다.
- [0125] 당해 붕화물 입자에 적외선 차폐 기능이 발현되는 이유에 대하여는 상세하게 해명되어 있지 않다. 그러나, 이들 붕화물 재료는 자유 전자를 비교적 많이 보유하고, 4f-5d간의 밴드간 천이나, 전자-전자, 전자-포논 상호 작용에 의한 흡수가 근적외 영역에 존재하는 것에서 유래한다고 생각된다.
- [0126] 본 발명들의 검토에 의하면, 이들 붕화물 입자를 충분히 미세하면서 또한 균일하게 분산시킨 적외선 차폐막에서는, 막의 투과율이 파장 400nm 이상 700nm 이하의 영역 내에 극대값을 가지고, 또한 파장 700nm 이상 1800nm 이하의 영역에 극소값을 갖는 것이 확인된다. 가시광의 파장이 380nm 이상 780nm 이하이고, 시감도가 파장 550nm 부근을 피크로 하는 조종형(釣鐘型)인 것을 고려하면, 이러한 막에서는 가시광을 유효하게 투과하고, 그 이외의 일사광을 유효하게 흡수·반사하는 것을 이해할 수 있다.
- [0127] 본 발명에 따른 붕화물 입자의 평균 분산 입자 직경은 100nm 이하인 것이 바람직하고, 85nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 여기에서 말하는 평균 분산 입자 직경이란 동적 광 산란법에 기초하는 입경 측정 장치에 의해 측정할 수 있다.
- [0128] 붕화물 입자의 평균 분산 입자 직경의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1nm 이상인 것이 바람직하다. 이것은, 붕화물 입자의 평균 분산 입자 직경이 1nm 이상이면, 공업적 제조가 용이하기 때문이다.
- [0129] (F) 본 발명에 따른 붕화물계 적외선 흡수 미립자의 합성 방법
- [0130] 붕화물 입자의 제조 방법으로서, 얻어지는 붕화물 입자가 일반식  $XB_m$ (단, X는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sr, Ca로부터 선택되는 1종류 이상의 금속 원소)으로 표시되는 것을 제조할 수 있는 방법이면, 특별히 한정되지 않는다.
- [0131] 본 발명에 따른 붕화물 입자의 제조 방법의 일 구성예로서, 예를 들어 탄소 또는 탄화붕소를 환원제로서 사용한

고상 반응법을 들 수 있다.

- [0132] 이하, 금속 원소로서 란탄을 사용한 경우를 예로, 붕화물 입자의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0133] 예를 들어, 금속 원소로서 란탄을 사용한 붕화물 입자는, 붕소원과, 환원제와, 란탄원의 혼합물을 소성함으로써 제조할 수 있다.
- [0134] 구체적으로는, 예를 들어 붕소원 및 환원제로서 탄화붕소를, 란탄원으로서 산화란탄을 사용하여, 붕화란탄 입자를 제조하는 경우, 먼저 탄화붕소와 산화란탄의 원료 혼합물을 조제한다. 이어서, 당해 원료 혼합물을 불활성 분위기 중에 1500℃ 이상의 온도로 소성하면, 탄화붕소 중의 탄소에 의해 란탄 산화물이 환원되고, 일산화탄소 및 이산화탄소가 발생하여 탄소는 제거된다. 또한, 남은 란탄과 붕소로부터 붕화란탄이 얻어진다.
- [0135] 또한, 탄화붕소 유래의 탄소는, 일산화탄소 및 이산화탄소로서 완전히 제거되는 것은 아니고, 일부가 붕화란탄 입자 중에 잔류하여 불순물 탄소가 된다. 그 때문에, 원료 중의 탄화붕소의 비율을 억제함으로써, 얻어지는 붕화란탄 입자 중의 불순물 탄소 농도를 억제할 수 있어 바람직하다.
- [0136] 상술한 바와 같이, 얻어지는 붕화물 입자를 포함하는 분체는, 단일 조성의 붕화물 입자만으로 구성되는 것은 아니고, LaB<sub>4</sub>, LaB<sub>6</sub>, LaB<sub>12</sub> 등의 혼합물의 입자가 된다. 따라서, 얻어지는 붕화물 입자를 포함하는 분체에 대하여 X선 회절의 측정을 행한 경우, X선 회절 결과의 분석 상, 붕화물에 대하여 단일상이어도, 실제로는 미량으로 다른 상을 포함하고 있다고 생각된다.
- [0137] 여기서, 상술한 바와 같이 금속 원소로서 란탄을 사용한 붕화물 입자를 제조하는 경우, 원료의 붕소원 중의 붕소 및 란탄원 중의 란탄의 원소비 B/La의 값은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 3.0 이상 20.0 이하인 것이 바람직하다.
- [0138] 특히, 원료의 붕소원 중의 붕소 및 란탄원 중의 란탄 원소의 원소비 B/La가 4.0 이상인 경우, LaB, LaB<sub>2</sub> 등의 생성을 억제할 수 있다. 또한, 이유가 명백하지는 않지만, 일사 차폐 특성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [0139] 한편, 원료의 붕소원 중의 붕소 및 란탄원 중의 란탄의 원소비 B/La의 값이 6.2 이하인 경우, 붕화물 입자 이외에 산화붕소 입자가 생성되는 것이 억제된다. 산화붕소 입자는 흡습성이 있기 때문에, 붕화물 입자를 포함하는 분체 중에 있어서의 산화붕소 입자량을 저감시킴으로써, 붕화물 입자를 포함하는 분체의 내습성이 향상되고, 일사 차폐 특성의 경시 열화가 억제되어 바람직하다.
- [0140] 이 때문에, 원료의 붕소원 중의 붕소 및 란탄원 중의 란탄의 원소비 B/La의 값을 6.2 이하로 하여 산화붕소 입자의 생성을 억제하는 것이 바람직하다. 또한, 원소비 B/La의 값이 6.2 이하인 경우에는, 특히 일사 차폐 특성이 우수한 육붕화물의 함유 비율을 증가시킬 수 있고, 일사 차폐 특성이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0141] 또한 불순물 탄소 농도를 저감시키기 위해서는, 가능한 한 원료 중의 탄화붕소의 비율을 저하시키는 것이 유효하다. 그래서, 예를 들어 B/La의 값을 6.2 이하로 하여 붕화란탄의 입자를 생성함으로써, 보다 확실하게 불순물 탄소 농도가 0.2질량% 이하인 붕화란탄의 입자를 포함하는 분체가 얻어져 바람직하다.
- [0142] 이상 설명한 바와 같이, 금속 원소로서 란탄을 사용한 붕화물 입자를 제조하는 경우, 붕소원 중의 붕소 및 란탄원 중의 란탄의 원소비(몰비) B/La의 값은 4.0 이상 6.2 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 원료의 조성을 상기 범위로 함으로써, 얻어지는 붕화란탄의 입자를 포함하는 분체 중의 불순물 농도를 낮게 억제함과 동시에, 높은 일사 차폐 특성을 나타내는 붕화란탄 입자를 함유하는 분체를 얻을 수 있어 바람직하다.
- [0143] 또한, 얻어지는 붕화란탄의 입자는, LaB<sub>6</sub>이 주체로 되어 있는 것이 바람직하다. 이것은, LaB<sub>6</sub>은 특히 근적외선의 흡수능이 높기 때문이다.
- [0144] 이 때문에, 원료의 붕소원 중의 붕소 및 란탄원 중의 란탄 원소의 원소비 B/La의 값은, 5.8 이상 6.2 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0145] 또한, 여기에서는, 붕소원 및 환원제로서 탄화붕소를, 란탄원으로서 산화란탄을 사용하여, 붕화란탄 입자를 제조하는 경우를 예로 들어 설명하였지만, 이러한 형태에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 붕소원으로서 붕소나 산화붕소를, 환원제로서 탄소를, 란탄원으로서 산화란탄을 각각 사용할 수도 있다. 이 경우, 생성물 중에, 잉여의 탄소나 산소 등의 불순물이 잔류하지 않도록, 예비 시험 등을 행하여, 각 성분의 혼합 비율을 선택하는 것이 바람직하다.

- [0146] 이상, 금속 원소로서 란탄을 사용한 경우를 예로, 붕화물 입자의 제조 방법에 대하여 설명하였다.
- [0147] 그리고, 제조하는 붕화물 입자에 함유시키고자 하는 금속 원소 X에 따라서, 산화란탄 대신에 금속 원소 X를 포함하는 화합물을 사용할 수도 있다. 금속 원소 X를 포함하는 화합물로서는 예를 들어, 금속 원소 X의 수산화물, 금속 원소 X의 수화물, 금속 원소 X의 산화물로부터 선택된 1종류 이상을 들 수 있다. 당해 금속 원소 X를 포함하는 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 금속 원소 X를 포함하는 화합물을 함유하는 용액과, 알칼리 용액을 교반하면서 반응시켜 침전물을 생성하고, 당해 침전물로부터 얻을 수 있다.
- [0148] 상술한 바와 같이, 산화란탄 대신에 금속 원소 X를 포함하는 화합물을 사용하는 경우에 있어서도, 생성물 중에, 잉여의 탄소나 산소가 잔류하지 않도록, 예비 시험 등을 행하여, 각 성분의 혼합 비율을 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 붕소원 중의 붕소 및 금속 원소 X원 중의 금속 원소 X의 원소비를, 상술한 붕소원 중의 붕소 및 란탄원 중의 란탄 원소의 원소비와 동일한 비로 할 수도 있다.
- [0149] 얻어진 붕화물 입자는, 예를 들어 습식 분쇄 등을 행함으로써, 원하는 평균 분산 입자 직경을 갖는 붕화물 입자로 할 수 있다.
- [0150] (G) 복합 텅스텐 산화물계 적외선 흡수 미립자, 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자 및 붕화물계 적외선 흡수 미립자의 혼합 사용
- [0151] 상술한 일반식  $M_xW_yO_z$ 로 표기되는 복합 텅스텐 산화물계 적외선 흡수 미립자, 일반식  $W_yO_z$ 로 표기되는 산화텅스텐계 적외선 흡수 미립자 및 일반식  $XB_m$ 으로 표기되는 붕화물계 적외선 흡수 미립자는 각각 단독으로 사용해도 되지만, 이들 적외선 흡수 미립자로부터 선택되는 2종류 이상의 적외선 흡수 미립자를 혼합하여 사용하는 것도 바람직한 구성이다.
- [0152] 이들 적외선 흡수 미립자에 있어서의 적외선 흡수 프로파일의 형태는 서로 다르기 때문에, 이들을 적절히 혼합 사용함으로써, 원하는 적외선 흡수 프로파일의 형태가 얻어지는 경우가 있기 때문이다.
- [0153] 혼합 방법은 공지된 방법을 사용하면 된다.
- [0154] (ii) 수지
- [0155] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 구성하는 수지로서는, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리이소부틸렌 수지, 에폭시 수지, 폴리이미드 수지, 아이오노머 수지, 불소 수지, 우레탄 수지, ABS 수지, 폴리비닐알코올 수지, 폴리아세트산비닐 수지, 폴리염화비닐 수지, 폴리염화비닐리덴 수지 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리이소부틸렌 수지, 불소 수지는 특히 내약품성이 높아서 바람직하다.
- [0156] (iii) 분산제
- [0157] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 중에 있어서의 적외선 흡수 미립자의 분산 안정성을 한층 향상시키고, 재응집에 의한 분산 입자 직경의 조대화를 회피하기 위해서, 각종 분산제, 계면 활성제, 커플링제 등의 첨가도 바람직하다. 당해 분산제, 커플링제, 계면 활성제는 용도에 따라서 선정 가능하지만, 아민을 함유하는 기, 수산기, 카르복실기 또는 에폭시기를 관능기로서 갖는 것이 바람직하다. 이들 관능기는, 적외선 흡수 미립자의 표면에 흡착되어 응집을 방지하고, 적외선 흡수막 중에 있어서도 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자를 균일하게 분산시키는 효과를 갖는다. 이들 관능기 중 어느 것을 분자 중에 갖는 고분자계 분산제가 더욱 바람직하다.
- [0158] 이러한 분산제로서, 솔스퍼스(등록 상표) 9000, 12000, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 32000, 35100, 54000, 250(닛본 루브리졸 가부시키키가이샤제), EFKA(등록 상표) 4008, 4009, 4010, 4015, 4046, 4047, 4060, 4080, 7462, 4020, 4050, 4055, 4400, 4401, 4402, 4403, 4300, 4320, 4330, 4340, 6220, 6225, 6700, 6780, 6782, 8503(에프카 어디티브즈사제), 아지스퍼(등록 상표) PA111, PB821, PB822, PN411, 페이맥스 L-12(아지노모토 파인테크노 가부시키키가이샤제), Disper BYK(등록 상표) 101, 102, 106, 108, 111, 116, 130, 140, 142, 145, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 171, 174, 180, 182, 192, 193, 2000, 2001, 2020, 2025, 2050, 2070, 2155, 2164, 220S, 300, 306, 320, 322, 325, 330, 340, 350, 377, 378, 380N, 410, 425, 430(빅케미·재팬 가부시키키가이샤제), 디스팔론(등록 상표) 1751N, 1831, 1850, 1860, 1934, DA-400N, DA-703-50, DA-725, DA-705, DA-7301, DN-900, NS-5210, NVI-8514L(구스모토 가세이 가부시키키가이샤제), 알폰(등록 상표) UC-3000, UF-5022, UG-4010, UG-4035, UG-4070(도아 고세 가부시키키가이샤제)을 들 수 있다.

- [0159] (iv) 기타 첨가제
- [0160] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에는, 공지된 자외선 흡수제나 유기물의 공지된 적외선 흡수제나 인계의 착색 방지제를 첨가해도 된다. 또한, 고분자의 단량체를 중합시키는 촉매 등을 함유해도 된다.
- [0161] (v) 용매
- [0162] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 제조 시에 사용되는 용매는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 제조 조건, 다른 첨가물 등에 따라서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 용매는 물, 유기 용매, 액상 수지, 매체 수지용 액상 가소제, 고분자 단량체 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0163] 여기서, 유기 용매로서는, 알코올계, 케톤계, 탄화수소계, 글리콜계, 수계 등 각종의 것을 선택하는 것이 가능하다. 구체적으로는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 벤질알코올, 디아세톤알코올 등의 알코올계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 이소포론 등의 케톤계 용제; 3-메틸-메톡시-프로피오네이트 등의 에스테르계 용제; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트 등의 글리콜 유도체; 포름아미드, N-메틸포름아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등이 사용 가능하다. 그리고, 이들 유기 용매 중에서도, 특히 디메틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세트산n-부틸 등이 바람직하다.
- [0164] 매체 수지용 액상 가소제로서는, 유기산 에스테르계나 인산 에스테르계 등으로 대표되는, 공지된 액상 가소제를 사용할 수 있다. 가소성을 구비한 마스터배치를 제조하기 위해 사용하는 적외선 흡수 미립자 분산액에 있어서, 상기 액상 가소제를 액상 매체로 함으로써, 마스터배치의 가소성을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0165] 여기서, 액상 가소제로서는, 예를 들어 1가 알코올과 유기산 에스테르의 화합물인 가소제나, 다가 알코올 유기산 에스테르 화합물 등의 에스테르계인 가소제, 유기 인산계 가소제 등의 인산계인 가소제를 들 수 있고, 모두 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물인 가소제가 바람직하다.
- [0166] 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 글리콜과, 부티르산, 이소부티르산, 카프로산, 2-에틸부티르산, 헵탈산, n-옥틸산, 2-에틸헥실산, 펠라르곤산(n-노닐산), 데실산 등의 일염기성 유기산과의 반응에 의해 얻어진, 글리콜계 에스테르 화합물을 들 수 있다. 또한, 테트라에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜과, 상기 일염기성 유기와의 에스테르 화합물 등도 들 수 있다.
- [0167] 그 중에서도, 트리에틸렌글리콜디헥사네이트, 트리에틸렌글리콜디-2-에틸부티레이트, 트리에틸렌글리콜디-옥타네이트, 트리에틸렌글리콜디-2-에틸헥사노네이트 등의 트리에틸렌글리콜의 지방산 에스테르가 적합하다.
- [0168] 또한, 고분자 단량체와는 중합 등에 의해 고분자를 형성하는 단량체이지만, 본 발명에서 사용하는 바람직한 고분자 단량체로서는, 메틸메타크릴레이트 단량체, 아크릴레이트 단량체나 스티렌 수지 단량체 등을 들 수 있다.
- [0169] 이상, 설명한 용매는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 이들 용매에 산이나 알칼리를 첨가하여 pH 조정해도 된다.
- [0170] 또한, 마스터배치를 제조하기 위한 적외선 흡수 미립자 분산액으로부터 용제를 제거하여 적외선 흡수 미립자 분산분을 얻는 경우에는, 120℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용제를 사용하는 것이 바람직하다. 120℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용제로서, 구체적으로는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세트산부틸, 이소프로필알코올, 에탄올을 들 수 있다.
- [0171] (3) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 제조 방법
- [0172] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 제조할 때, 먼저 적외선 흡수 미립자 분산액을 제조하고, 여기에서 용매를 제거하여 적외선 흡수 미립자 분산분을 얻는다. 이어서, 당해 적외선 흡수 미립자 분산분과 소정의 수지를 혼련하고, 적외선 흡수 미립자를 수지에 분산시킨 후에 펠릿상으로 성형하여 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 얻고, 얻어진 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 분쇄하고, 적외선 흡수 미립

자 함유 마스터배치 분쇄물을 제조한다.

- [0173] 이하, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 분산분의 제조 방법에 대하여 (A) 적외선 흡수 미립자 분산액, (B) 적외선 흡수 미립자 분산액의 제조 방법, (C) 용매의 제거, (D) 마스터배치의 제조 방법, (E) 마스터배치의 분쇄 방법의 순으로 설명한다.
- [0174] (A) 적외선 흡수 미립자 분산액
- [0175] 적외선 흡수 미립자 분산액은, 상기 합성 방법으로 얻어진 적외선 흡수 미립자와, 물, 유기 용매, 액상 수지, 플라스틱용 액상 가소제, 고분자 단량체 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 혼합 슬러리의 액상 매체, 및 적량의 분산제, 커플링제, 계면 활성제 등을 매체 교반 밑에서 분쇄, 분산시킨 것이다.
- [0176] 그리고, 당해 용매 중에 있어서의 당해 미립자의 분산 상태가 양호하고, 그 분산 입자 직경이 1 내지 800nm인 것을 특징으로 한다. 또한, 해당 적외선 흡수 미립자 분산액에 함유되어 있는 적외선 흡수 미립자의 함유량이, 0.01질량% 이상 80질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0177] 적외선 흡수 미립자의 분산 입자 직경이 1 내지 800nm이면, 기하학 산란 또는 미 산란에 의해 파장 380nm 내지 780nm의 가시광선 영역의 광을 산란시키지 않으므로, 흐림(헤이즈)이 감소되고, 가시광 투과율의 증가를 도모할 수 있으므로 바람직하다. 또한, 레일리 산란 영역에서는, 분산 입자 직경의 감소에 수반하여 산란광은 입자 직경의 6승에 비례하여 저감되기 때문에, 산란이 저감되어 투명성이 향상된다. 그래서, 분산 입자 직경이 200nm 이하가 되면, 산란광은 매우 적어지고, 헤이즈를 억제할 수 있기 때문에, 더욱 투명성이 증가하게 되어 바람직하다.
- [0178] 여기서, 적외선 흡수 미립자 분산액 중에 있어서의, 당해 적외선 흡수 미립자의 분산 입자 직경에 대하여 간단하게 설명한다. 적외선 흡수 미립자의 분산 입자 직경이란, 용매 중에 분산되어 있는 적외선 흡수 미립자의 단체 입자나, 당해 적외선 흡수 미립자가 응집된 응집 입자의 입자 직경을 의미하는 것이며, 시판되고 있는 각종 입도 분포계로 측정할 수 있다. 예를 들어, 당해 적외선 흡수 미립자 분산액의 샘플을 채취하고, 당해 샘플을, 동적 광 산란법을 원리로 한 오즈카 덴시 가부시키가이샤제 ELS-8000이나 마이크로트랙·벨 가부시키가이샤제 나노트랙(등록 상표) 등을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0179] (B) 적외선 흡수 미립자 분산액의 제조 방법
- [0180] 적외선 흡수 미립자의 분산액으로의 분산 방법은, 당해 미립자를 분산액 중에 있어서, 응집시키지 않고 균일하게 분산할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 당해 분산 방법으로서, 예를 들어 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커, 초음파 균질기 등의 장치를 사용한 분쇄·분산 처리 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 비즈, 볼, 오타와 샌드와 같은 매체 미디어를 사용하는, 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커 등의 매체 교반 밑에서 분쇄, 분산시키는 것은, 원하는 분산 입자 직경에 요하는 시간이 짧은 점에서 바람직하다.
- [0181] 매체 교반 밑을 사용한 분쇄·분산 처리에 의해, 적외선 흡수 미립자의 분산액 중으로의 분산과 동시에, 적외선 흡수 미립자끼리의 충돌이나 매체 미디어의 해당 미립자로의 충돌 등에 의한 미립자화도 진행되고, 적외선 흡수 미립자를 보다 미립자화하여 분산시킬 수 있다(즉, 분쇄·분산 처리된다.).
- [0182] 적외선 흡수 미립자를 가소제에 분산시킬 때, 소망에 따라, 추가로 120℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용제를 첨가하는 것도 바람직한 구성이다.
- [0183] 120℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용제로서, 구체적으로는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세트산부틸, 이소프로필알코올, 에탄올을 들 수 있다. 무엇보다도, 비점이 120℃ 이하이며 적외선 흡수 기능을 발휘하는 미립자를 균일하게 분산 가능한 것이면, 임의로 선택할 수 있다.
- [0184] (C) 용매의 제거
- [0185] 마스터배치의 제조 공정에 있어서, 상기 적외선 흡수 미립자 분산액에 포함되는 용매를, 당해 마스터배치에 잔류가 허용되는 양까지 제거해버리는 것은 바람직한 구성이다. 또한, 마스터배치의 제조 공정에 있어서, 매체 수지와 혼합되는 적외선 흡수 미립자로서, 적외선 흡수 미립자 분산액으로부터 액상 매체를 제거하여 얻어지는 적외선 흡수 미립자 분산분을 사용하는 것도 바람직하다. 또한, 상기 적외선 흡수 미립자 분산액으로부터 용매를 제거하는 방법으로서, 적외선 흡수 미립자 분산액을 감압 건조시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 적외선 흡수 미립자 분산액을 교반하면서 감압 건조시키고, 적외선 흡수 미립자 함유 조성물과 용매 성분을 분리한다. 용매 제거 공정의 감압 시의 압력값은 적절히 선택된다.

- [0186] 당해 감압 건조법을 사용함으로써, 적외선 흡수 미립자 분산액으로부터의 용매의 제거 효율이 향상됨과 함께, 본 실시 형태에 따른 적외선 흡수 미립자 분산분이 장시간 고온에 노출되지 않으므로, 당해 분산분 중에 분산되어 있는 적외선 흡수 미립자의 응집이 일어나지 않아서 바람직하다. 또한 적외선 흡수 미립자 분산분의 생산성도 높아지고, 증발된 용매를 회수하는 것도 용이하여, 환경적 배려에서도 바람직하다.
- [0187] 당해 용매 제거 공정 후에 얻어진 본 실시 형태에 따른 적외선 흡수 미립자 분산분에 있어서, 잔류하는 유기 용매는 5질량% 이하인 것이 바람직하다. 잔류하는 유기 용매가 5질량% 이하이면, 당해 적외선 흡수 미립자 분산분을, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치로 가공하였을 때에 기포가 발생하지 않고, 최종적으로 얻어지는 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에도 기포가 포함되지 않는 점에서, 내약품성의 관점에서 바람직하다.
- [0188] 용매 제거 공정에 사용하는 설비로서는, 가열 및 감압이 가능하며, 당해 분산분의 혼합이나 회수가 쉽다는 관점에서, 진공 유동 건조기, 진동 유동 건조기 등이 바람직하지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0189] (D) 마스터배치의 제조 방법
- [0190] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치는, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자를, 상술한 소정의 수지 중에 분산시킨 후, 당해 수지를 펠릿화함으로써 얻어진다.
- [0191] 구체적으로는, 상술한 적외선 흡수 미립자 분산액이나 적외선 흡수 미립자 분산분과, 상술한 소정의 매체 수지의 분립체 또는 펠릿과, 필요에 따라서 다른 첨가제를 균일하게 혼합한 후, 벤트식 1축 또는 2축의 압출기에서 혼련한다. 그리고, 일반적인 용융 압출된 혼련물을 커트하는 방법에 의해 펠릿상으로 가공함으로써, 마스터배치를 얻을 수 있다. 이 경우, 마스터배치의 형상으로서 원주상이나 각주상의 것을 들 수 있다. 또한, 용융 압출물을 직접 커트하는 소위 핫 커트법을 채용하는 것도 가능하다. 이 경우, 마스터배치는 구상에 가까운 형상으로 하는 것이 일반적이다.
- [0192] (E) 마스터배치의 분쇄 방법
- [0193] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 상술한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 분쇄기에 의해 분쇄함으로써 얻어진다. 분쇄기로서는, 커팅 밀, 롤 밀, 고속 회전식 분쇄기(핀 밀, 해머 밀, 스크루 밀), 진동 밀, 너클 타입 분쇄기, 롤 그레놀레이터, 원통형 믹서 등을 들 수 있다. 이들은 필요에 따라서 병용된다. 이들 분쇄기에 따라서, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물에 있어서, 보다 바람직한 범위의 분산 입자 직경 200 $\mu$ m 이하를 달성할 수 있다.
- [0194] 또한, 분쇄 속도의 향상과 더 한층의 미립화의 관점에서, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를, 먼저 상술한 분쇄기에 의해 분산 입자 직경 200 $\mu$ m 이상 5mm 이하 정도의 조분쇄물로 조분쇄하고, 얻어진 조분쇄물을 추가로 미분쇄기에서 미분쇄하는 것도 바람직한 분쇄 방법이다. 미분쇄기로서는, 예를 들어 초음속 제트 기류를 이용하는 제트식 분쇄기나, 고속으로 회전하는 회전자(로터)와 고정자(라이너) 사이에 형성되는 공간에 조분쇄물을 도입하여 분쇄하는 충격식 분쇄기 등을 들 수 있다. 이들 미분쇄기에 의해 분산 입자 직경 200 $\mu$ m 이하를 달성할 수 있을 뿐 아니라, 분산 입자 직경 15 $\mu$ m 이하까지 미분쇄하는 것도 가능하다.
- [0195] 그 밖에도, 액체 질소 등의 한제를 사용한 동결 분쇄법에 의해, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 미분쇄하는 것도 바람직한 분쇄 방법이다. 상술한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 중의 적외선 흡수 미립자의 분산 농도는 반드시 높지는 않고, 20wt% 이하인 경우가 많다. 이 경우, 마스터배치의 주성분은 수지가 되기 때문에, 상온에서는 기계적인 분쇄가 어렵지만, 액체 질소 등의 한제를 사용한 동결 분쇄기에 의해 용이하게 미분쇄할 수 있다. 수지 온도가 낮을수록 동결 분쇄기로 미분쇄하기 쉽고, 바람직하게는 약 -75 $^{\circ}$ C 이하, 바람직하게는 약 -150 $^{\circ}$ C 이하, 더욱 바람직하게는 약 -170 $^{\circ}$ C 이하, 한층 더 바람직하게는 약 -190 $^{\circ}$ C 이하의 온도에서 미분쇄함으로써, 보다 미세한 마스터배치 분쇄물이 얻어진다. 또한, 전용의 동결 분쇄기를 사용하지 않더라도 저온 분쇄하는 것은 가능하며, 예를 들어 마스터배치를 액체 질소 중에 침지하여 -196 $^{\circ}$ C로 냉각하고, 이어서 마스터배치를 소량씩 분쇄기의 개구에 신속히 이송하면 된다. 동결 분쇄법에 의해 분산 입자 직경 5 $\mu$ m 이하까지 미분쇄하는 것이 가능해진다.
- [0196] [2] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액(분쇄물 함유 분산액) 및 적외선 흡수 재료 함유 잉크(적외선 흡수 잉크)
- [0197] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을, 상술한 건축 자재, 농림수산업의 자재, 피인쇄 자재 등의 원하는 기재에 도포하거나 하여 사용할 때, 분쇄물 함유 분산액이나 적외선 흡수 잉크로서 사용하는

것이 편의하다. 그래서, (1) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액(분쇄물 함유 분산액), (2) 적외선 흡수 재료 함유 잉크(적외선 흡수 잉크)의 순으로 설명한다.

- [0198] (1) 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 함유 분산액(분쇄물 함유 분산액)
- [0199] 본 발명에 따른 분쇄물 함유 분산액은, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을, 해당 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 용해시키지 않는 용매에 분산함으로써, 적절히 조제할 수 있다.
- [0200] 분쇄물 함유 분산액에 사용되는 용매는 특별히 한정되는 것은 아니며, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 용해시키지 않는 것과, 당해 분쇄물 함유 분산액의 도포 조건, 도포 환경, 및 적절히 첨가되는 무기 바인더나 수지 바인더 등에 따라서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 액상 용매는 물, 유기 용매, 유지, 액상 수지, 수지용 액상 가소제, 고분자 단량체 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0201] 이하, 본 발명에 따른 분쇄물 함유 분산액에 대하여 (A) 용매, (B) 분산제, (C) 분산 방법, (D) 바인더, 기타 첨가제의 순으로 설명한다.
- [0202] (A) 용매
- [0203] 여기서, 유기 용매로서는, 알코올계, 케톤계, 탄화수소계, 글리콜계, 수계 등 각종의 것을 선택하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 벤질알코올, 디아세톤알코올 등의 알코올계 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 이소포론 등의 케톤계 용제; 3-메틸-메톡시-프로피오네이트 등의 에스테르계 용제; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜이소프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜에틸에테르아세테이트 등의 글리콜 유도체; 포름아미드, N-메틸포름아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠 등이 사용 가능하다.
- [0204] 유지로서는, 식물 유지 또는 식물 유래 유지가 바람직하다. 식물유로서는, 아마인유, 해바라기유, 동유, 들기름 등의 건성유, 참기름, 면실유, 채종유, 대두유, 미강유, 양귀비유 등의 반건성유, 올리브유, 야자유, 팜유, 탈수 피마자유 등의 불건성유가 사용된다. 식물유 유래의 화합물로서는, 식물유의 지방산과 모노알코올을 직접 에스테르 반응시킨 지방산 모노에스테르, 에테르류 등이 사용된다. 또한, 시판되는 석유계 용제도 유지로서 사용할 수 있고, 아이소파 E, 엑솔 Hexane, 엑솔 Heptane, 엑솔 E, 엑솔 D30, 엑솔 D40, 엑솔 D60, 엑솔 D80, 엑솔 D95, 엑솔 D110, 엑솔 D130(이상, 엑솔 모델제) 등을 들 수 있다.
- [0205] 액상 가소제로서는, 유기산 에스테르계나 인산 에스테르계 등으로 대표되는, 공지된 액상 가소제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 1가 알코올과 유기산 에스테르의 화합물인 가소제나, 다가 알코올 유기산 에스테르 화합물 등의 에스테르계인 가소제, 유기 인산계 가소제 등의 인산계인 가소제를 들 수 있고, 모두 실온에서 액상인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물인 가소제가 바람직하다.
- [0206] 다가 알코올과 지방산으로부터 합성된 에스테르 화합물은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 등의 글리콜과, 부티르산, 이소부티르산, 카프로산, 2-에틸부티르산, 헵탈산, n-옥틸산, 2-에틸헥실산, 펠라르곤산(n-노닐산), 데실산 등의 일염기성 유기산과의 반응에 의해 얻어진, 글리콜계 에스테르 화합물을 들 수 있다. 또한, 테트라에틸렌글리콜, 트리프로필렌글리콜과 상기 일염기성 유기산의 에스테르 화합물 등도 들 수 있다.
- [0207] 그 중에서도, 트리에틸렌글리콜디헥사네이트, 트리에틸렌글리콜디-2-에틸부티레이트, 트리에틸렌글리콜디-옥타네이트, 트리에틸렌글리콜디-2-에틸헥사노네이트 등의 트리에틸렌글리콜의 지방산 에스테르가 적합하다.
- [0208] 또한, 고분자 단량체는 중합 등에 의해 고분자를 형성하는 단량체이지만, 본 발명에서 사용하는 바람직한 고분자 단량체로서는, 메틸메타크릴레이트 단량체, 아크릴레이트 단량체나 스티렌 수지 단량체 등을 들 수 있다.
- [0209] 이상, 설명한 액상 용매는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라서, 이들 액상 용매에 산이나 알칼리를 첨가하여 pH 조정해도 된다.
- [0210] (B) 분산제
- [0211] 추가로, 분쇄물 함유 분산액 중에 있어서의 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 안정성을 한층 향상시키고, 재응집에 의한 분산 입자 직경의 조대화를 회피하기 위해서, 분산제로서, 각종 계면 활성제, 커플링제 등의 첨가도 바람직하다. 당해 커플링제, 계면 활성제는 용도에 따라서 선정 가능하지만, 아민을 함유하

는 기, 수산기, 카르복실기 또는 에폭시기를 관능기로서 갖는 것이면 바람직하다. 이들 관능기는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 표면에 흡착되어 응집을 방지하고, 분쇄물 함유 분산액 중에 있어서도 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 균일하게 분산시키는 효과를 갖는다. 이들 관능기 중 어느 것을 분자 중에 갖는 고분자계 분산제가 더욱 바람직하다.

[0212] 이러한 분산제로서, 솔스퍼스(등록 상표) 9000, 12000, 17000, 20000, 21000, 24000, 26000, 27000, 28000, 32000, 35100, 54000, 250(닛본 루브리졸 가부시킴가이샤제), EFKA(등록 상표) 4008, 4009, 4010, 4015, 4046, 4047, 4060, 4080, 7462, 4020, 4050, 4055, 4400, 4401, 4402, 4403, 4300, 4320, 4330, 4340, 6220, 6225, 6700, 6780, 6782, 8503(에프카 어디티브즈사제), 아지스퍼(등록 상표) PA111, PB821, PB822, PN411, 페이맥스 L-12(아지노모토 파인테크노 가부시킴가이샤제), Disper BYK(등록 상표) 101, 102, 106, 108, 111, 116, 130, 140, 142, 145, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 168, 170, 171, 174, 180, 182, 192, 193, 2000, 2001, 2020, 2025, 2050, 2070, 2155, 2164, 220S, 300, 306, 320, 322, 325, 330, 340, 350, 377, 378, 380N, 410, 425, 430(빅케미·재팬 가부시킴가이샤제), 디스팔론(등록 상표) 1751N, 1831, 1850, 1860, 1934, DA-400N, DA-703-50, DA-725, DA-705, DA-7301, DN-900, NS-5210, NVI-8514L(구스모토 가세이 가부시킴가이샤제), 알폰(등록 상표) UC-3000, UF-5022, UG-4010, UG-4035, UG-4070(도야 고세 가부시킴가이샤제)을 들 수 있다.

[0213] (C) 분산 방법

[0214] 분쇄물 함유 분산액으로의 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 방법은, 당해 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 분쇄물 함유 분산액 중에 있어서, 응집시키지 않고 균일하게 분산할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 당해 분산 방법으로서, 예를 들어 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커, 초음파 균질기 등의 장치를 사용한 분쇄·분산 처리 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 비즈, 볼, 오타와 샌드와 같은 매체 미디어를 사용하는, 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커 등의 매체 교반 밀에서 분쇄, 분산시키는 것은, 원하는 분산 입자 직경에 소요되는 시간이 짧은 점에서 바람직하다.

[0215] 단, 매체 미디어(비즈, 볼, 오타와 샌드)를 사용하는 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커 등의 매체 교반 밀에서의 분쇄, 분산은 적당한 것으로 한다. 이 결과, 분쇄물 함유 분산액 중에 있어서, 내약품성의 수지가 용해되거나, 분산분이 미립화되거나 하여, 내약품성을 담보할 수 없게 되는 사태를 피할 수 있다.

[0216] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 가소제에 분산시킬 때, 소망에 따라, 추가로 120℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용제를 첨가하는 것도 바람직한 구성이다. 120℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용제로서, 구체적으로는 톨루엔, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 아세트산부틸, 이소프로필알코올, 에탄올을 들 수 있다. 무엇보다도, 비점이 120℃ 이하이며 적외선 흡수 기능을 발휘하는 미립자를 균일하게 분산 가능한 것이면, 임의로 선택할 수 있다.

[0217] (D) 바인더, 기타 첨가제

[0218] 분쇄물 함유 분산액에는, 적절히 수지 바인더로부터 선택되는 1종 이상을 함유시킬 수 있다. 당해 분쇄물 함유 분산액에 함유시키는 수지 바인더의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 수지 바인더로서는, 아크릴 수지 등의 열가소성 수지, 에폭시 수지 등의 열경화성 수지 등을 적용할 수 있다.

[0219] 또한, 분쇄물 함유 분산액의 색조를 조정하기 위해서, 카본 블랙이나 벵갈라 등의 공지된 무기 안료나 공지된 유기 안료도 첨가할 수 있다. 또한, 분쇄물 함유 분산액에는, 공지된 자외선 흡수제나 유기물의 공지된 적외선 차폐제나 인계의 착색 방지제를 첨가해도 된다.

[0220] (2) 적외선 흡수 재료 함유 잉크(적외선 흡수 잉크)

[0221] 본 발명에 따른 적외선 흡수 잉크는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물과, 유기 바인더 또는 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다. 여기서, 유기 바인더란, 상술한 분쇄물 함유 분산액에 사용할 수 있는 용매에 용해되는 수지이다. 또한, 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물이란, 자외선 경화 수지나 전자선 경화 수지나 열경화 수지의 미경화물이다. 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물을 사용하는 경우에는, 추가로 경화제나 경화 촉진제 등을 첨가할 수 있다.

[0222] 적외선 흡수 잉크에는, 상술한 분쇄물 함유 분산액에 첨가할 수 있는 용매를 첨가할 수 있다. 단, 당해 첨가할 수 있는 용매는, 유기 바인더 또는 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물과, 분리하지 않는 것이 필요하다.

[0223] 적외선 흡수 잉크에는, 상술한 분쇄물 함유 분산액과 동일하게, 색조를 조정하기 위해서, 카본 블랙이나 벵갈라

등의 공지된 무기 안료나 공지된 유기 안료도 첨가할 수 있다.

- [0224] 본 발명에 따른 적외선 흡수 잉크는, 상술한 분쇄물 함유 분산액과 동일한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0225] [3] 위조 방지 잉크 및 위조 방지용 인쇄물
- [0226] 본 발명에 따른 위조 방지 잉크는, 상술한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을, 용매, 원하는 유기 바인더나, 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물, 적절히 첨가되는 중합 개시제, 추가로 안료, 염료로부터 선택되는 1종 이상, 추가로 원하는 각종 첨가제와 혼합한 것이다. 또한, 본 발명에 따른 위조 방지 잉크를, 원하는 피인쇄 기재에 인쇄함으로써, 위조 방지용 인쇄물을 얻을 수 있다. 또한, 에너지선으로 경화되는 위조 방지 잉크를 얻고자 하는 경우에는, 에너지선의 조사를 받아 액상의 미경화물이 경화되는 유기 바인더를 사용한다.
- [0227] 그래서, 위조 방지 잉크 및 위조 방지용 인쇄물에 대하여, (1) 위조 방지 잉크, (2) 위조 방지용 인쇄물의 순으로 설명한다.
- [0228] (1) 위조 방지 잉크
- [0229] 상술한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 분산시킨 본 발명에 따른 위조 방지 잉크는, 가시광 영역의 흡수가 적고, 또한 적외선 영역에 흡수를 갖기 때문에, 그의 인쇄면에 적외선 레이저를 조사하였을 때 특정한 파장을 흡수한다. 따라서, 이 위조 방지 잉크를 피인쇄 기재의 편면 또는 양면에 인쇄한 인쇄물은, 특정 파장의 적외선을 조사하여 그의 반사 또는 투과를 판독함으로써, 반사량 또는 투과량의 차이로 인쇄물의 진위를 판정할 수 있다. 또한, 내약품성이 우수하기 때문에, 예를 들어 해당 인쇄물이 세탁기 중에서 고온의 알칼리성 세제액과 혼합되어도, 적외선 흡수 미립자가 용해되지 않고 위조 방지로서의 기능이 유지된다.
- [0230] 또한, 본 발명에 따른 위조 방지 잉크는, 마스터배치 분쇄물 중에 분산되어 있는 적외선 흡수 미립자가 충분한 두께의 내약품성이 높은 수지로 덮여 있기 때문에, 고온의 알칼리액에 침지해도 적외선 흡수 미립자가 용해되지 않는다. 즉, 우수한 내약품성을 유지하고 있다.
- [0231] 여기서, 상기 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경이 200 $\mu\text{m}$  이하이면, 후속 공정에서 위조 방지 인쇄막을 제작하였을 때, 요철이 적고, 표면이 매끄러운 인쇄막을 제작할 수 있다. 평활성의 관점에서, 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경은 작을수록 좋다. 분산 입자 직경은 바람직하게는 100 $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 50 $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0232] 또한, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경이 1 $\mu\text{m}$  미만이면, 적외선 흡수 미립자를 덮는 수지층이 얇아지고, 내약품성이 저하된다. 따라서, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경은 1 $\mu\text{m}$  이상일 필요가 있다.
- [0233] 본 발명에 따른 위조 방지 잉크는, 상기 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 함유한다. 그 결과, 가시광 영역에 투과율의 피크를 갖기 때문에 착색이 적고, 동시에 적외선 영역에 투과율의 보텀(흡수 피크)이 있다. 이 때문에, 본 발명에 따른 위조 방지 잉크용 조성물을 인쇄한 인쇄물로부터, 그의 정보를 적외선 센서로 판독함으로써, 그의 정보를 사용하여 인쇄물의 진위를 판정하는 것이 가능하다.
- [0234] 본 발명에 따른 위조 방지 잉크에 대하여, (A) 위조 방지 잉크의 성분, (B) 위조 방지 잉크의 제조 방법의 순으로 설명한다.
- [0235] (A) 위조 방지 잉크의 성분
- [0236] 위조 방지 잉크에는, 적외선을 투과하는 착색 안료를 포함시킬 수도 있다. 이러한 착색 안료를 포함함으로써, 사람의 눈에 느끼는 가시광 영역에서는 착색 안료와 동등한 색을 나타내지만, 적외선 영역에서는 특징적인 흡수를 갖는 착색된 위조 방지 잉크 및 그의 위조 방지용 인쇄물을 얻을 수 있다. 또한, 이 착색된 위조 방지 잉크는, 가시광 영역에 있어서의 흡수가 적기 때문에, 착색 안료의 색조는 유지된다. 또한 당해 착색 안료로서, 형광 재료나 펄 안료 등을 첨가해도 된다.
- [0237] 또한 예를 들어, 적외선을 투과하는 착색 안료로서 흑색 안료를 혼합한 위조 방지 잉크는, 흑색 안료만을 포함하는 흑색 잉크와 비교하면, 사람의 눈에는 동등한 흑색으로서 인식되지만, 적외선을 조사하여 비교하면 다른 투과 프로파일을 갖는 것을 읽어낼 수 있다. 따라서, 이 흑색의 위조 방지 잉크를 사용한 인쇄물, 예를 들어 바코드 인쇄한 인쇄물은, 근적외 흡수 재료를 포함하지 않는 통상의 흑색 잉크를 더미로서 인쇄함으로써, 더욱 복잡하고 고도의 위조 방지가 가능해진다.

- [0238] 또한, 본 발명의 위조 방지 잉크를 피인쇄 기재의 편면 또는 양면에 인쇄한 인쇄물의 인쇄막 상에, 흑색 안료 그 밖의 적외선과 투과하는 착색 안료를 사용한 착색 잉크를 도포 또는 인쇄하여 위조 방지용 인쇄물로 할 수도 있다. 이 위조 방지용 인쇄물은 사람의 눈에는 흑색 또는 기타로 착색되어 인식되지만, 그의 동일한 영역에 적외선으로만 읽어낼 수 있는 문자나 기호 등이 숨겨져 인쇄되어 있기 때문에, 적외선을 조사함으로써 인쇄물의 진위를 판정할 수 있다.
- [0239] 이러한 착색 안료로서는, 적외선을 투과하는 흑색 안료가 바람직하다. 또한, 흑색 안료의 바람직한 구체예로서는, Cu-Fe-Mn, Cu-Cr, Cu-Cr-Mn, Cu-Cr-Mn-Ni, Cu-Cr-Fe, Co-Cr-Fe 등의 복합 산화물, 또는 티타늄 블랙, 질화 티타늄, 산질화티타늄, 암색 아조 안료, 페릴렌 블랙 안료, 아닐린 블랙 안료, 카본 블랙을 들 수 있다. 위조 방지 잉크 중에 있어서의 흑색 안료의 분산 입자 직경은, 적외선 흡수 미립자와 동일하게 800nm 이하, 나아가 200nm 이하가 바람직하다. 그 이유는, 상술한 적외선 흡수 미립자의 경우와 동일하다.
- [0240] 또한, 흑색 안료의 분산 입자 직경을 작게 함으로써 색조에 깊이가 나타나고, 의장적으로 양호해지기 쉽다. 또한, 미세한 인쇄를 필요로 하는 경우에는, 착색 안료의 분산 입자 직경을 작게 함으로써 광의 산란이 적어지기 때문에, 인쇄 패턴의 윤곽이 명료해져 바람직하다.
- [0241] 또한, 본 발명에 따른 위조 방지 잉크는, 필요에 따라서, 그라비아 잉크, 스크린 잉크, 오프셋 잉크, 용융 열전사 잉크, 요판 잉크, 잉크젯 잉크, 플렉소 잉크 등, 인쇄 방법에 따른 일반적인 배합으로 하는 것이 가능하고, 또한 가소제, 산화제 방지제, 증점제, 왁스 등의 첨가제를 포함시킬 수 있다.
- [0242] (B) 위조 방지 잉크의 제조 방법
- [0243] 본 발명에 따른 위조 방지 잉크는, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 및 필요에 따라서 착색 안료를, 용매 중에 분산시킴으로써 제조된다.
- [0244] 이때, 내약품성을 유지하기 위해서, 함유 마스터배치 분쇄물 중의 고내약품성 수지를 용해시키지 않고, 또한 함유 마스터배치 분쇄물을 미립화시키지 않고, 함유 마스터배치 분쇄물을 균일하게 용매 중에 분산시킬 것이 요구된다. 그래서, 용매로서는, 상술한 바와 같이, 물, 에탄올 등의 알코올류, 메틸에틸케톤 등의 케톤류, 톨루엔, 크실렌, 식물유나 식물유 유래 등의 화합물, 석유계 용매로부터 선택되는 1종류 이상을 포함하는 용매가 바람직하게 사용된다.
- [0245] 식물유로서는, 아미인유, 해바라기유, 동유 등의 건성유, 참기름, 면실유, 채종유, 대두유, 미강유 등의 반건성유, 올리브유, 야자유, 팜유, 탈수 피마자유 등의 불건성유가 사용된다. 식물유 유래의 화합물로서는, 식물유의 지방산과 모노알코올을 직접 에스테르 반응시킨 지방산 모노에스테르, 에테르류 등이 사용된다. 석유계 용매로서는, 아닐린점이 높은 아이소파 E, 엑솔 Hexane, 엑솔 Heptane, 엑솔 E, 엑솔 D30, 엑솔 D40, 엑솔 D60, 엑솔 D80, 엑솔 D95, 엑솔 D110, 엑솔 D130(이상, 엑손 모빌제) 등이 사용된다.
- [0246] 이들 용매는, 위조 방지 잉크의 사용 목적에 따라서 선택하는 것이 가능하다. 그 중에서도, 식물유나 식물유 유래의 화합물이 바람직하다. 이것은, 식물유나 식물유 유래의 화합물은, 인쇄 설비의 고무 부품을 침식하지 않기 때문이다. 또한, 식물유나 식물유 유래의 화합물 대신에 석유계 용매를 사용하는 경우에는, 인쇄 설비의 고무 부품을 침식하지 않는 아닐린점이 높은 것이 바람직하다.
- [0247] 당해 용매에, 적외선 흡수 미립자 및 필요에 따라서 착색 안료를 분산시키는 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 초음파나 매체 교반 밀 등을 사용하면, 어느 정도 입자를 풀어 미세화할 수 있으므로 바람직하다. 물론, 미리 제작한 적외선 흡수 미립자 분산분 함유 분산액, 적외선 흡수 잉크를 위조 방지 잉크로 가공해도 된다.
- [0248] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을, 용매나 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물에 분산시켜 위조 방지 잉크를 얻는 방법은, 당해 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 용매 중에 있어서, 함유 마스터배치 분쇄물 중의 고내약품성의 수지를 용해시키지 않고, 또한 함유 마스터배치 분쇄물을 미립화시키지 않고, 함유 마스터배치 분쇄물을 균일하게 분산할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 당해 분산 방법으로서, 예를 들어 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커, 초음파 균질기 등의 장치를 사용한 분쇄·분산 처리 방법을 들 수 있다. 단, 매체 미디어(비즈, 볼, 오타와 샌드)를 사용하는 비즈 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 페인트 셰이커 등의 매체 교반 밀에서 분쇄, 분산은 적당한 것으로 한다. 이 결과, 분쇄물 함유 분산액 중에 있어서, 내약품성의 수지가 용해되거나, 분산분이 미립화되거나 하여, 내약품성을 담보할 수 없게 되는 사태를 피할 수 있다.
- [0249] (2) 위조 방지용 인쇄물

- [0250] 본 발명에 따른 위조 방지 잉크를, 피인쇄 기재의 표면에 통상의 방법에 의해 도포 또는 인쇄함으로써, 본 발명에 따른 위조 방지용 인쇄물을 얻을 수 있다. 그 경우, 본 발명에 따른 위조 방지 잉크는, 용매를 증발 등에 의해 제거하여 피인쇄 기재의 표면에 고착시키거나, 에너지선의 조사에 의해 에너지선으로 경화되는 수지의 액상의 미경화물을 경화시켜 피인쇄 기재에 고착시키거나 함으로써 위조 방지용 인쇄물을 형성한다.
- [0251] 또한, 상술한 본 발명에 따른 위조 방지 잉크가 바인더를 포함하지 않은 경우에는, 피인쇄 기재에 도포 또는 인쇄하고, 용매를 증발시킴으로써 인쇄막이 얻어진다. 단, 이 경우에는, 인쇄막의 박리나 미립자의 탈락을 방지하기 위해서, 당해 인쇄막 상에, 투명 수지를 포함하는 커버층을 마련하는 것이 바람직하다.
- [0252] 본 발명에 따른 위조 방지용 인쇄물 중에 있어서의 적외선 흡수 미립자의 함유량은, 목적으로 하는 용도에 따라서 변경 가능하지만, 통상은  $0.05\text{g/m}^2$  이상이 바람직하다.  $0.05\text{g/m}^2$  이상의 함유량이 있으면 적외선 영역의 흡수가 현저하게 나타나고, 위조 방지용 인쇄물로서 기능한다. 또한, 함유량의 상한은 특별히 한정되지 않지만,  $5\text{g/m}^2$  이하이면 가시광 영역의 광을 대폭 흡수해버리지 않기 때문에, 투명성을 유지하는 관점에서 바람직하다. 또한, 상기 적외선 흡수 미립자의 함유량은, 모든 필터가 인쇄면에 입사하는 광선에 대하여 동등하게 작용하기 때문에, 피인쇄막의  $1\text{m}^2$ 당 함유량으로 평가할 수 있다.
- [0253] 위조 방지 잉크를 인쇄하기 위한 피인쇄 기재는, 목적으로 하는 용도에 맞는 것을 사용하면 되고, 종이 이외에, 수지와 펄프의 혼합물, 수지 필름 등을 사용할 수 있다. 또한, 시일 상에 본 발명에 따른 위조 방지 잉크로 인쇄하고, 이 시일을 피인쇄 기재에 첩부해도 상관없다.
- [0254] 이와 같이 하여 제작한 본 발명에 따른 위조 방지용 인쇄물은, 카피 등으로는 복제가 불가능하며, 목시 관정에 의하지 않고, 적외선을 조사하고 또한 그의 반사 또는 투과를 검출함으로써, 기계적으로 확실하게 진위의 판정을 행할 수 있다. 게다가, 적외선 흡수 미립자로서 복합 텅스텐 산화물 또는/및 텅스텐 산화물이라는 무기 미립자를 사용하고, 이것을 인쇄법에 의해 피인쇄 기재에 적용하기 때문에, 내후성과 내광성이 우수하고, 저렴한 위조 방지용 인쇄물을 제공할 수 있다. 또한, 내약품성이 우수하기 때문에, 예를 들어 해당 인쇄물이 세탁기 중에서 고온의 알칼리성 세제액과 혼합되어도, 적외선 흡수 미립자가 용해되지 않고 위조 방지로서의 기능이 유지된다.
- [0255] 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물은, 내약품성이 우수한 점에서, 알칼리나 산 등의 약액, 나아가 산성비 등의 내환경도 견딜 수 있다. 그 때문에, 본 발명에 따른 적외선 흡수 미립자 분산분을, 의류 등의 섬유, 옥외의 창이나 건축물의 외벽 등의 구조물, 농림수산업의 자재에 도포하거나 또는 이겨넣거나 하여 편입함으로써, 적외선 흡수에 의한 적외선 차폐나 적외선 흡수에 의한 광열 변환 등에 활용할 수도 있다.
- [0256] **실시예**
- [0257] 이하, 실시예를 참조하면서 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0258] 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 분산액의 분산 입자 직경은, 동적 광 산란법에 기초하는 입경 측정 장치(오즈카 덴시 가부시키키가이샤제 ELS-8000)에 의해 측정된 평균값으로 나타내었다. 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 마스터배치 분쇄물 및 적외선 흡수 미립자 분산분의 분산 입자 직경은, 레이저 회절·산란법에 기초하는 입자 직경 분포 측정 장치 닛키소 가부시키키가이샤제 마이크로트랙(등록 상표) HRA로 체적 누적 입도의 메디안값으로서 측정하였다.
- [0259] 또한, 실시예 및 비교예에 있어서의 인쇄막의 광학 특성은, 분광 광도계(히다치 세이사꾸쇼 가부시키키가이샤제 U-4100)를 사용하여 측정하고, 가시광 투과율과 일사 투과율은 JISR3106을 따라서 산출하였다.
- [0260] [실시예 1]
- [0261] 물 6.70kg에 탄산세슘( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) 7.43kg을 용해시켜, 용액을 얻었다. 당해 용액을 텅스텐산( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ) 34.57kg에 첨가하여 충분히 교반 혼합한 후, 교반하면서 건조시켰다(W와 Cs의 몰비가 1:0.33 상당이다.). 당해 건조물을,  $\text{N}_2$  가스를 캐리어로 한 5체적%  $\text{H}_2$  가스를 공급하면서 가열하고,  $800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 5.5시간 소성한 후 당해 공급 가스를  $\text{N}_2$  가스로만 전환하고, 실온까지 강온하여 Cs 텅스텐 산화물 입자를 얻었다.
- [0262] 당해 Cs 텅스텐 산화물 입자 20질량%와, 툴루엔 75중량부와, 폴리아크릴레이트계 고분자 수지(이하, 본 실시예, 비교예에 있어서 「수지 a」라고 기재한다.) 5중량부를 혼합하고, 30kg의 슬러리를 조제하였다. 이 슬

러리를 비즈와 함께 매체 교반 밀에 투입하고, 10시간 분쇄 분산 처리를 행하였다. 또한, 매체 교반 밀은 횡형 원통형의 애놀러 타입(아시자와 가부시키가이샤제)을 사용하고, 베셀 내벽과 로터(회전 교반부)의 재질은 지르코니아로 하였다. 또한, 비즈에는, 직경 0.1mm의 YSZ(Yttria-Stabilized Zirconia: 이트리아 안정화 지르코니아)계 비즈를 사용하였다. 로터의 회전 속도는 14rpm/초로 하고, 슬러리 유량 3kg/min으로 분쇄 분산 처리를 행하여, 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액을 얻었다.

- [0263] 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액의 분산 입자 직경을, 동적 광 산란법에 기초하는 입경 측정 장치를 사용하여 측정한 바 70nm였다. 또한, 입경 측정의 설정으로서, 입자 굴절률은 1.81로 하고, 입자 형상은 비구형으로 하였다. 또한, 백그라운드는, 툴루엔을 사용하여 측정하고, 용매 굴절률은 1.50으로 하였다.
- [0264] 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액에 추가로 수치 a를 첨가하고, 수치 a와 적외선 흡수 미립자(Cs 텅스텐 산화물 미립자)의 중량비[수치 a/적외선 흡수 미립자]가 4가 되도록 조정하였다. 얻어진 조정액으로부터 유니버설 믹서를 사용하여 툴루엔을 제거하고, 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분을 얻었다.
- [0265] 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분과 폴리프로필렌 수지를, 적외선 흡수 미립자의 농도가 5.0wt%가 되도록 드라이 블렌드하였다. 얻어진 혼합물을 압출기에 투입하여 용융 혼합하고, 스트랜드를 얻었다. 그 후, 스트랜드를 재단기에 걸어 펠릿상의 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 얻었다.
- [0266] 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 해머 밀에 의해 분쇄하고, 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물을 얻었다. 당해 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경을 구한 바 45 $\mu$ m였다.
- [0267] 얻어진 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물 50g과, 자외선 경화 수치 UV3701(도아 고세(주)제) 50g을, 잘 혼합하여 실시예 1에 관한 위조 방지 잉크를 얻었다.
- [0268] 피인쇄 기재로서 두께 50 $\mu$ m의 투명 PET 필름을 사용하고, 그의 표면에 실시예 1에 관한 위조 방지 잉크를 바 코터에 의해 성막하였다. 이 막에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 조사하고, 자외선 경화 수지를 경화시켜, 실시예 1에 관한 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0269] 이상의 제조 조건을 표 1에 나타낸다.
- [0270] 얻어진 실시예 1에 관한 인쇄막의 광학 특성을 측정한 결과, 가시광 영역의 파장 550nm의 광 투과율은 66%이며, 파장 1000nm의 광 투과율은 4%, 파장 1500nm의 광 투과율은 1%였다.
- [0271] 직쇄 알킬벤젠술포산계 계면 활성제 0.3질량부, 수산화나트륨 1질량부, 순수 98.7질량부의 혼합 용액을 온도 70℃로 유지하고, 실시예 1에 관한 인쇄막을 30분간 침지시켰다. 침지 후의 실시예 1에 관한 인쇄막의 광학 특성을 측정한 결과, 가시광 영역의 파장 550nm의 광 투과율은 69%이며, 파장 1000nm의 광 투과율은 5%, 파장 1500nm의 광 투과율은 2%이며, 적외선 흡수 특성이 유지되고 있음을 확인하였다.
- [0272] 당해 평가 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0273] [실시예 2, 3]
- [0274] 폴리프로필렌 수치 대신에 폴리에틸렌 수치 또는 아크릴 수지를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 실시예 2 및 3에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 분산분, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0275] 당해 실시예 2 및 3에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지용 인쇄막에 대하여, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다.
- [0276] 당해 제조 조건과 평가 결과를, 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0277] [실시예 4]
- [0278] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 분쇄하는 데에, 해머 밀 대신에 제트 밀 미분쇄기를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 실시예 4에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0279] 실시예 4에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지용 인쇄막에 대하여, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다.

- [0280] 당해 제조 조건과 평가 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0281] [실시에 5]
- [0282] 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치를 분쇄하는 데에, 해머 밀 대신에 동결 분쇄기를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 실시예 5에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0283] 실시예 5에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지용 인쇄막에 대하여, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다.
- [0284] 당해 제조 조건과 평가 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0285] [실시에 6]
- [0286] 육염화텨스텐을 에탄올에 소량씩 용해시켜, 용액을 얻었다. 이 용액을 130℃에서 건조시키고, 분말상의 출발 원료로 하였다. 이 출발 원료를, 환원 분위기(아르곤/수소=95/5 체적비) 중에 있어서 550℃에서 1시간 가열하였다. 그리고, 일단 실온으로 되돌린 후 800℃ 아르곤 분위기 중에서 1시간 가열함으로써,  $W_{18}O_{49}(WO_{2.72})$ 의 텨스텐 산화물 분말을 제작하였다. 이 텨스텐 산화물 분말( $WO_{2.72}$ )은, X선 회절에 의한 결정상의 동정의 결과,  $W_{18}O_{49}$ 의 결정상이 관찰되었다.
- [0287] 이 텨스텐 산화물 분말( $WO_{2.72}$ )을 20중량부, 툴루엔 75중량부, 폴리아크릴레이트계 분산제 5중량부를 혼합하고, 실시예 1과 동일한 분산 처리를 행하여, 분산 입자 직경 80nm의 실시예 6에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액을 얻었다.
- [0288] 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액 대신에, 실시예 6에 관한 적외선 흡수 미립자 분산계를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써, 실시예 6에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0289] 실시예 6에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지용 인쇄막에 대하여, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다.
- [0290] 당해 제조 조건과 평가 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0291] [실시에 7]
- [0292] 붕소원 및 환원제로서 탄화붕소( $B_4C$ ), 란탄원으로서 산화란탄을 사용하여, 이들을 란탄과 붕소의 원소비인 B/La의 값이 5.90이 되도록 칭량, 혼합하였다. 그 후, 아르곤 분위기 중,  $1600 \pm 50^\circ C$ 의 온도 조건에서 6시간 소성하여, 육붕화란탄 입자 함유 분말을 얻었다.
- [0293] 이어서, 제작한 육붕화란탄 입자 함유 분말 10중량부, 툴루엔 80중량부, 수지 a 10중량부의 비율이 되도록 칭량, 혼합하고, 실시예 1과 동일한 분산 처리를 행하여, 분산 입자 직경 80nm의 실시예 7에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액을 얻었다.
- [0294] 실시예 7에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액에 추가로 수지 a를 첨가하고, 수지 a와 적외선 흡수 미립자(육붕화란탄 입자)의 중량비[수지 a/적외선 흡수 미립자]의 값이 7이 되도록 조정하였다.
- [0295] 그 이외에는 실시예 5와 동일한 조작을 함으로써, 실시예 7에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0296] 실시예 7에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지용 인쇄막에 대하여, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다.
- [0297] 당해 제조 조건과 평가 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0298] [비교예 1]
- [0299] 실시예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액에 추가로, 상술한 수지 a를 첨가하고, 수지 a와 적외선 흡수 미립자(Cs 텨스텐 산화물 미립자)의 중량비[수지 a/적외선 흡수 미립자]가 4가 되도록 조정하였다. 얻어진 조정액으로부터 진공 분쇄기(가부시키가이샤 이시카와 고조제)를 사용하여 툴루엔을 제거하면서 해쇄 처리를

실시하고, 비교예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분을 얻었다.

- [0300] 얻어진 비교예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분의 분산 입자 직경을 측정할 바 0.7 $\mu$ m였다.
- [0301] 비교예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분 50g과, 자외선 경화 수지 UV3701(도아 고세(주)제) 50g을 잘 혼합하여, 비교예 1에 관한 위조 방지 잉크를 얻었다.
- [0302] 피인쇄 기재로서 두께 50 $\mu$ m의 투명 PET 필름을 사용하고, 그의 표면에 비교예 1에 관한 위조 방지 잉크를 바 코터에 의해 성막하였다. 이 막에 고압 수은 램프를 사용하여 자외선을 조사하고, 자외선 경화 수지를 경화시켜, 비교예 1에 관한 위조 방지 잉크의 인쇄막을 얻었다.
- [0303] 얻어진 비교예 1에 관한 인쇄막의 광학 특성을 측정할 결과, 가시광 영역의 파장 550nm의 광 투과율은 71%이며, 파장 1000nm의 광 투과율은 4%, 파장 1500nm의 광 투과율은 1%였다.
- [0304] 직쇄 알킬벤젠술포산계 계면 활성제 0.3질량부, 수산화나트륨 1질량부, 순수 98.7질량부의 혼합 용액을 온도 70 $^{\circ}$ C로 유지하고, 비교예 1에 관한 인쇄막을 30분간 침지시켰다. 침지 후의 비교예 1에 관한 인쇄막의 광학 특성을 측정할 결과, 가시광 영역의 파장 550nm의 광 투과율은 88%이며, 파장 1000nm의 광 투과율은 89%, 파장 1500nm의 광 투과율은 88%이며, 적외선 흡수 특성이 소실되어 있음을 확인하였다.
- [0305] [비교예 2]
- [0306] 폴리프로필렌 수지 대신에 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 조작을 함으로써 비교예 2에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 분산분, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0307] 비교예 2에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액, 적외선 흡수 미립자 함유 마스터배치 분쇄물, 위조 방지용 인쇄막에 대하여, 실시예 1과 동일한 평가를 실시하였다.
- [0308] 당해 제조 조건과 평가 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.
- [0309] [비교예 3]
- [0310] 실시예 7에 관한 적외선 흡수 미립자 분산액에 추가로 수지 a를 첨가하고, 수지 a와 적외선 흡수 미립자(육붕화 란탄 입자)의 중량비[수지 a/적외선 흡수 미립자]의 값이 7이 되도록 조정하였다. 얻어진 조정액으로부터 진공 분쇄기(가부시키가이샤 이시카와 고조제)를 사용하여 톨루엔을 제거하면서 해쇄 처리를 실시하고, 비교예 3에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분을 얻었다.
- [0311] 얻어진 비교예 3에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분의 평균 입자 직경을 측정할 바 0.7 $\mu$ m였다.
- [0312] 비교예 1에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분 대신에, 비교예 3에 관한 적외선 흡수 미립자 분산분을 사용한 것 이외에는, 비교예 1과 동일한 조작을 함으로써, 비교예 3에 관한 위조 방지 잉크, 위조 방지용 인쇄막을 얻었다.
- [0313] 비교예 3에 관한 위조 방지용 인쇄막에 대하여, 비교예 1과 동일한 평가를 실시하였다. 당해 제조 조건과 평가 결과를 표 1 및 2에 나타낸다.

표 1

	적외선 흡수 재료	수지	분쇄기
실시예 1	Cs텅스텐 산화물	폴리프로필렌	해머 밀
실시예 2	Cs텅스텐 산화물	폴리에틸렌	해머 밀
실시예 3	Cs텅스텐 산화물	아크릴	해머 밀
실시예 4	Cs텅스텐 산화물	폴리프로필렌	제트 밀 미분쇄기
실시예 5	Cs텅스텐 산화물	폴리프로필렌	동결 분쇄기
실시예 6	텅스텐 산화물	폴리프로필렌	해머 밀
실시예 7	육붕화란탄	폴리프로필렌	동결 분쇄기
비교예 1	Cs텅스텐 산화물	없음	없음
비교예 2	Cs텅스텐 산화물	폴리에틸렌테레프탈레이트	해머 밀
비교예 3	육붕화란탄	없음	없음

[0314]

표 2

	적외선 흡수 미립자 분산액의 분산 입자 직경 [nm]	적외선 흡수 미립자 현유 마스터배치 분쇄물의 분산 입자 직경 [μm]	위조 방지용 인쇄막					
			칩지 전			칩지 후		
			과장550nm [%]	과장1000nm [%]	과장1500nm [%]	과장550nm [%]	과장1000nm [%]	과장1500nm [%]
실시예 1	70	45	66	4	1	69	5	2
실시예 2	70	39	67	4	1	69	5	2
실시예 3	70	48	66	4	1	69	5	2
실시예 4	70	10	70	4	1	74	5	2
실시예 5	70	5	72	4	1	74	5	2
실시예 6	80	51	65	4	10	73	5	12
실시예 7	80	6.5	70	20	71	72	21	74
비교예 1	70	0.7*	71	4	1	88	89	88
비교예 2	70	48	67	4	1	87	85	83
비교예 3	80	0.7	71	19	72	88	88	89

\* 비교예 1의 분산 입자 직경은, 분쇄물의 분산 입자 직경