



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I680103 B

(45)公告日：中華民國 108(2019)年 12 月 21 日

(21)申請案號：105102628

(22)申請日：中華民國 105(2016)年 01 月 27 日

(51)Int. Cl. : C01G41/00 (2006.01)

C09CI/00 (2006.01)

C09C3/06 (2006.01)

C09D1/00 (2006.01)

C09D7/40 (2018.01)

C09D5/32 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/27 日本

2015-013421

(71)申請人：日商住友金屬礦山股份有限公司(日本) SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：岡田美香 OKADA, MIKA (JP)；福山英昭 FUKUYAMA, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

CN 103443224A

JP 2006-143778A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：7 共 33 頁

(54)名稱

近紅外線吸收微粒子分散液及其製造方法

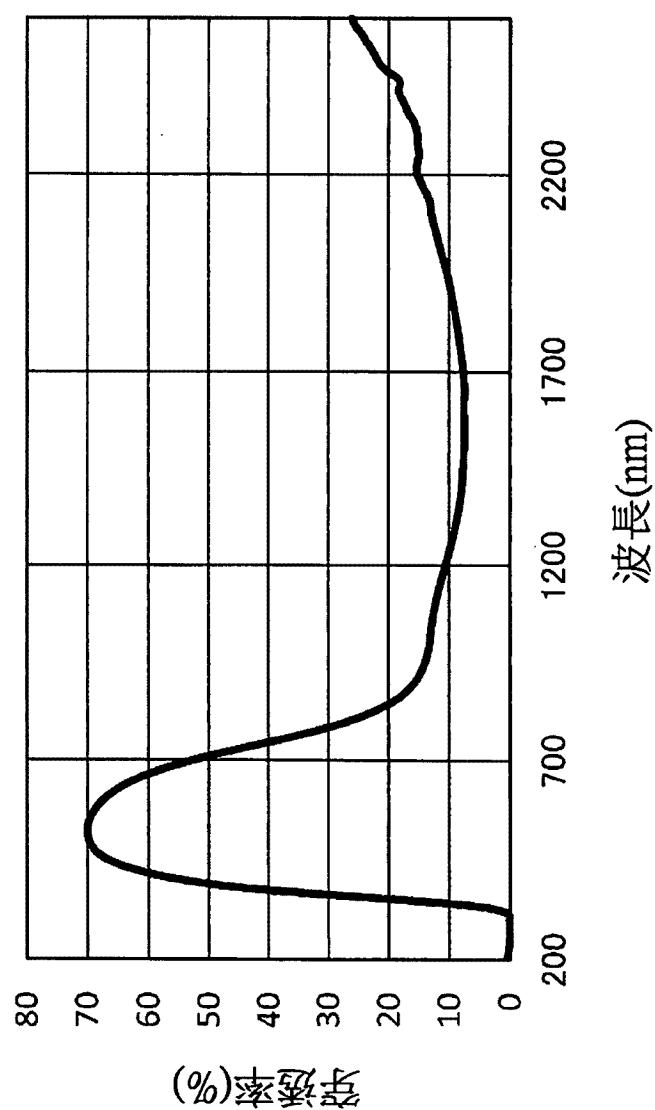
(57)摘要

本發明係提供能適用於平版印刷的近紅外線吸收微粒子分散液。

本發明所提供的近紅外線吸收微粒子分散液，係包含有：從植物油或源自植物油之化合物之中選出之 1 種以上的溶劑；10 質量%以上且 25 質量%以下之從 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鎢氧化物、或從以一般式 W_yO_z 表示之具有馬格內利相的氧化鎢化合物之中選出之 1 種以上的近紅外線吸收微粒子；以及可溶於上述溶劑中，且構造中具有脂肪酸的分散劑；其中，黏度係 180mPa · S 以下。

指定代表圖：

圖 1



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

近紅外線吸收微粒子分散液及其製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於在近紅外線區域具有吸收能力、能適用於平版印刷的近紅外線吸收微粒子分散液及其製造方法。又，本發明中的「近紅外線吸收微粒子」、與優先權基礎的前案「近紅外線吸收材料微粒子」係屬於相同的微粒子。

【先前技術】

【0002】

印刷技術係配合用途等存在有各種技術。其中，平版印刷具有可高精細印刷、且傾向大量印刷的特徵。該平版印刷就從其印刷原理，針對所使用顏料的分散液要求親油性，且進行該平版印刷時不會溶解轉印包含該分散液之印刷油墨的橡膠製橡皮布(blanket)之特性。

【0003】

另一方面，近年有針對在例如防偽等目的下，就各種票券、證書等採取使用紅外線吸收材料的顏料進行資料印刷，再藉由利用紅外線判定器等讀取該資料而施行各種資訊管理之事進行研究。

此種用途中，為能在大量的紙媒體上印刷較多的資料，就印刷方法有針對使用平版印刷進行研究。

【0004】

再者，若紅外線吸收材料在可見光區域中屬透明，則由外觀上

並無法判斷已有以該紅外線吸收材料為顏料進行印刷。所以，就從防偽等觀點而言較佳，且因為不會視覺性妨礙原本的印刷顯示，因而就從可辨識性或美觀的觀點而言亦屬較佳。

【0005】

針對使用上述紅外線吸收材料者，例如在專利文獻 1 中有提案使用酞菁化合物。

再者，專利文獻 2 有提案使用摻錫氧化鋨。

【0006】

本發明者等在專利文獻 3 有揭示：具有高可見光穿透性與近紅外線吸收機能的材料之一般式 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鎢氧化物(M 級從 H、He、鹼金屬、鹼土族金屬、稀土族元素、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 之中選出之 1 種以上的元素，W 級鎢，O 級氧，且 $0.001 \leq y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z \leq 3.0$)微粒子，一般式 W_yO_z 則表示馬格內利相(Magneli phase)(W 級鎢，O 級氧，且 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$)微粒子。

【0007】

[專利文獻 1]日本專利特開平 04-320466 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2000-309736 號公報

[專利文獻 3]日本專利第 4626284 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0008】

根據本發明者等的研究，如專利文獻 1 所使用酞菁化合物之類的有機顏料，會有因溫度、紫外線等影響而導致紅外線吸收特性產生變化，造成耐久性差的問題。

再者，專利文獻 2 所採取使用有摻錫氧化銦的紅外線吸收材料，因為在作為可見光穿透或反射的波長區域、與紅外光吸收的波長區域中之對比不足，因而會有印刷部的讀取精度等降低之問題。

【0009】

另一方面，專利文獻 3 所記載的近紅外線吸收微粒子，為了分散於甲苯等有機溶劑中，因而會有溶解橡膠製橡皮布的可能性，無法作為平版印刷用而來使用。

因此，本發明者等嘗試在當作平版印刷用溶劑的植物油或源自植物油之化合物中，添加一般式 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鎢氧化物微粒子、一般式 W_yO_z 表示之具有馬格內利相的氧化鎢微粒子之近紅外線吸收微粒子，並使分散。然而，發現會有導致分散液的黏性上升、近紅外線吸收微粒子較難粉碎、或較難分散於溶劑中的問題。

【0010】

本發明係在此種狀況下完成，所欲解決的課題係在於提供：具有近紅外線區域的吸收能力、能適用於對比明確之平版印刷的近紅外線吸收微粒子分散液、及其製造方法。

(解決問題之技術手段)

【0011】

為解決上述課題，本發明者等經深入鑽研，結果構思到藉由在從植物油或源自植物油之化合物之中選出之 1 種以上的溶劑中，添加 10 質量%以上且 25 質量%以下的近紅外線吸收微粒子，並施行

粉碎、分散時，將該分散液的黏度設為 $180\text{mPa}\cdot\text{S}$ 以下，便可獲得充分進行近紅外線吸收微粒子的粉碎、分散、並可適用於平版印刷的近紅外線吸收微粒子分散液，遂完成本發明，發現藉由在該分散液中添加既定的分散劑，便可將該分散液的黏度保持於 $180\text{mPa}\cdot\text{S}$ 以下。

【0012】

即，解決上述課題的第 1 發明之一種近紅外線吸收微粒子分散液，其特徵為，係包含有：

從植物油或源自植物油之化合物之中選出之 1 種以上的溶劑；
 10 質量%以上且 25 質量%以下之從 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鎢氧化物(M 係從 H、He、鹼金屬、鹼土族金屬、稀土族元素、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 之中選出之 1 種以上的元素，W 係鎢，O 係氧，且 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$)、或從以一般式 W_yO_z 表示之具有馬格內利相的鎢氧化物(W 係鎢，O 係氧，且 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$)之中選出之 1 種以上的近紅外線吸收微粒子；以及

可溶於上述溶劑中，且構造中具有脂肪酸的分散劑；

且黏度係 $180\text{mPa}\cdot\text{S}$ 以下。

第 2 發明係如第 1 發明所記載的近紅外線吸收微粒子分散液，其中，

上述分散劑的錨固部係具有從二級胺基、三級胺基及四級銨基之中選出之 1 種以上。

第 3 發明係如第 1 或第 2 發明所記載的近紅外線吸收微粒子分散液，其中，

上述分散劑係酸值 1mgKOH/g 以上的分散劑。

第 4 發明係如第 1 至第 3 發明中任一項所記載的近紅外線吸收微粒子分散液，其中，

上述近紅外線吸收微粒子的分散粒徑係 1nm 以上且 200nm 以下。

第 5 發明係如第 1 至第 4 發明中任一項所記載的近紅外線吸收微粒子分散液，其中，

上述 $M_xW_yO_z$ 表示的近紅外線吸收微粒子係含有六方晶的結晶構造，或由六方晶的結晶構造構成。

第 6 發明係如第 1 至第 5 發明中任一項所記載的近紅外線吸收微粒子分散液，其中，

上述 $M_xW_yO_z$ 表示的近紅外線吸收微粒子之晶格常數於 a 軸為 0.74060nm 以上且 0.74082nm 以下，且於 c 軸為 0.76106nm 以上且 0.76149nm 以下。

第 7 發明係如第 1 至第 6 發明中任一項所記載的近紅外線吸收微粒子分散液，其中，

上述近紅外線吸收微粒子的表面係被從 Si、Ti、Al、Zr 之中選出之 1 種以上的化合物被覆。

第 8 發明係如第 1 至第 7 發明中任一項所記載的近紅外線吸收微粒子分散液，其中，

上述植物油係從乾性油、半乾性油之中選出之 1 種以上的植物油。

第 9 發明之一種近紅外線吸收微粒子分散液之製造方法，係第

1 至第 8 發明中任一項所記載的近紅外線吸收微粒子分散液的製造方法，其特徵為，

將上述近紅外線吸收微粒子、上述溶劑及上述分散劑予以混合，並利用濕式介質研磨機施行分散處理。
(對照先前技術之功效)

【0013】

本發明的近紅外線吸收微粒子分散液係具有近紅外線區域的吸收能力，可輕易適用於對比明確的平版印刷。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 係本發明分散液 A 的乾燥膜之光穿透分佈圖。

圖 2 係本發明分散液 B 的乾燥膜之光穿透分佈圖。

圖 3 係本發明分散液 C 的乾燥膜之光穿透分佈圖。

圖 4 係本發明分散液 D 的乾燥膜之光穿透分佈圖。

圖 5 係本發明分散劑的示意圖。

圖 6 係本發明不同態樣分散劑的示意圖。

圖 7 係本發明另一不同態樣分散劑的示意圖。

【實施方式】

【0015】

對於本發明的實施形態，依照近紅外線吸收微粒子、溶劑、分散劑、近紅外線吸收微粒子在溶劑中的分散方法、近紅外線吸收微粒子分散液的順序進行詳細說明。

【0016】

1.近紅外線吸收微粒子

本發明所使用的近紅外線吸收微粒子係從 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鈦氧化物(M 係從 H、He、鹼金屬、鹼土族金屬、稀土族元素、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 之中選出之 1 種以上的元素， W 係鈦、 O 係氧，且 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$)、或從以一般式 W_yO_z 表示之具有馬格內利相的鈦氧化物(W 係鈦， O 係氧，且 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$)之中選出之 1 種以上。

再者，鹼金屬係除氫以外的週期表第 1 族元素，鹼土族金屬係週期表第 2 族元素，稀土族元素係 Sc、Y 及鑭系元素。

【0017】

當本發明所使用之近紅外線吸收微粒子係 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鈦氧化物時，便添加元素 M 。所以，包含 $z/y=3.0$ 的情況在內會生成自由電子，在近紅外線區域中顯現出源自自由電子的吸收特性，作為波長 1000nm 附近的近紅外線吸收材料變得有效。

【0018】

特別係作為近紅外線吸收材料就從提升光學特性、及提升耐候性的觀點， M 元素較佳係 Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn 中之 1 種以上、更佳係 M 元素為 Cs。

再者， $Cs_xW_yO_z(0.25 \leq x/y \leq 0.35, 2.2 \leq z/y \leq 3.0)$ 的情況，晶格常數較佳係於 a 軸為 0.74060nm 以上且 0.74082nm 以下，且於 c 軸為 0.76106nm 以上且 0.76149nm 以下。若晶格常數在上述範圍內，可獲得光學特性、耐候性特別優異的近紅外線吸收微粒子。晶格常數係例如以 XRD 圖案的數據為基礎施行 Rietveld 分析便可求得。

再者，該複合鎢氧化物較佳亦利用矽烷偶合劑施行處理。理由係可獲得優異的分散性，且可獲得優異的近紅外線吸收機能、可見光區域的透明性。

【0019】

若表示元素 M 添加量的 x/y 值大於 0.001，則可生成足量的自由電子，俾能充分獲得近紅外線吸收效果。雖元素 M 的添加量越多，則自由電子的供應量越增加，近紅外線吸收效果亦越獲提升，但 x/y 值在 1 左右便達飽和。又，若 x/y 值小於 1，則可避免在含微粒子之層中生成雜質相，故屬較佳。

其次，對於表示氧量控制的 z/y 值， $M_xW_yO_z$ 表示的複合鎢氧化物亦具有與上述 W_yO_z 表示的鎢氧化物同樣之機構來作用，且 $z/y=3.0$ 亦是利用上述元素 M 的添加量進行自由電子供應，因而較佳係 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$ 、更佳係 $2.45 \leq z/y \leq 3.0$ 。

再者，源自本發明複合鎢氧化物或鎢氧化物製造時所使用的原料化合物，且構成該複合鎢氧化物或鎢氧化物的氧原子之其中一部分，會有置換為鹵原子的情況，但就本發明的實施而言並不會構成問題。因此，本發明的複合鎢氧化物、鎢氧化物亦涵蓋氧原子其中一部分被置換為鹵原子的情況。

【0020】

再者，當屬於近紅外線吸收微粒子的該複合鎢氧化物微粒子係具有六方晶之結晶構造時，該微粒子在可見光區域的穿透獲提升，且近紅外區域的吸收亦獲提升。

當在該六角形空隙中添加存在有元素 M 的陽離子時，在可見光區域的穿透獲提升，且近紅外區域的吸收亦獲提升。此處一般而

言，當添加離子半徑較大的元素 M 時，會形成該六方晶，具體而言添加 Cs、K、Rb、Tl、In、Ba、Sn、Li、Ca、Sr、Fe 時較容易形成六方晶。當然，即便該等以外的元素，只要在以 WO_6 單位所形成之六角形空隙中存在有添加元素 M 便可，並不僅侷限於上述元素。

當具有六方晶結晶構造的複合鎢氧化物微粒子係具有均勻的結晶構造時，添加元素 M 的添加量依 x/y 值計較佳係 0.2 以上且 0.5 以下、更佳係 0.30 以上且 0.35 以下，理想係 0.33。藉由 x/y 值成為 0.33，可認為在全部的六角形空隙中均有配置添加元素 M。

【0021】

再者，除六方晶之外，正方晶、立方晶的鎢青銅(tungsten bronze)亦具有近紅外線吸收效果。而，依照該等的結晶構造，近紅外線區域的吸收位置會有出現變化的傾向，且會有吸收位置依照立方晶 < 正方晶 < 六方晶的順序朝長波長側移動的傾向。又，隨此現象在可見光區域中的吸收減少程度，係依照六方晶 < 正方晶 < 立方晶的順序。所以，就在可見光區域光更加穿透、更加吸收近紅外線區域光的用途，較佳為使用六方晶的鎢青銅。

【0022】

其次， W_yO_z 所表示的鎢氧化物中，具有 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$ 所示組成比之所謂「馬格內利相」，因為化學性安定，且近紅外線區域的吸收特性亦佳，因而作為近紅外線吸收材料較佳。

【0023】

因為本發明的近紅外線吸收微粒子會大幅吸收近紅外線區域(特別是波長 1000nm 附近)的光，因而大多成為穿透色調為藍色系

至綠色系的物質。又，該近紅外線吸收材料的粒子分散粒徑係可依照使用目的再行各自選定。首先，使用於保持透明性之應用時，最好具有 2000nm 以下的分散粒徑。理由係若分散粒徑在 2000nm 以下，則穿透率尖峰與近紅外線區域吸收間之底部差會變大，能發揮作為具有可見光區域透明性之近紅外線吸收材料的效果。又，分散粒徑小於 2000nm 的粒子，不會因散射而完全遮蔽光，可保持可見光線區域的可辨識性，同時可效率佳地保持透明性。

【0024】

再者，重視可見光區域的透明性時，最好考慮由粒子造成的散射。具體而言，近紅外線吸收微粒子的分散粒徑較佳係 200nm 以下、更佳係 100nm 以下。理由係若分散粒徑較小，則因為幾何學散射或米氏散射而造成的波長 400nm~780nm 可見光區域之光的散射會降低，結果可迴避近紅外線吸收膜成為霧玻璃般，導致無法獲得鮮明的透明性之情形。即，若近紅外線吸收微粒子的分散粒徑在 200nm 以下，上述幾何學散射或米氏散射會降低，成為瑞立散射區域。理由係因為在瑞立散射區域中，散射光係與分散粒徑的六次方成反比減少，因而隨分散粒徑的減少而降低散射，便提升透明性。又，若分散粒徑在 100nm 以下，散射光變為非常少，故屬較佳。就從迴避光散射的觀點，分散粒徑越小越佳。另一方面，若分散粒徑達 1nm 以上，則工業性製造較為容易。

【0025】

再者，就從提升該近紅外線吸收材料耐候性的觀點，構成本發明近紅外線吸收材料的微粒子表面，較佳為利用含有 Si、Ti、Zr、Al 中之一種以上的氧化物被覆。

【0026】

2. 溶劑

本發明所使用的溶劑係要求屬於非水溶性、且不會溶解在平版印刷時所使用的橡膠製橡皮布。具體係可使用從植物油、源自植物油之化合物之中選出之 1 種以上的溶劑。

植物油係可使用例如：亞麻仁油、葵花油、桐油等乾性油；麻油、棉籽油、菜籽油、大豆油、米糠油等半乾性油；橄欖油、椰子油、棕櫚油、脫水籠麻油等不乾性油。源自植物油之化合物係可使用使植物油的脂肪酸與單醇直接酯反應之脂肪酸單酯、醚類等。

【0027】

上述植物油、源自植物油之化合物係屬於構成成分的油脂之脂肪酸中具有雙鍵。藉由該雙鍵與空氣中的氧進行反應，便使雙鍵間進行聚合反應。藉由該油的分子彼此間之聚合反應、或油的分子與平版印刷用顏料成分等的聚合反應，而進行鍵結，便使平版印刷後的塗膜固化。

該固化係脂肪酸中的雙鍵越多則越快速，該脂肪酸中的雙鍵數係利用碘值評價。即，植物油、源自植物油之化合物的固化，係碘值越高則越快。具體上，就碘值而言，乾性油係達 130 以上、半乾性油係 130~100、不乾性油係在 100 以下。所以，平版印刷時所使用的植物油、源自植物油之化合物，最好係從半乾性油、以及碘值達 130 以上的亞麻仁油、葵花油、桐油等乾性油之中選出之 1 種以上。

【0028】

3. 分散劑

使上述近紅外線吸收微粒子分散於上述溶劑中的分散劑，較佳

為具有脂肪酸構造。又，該分散劑要求可溶於上述本發明的溶劑中。

再者，該分散劑的構造並無特別的限定，較佳為具有聚內酯骨架、或羥基硬脂酸鏈者。又，若分散劑的後述錨固部係具有從二級胺基、三級胺基及四級銨基之中選出之 1 種以上，便可提高使本發明近紅外線吸收微粒子分散於本發明溶劑中的能力，故屬較佳。

再者，若本發明分散劑的酸值達 1mgKOH/g 以上，則使上述近紅外線吸收微粒子分散於本發明溶劑中的能力較高，故屬較佳。

【0029】

本發明中所謂「錨固部」係指構成分散劑的分子中之部位，且吸附於上述近紅外線吸收微粒子或顏料之表面上的部位。

而，本發明的分散劑較佳係使用具有鹼性錨固部的高分子分散劑。此為特別藉由具有鹼性錨固部的高分子分散劑，則所製造之油墨的保存安定性便獲改良，而屬較佳的緣故所致。

【0030】

相關具有以上所說明錨固部的高分子分散劑，就一態樣係如圖 5 所示。

圖 5 所示依一般式[X-A1-Y-A2-Z]表示具有錨固部的高分子分散劑，A1、A2 係吸附於上述近紅外線吸收微粒子、顏料等固體微粒子上的部分(即，錨固部)。該高分子分散劑係在具有 1 個以上錨固部之前提下，就構造而言並無特別的限制，例如可由鏈狀、環狀、縮合多環狀、或該等的組合構成。又，A1、A2 係可為相同、亦可為不同。另一方面，X、Y、Z 係上述固體微粒子與溶劑溶合之時，從該固體微粒子表面溶解擴散於溶劑中的分子鏈部分，以下將 X 及 Z 稱為尾部，將 Y 稱為環部。尾部、環部係使用由單一單體構成的

同元聚合物或由複數單體構成的共聚物。

【0031】

再者，本發明的分散劑係可使用不存在環部(Y)者。此情況，上述一般式[X-A1-Y-A2-Z]係與上述一般式[X-A1-A2-Z]同義。

再者，本發明分散劑一態樣係如圖 6 所示，可使用未存在有環部(Y)，且在一個錨固部(A3)鍵結著 2 個尾部(X、Z)的構造。此情況，成為一般式[X-A3-Z]。

除此之外，本發明分散劑一態樣係如圖 7 所示，亦可使用未存在有尾部(Z)，而在一個錨固部(A4)上鍵結著一個尾部(X)者。此情況，成為一般式[X-A4]。

【0032】

構成本發明分散劑的 A1、A2、A3、A4，係至少具有 1 個利用例如氫鍵或酸・鹼相互作用等，而與固體微粒子表面間具有能發揮吸附相互作用的官能基(吸附點)。又，如上述，A1 與 A2 係可為相同、亦可為不同，若考慮對上述固體微粒子表面的吸附性，則更佳係作為發揮吸附相互作用的官能基(吸附點)具有相同的官能基。又，就從高分子分散劑製造容易度的觀點，最好 A1 與 A2 係相同。

【0033】

構成本發明分散劑的分子鏈 X、Y、Z 係可由各自不同的化學物種構成，又亦可至少 2 個係由相同化學物種構成。該分子鏈的尾部(X、Z)及環部(Y)係與溶劑溶合並為從固體微粒子表面溶解擴散於溶劑中的部分，因而使用對該溶劑具有親和性的分子鏈。

【0034】

本發明的分散劑係當在由 1 種以上石油系溶劑構成的溶劑中，

添加 10 質量%以上且 25 質量%以下的本發明複合鎢氧化物及/或鎢氧化物，實施機械式分散操作而形成分散液時，能發揮可將該分散液的黏度保持於 180mPa · S 以下的分散能力。

將該分散液的黏度保持於 180mPa · S 以下的結果，複合鎢氧化物微粒子及/或鎢氧化物便可充分進行粉碎及分散。理由係在所製造的近紅外線吸收微粒子分散液中，可使複合鎢氧化物及/或鎢氧化物的分散粒徑成為 200nm 以下。

【0035】

較佳分散劑的具體例，就市售分散劑係可例如：DISPERBYK 142；DISPERBYK 160、DISPERBYK 161、DISPERBYK 162、DISPERBYK 163、DISPERBYK 166、DISPERBYK 170、DISPERBYK 180、DISPERBYK 182、DISPERBYK 184、DISPERBYK 190、DISPERBYK 2155(以上均係 BYK-Chemie · Japan(股)製)；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49(以上均係 BASF 公司製)；POLYMER 100、POLYMER 120、POLYMER 150、POLYMER 400、POLYMER 401、POLYMER 402、POLYMER 403、POLYMER 450、POLYMER 451、POLYMER 452、POLYMER 453(EFKA 化學公司製)；SOLSPERSE 11200、SOLSPERSE 13940、SOLSPERSE 16000、SOLSPERSE 17000、SOLSPERSE 18000、SOLSPERSE 20000、SOLSPERSE 24000、SOLSPERSE 27000、SOLSPERSE 28000、SOLSPERSE 32000、SOLSPERSE 33000、SOLSPERSE 39000、SOLSPERSE 56000、SOLSPERSE 71000(以上均係日本 Lubrizol(股)製)；SOLPLUS D530、SOLPLUS DP320、SOLPLUS L300、SOLPLUS K500、SOLPLUS R700(以上均係日本 Lubrizol(股)製)；AJISPER

PB711、AJISPER PA111、AJISPER PB811、AJISPER PW911(以上均係味之素公司製); FLOWLEN DOPA-15B、FLOWLEN DOPA-22、FLOWLEN DOPA-17、FLOWLEN TG-730W、FLOWLEN G-700、FLOWLEN TG-720W(以上均係共榮社化學工業(股)製)等。

【0036】

本發明分散劑的添加量相對於近紅外線吸收微粒子 100 重量份，較佳係 30 重量份以上且 200 重量份以下。

再者，使用市售分散劑時，該分散劑較佳為不要含有會溶解丙烯酸樹脂等之可能性的溶劑。因此，該分散劑的非揮發份(經 180 °C 加熱 20 分鐘後)最好較高，較佳係例如 95% 以上。

【0037】

4.近紅外線吸收微粒子在溶劑中的分散方法

為使本發明的近紅外線吸收微粒子分散於本發明溶劑中，而獲得近紅外線吸收微粒子分散液的分散方法，係在該微粒子能均勻分散於溶劑中的方法前提下，可任意選擇。具體較佳為使用珠磨機、球磨機等濕式介質研磨機。

【0038】

本發明之近紅外線吸收微粒子分散液中，近紅外線吸收微粒子的濃度係 10~25 質量%、較佳係 15~25 質量%、更佳係 20~25 質量%。

近紅外線吸收微粒子的濃度越高，則平版印刷用油墨的調製越容易，故屬較佳。另一方面，若近紅外線吸收微粒子的濃度在 25 質量% 以下，則藉由上述分散劑的添加，便可將所獲得近紅外線吸收微粒子分散液的黏度抑制在 180mPa·S 以下，俾可充分進行近紅

外線吸收微粒子的粉碎・分散。於此情況，近紅外線吸收微粒子的分散粒徑係利用濕式介質研磨機的處理時間，便可任意控制。處理時間越久，越能縮小分散粒徑。

再者，本發明近紅外線吸收微粒子分散液的黏度下限值，係依存於所使用植物油或源自植物油之化合物的黏度。例如葵花油的黏度(24°C)係 50mPa · S，亞麻仁油的黏度(24°C)係 40mPa · S。

藉由以上所說明的製造方法，便可獲得本發明的近紅外線吸收微粒子分散液。

[實施例]

【0039】

以下，舉實施例針對本發明進行具體說明，惟本發明並不僅侷限於該等實施例。

再者，本實施例分散劑的酸值測定方法係根據 JIS K 0070，依照電位差滴定法實施。

本實施例的近紅外線吸收微粒子分散液之黏度測定方法係使用振動式黏度計 VM100A-L(CBC Materials(股)製)測定。

另一方面，本實施例膜的光學特性係使用分光光度計 U-4000(日立製作所(股)製)測定。可見光穿透率係根據 JIS R 3106 施行測定。

【0040】

(實施例 1)

近紅外線吸收微粒子係秤量屬於複合鎢氧化物的六方晶 $Cs_{0.33}WO_3$ (a 軸 0.74075nm、c 軸 0.76127nm)23 質量%，分散劑係秤量構造中具有脂肪酸、且具有氨基、酸值 20.3mgKOH/g、並具有羥

基硬脂酸鏈、非揮發份 100%的分散劑(以下簡稱「分散劑 a」)11.5 質量%，作為溶劑係秤量葵花油 65.5 質量%。

將該等近紅外線吸收微粒子、分散劑及溶劑裝填至已放入 0.3mm ϕ ZrO₂ 球珠的塗料攪拌器中，施行 40 小時的粉碎・分散處理，便獲得實施例 1 的近紅外線吸收微粒子分散液(以下簡稱「分散液 A」)。

經利用粒度分佈儀(大塚電子製)測定分散液 A 中的複合鎢氧化物微粒子之分散粒徑，結果係 81nm，分散液 A 的黏度(24°C)係 96.2mPa · S。

該結果如表 1 所示(以下，實施例 2~4、比較例 1 亦同)。

【0041】

作為被印刷基材係準備厚度 50 μ m 的透明 PET 薄膜，其表面利用棒塗機將分散液 A 成膜為厚度 8 μ m。該膜經於 70°C 施行乾燥 3 小時，而使分散液 A 乾燥。

【0042】

所獲得分散液 A 的乾燥膜之可見光穿透率係 68.8%。又，在可見光區域 550nm 的穿透率係 69.8%，在近紅外線區域 800nm 下的穿透率係 26.7%，在 900nm 下的穿透率係 15.7%，在 1000nm 下的穿透率係 13.3%，在 1500nm 下的穿透率係 7.5%。該分散液 A 的乾燥膜之光穿透分佈係如圖 1 所示，測定結果如表 1 所示(以下，實施例 2~4 亦同)。

【0043】

(實施例 2)

除溶劑係使用亞麻仁油之外，其餘均與實施例 1 同樣地獲得實

施例 2 的近紅外線吸收微粒子分散液(以下簡稱「分散液 B」)。

經利用大塚電子製粒度分佈儀測定分散液 B 中的複合鎢氧化物微粒子之分散粒徑，結果係 79nm，分散液 B 的黏度(24°C)係 $91.4\text{mPa} \cdot \text{S}$ 。

其次，依照與實施例 1 同樣地獲得實施例 2 的乾燥膜，並測定光學特性。該分散液 B 的乾燥膜之光穿透分佈係如圖 2 所示。

【0044】

(實施例 3)

除使用分散劑的構造中具有脂肪酸及胺基、酸值 5mgKOH/g 以上、其中一部分具有經己內酯改質過的羥基硬脂酸骨架、非揮發份 100%的分散劑(以下簡稱「分散劑 b」)之外，其餘均與實施例 1 同樣地獲得實施例 3 的近紅外線吸收微粒子分散液(以下簡稱「分散液 C」)。

經利用大塚電子製粒度分佈儀測定分散液 C 中的複合鎢氧化物微粒子之分散粒徑，結果係 80nm，分散液 C 的黏度(24°C)係 $151\text{mPa} \cdot \text{S}$ 。

其次，依照與實施例 1 同樣地獲得實施例 3 的乾燥膜，並測定光學特性。該分散液 C 的乾燥膜之光穿透分佈係如圖 3 所示。

【0045】

(實施例 4)

除使用分散劑的構造中具有脂肪酸及胺基、酸值 $20.3 \pm 5\text{mgKOH/g}$ 、並具有聚內酯骨架、非揮發份 100%的分散劑(以下簡稱「分散劑 c」)之外，其餘均與實施例 1 同樣地獲得實施例 4 的近紅外線吸收微粒子分散液(以下簡稱「分散液 D」)。

經利用大塚電子製粒度分佈儀測定分散液 D 中的複合鎢氧化物微粒子之分散粒徑，結果係 79nm，分散液 D 的黏度(24°C)係 112mPa · S。

其次，依照與實施例 1 同樣地獲得乾燥膜，並測定光學特性。該分散液 D 的乾燥膜穿透分佈係如圖 4 所示。

【0046】

(比較例 1)

將近紅外線吸收微粒子之與實施例 1 同樣屬於複合鎢氧化物的六方晶 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ ：15.0 質量%、由未具酸值之丙烯酸系樹脂構成的分散劑(以下簡稱「分散劑 d」)12.0 質量%、以及甲苯 73.0 質量% 予以混合，利用已放入 0.3mm ϕZrO_2 球珠的塗料攪拌器施行 10 小時的粉碎・分散處理，藉此調配複合鎢氧化物微粒子分散液(以下簡稱「分散液 E」)。

經利用粒度分佈儀(大塚電子製)測定分散液 E 中的鎢氧化物微粒子之分散粒徑，結果係 77nm，分散液 E 的黏度(24°C)係 6.2mPa · S。

【0047】

(實施例 1~4 及比較例 1 之評價)

實施例 1~4 中，利用在植物油中分散著鎢氧化物或複合鎢氧化物之粒子的近紅外線吸收微粒子分散液所製作之乾燥膜，在可見光區域中呈現高穿透率，在近紅外線區域中的穿透率明顯降低。

由此項結果可推測使用本發明近紅外線吸收微粒子分散液與其他油墨用材料，調製而成的平版印刷油墨之印刷圖案，係可利用近紅外線鑑定儀判斷。

另一方面，比較例 1 的分散液 E 係含有甲苯，因為在平版印刷時會溶解橡膠製橡皮布，因而可認為不適用於平版印刷。

【0048】

[表 1]

	溶劑	CWO 含有量 (質量%)			分散劑			物性			光學特性			
		種類	酸值 (mgKOH/g)	含有量 (質量%)	24°C (g/cm³)	分散粒徑 (nm)	24°C (mPa · S)	黏度 穿透率	550nm 穿透率	800nm 穿透率	900nm 穿透率	1000nm 穿透率	1500nm 穿透率	
實施例1	葵花油	23	a	20.3	11.5	1.15	81	96.2	68.8	69.8	26.7	15.7	13.3	7.5
實施例2	亞麻仁油	23	a	20.3	11.5	1.16	79	91.4	71.0	71.9	29.2	18.1	15.9	9.4
實施例3	葵花油	23	b	5.0以上	11.5	1.15	80	151	79.0	80.0	32.8	20.4	16.6	8.6
實施例4	葵花油	23	c	20.3±5	11.5	1.15	79	112	74.4	75.1	38.7	25.1	21.7	15.0
比較例1	甲苯	15	d	0	12.0	1.04	77	6.2	—	—	—	—	—	—

CWO：複合鎢氧化物微粒子

a：具胺基、酸值 20.3mgKOH/g、並具經基硬脂酸骨架的分散劑

b：具胺基、酸值 5mgKOH/g 以上、並具有其中一部分己內酯改質過的羥基硬脂酸骨架的分散劑

c：具胺基、酸值 20.3mgKOH/g、具聚內酯骨架的分散劑

d：具羧基的丙烯酸系分散劑

I680103

【符號說明】

【0049】

無

公告本

I680103

發明摘要

※ 申請案號：105102628

※ 申請日：105/01/27

※ I P C 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

近紅外線吸收微粒子分散液及其製造方法

【中文】

本發明係提供能適用於平版印刷的近紅外線吸收微粒子分散液。

本發明所提供的近紅外線吸收微粒子分散液，係包含有：從植物油或源自植物油之化合物之中選出之 1 種以上的溶劑；10 質量% 以上且 25 質量% 以下之從 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鎢氧化物、或從以一般式 W_yO_z 表示之具有馬格內利相的氧化鎢化合物之中選出之 1 種以上的近紅外線吸收微粒子；以及可溶於上述溶劑中，且構造中具有脂肪酸的分散劑；其中，黏度係 180mPa · S 以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

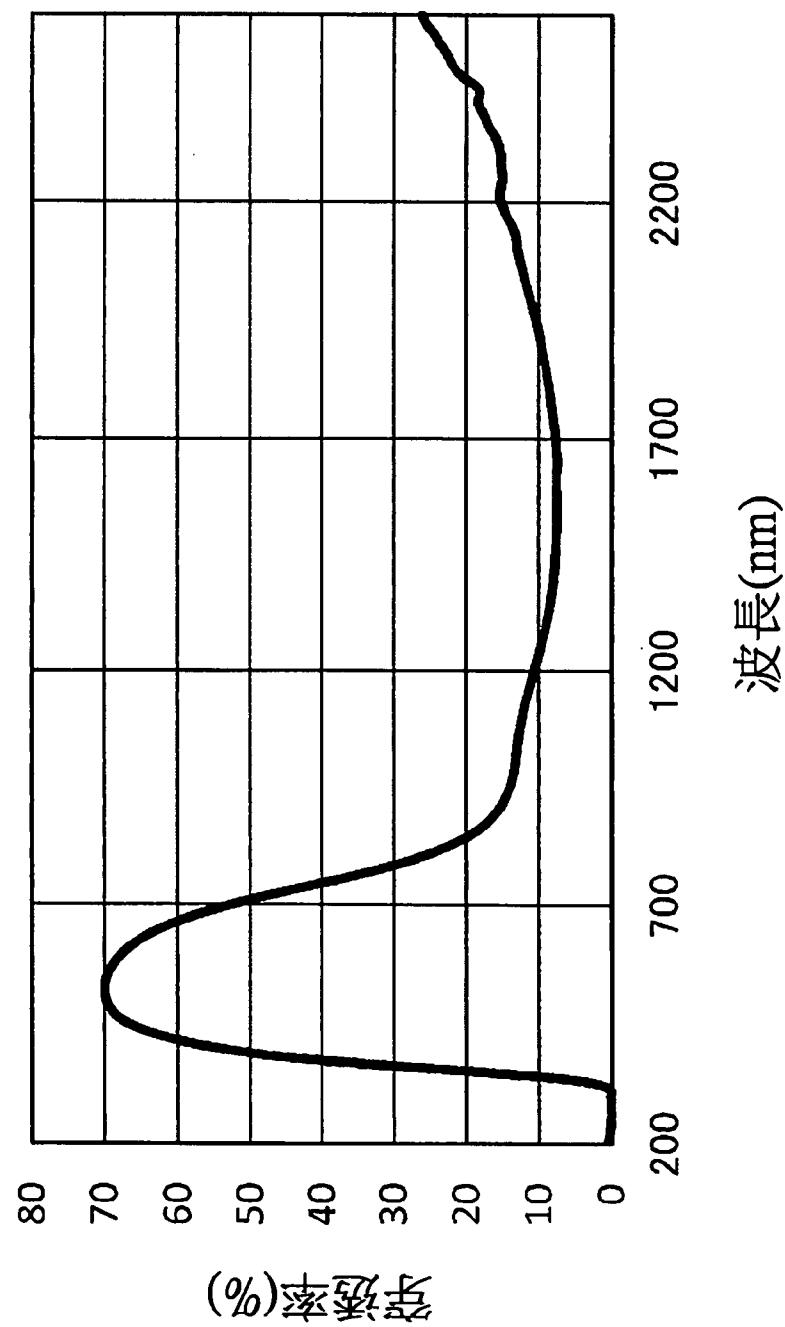
無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

圖 1



I680103

圖 2

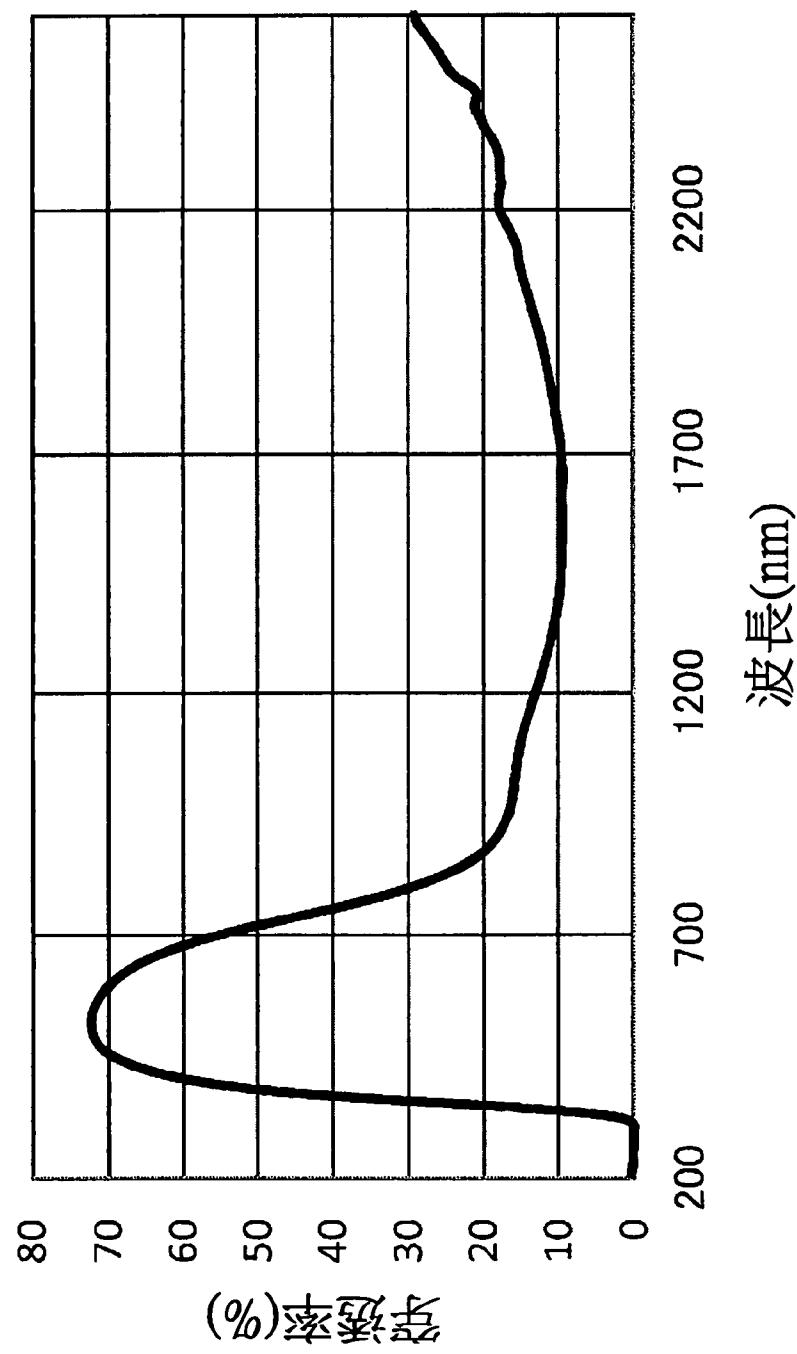


圖 3

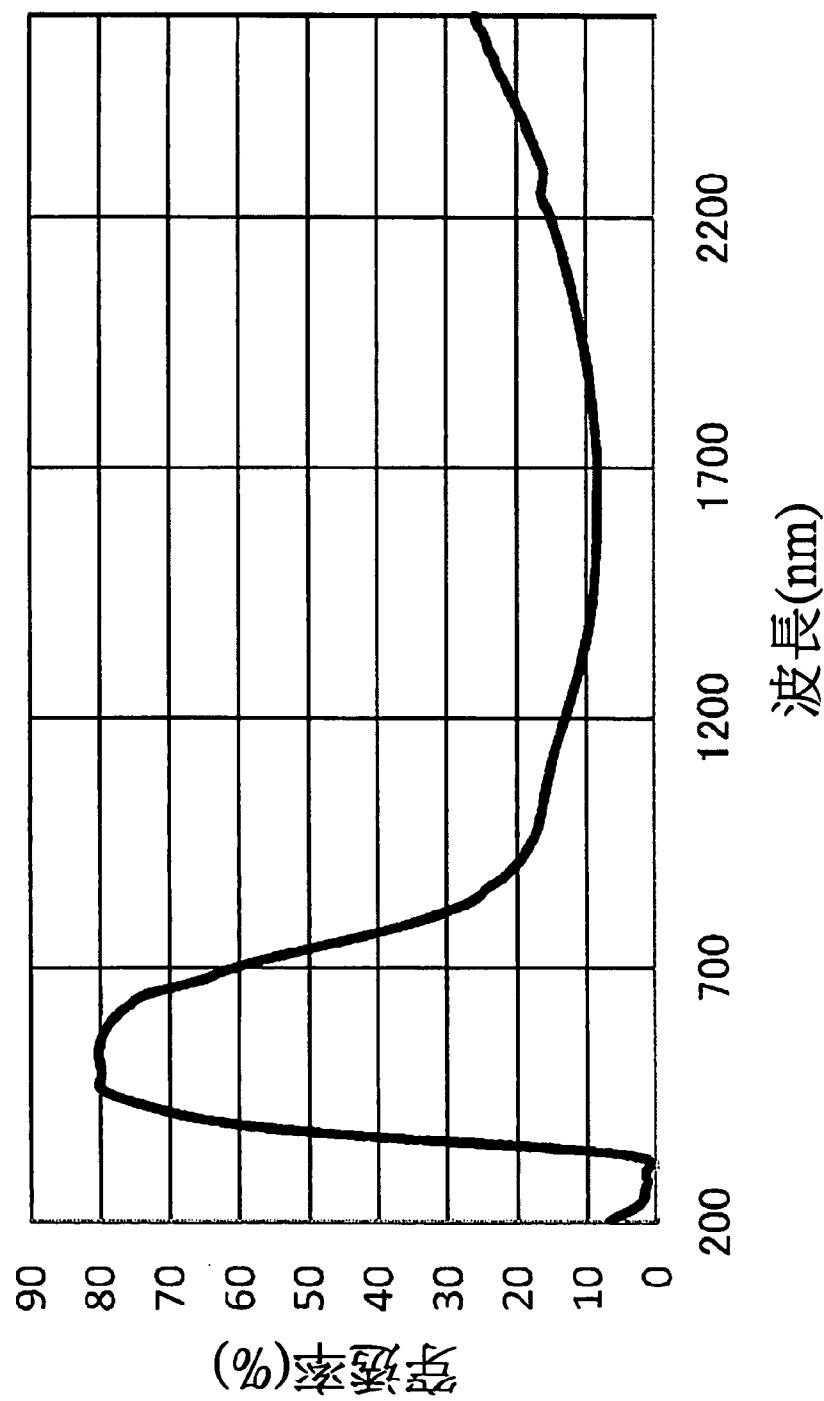


圖 4

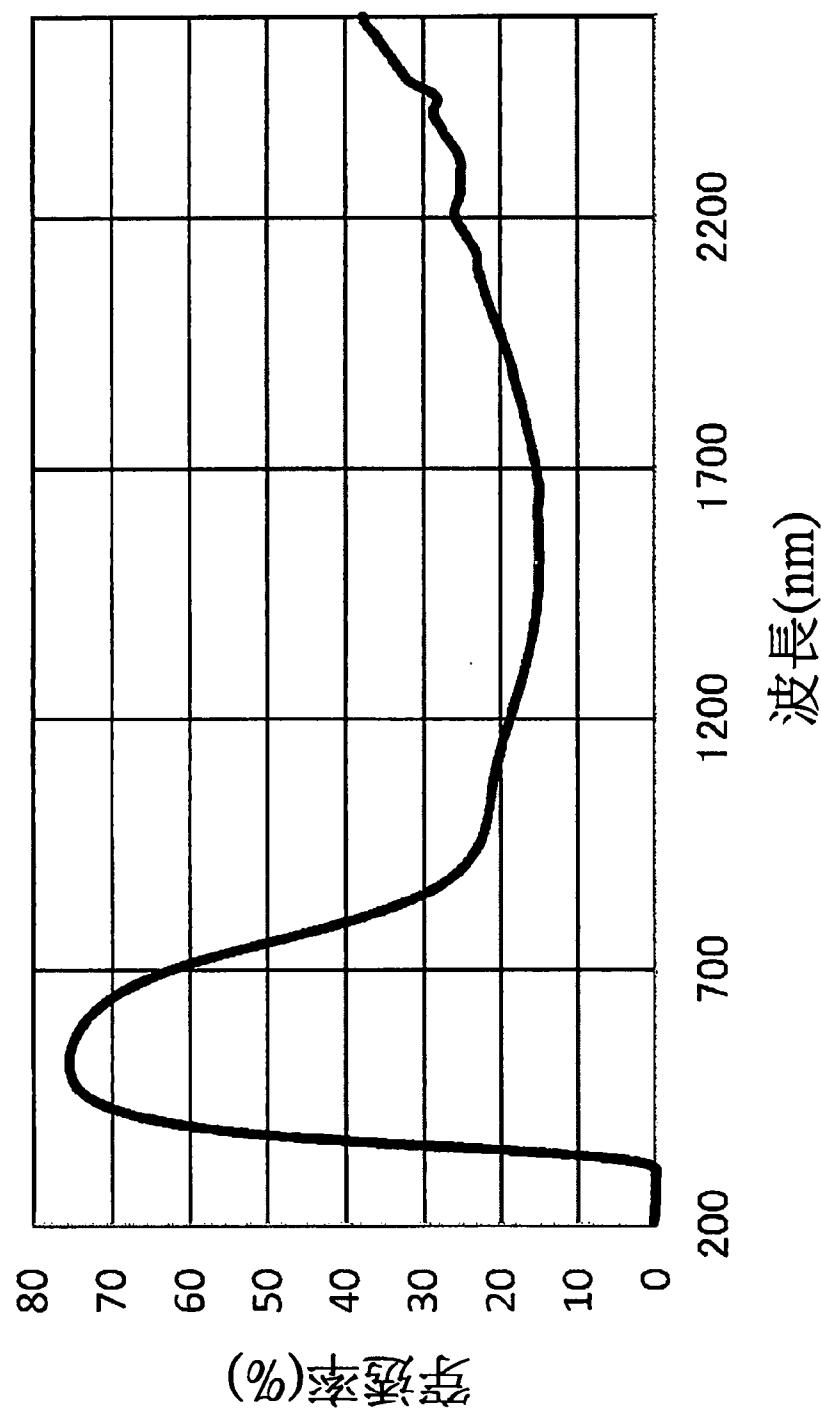


圖 5

溶劑

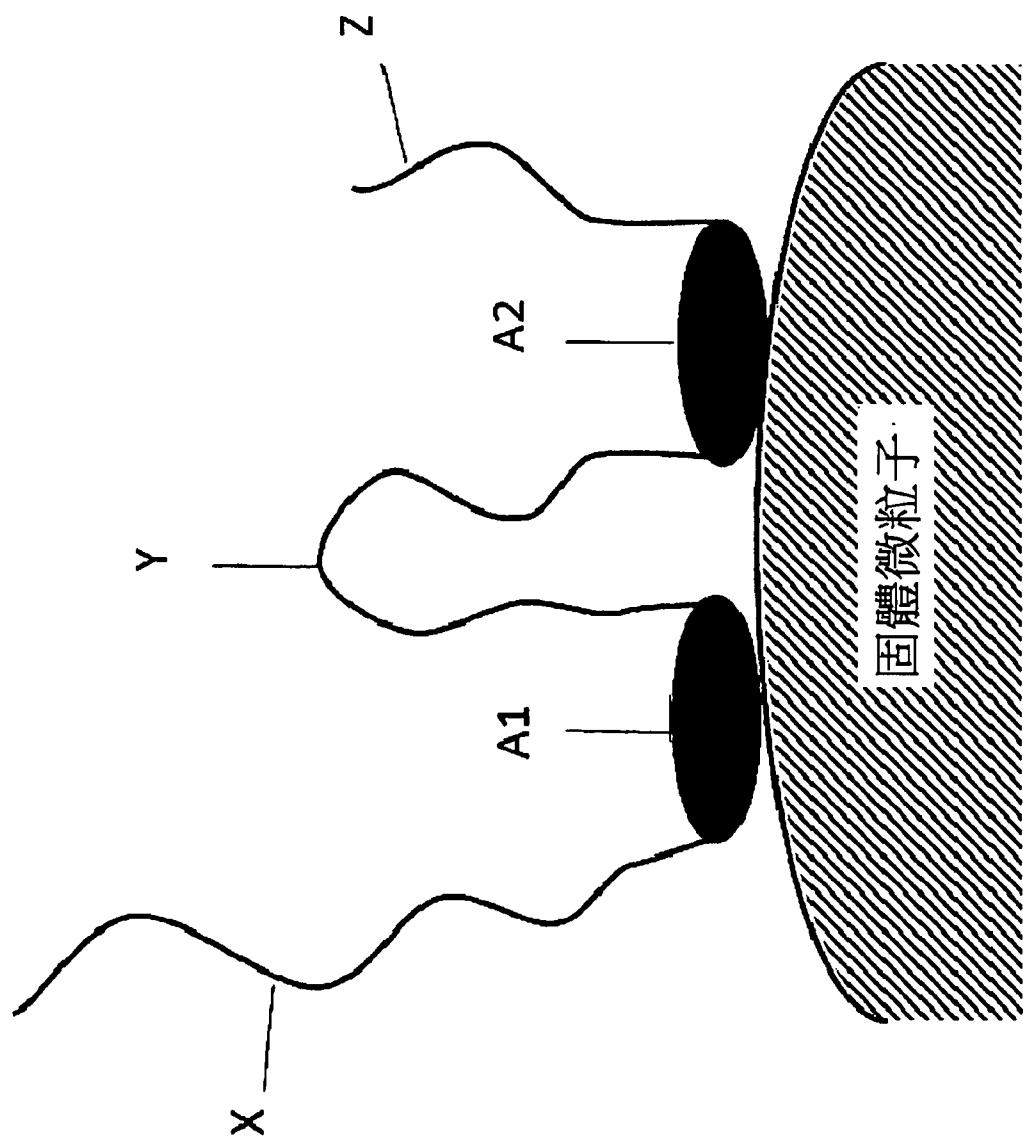


圖 6

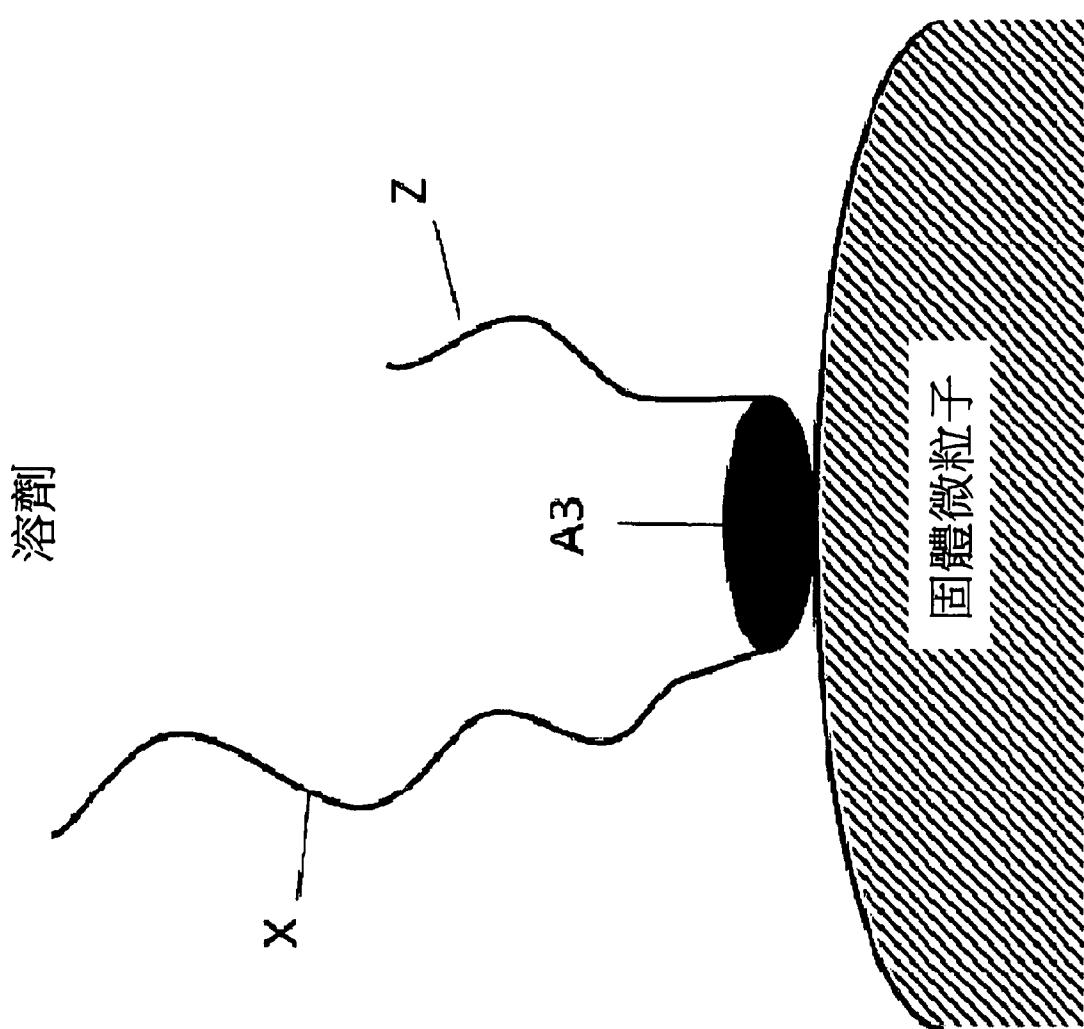
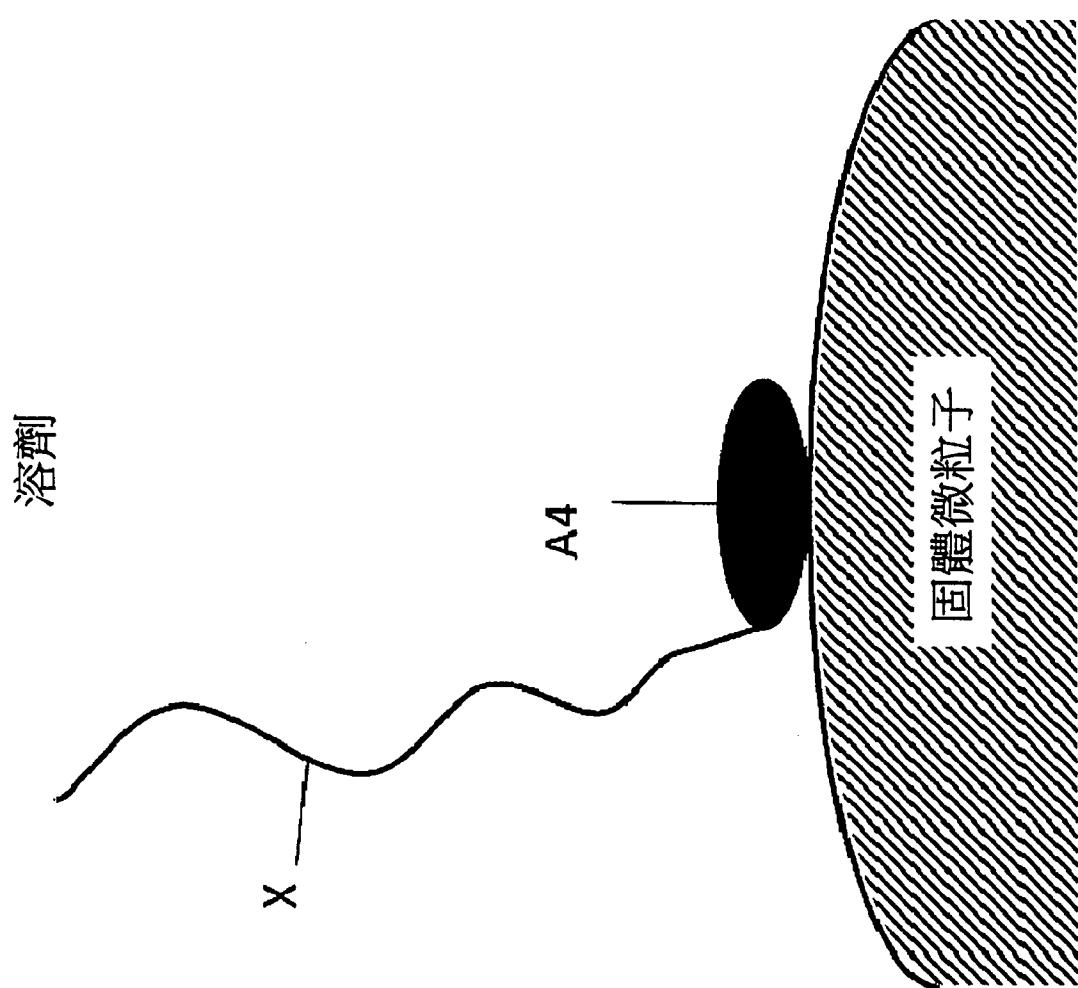


圖 7



申請專利範圍

1. 一種近紅外線吸收微粒子分散液，其特徵為，係包含有：
從植物油或源自植物油之化合物之中選出之 1 種以上的溶劑；
10 質量%以上且 25 質量%以下之從 $M_xW_yO_z$ 表示的複合鎢氧化物
(M 係從 H、He、鹼金屬、鹼土族金屬、稀土族元素、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 之中選出之 1
種以上的元素，W 係鎢，O 係氧，且 $0.001 \leq x/y \leq 1$ 、 $2.2 \leq z/y \leq 3.0$)、
或從以一般式 W_yO_z 表示之具有馬格內利相的鎢氧化物(W 係鎢，O
係氧，且 $2.45 \leq z/y \leq 2.999$)之中選出之 1 種以上的近紅外線吸收微
粒子；以及
可溶於上述溶劑中，且構造中具有聚內酯骨架或羥基硬脂酸鏈的
分散劑；
上述分散劑的錨固部係具有從二級胺基、三級胺基及四級銨基之
中選出之 1 種以上；
上述分散劑之酸值係 1mgKOH/g 以上；
上述分散劑的添加量相對於上述近紅外線吸收微粒子 100 重量
份，係 30 重量份以上且 200 重量份以下；
且黏度係 $180\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。
2. 如請求項 1 之近紅外線吸收微粒子分散液，其中，不包含甲苯
作為溶劑。
3. 一種平版印刷用油墨，其包含請求項 2 所記載之近紅外線吸收
微粒子分散液。

4. 如請求項 1 之近紅外線吸收微粒子分散液，其中，上述近紅外線吸收微粒子的分散粒徑係 1nm 以上且 200nm 以下。
5. 如請求項 1 之近紅外線吸收微粒子分散液，其中，上述 $M_xW_yO_z$ 表示的近紅外線吸收微粒子係含有六方晶的結晶構造，或由六方晶的結晶構造構成。
6. 如請求項 1 之近紅外線吸收微粒子分散液，其中，上述 $M_xW_yO_z$ 表示的近紅外線吸收微粒子之晶格常數於 a 軸為 0.74060nm 以上且 0.74082nm 以下，且於 c 軸為 0.76106nm 以上且 0.76149nm 以下。
7. 如請求項 1 之近紅外線吸收微粒子分散液，其中，上述近紅外線吸收微粒子的表面係被從 Si、Ti、Al、Zr 之中選出之 1 種以上的化合物被覆。
8. 如請求項 1 之近紅外線吸收微粒子分散液，其中，上述植物油係從乾性油、半乾性油之中選出之 1 種以上的植物油。
9. 一種近紅外線吸收微粒子分散液之製造方法，係請求項 1、2 及 4 至 8 中任一項之近紅外線吸收微粒子分散液的製造方法，其特徵為，將上述近紅外線吸收微粒子、上述溶劑及上述分散劑予以混合，並利用濕式介質研磨機施行分散處理。