

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-205995

(P2015-205995A)

(43) 公開日 平成27年11月19日(2015.11.19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO9D 11/03 (2014.01)</b>		CO9D 11/03		4J039
<b>HO1L 21/3065 (2006.01)</b>		HO1L 21/302 103		5F004

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2014-87638 (P2014-87638)  
 (22) 出願日 平成26年4月21日 (2014.4.21)

(71) 出願人 390039734  
 株式会社サクラクレパス  
 大阪府大阪市東成区中道一丁目10番17号  
 (74) 代理人 110000796  
 特許業務法人三枝国際特許事務所  
 (72) 発明者 森 まり萌  
 大阪府大阪市中央区森ノ宮中央1丁目6番  
 20号 株式会社サクラクレパス内  
 Fターム(参考) 4J039 AE02 AF01 BA21 BE02 BE22  
 EA30 EA48  
 5F004 CB00

(54) 【発明の名称】 プラズマ処理検知用インキ組成物及びプラズマ処理検知インジケータ

(57) 【要約】

【課題】プラズマ処理装置の不具合により、プラズマ発生用ガスが供給されないか又は不十分である場合に起因する最高170 程度の過加熱によっても変色層が変色しない、耐熱性を向上した変色層を有するプラズマ処理検知インジケータ及び当該変色層を形成するためのプラズマ処理検知用インキ組成物を提供する。

【解決手段】色素及びバインダー樹脂を含有するプラズマ処理検知用インキ組成物であって、前記バインダー樹脂がフェノール系樹脂を含有することを特徴とするインキ組成物、並びに、当該インキ組成物を用いたプラズマ処理検知インジケータ。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

色素及びバインダー樹脂を含有するプラズマ処理検知用インキ組成物であって、前記バインダー樹脂がフェノール系樹脂を含有することを特徴とするインキ組成物。

## 【請求項 2】

前記フェノール系樹脂は、アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂及びロジン変性フェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 1 に記載のインキ組成物。

## 【請求項 3】

前記色素は、アントラキノン系色素、メチン系色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素及びキサンテン系色素からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 1 又は 2 に記載のインキ組成物。

10

## 【請求項 4】

ノニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤の少なくとも一種を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のインキ組成物。

## 【請求項 5】

増量剤を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインキ組成物。

## 【請求項 6】

前記増量剤の一部又は全部がシリカである、請求項 5 に記載のインキ組成物。

## 【請求項 7】

前記プラズマ処理雰囲気下で変色しない色素成分の少なくとも一種を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のインキ組成物。

20

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のインキ組成物からなる変色層を含むプラズマ処理検知インジケータ。

## 【請求項 9】

前記プラズマ処理雰囲気下で変色しない非変色層を含む、請求項 8 に記載のインジケータ。

## 【請求項 10】

気体透過性包装体の内面に請求項 8 又は 9 に記載のインジケータが設けられているプラズマ処理用包装体。

30

## 【請求項 11】

前記インジケータを外部から確認できるように、包装体の一部に透明窓部が設けられている、請求項 10 に記載の包装体。

## 【請求項 12】

請求項 10 又は 11 に記載の包装体に被処理物を装填する工程、被処理物が装填された包装体を密封する工程、及び当該包装体を前記プラズマ処理雰囲気下に置く工程を有するプラズマ処理方法。

## 【請求項 13】

前記インジケータの変色層が変色するまで前記プラズマ処理雰囲気下に包装体を置く、請求項 12 に記載の処理方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、プラズマ処理検知用インキ組成物及びそれを用いたプラズマ処理検知インジケータに関する。なお、本明細書におけるプラズマ処理は、プラズマ発生用ガスを用い、交流電圧、パルス電圧、高周波、マイクロ波等を印加することにより発生するプラズマを利用したプラズマ処理を意味し、減圧プラズマ及び大気圧プラズマの両方が該当する。

## 【背景技術】

## 【0002】

50

病院、研究所等において使用される各種の器材、器具等は、消毒及び殺菌のために滅菌処理が施される。この滅菌処理の一つとしてプラズマ処理が知られている（例えば、特許文献1の「3.3.1低圧力放電プラズマを用いた滅菌実験」欄）。

【0003】

また、プラズマ処理は、滅菌処理だけでなく半導体素子の製造におけるプラズマドライエッチング及び電子部品などの被処理物の表面のプラズマ洗浄にも用いられている。

【0004】

プラズマドライエッチングは、一般には真空容器である反応チャンバー内に配置された電極に高周波電力を印加し、反応チャンバー内に導入したプラズマ発生用ガスをプラズマ化して半導体ウェハーを高精度にエッチングする。また、プラズマ洗浄は、電子部品などの被処理物の表面に析出又は付着した金属酸化物、有機物、バリ等を除去することにより、ボンディング性や半田の濡れ性を改善して接着強度を向上させたり、封止樹脂との密着性や濡れ性を改善させたりする。

10

【0005】

これらのプラズマ処理の完了を検知する方法として、プラズマ処理雰囲気下で変色層が変色するプラズマ処理検知インジケータを用いる方法が知られている。

【0006】

例えば、特許文献1には、1)アントラキノン系色素、アゾ系色素及びフタロシアニン系色素の少なくとも1種並びに2)バインダー樹脂、カチオン系界面活性剤及び増量剤の少なくとも1種を含有するプラズマ処理検知用インキ組成物であって、前記プラズマ処理に用いるプラズマ発生用ガスは、酸素及び窒素の少なくとも1種を含有することを特徴とするインキ組成物、並びに、当該インキ組成物からなる変色層を基材上に形成したプラズマ処理検知インジケータが開示されている。

20

【0007】

また、特許文献2には、1)アントラキノン系色素、アゾ系色素及びメチン系色素の少なくとも1種並びに2)バインダー樹脂、カチオン系界面活性剤及び増量剤の少なくとも1種を含有する不活性ガスプラズマ処理検知用インキ組成物であって、前記不活性ガスは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン及びキセノンからなる群から選択される少なくとも1種を含有することを特徴とするインキ組成物、並びに、当該インキ組成物からなる変色層を基材上に形成したプラズマ処理検知インジケータが開示されている。

30

【0008】

これらのプラズマ処理検知インジケータは、プラズマ処理の完了を変色層の変色により判断することができる有用なものである。

【0009】

しかしながら、これらのプラズマ処理検知インジケータは、プラズマ処理装置内で何らかの不具合が生じてプラズマ発生用ガスが供給されないか又は不十分である場合に、交流電圧、パルス電圧、高周波、マイクロ波等の印加により意図せず生じる最高170程度の過加熱によって変色層が変色する場合がある。このような場合にはプラズマ処理の完了を正確に判断したことになるため、プラズマ発生用ガスが供給されないか又は不十分であることに起因する最高170程度の過加熱によっても変色層が変色しないように、変色層の耐熱性を向上させる点で改善の余地がある。

40

【0010】

よって、プラズマ処理装置の不具合により、プラズマ発生用ガスが供給されないか又は不十分である場合に起因する最高170程度の過加熱によっても変色層が変色しない、耐熱性を向上した変色層を有するプラズマ処理検知インジケータ及び当該変色層を形成するためのプラズマ処理検知用インキ組成物の開発が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2013-98196号公報

50

【特許文献2】特開2013-95764号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Journal of Plasma and Fusion Research Vol.83, No.7 July 2007

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、プラズマ処理装置の不具合により、プラズマ発生用ガスが供給されないか又は不十分である場合に起因する最高170程度の過加熱によっても変色層が変色しない、耐熱性を向上した変色層を有するプラズマ処理検知インジケータ及び当該変色層を形成するためのプラズマ処理検知用インキ組成物を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定組成のインキ組成物を採用することによって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】

即ち、本発明は、下記のプラズマ処理検知用インキ組成物及びプラズマ処理検知インジケータに関する。

1. 色素及びバインダー樹脂を含有するプラズマ処理検知用インキ組成物であって、前記バインダー樹脂がフェノール系樹脂を含有することを特徴とするインキ組成物。
2. 前記フェノール系樹脂は、アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂及びロジン変性フェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも一種である、上記項1に記載のインキ組成物。
3. 前記色素は、アントラキノン系色素、メチン系色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素及びキサンテン系色素からなる群から選択される少なくとも一種である、上記項1又は2に記載のインキ組成物。
4. ノニオン系界面活性剤及びカチオン系界面活性剤の少なくとも一種を含有する、上記項1～3のいずれかに記載のインキ組成物。
5. 増量剤を含有する、上記項1～4のいずれかに記載のインキ組成物。
6. 前記増量剤の一部又は全部がシリカである、上記項5に記載のインキ組成物。
7. 前記プラズマ処理雰囲気下で変色しない色素成分の少なくとも一種を含有する、上記項1～6のいずれかに記載のインキ組成物。
8. 上記項1～7のいずれかに記載のインキ組成物からなる変色層を含むプラズマ処理検知インジケータ。
9. 前記プラズマ処理雰囲気下で変色しない非変色層を含む、上記項8に記載のインジケータ。
10. 気体透過性包装体の内面に上記項8又は9に記載のインジケータが設けられているプラズマ処理用包装体。
11. 前記インジケータを外部から確認できるように、包装体の一部に透明窓部が設けられている、上記項10に記載の包装体。
12. 上記項10又は11に記載の包装体に被処理物を装填する工程、被処理物が装填された包装体を密封する工程、及び当該包装体を前記プラズマ処理雰囲気下に置く工程を有するプラズマ処理方法。
13. 前記インジケータの変色層が変色するまで前記プラズマ処理雰囲気下に包装体を置く、上記項12に記載の処理方法。

20

30

40

【0016】

以下、本発明のプラズマ処理検知用インキ組成物及びプラズマ処理検知インジケータについて詳細に説明する。

【0017】

1. プラズマ処理検知用インキ組成物

50

本発明のプラズマ処理検知用インキ組成物（以下、単に「インキ組成物」とも言う）は、色素及びバインダー樹脂を含有し、当該バインダー樹脂がフェノール系樹脂を含有することを特徴とする。

【0018】

上記特徴を有する本発明のプラズマ処理検知用インキ組成物は、バインダー樹脂がフェノール系樹脂を含有することにより、当該インキ組成物からなる変色層の耐熱性が従来品と比べて向上している。よって、当該変色層を有するプラズマ処理検知インジケータは、プラズマ処理装置の不具合により、プラズマ発生用ガスが供給されないか又は不十分である場合に起因する最高170程度の過加熱によっても変色層が変色せず、適切なプラズマ処理雰囲気下で変色するためプラズマ処理の完了を正確に判断することができる。

10

【0019】

以下、インキ組成物の各成分について説明する。

【0020】

着色剤（色素）

プラズマを検知するための着色剤（色素）としては、アントラキノン系色素、メチン系色素、アゾ系色素、フタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素及びキサンテン系色素からなる群から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。上記色素（染料も含む）は、プラズマ処理雰囲気において化学構造が変化することにより変色する変色色素であり、1種又は2種以上を混合して使用することができる。

20

【0021】

アントラキノン系色素はアントラキノンの基本骨格とするものであれば限定的でなく、公知のアントラキノン系分散染料等も使用できる。特にアミノ基を有するアントラキノン系色素が好ましい。より好ましくは、第一アミノ基及び第二アミノ基の少なくとも1種のアミノ基を有するアントラキノン系色素である。この場合、各アミノ基は、2以上有していても良く、これらは互いに同種又は相異なっても良い。

【0022】

より具体的には、例えば1,4-ジアミノアントラキノン(C.I.Disperse Violet 1)、1-アミノ-4-ヒドロキシ-2-メチルアミノアントラキノン(C.I.Disperse Red 4)、1-アミノ-4-メチルアミノアントラキノン(C.I.Disperse Violet 4)、1,4-ジアミノ-2-メトキシアントラキノン(C.I.Disperse Red 11)、1-アミノ-2-メチルアントラキノン(C.I.Disperse Orange 11)、1-アミノ-4-ヒドロキシアントラキノン(C.I.Disperse Red 15)、1,4,5,8-テトラアミノアントラキノン(C.I.Disperse Blue 1)、1,4-ジアミノ-5-ニトロアントラキノン(C.I.Disperse Violet 8)等を挙げることができる(カッコ内はカラーインデックス名)。

30

【0023】

その他にもC.I.Solvent Blue 14、C.I.Solvent Blue 35、C.I.Solvent Blue 63、C.I.Solvent Violet 13、C.I.Solvent Violet 14、C.I.Solvent Red 52、C.I.Solvent Red 114、C.I.Vat Blue 21、C.I.Vat Blue 30、C.I.Vat Violet 15、C.I.Vat Violet 17、C.I.Vat Red 19、C.I.Vat Red 28、C.I.Acid Blue 23、C.I.Acid Blue 80、C.I.Acid Violet 43、C.I.Acid Violet 48、C.I.Acid Red 81、C.I.Acid Red 83、C.I.Reactive Blue 4、C.I.Reactive Blue 19、C.I.Disperse Blue 7等として知られている色素も使用することができる。

40

【0024】

これらのアントラキノン系色素は、単独又は2種以上を併用することができる。これらのアントラキノン系色素の中でも、C.I Disperse Blue 7、C.I Disperse Violet 1等が好ましい。また、本発明では、これらのアントラキノン系色素の種類(分子構造等)を変えることによって検知感度の制御を行うこともできる。

【0025】

メチン系色素としては、メチン基を有する色素であれば良い。従って、本発明において、ポリメチン系色素、シアニン系色素等もメチン系色素に包含される。これらは、公知又

50

は市販のメチン系色素から適宜採用することができる。具体的には、C.I.Basic Red 12、C.I.Basic Red 13、C.I.Basic Red 14、C.I.Basic Red 15、C.I.Basic Red 27、C.I.Basic Red 35、C.I.Basic Red 36、C.I.Basic Red 37、C.I.Basic Red 45、C.I.Basic Red 48、C.I.Basic Yellow 11、C.I.Basic Yellow 12、C.I.Basic Yellow 13、C.I.Basic Yellow 14、C.I.Basic Yellow 21、C.I.Basic Yellow 22、C.I.Basic Yellow 23、C.I.Basic Yellow 24、C.I.Basic Violet 7、C.I.Basic Violet 15、C.I.Basic Violet 16、C.I.Basic Violet 20、C.I.Basic Violet 21、C.I.Basic Violet 39、C.I.Basic Blue 62、C.I.Basic Blue 63等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上で用いることができる。

#### 【0026】

アゾ系色素は、発色団としてアゾ基 - N = N - を有するものであれば限定されない。例えば、モノアゾ色素、ポリアゾ色素、金属錯塩アゾ色素、スチルベンアゾ色素、チアゾールアゾ色素等が挙げられる。より具体的にカラーインデックス名で表記すれば、C.I.Solvent Red 1、C.I.Solvent Red 3、C.I.Solvent Red 23、C.I.Disperse Red 13、C.I.Disperse Red 52、C.I.Disperse Violet 24、C.I.Disperse Blue 44、C.I.Disperse Red 58、C.I.Disperse Red 88、C.I.Disperse Yellow 23、C.I.Disperse Orange 1、C.I.Disperse Orange 5、C.I. Disperse Red 167:1等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上で用いることができる。

#### 【0027】

フタロシアニン系色素としては、フタロシアニン構造を有する色素であれば限定されない。例えば、青色の銅フタロシアニン、より緑味の青色を呈する無金属フタロシアニン、緑色の高塩素化フタロシアニン、より黄味の緑色を呈する低塩素化フタロシアニン（臭素化塩素化銅フタロシアニン）等を挙げることができる。具体的には、C.I. Pigment Green 7、C.I. Pigment Blue 15、C.I. Pigment Blue 15:3、C.I. Pigment Blue 15:4、C.I. Pigment Blue 15:6、C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Green 36、C.I. Direct Blue 86、C.I. Basic Blue 140、C.I. Solvent Blue 70等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上で用いることができる。

#### 【0028】

上記一般的なフタロシアニン系色素以外に、中心金属として亜鉛、鉄、コバルト、ニッケル、鉛、スズ、マンガン、マグネシウム、ケイ素、チタン、バナジウム、アルミニウム、イリジウム、プラチナ及びルテニウムの少なくとも1種を有し、これらの中心金属がフタロシアニンに配位した化合物、更には上記中心金属に酸素や塩素が結合した状態でフタロシアニンに配位した化合物等も利用できる。

#### 【0029】

トリフェニルメタン系色素としては、トリフェニルメタン構造を有する色素であれば限定されない。例えば、C.I.Acid Blue 90、C.I.Acid Green 16、C.I.Acid Violet 49、C.I. Basic Red 9、C.I. Basic Blue 7、C.I.Acid Violet 1、C.I.Direct Blue 41、C.I.Mordant Blue 1、C.I.Mordant Violet 1等が挙げられる。これらのトリフェニルメタン系色素は、1種又は2種以上で使用することができる。

#### 【0030】

キサントゲン系色素としては、キサントゲン構造を有する色素であれば限定されない。例えば、C.I.Acid Yellow 74、C.I.Acid Red 52、C.I.Acid Violet 30、C.I.Basic Red 1、C.I. Basic Violet 10、C.I.Mordant Red 27、C.I.Mordant Violet 25等が挙げられる。これらのキサントゲン系染料は、1種又は2種以上で使用することができる。

#### 【0031】

上記着色剤の含有量は、着色剤の種類、所望の色相等に応じて適宜決定できるが、一般的にはインキ組成物中0.05～5重量%程度、特に0.1～1重量%とすることが望ましい。

#### 【0032】

本発明では、上記着色剤以外の色素又は顔料を併存させてもよい。特に、プラズマ処理

10

20

30

40

50

雰囲気下において化学構造が変化しない着色剤（本明細書において「非変色色素」と言う）を含有させても良い。これによって、ある色から他の色への色調の変化により視認効果をいっそう高めることができる。非変色色素としては、公知のインキ（普通色インキ）を使用することができる。この場合の非変色色素の含有量は、非変色色素の種類等に応じて適宜設定すればよい。なお、非変色色素には、プラズマ処理雰囲気下において化学構造が変化しない顔料も含まれる。

#### 【0033】

##### バインダー樹脂

本発明のインキ組成物は、バインダー樹脂としてフェノール系樹脂を含有する。かかるフェノール系樹脂は、インキ組成物及び当該インキ組成物からなる変色層の耐熱性を向上させる作用を有する。

10

#### 【0034】

フェノール系樹脂としては、フェノール構造を有する樹脂であれば限定されない。例えば、アルキルフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂及びロジン変性フェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも一種を好適に使用することができる。これらのフェノール系樹脂は、1種又は2種以上で使用することができる。

#### 【0035】

インキ組成物中のフェノール系樹脂の含有量は、フェノール系樹脂、着色剤の種類等に応じて適宜決定できるが、一般的にはインキ組成物中0.5～50重量%程度が好ましく、1～35重量%程度がより好ましく、1～10重量%程度が最も好ましい。なお、フェノール系樹脂の含有量が0.5重量%未満の場合には、耐熱性向上の効果が十分に得られないおそれがある。また、フェノール系樹脂の含有量が50重量%を超える場合には、当該インキ組成物から印刷により変色層を形成する際に印刷塗膜が脆くなり取り扱いが困難になるおそれがある。

20

#### 【0036】

本発明のインキ組成物は、上記フェノール系樹脂を必須成分として含む以外に、必要に応じて他のバインダー樹脂を併用することができる（以下、上記フェノール系樹脂と区別するために、他のバインダー樹脂を「併用可能なバインダー樹脂」と称する。）。

#### 【0037】

併用可能なバインダー樹脂としては、例えば、筆記用、印刷用等のインキ組成物に用いられている公知の樹脂を幅広く採用できる。例えば、マレイン酸樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、セルロース系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンマレイン酸樹脂、スチレンアクリル酸樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルイミダゾール樹脂、ポリエチレンイミン樹脂、アミノ樹脂等を挙げることができる。

30

#### 【0038】

本発明では、併用可能なバインダー樹脂として、セルロース系樹脂を好適に用いることができる。セルロース系樹脂を用いることによって、インキ組成物に増量剤（シリカ等）が含まれていても優れた定着性を得ることができるため、インキ組成物からなる変色層を基材上に形成した際に、基材からの脱落、剥離等を効果的に防止することができる。また、インキ組成物の塗膜表面に複数のクラックを効果的に生じさせることによりインジケータの感度向上に寄与することができる。

40

#### 【0039】

本発明では、併用可能なバインダー樹脂として、上記列挙した樹脂以外に窒素含有高分子を用いてもよい。窒素含有高分子はバインダーとしての役割に加えて感度強化剤としての役割を果たす。即ち、感度強化剤を用いることにより、プラズマ処理検知の精度（感度）をより高めることができる。これにより、プラズマ処理検知用包装体中においても確実に変色するので、包装体に用いるインジケータとして非常に有利である。

#### 【0040】

窒素含有高分子は、例えばポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアクリロニトリル樹

50

脂、アミノ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン等の合成樹脂を好適に用いることができる。これらは1種又は2種以上で使用することができる。これらの窒素含有高分子の中では、ポリアミド樹脂を用いることが好ましい。ポリアミド樹脂の種類、分子量等は特に限定されず、公知又は市販のポリアミド樹脂を用いることができる。この中でも、リノール酸の二量体とジアミン又はポリアミンとの反応生成物（長鎖線状重合体）であるポリアミド樹脂を好適に用いることができる。ポリアミド樹脂は、分子量4000～7000の熱可塑性樹脂である。このような樹脂も市販品を用いることができる。

【0041】

併用可能なバインダー樹脂の含有量は、併用可能なバインダー樹脂の種類、用いる着色剤の種類等に応じて適宜決定できるが、一般的にはインキ組成物中0.5～50重量%程度が好ましく、1～35重量%程度がより好ましい。なお、併用可能なバインダー樹脂の含有量が0.5重量%未満の場合には、インキ組成物からなる変色層の定着性が十分に得られないおそれがある。併用可能なバインダー樹脂の含有量が50重量%を超える場合には、当該インキ組成物の粘度が過度に高くなり取り扱いが困難になるおそれがある。

10

【0042】

本発明のインキ組成物は、上記着色剤及びバインダー樹脂に加えて、必要に応じて界面活性剤（ノニオン系界面活性剤及びノ又はカチオン系界面活性剤）、酸素含有添加剤、増量剤等の任意の添加剤を含有してもよい。

【0043】

20

ノニオン系界面活性剤

ノニオン系界面活性剤は、変色促進剤として作用し、着色剤と併用することによって、より優れた検知感度を得ることができる。

【0044】

ノニオン系界面活性剤としては、一般式(I)～(V)で示されるノニオン系界面活性剤の少なくとも1種を用いる。

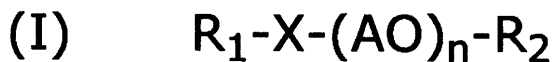
【0045】

下記一般式(I)

【0046】

【化1】

30



【0047】

〔但し、上記一般式中、 $R_1$ 及び $R_2$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基を示す。Xは酸素又はエステル結合を示す。AOはアルキレンオキサイド由来の繰り返し単位を示す。nは1～200の整数を示す。〕

で表されるノニオン系界面活性剤は、アルキレングリコール誘導体である。

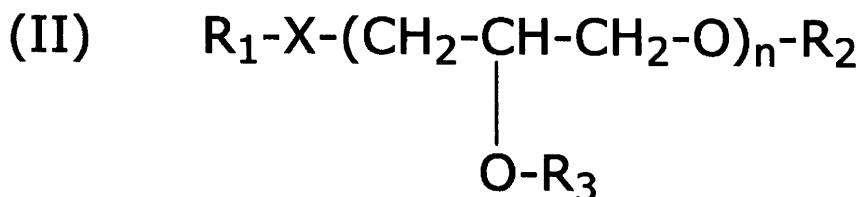
【0048】

また、下記一般式(II)

【0049】

40

【化2】



【0050】

〔但し、上記一般式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基を示す。Xは酸素又はエステル結合を示す。nは1～20

50



0の整数を示す。]

で表されるノニオン系界面活性剤は、ポリグリセリン誘導体である。

【0051】

上記一般式(I)において、AO(モノマー)としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド等が挙げられ、AOの重合形態としては、単独重合体、2種類以上のAOからなるブロック共重合体又はランダム共重合体が挙げられる。また、一般式(I)及び(II)において、炭素数1~30とあるのは、炭素数1~22が好ましく、炭素数10~18がより好ましく、Xは酸素が好ましく、nは1~100の整数が好ましい。

10

【0052】

上記一般式(I)又は(II)に該当するノニオン系界面活性剤としては、具体的には、ポリエチレングリコール(市販品として「PEG2000」など)(三洋化成工業株式会社製)、グリセリン、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールコポリマー(市販品として「エパン710」など)(第一工業製薬株式会社製)等が挙げられる。

【0053】

また、上記において、 $R_1$ 及び $R_2$ の少なくとも一方が炭素数1~30の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基に置換された重合体も好ましいものとして挙げられる。

【0054】

具体的には、ポリオキシエチレン(以下POE)ラウリルエーテル(市販品として「エマルゲン109P」など)、POEセチルエーテル(市販品として「エマルゲン220」など)、POEオレイルエーテル(市販品として「エマルゲン404」など)、POEステアリルエーテル(市販品として「エマルゲン306」など)、POEアルキルエーテル(市販品として「エマルゲンLS-110」)(以上、花王株式会社製)、POEトリデシルエーテル(市販品として「ファインサブTD-150」など)、モノステアリン酸ポリエチレングリコール(市販品として「ブラウノンS-400A」など)(以上、青木油脂工業株式会社製)、モノオレイン酸ポリエチレングリコール(市販品として「ノニオンO-4」など)、テトラメチレングリコール誘導体(市販品として「ポリセンDC-1100」など)、ポリブチレングリコール誘導体(市販品として「ユニオールPB-500」など)、アルキレングリコール誘導体(市販品として「ユニループ50MB-5」など)(以上、日油株式会社製)など、POE(20)オクチルドデシルエーテル(市販品として「エマレックスOD-20」など)、POE(25)オクチルドデシルエーテル(市販品として「エマレックスOD-25」など)(以上、日本エマルジョン株式会社製)等が挙げられる。

20

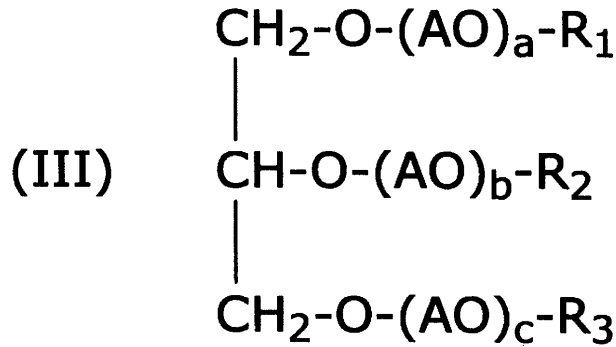
30

【0055】

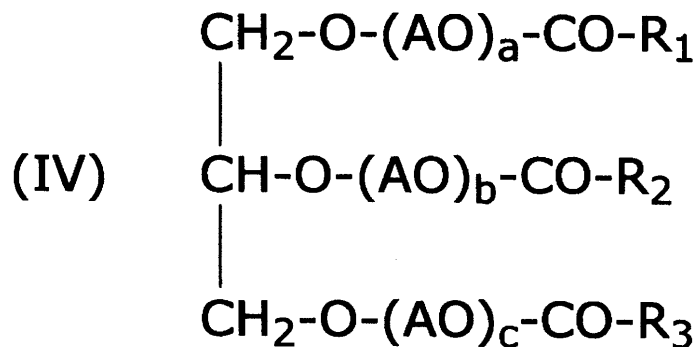
下記一般式(III)及び(IV)

【0056】

【化3】



10



20

【0057】

〔但し、上記一般式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ~ 30 の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基を示す。AO はアルキレンオキサイド由来の繰り返し単位を示す。 $a + b + c$  は 3 ~ 200 の整数を示す。〕

で表されるノニオン系界面活性剤は、アルキレングリコールグリセリル誘導体である。

【0058】

上記両一般式において、AO (モノマー) としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2 - ブチレンオキサイド、2, 3 - ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド等が挙げられ、AO の重合形態としては、単独重合体、2 種類以上の AO からなるブロック共重合体又はランダム共重合体が挙げられる。また、一両一般式において、炭素数 1 ~ 30 とあるのは、炭素数 1 ~ 22 が好ましく、炭素数 10 ~ 18 がより好ましく、 $a + b + c$  は 3 ~ 50 の整数が好ましい。

30

【0059】

上記一般式 (III) に該当するノニオン系界面活性剤としては、例えば、 $R_1$  がイソステアリン酸残基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  が水素であり、AO (モノマー) がエチレンオキサイドである化合物が挙げられ、具体的には、イソステアリン酸 POE グリセリル (市販品として「ユニオックス GM - 30 IS」など) (日油株式会社製) が挙げられる。

【0060】

上記一般式 (IV) に該当するノニオン系界面活性剤としては、例えば、 $R_1 \sim R_3$  がイソステアリン酸残基であり、AO (モノマー) がエチレンオキサイドである化合物が挙げられ、具体的には、トリイソステアリン酸 POE グリセリル (市販品として「ユニオックス GT - 30 IS」など) (日油株式会社製) が挙げられる。

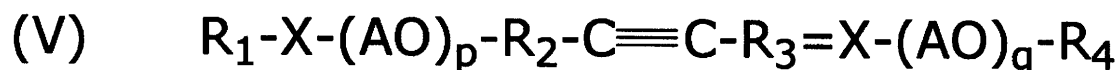
40

【0061】

下記一般式 (V)

【0062】

【化4】



50

## 【 0 0 6 3 】

〔但し、上記一般式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の直鎖又は分岐の脂肪族炭化水素基を示す。Xは酸素又はエステル結合を示す。AOはアルキレンオキサイド由来の繰り返し単位を示す。p+qは0～20の整数を示す。〕  
で表されるノニオン系界面活性剤はアセチレングリコール誘導体である。

## 【 0 0 6 4 】

上記一般式(V)において、AO(モノマー)としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド等が挙げられ、AOの重合形態としては、単独重合体、2種類以上のAOからなるブロック共重合体又はランダム共重合体が挙げられる。また、一般式(I)及び(II)において、炭素数1～30とあるのは、炭素数1～22が好ましく、Xは酸素が好ましく、p+qは0～10の整数が好ましい。

10

## 【 0 0 6 5 】

上記一般式(V)に該当するノニオン系界面活性剤としては、例えば、 $R_1$ 及び $R_4$ が水素であり、 $R_2$ 及び $R_3$ が $>C(CH_3)(i-C_4H_9)$ であり、Xが酸素であり、p+q=0である化合物が挙げられ、具体的には2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール(市販品として「サーフィノール104H」など)(エアプロダクツジャパン株式会社製)が挙げられる。

## 【 0 0 6 6 】

これらの一般式(I)～(V)で示されるノニオン系界面活性剤は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

20

## 【 0 0 6 7 】

ノニオン系界面活性剤の含有量は、その種類及び用いる着色剤の種類等に応じて適宜決定できるが、組成物中の保存性及び変色促進効果を考慮して、一般的にはインキ組成物中0.2～10重量%程度、特に0.5～5重量%とすることが望ましい。

## 【 0 0 6 8 】

カチオン系界面活性剤

カチオン系界面活性剤としては、特に制限されないが、特にテトラアルキルアンモニウム塩、イソキノリニウム塩、イミダゾリニウム塩及びピリジニウム塩の少なくとも1種を用いることが望ましい。これらは市販品も使用できる。カチオン系界面活性剤を前記の着色剤と併用することによって、より優れた検知感度を得ることができる。上記カチオン系界面活性剤は1種又は2種以上で使用することができる。

30

## 【 0 0 6 9 】

テトラアルキルアンモニウム塩の中でも、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩等が好ましい。具体的には、塩化ヤシアルキルトリメチルアンモニウム、塩化牛脂アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ミリスチルトリメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラプロピルアンモニウム、塩化トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ジオクチルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化アルキルベンジルジメチルアンモニウム等が挙げられる。特に、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ラウリルトリメチルアンモニウム等が好ましい。

40

## 【 0 0 7 0 】

イソキノリニウム塩としては、例えばラウリルイソキノリニウムプロマイド、セチルイソキノリニウムプロマイド、セチルイソキノリニウムクロライド、ラウリルイソキノリニウムクロライド等が挙げられる。この中でも、特にラウリルイソキノリニウムプロマイドが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

50

イミダゾリニウム塩としては、例えば1-ヒドロキシエチル-2-オレイルイミダゾリニウムクロライド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリニウムクロライド等が挙げられる。この中でも、特に2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリニウムクロライドが好ましい。

【0072】

ピリジニウム塩としては、例えばピリジニウムクロライド、1-エチルピリジニウムプロマイド、ヘキサデシルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、1-ブチルピリジニウムクロライド、N-n-ブチルピリジニウムクロライド、ヘキサデシルピリジニウムプロマイド、N-ヘキサデシルピリジニウムプロマイド、1-ドデシルピリジニウムクロライド、3-メチルヘキシルピリジニウムクロライド、4-メチルヘキシルピリジニウムクロライド、3-メチルオクチルピリジニウムクロライド、2-クロロ-1-メチルピリジニウムアイオダイド、3,4-ジメチルブチルピリジニウムクロライド、ピリジニウム-n-ヘキサデシルクロリド-水和物、N-(シアノメチル)ピリジニウムクロリド、N-アセトニルピリジニウムプロマイド、1-(アミノホルミルメチル)ピリジニウムクロライド、2-アミジノピリジニウムクロライド、2-アミノピリジニウムクロライド、N-アミノピリジニウムアイオダイド、1-アミノピリジニウムアイオダイド、1-アセトニルピリジニウムクロリド、N-アセトニルピリジニウムプロマイド等が挙げられる。この中でも、特にヘキサデシルピリジニウムクロライドが好ましい。

10

【0073】

カチオン系界面活性剤の含有量は、上記界面活性剤の種類、用いる着色剤の種類等に応じて適宜決定できるが、一般的にはインキ組成物中0.2~10重量%程度、特に0.5~5重量%とすることが望ましい。

20

【0074】

増量剤

増量剤としては、特に制限されず、例えばベントナイト、活性白土、酸化アルミニウム、シリカ、シリカゲル等の無機材料を挙げることができる。その他にも公知の体質顔料として知られている材料を用いることができる。この中でも、シリカ、シリカゲル及びアルミナの少なくとも1種が好ましい。特にシリカがより好ましい。シリカ等を使用する場合には、特に変色層表面に複数のクラックを効果的に生じさせることができる。その結果、インジケータの検知感度をより高めることができる。上記増量剤は1種又は2種以上で使用することができる。

30

【0075】

増量剤の含有量は、用いる増量剤や着色剤の種類等に応じて適宜決定できるが、一般的にはインキ組成物中1~30重量%程度、特に2~20重量%とすることが望ましい。

【0076】

その他の添加剤

インキ組成物は、必要に応じて溶剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、表面調整剤等の公知のインキに用いられている成分を適宜配合することができる。

【0077】

本発明で使用できる溶剤としては、通常、印刷用、筆記用等のインキ組成物に用いられる溶剤であればいずれも使用できる。例えば、アルコール又は多価アルコール系、エステル系、エーテル系、ケトン系、炭化水素系、グリコールエーテル系等の各種溶剤が使用でき、使用する色素、バインダー樹脂の溶解性等に応じて適宜選択すれば良い。上記溶剤は1種又は2種以上で使用することができる。

40

【0078】

溶剤の含有量は、用いる溶剤や着色剤の種類等に応じて適宜決定できるが、一般的にはインキ組成物中40~95重量%程度、特に60~90重量%とすることが望ましい。

【0079】

本発明におけるインキ組成物の各成分は、同時に又は順次に配合し、ホモジナイザー、ディゾルバー等の公知の攪拌機を用いて均一に混合すれば良い。例えば、まず溶剤に前記

50

着色剤、並びにバインダー樹脂、カチオン系界面活性剤及び増量剤の少なくとも1種（必要に応じてその他の添加剤）を順に配合し、攪拌機により混合・攪拌すれば良い。

【0080】

本発明のインキ組成物の各成分は、同時に又は順次に配合し、ホモジナイザー、ディゾルバー等の公知の攪拌機を用いて均一に混合すれば良い。例えば、まず溶剤に前記着色剤、並びにバインダー樹脂、カチオン系界面活性剤及び増量剤の少なくとも1種（必要に応じてその他の添加剤）を順に配合し、攪拌機により混合・攪拌すれば良い。

【0081】

## 2. プラズマ処理検知インジケータ

本発明のインジケータは、本発明のインキ組成物からなる変色層を含む。一般的には、基材上に本発明のインキ組成物を塗布又は印刷することによって変色層を形成することができる。この場合の基材としては、変色層を形成できるものであれば特に制限されない。

10

【0082】

基材としては、例えば、金属又は合金、セラミックス、ガラス、コンクリート、プラスチック（ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン、ナイロン、ポリスチレン、ポリサルホン、ポリカーボネート、ポリイミド等）、繊維類（不織布、織布、その他の繊維シート）、これらの複合材料等を用いることができる。また、ポリプロピレン合成紙、ポリエチレン合成紙等の合成樹脂繊維紙（合成紙）も好適に用いることができる。

【0083】

本発明における変色層は、色が他の色に変化するもののほか、色が退色又は消色するものも包含される。

20

【0084】

変色層の形成は、本発明のインキ組成物を用い、シルクスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、フレキソ印刷等の公知の印刷方法に従って行うことができる。また、印刷以外の方法でも形成できる。例えば、基材をインキ組成物中に浸漬することによって変色層を形成することもできる。不織布等のようにインキが浸透する材料には特に好適である。

【0085】

変色層は、その表面に複数のクラックを有することが望ましい。すなわち、変色層の表面に開放気孔が形成され、多孔質化していることが望ましい。かかる構成により、プラズマ処理検知の感度をより高めることができる。この場合には、プラズマ処理検知包装体の内部に変色層が配置されても、所望の変色効果が得られる。クラックは、特に本発明のインキ組成物のバインダー樹脂としてセルロース系樹脂を併用することによって効果的に形成することができる。すなわち、セルロース系樹脂の使用により、良好な定着性を維持しつつ、上記のようなクラックを形成することができる。

30

【0086】

本発明では、さらにプラズマ処理雰囲気下で変色しない非変色層が基材上及び/又は変色層上に形成されていても良い。非変色層は、通常は市販の普通色インキにより形成することができる。例えば、水性インキ、油性インキ、無溶剤型インキ等を用いることができる。非変色層の形成に用いるインキには、公知のインキに配合されている成分、例えば樹脂バインダー、増量剤、溶剤等が含まれていてもよい。

40

【0087】

非変色層の形成は、変色層の場合と同様にすればよい。例えば、普通色インキを用い、シルクスクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、凸版印刷、フレキソ印刷等の公知の印刷方法に従って行うことができる。なお、変色層・非変色層の印刷の順序は特に制限されず、印刷するデザイン等に応じて適宜選択すればよい。

【0088】

本発明のインジケータでは、変色層及び非変色層をそれぞれ1層ずつ形成してもよいし、あるいはそれぞれ複数層形成してもよい。また、変色層どうし又は非変色層どうしを積

50

層してもよい。この場合、変色層どうしが互いに同じ組成であっても又は異なる組成であってもよい。同様に、非変色層どうしが互いに同じ組成であっても又は異なる組成であってもよい。

【0089】

さらに、変色層及び非変色層は、基材又は各層の全面に形成しても良く、あるいは部分的に形成してもよい。これらの場合、特に変色層の変色を確保するために、少なくとも1つの変色層の一部又は全部がプラズマ処理雰囲気中に晒されるように変色層及び非変色層を形成すればよい。

【0090】

本発明では、プラズマ処理の完了が確認できる限り、変色層と非変色層とをどのように組み合わせてもよい。例えば、変色層の変色によりはじめて変色層と非変色層の色差が識別できるように変色層及び非変色層を形成したり、あるいは変色によってはじめて変色層及び非変色層との色差が消滅したりするように形成することもできる。本発明では、特に、変色によってはじめて変色層と非変色層との色差が識別できるように変色層及び非変色層を形成することが好ましい。

10

【0091】

色差が識別できるようにする場合には、例えば変色層の変色によりはじめて文字、図柄及び記号の少なくとも1種が現れるように変色層及び非変色層を形成すれば良い。本発明では、文字、図柄及び記号は、変色を知らせるすべての情報を包含する。これら文字等は、使用目的等に応じて適宜デザインすればよい。

20

【0092】

また、変色前における変色層と非変色層とを互いに異なる色としても良い。例えば、両者を実質的に同じ色とし、変色後にはじめて変色層と非変色層との色差（コントラスト）が識別できるようにしてもよい。

【0093】

本発明のインジケータでは、変色層と非変色層とが重ならないように変色層及び非変色層を形成することができる。これにより、使用するインキ量を節約することができる。

【0094】

さらに、本発明では、変色層及び非変色層の少なくとも一方の層上にさらに変色層又は非変色層を形成しても良い。例えば、変色層と非変色層とが重ならないように変色層及び非変色層を形成した層（「変色 - 非変色層」という）の上からさらに別のデザインを有する変色層を形成すれば、変色 - 非変色層における変色層及び非変色層の境界線が実質的に識別できない状態にすることができるので、より優れた意匠性を達成することができる。

30

【0095】

本発明のインジケータは、プラズマ発生用ガスを用いるプラズマ処理であればいずれにも適用できる。つまり、減圧プラズマ処理及び大気圧プラズマ処理の両方に適用できる。

【0096】

減圧プラズマ処理の具体例としては、例えば、フラットパネルディスプレイ（液晶ディスプレイなど）の製膜、灰化、洗浄、表面改質等の用途；半導体製造工程における製膜、灰化、洗浄、表面改質等の用途；実装基板又はプリント配線基板の洗浄、表面改質等の用途；医療器具などの滅菌用途；実装部品の洗浄、表面改質等の用途等が挙げられる。

40

【0097】

また、大気圧プラズマ処理の具体例としては、例えば、フラットパネルディスプレイ（液晶ディスプレイなど）の洗浄、表面改質等の用途；実装基板又はプリント配線基板の洗浄、表面改質等の用途；自動車、航空機部品等の表面改質用途、医療分野（歯科又は外科）における消毒、殺菌、治療等の用途等が挙げられる。

【0098】

減圧プラズマ発生用ガスとしては、減圧下、交流電圧、パルス電圧、高周波、マイクロ波等を印加することによりプラズマを発生させることができるガスであれば限定されず、例えば、酸素、窒素、水素、塩素、過酸化水素、ヘリウム、アルゴン、シラン、アンモニ

50

ア、臭化硫黄、水蒸気、亜酸化窒素、テトラエトキシラン、四フッ化炭素、トリフルオロメタン、四塩化炭素、四塩化ケイ素、六フッ化硫黄、四塩化チタン、ジクロロシラン、トリメチルガリウム、トリメチルインジウム、トリメチルアルミニウム等が挙げられる。これらの減圧プラズマ発生用ガスは、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0099】

大気圧プラズマ発生用ガスとしては、大気圧下、交流電圧、パルス電圧、高周波、マイクロ波等を印加することによりプラズマを発生させることができるガスであれば限定されず、例えば、酸素、窒素、水素、アルゴン、ヘリウム、空気等があげられる。これらの大気圧プラズマ発生用ガスは、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

【0100】

本発明のインジケータを使用する際は、具体的には、プラズマ発生用ガスを用いるプラズマ処理装置（具体的には、プラズマ発生用ガスを含有する雰囲気下で交流電圧、パルス電圧、高周波、マイクロ波等を印加してプラズマを発生させることによりプラズマ処理を行う装置）の内部又は当該内部に収容されている被処理物に本発明インジケータを置き、プラズマ処理雰囲気下に晒せばよい。この場合、装置内に置かれたインジケータの変色により所定のプラズマ処理が行われたこと検知することができる。

【0101】

本発明インジケータは、そのままインジケータカードとして使用することができる。このとき、変色層の形状を公知のバーコードの形状とし、所定のプラズマ処理が完了した段階（変色の程度）でバーコードリーダーによる読み取りが可能となる条件に設定すれば、プラズマ処理の完了とその後のプラズマ処理物の物流管理をバーコードにより一元管理することができる。本発明は、かかる用途に用いるインジケータ、プラズマ処理管理方法及び物流管理方法の発明も包含している。

【0102】

### 3. 包装体

本発明は、気体透過性包装体の内面に本発明のインジケータが設けられているプラズマ処理用包装体を包含する。

【0103】

気体透過性包装体は、その中に被処理物を封入したままでプラズマ処理できる包装体が好ましい。これは、プラズマ処理用包装体（パウチ）として使用されている公知又は市販のものを使用することができる。例えば、ポリエチレン系繊維（ポリエチレン合成紙）により形成されている包装体を好適に用いることができる。この包装体に被処理物を入れ、開口部をヒートシール等により密閉した後、包装体ごとプラズマ処理装置中で処理することができる。

【0104】

本発明のインジケータは、上記包装体の内面に配置すればよい。配置する方法は限定的でなく、接着剤、ヒートシール等による方法のほか、本発明のインキ組成物を直接に包装体の内面に塗布又は印刷することによりインジケータを構成することもできる。また、上記塗布又は印刷による場合は、包装体の製造段階でインジケータを形成しておくこともできる。

【0105】

本発明包装体では、インジケータを外部から確認できるように、包装体の一部に透明窓部が設けられていることが望ましい。例えば、包装体を透明シートと前記ポリエチレン合成紙で作製し、その透明シートを通して視認できるような位置に包装体内面にインジケータを形成すれば良い。

【0106】

本発明の包装体を用いてプラズマ処理する場合、例えば包装体に被処理物を装填する工程、被処理物が装填された包装体を密封する工程、及び当該包装体をプラズマ処理雰囲気下に置く工程を有する方法によれば良い。より具体的には、被処理物を包装体に入れた後、ヒートシール等の公知の方法に従って密封する。次いで、その包装体ごとプラズマ処理

10

20

30

40

50

雰囲気下に配置する。例えば、公知又は市販のプラズマ処理装置の処理室に配置し、処理を行う。処理が終了した後は、包装体ごと取り出し、そのまま使用時まで包装体中で保管することができる。この場合、プラズマ処理は、インジケータの変色層が変色するまでプラズマ処理雰囲気下に包装体を置くことが好ましい。

【発明の効果】

【0107】

本発明のプラズマ処理検知用インキ組成物は、バインダー樹脂がフェノール系樹脂を含有することにより、当該インキ組成物からなる変色層の耐熱性が従来品と比べて向上している。よって、当該変色層を有するプラズマ処理検知インジケータは、プラズマ処理装置の不具合により、プラズマ発生用ガスが供給されないか又は不十分である場合に起因する最高170 程度の過加熱によっても変色層が変色せず、適切なプラズマ処理雰囲気下で変色するためプラズマ処理の完了を正確に判断することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0108】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。なお、本発明は、実施例の態様に制限されない。

【0109】

実施例1～4及び比較例1～3

表1に示される組成で各成分を混合することにより各インキ組成物を調製した。

【0110】

また、各インキ組成物を白色PETフィルム「東洋紡製クリスパーK2323」にシルクスクリーン印刷し、更に室温で30分以上乾燥させた後、80 で20分間乾燥させることにより各インジケータを得た。

20

【0111】

試験例1

各インジケータに対して耐熱性試験及び変色性試験を行った。各試験方法及び評価基準は下記の通りである。

【0112】

耐熱性試験

まず、各インジケータの変色層（熱処理前）の色度 $L^*a^*b^*$ を日本電色工業株式会社製ハンディー型色彩計NR-11Aで測色した。

30

【0113】

次に、各インジケータを170 の恒温槽に10分間静置して熱処理した。この条件は、プラズマ処理装置内で何らかの不具合によりプラズマ発生用ガスが正しく供給されず、意図しない過加熱が生じている状況を再現するものである。

【0114】

10分間静置後、各インジケータを取り出し、変色層（熱処理後）の色度 $L^*a^*b^*$ を上記同様にして測定した。

【0115】

熱処理前の色度を $L^*_1$ 、 $a^*_1$ 、 $b^*_1$ 、熱処理後の色度を $L^*_2$ 、 $a^*_2$ 、 $b^*_2$ とし、色度の差（色差）を下記の式より  $E^*ab$ で表した。

40

【0116】

$$\text{色差 } E^*ab = [(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2]^{1/2}$$

試験結果を表1に示す。

【0117】

変色性試験

まず、各インジケータの変色層（プラズマ処理前）の色度 $L^*a^*b^*$ を日本電色工業株式会社製ハンディー型色彩計NR-11Aで測色した。

【0118】

次に、各インジケータを高周波プラズマ処理装置BP-1（サムコ製）に設置した。

50



## 【0119】

プラズマ発生用ガスとしてO<sub>2</sub>ガス、Arガスを用意し、下記条件でプラズマ処理を実施した後、プラズマ処理後の変色層の色度L\*a\*b\*を上記同様にして測定した。

## 【0120】

プラズマ処理前の色度をL\*<sub>1</sub>、a\*<sub>1</sub>、b\*<sub>1</sub>、プラズマ処理後の色度をL\*<sub>2</sub>、a\*<sub>2</sub>、b\*<sub>2</sub>とし、色度の差（色差）を下記の式より E\*abで表した。

## 【0121】

$$\text{色差 } E^*ab = [(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2]^{1/2}$$

## 【0122】

（プラズマ処理条件）

O<sub>2</sub>ガスを用いる処理条件

- ・O<sub>2</sub>ガス：10ml/min，CF<sub>4</sub>ガス：5ml/min
- ・電力：75W，圧力：100Pa，極間距離：50mm
- ・処理時間：20min

Arガスを用いる処理条件

- ・Arガス：20ml/min
- ・電力：75W，圧力：20Pa，極間距離：50mm
- ・処理時間：30min

## 【0123】

（考察）

表1の結果から明らかな通り、耐熱性については、実施例1～4の変色層は、E\*ab 5であり、目視でも大きな変化が分からない程度であった。比較例1～3の変色層は、E\*abが大きく、温度による変色がみられた。変色性については、実施例の変色層は比較例の変色層と比較すると、熱による変色が生じないために比較例よりも変色速度が遅くなった。

## 【0124】

試験例2

## 変色性試験

先ず、実施例1のインキ組成物を用いて作製した実施例1のインジケータの変色層（プラズマ処理前）の色度L\*a\*b\*を日本電色工業株式会社製ハンディー型色彩計NR-11Aで測色した。

## 【0125】

次に、実施例1のインジケータを下記に示す種々のプラズマ処理にそれぞれ供した後、プラズマ処理後の変色層の色度L\*a\*b\*を上記同様にして測定した。

## 【0126】

プラズマ処理前の色度をL\*<sub>1</sub>、a\*<sub>1</sub>、b\*<sub>1</sub>、プラズマ処理後の色度をL\*<sub>2</sub>、a\*<sub>2</sub>、b\*<sub>2</sub>とし、色度の差（色差）を下記の式より E\*abで表した。

## 【0127】

$$\text{色差 } E^*ab = [(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2]^{1/2}$$

いずれのプラズマ処理においても、処理前後の変色色差 E\*abが5以上であることを確認した。即ち、プラズマ処理の完了を確認できることが実証された。

## 【0128】

（プラズマ処理条件）

プラズマ処理（1）：水蒸気・過酸化水素プラズマ

- ・装置：高周波プラズマ処理装置BP-1（サムコ製）
- ・蒸気：2mmol/min，電力：75W，圧力：40Pa，極間距離：50mm，処理時間：20min

プラズマ処理（2）：四フッ化炭素プラズマ

- ・装置：高周波プラズマ処理装置BP-1（サムコ製）
- ・CF<sub>4</sub>ガス：5ml/min，電力：75W，圧力：100Pa，極間距離：50mm，処理時間：10min

プラズマ処理（3）：大気圧プラズマ

10

20

30

40

50

- ・装置：プラズマトリートシステム（理化精機製）
- ・ガス：ドライエア－40L/h，照射距離：10mm，処理時間：400m/s × 10回  
プラズマ処理（4）：大気圧プラズマ
- ・装置：タフプラズマ（富士機械製造製）
- ・ガス：N<sub>2</sub>29.7L/min＋ドライエア－0.3L/min，照射距離：10mm，処理時間：20m/s × 10回  
プラズマ処理（5）：大気圧プラズマ
- ・装置：Precise300C（イースクエア製）
- ・ガス：N<sub>2</sub>125/min＋H<sub>2</sub>O 2L/min，照射距離：1mm，処理時間：1m/s × 10回  
プラズマ処理（6）：大気圧プラズマ
- ・装置：Precise300C（イースクエア製）
- ・ガス：N<sub>2</sub>125/min＋H<sub>2</sub> 3.6L/min，照射距離：1mm，処理時間：1m/s × 10回

10

【0129】

試験例3

実施例2のインキ組成物を用いて作製した実施例2のインジケータの変色層に対して、試験例2と同様の変色性試験をそれぞれ実施したところ、プラズマ処理（1）～（6）のいずれの条件においても処理前後の変色色差 E\*abが5以上であることを確認した。即ち、プラズマ処理の完了を確認できることが実証された。

【0130】

試験例4

実施例3のインキ組成物を用いて作製した実施例3のインジケータの変色層に対して、試験例2と同様の変色性試験をそれぞれ実施したところ、プラズマ処理（1）～（6）のいずれの条件においても処理前後の変色色差 E\*abが5以上であることを確認した。即ち、プラズマ処理の完了を確認できることが実証された。

20

【0131】

試験例5

実施例4のインキ組成物を用いて作製した実施例4のインジケータの変色層に対して、試験例2と同様の変色性試験をそれぞれ実施したところ、プラズマ処理（1）～（6）のいずれの条件においても処理前後の変色色差 E\*abが5以上であることを確認した。即ち、プラズマ処理の完了を確認できることが実証された。

【0132】

30

【表 1】

組成	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
C. I. Disperse Red 167:1 (ゾリ系染料)	0.1		0.1	0.1	0.1		
C. I. Pigment Green 7 (フクロアニン系顔料)	0.4	0.4			0.4	0.4	
C. I. Pigment Yellow 74 (ゾリ系顔料)		0.1	0.4	0.4			0.4
C. I. Solvent Blue 5 (トリフェニルメタン系染料)	10.0		8.0		10.0	0.1	0.1
シヨカマン RS1/2 (エス・エヌ・ビ・ー・イー・ジ・ヤハン製ニトロセルロース)		8.0				3.5	7.0
シヨカマン RS7 (エス・エヌ・ビ・ー・イー・ジ・ヤハン製ニトロセルロース)				10.0			
タマノール100S (荒川化学製アキルフェノール)	2.5	2.0					
YSボリス-U115 (ヤスクケミカル製アキルフェノール)			2.5				
タマノール135 (荒川化学製ロジソ変性フェノール)							
ハニミト JP802 (BASF製ボリアミト)						7.1	3.5
シクロキサン	12.4	12.4	11.1	11.1	12.4	12.4	12.4
PM	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
フチロロリブ	58.9	59.4	60.5	61.1	61.4	61.1	56.9
アエゾールR-972 (日本アエゾール製シリカ)	14.3	14.3	12.0	12.0	14.3	12.0	14.3
ニッコールCA2580 (日光ケミカル製4級アンモニウム塩界面活性剤)		2.0				2.0	
PEG4000 (三洋化成製ボリエチレングリコール)			4.0	4.0			4.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
耐熱性試験	3	2	3	2	27	12	14
変色性試験	26	22	20	20	38	34	36
Ar <sup>+</sup> ラスタマカス	18	20	21	15	36	34	37

[表中、PMはプロピレングリコールモノメチルエーテルを示す。]

10

20

30

40