

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-505663

(P2016-505663A)

(43) 公表日 平成28年2月25日(2016.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/03 (2014.01)	C09D 11/03	2H113
C09D 11/50 (2014.01)	C09D 11/50	4J039
B41M 1/28 (2006.01)	B41M 1/28	
B41M 1/30 (2006.01)	B41M 1/30	
B41M 3/14 (2006.01)	B41M 3/14	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2015-545721 (P2015-545721)	(71) 出願人	311007051
(86) (22) 出願日	平成25年11月12日 (2013.11.12)		シクパ ホルディング ソシエテ アノニ ム
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月10日 (2015.6.10)		SICPA HOLDING SA
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/073585		スイス国 ブリイ アヴニュ ドゥ フロ リッサン 41
(87) 国際公開番号	W02014/086556		Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly , Switzerland
(87) 国際公開日	平成26年6月12日 (2014.6.12)	(74) 代理人	100107456
(31) 優先権主張番号	12196115.5		弁理士 池田 成人
(32) 優先日	平成24年12月7日 (2012.12.7)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化乾燥性インク組成物

(57) 【要約】

本発明は、オフセット、凸版及び凹版印刷に適する酸化乾燥性インク分野に関する。特に、本発明は、オフセット工程、凸版工程又は凹版工程により、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材に印刷するための酸化乾燥性インクに関し、前記酸化乾燥性インクは、少なくとも1つの酸化乾燥性ワニス及び1つ又は複数の中性マンガン錯体化合物を含む。

【選択図】なし

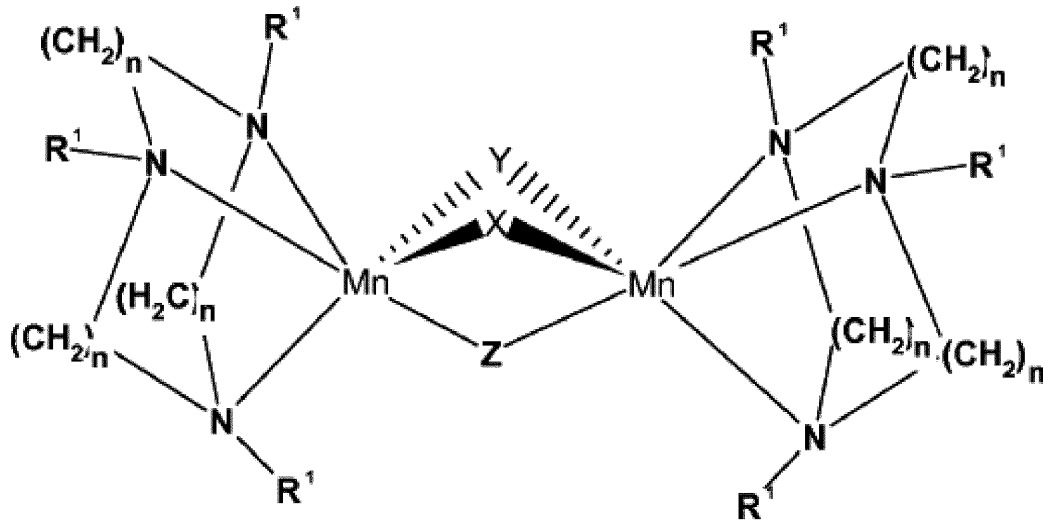
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材上に、オフセット工程、凸版工程又は凹版工程により印刷するための酸化乾燥性インクであって、

少なくとも 1 種の酸化乾燥性ワニス、及び式 (I) で表される 1 つ又は複数の中性マンガニ錯体化合物を含む、酸化乾燥性インク。

【化 1】



(I)

[式中、

R_1 は、互いに同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル及び $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキルからなる群から選択され；

n は、1 ~ 5 の範囲の整数であり；

X 、 Y 及び Z は、互いに同一又は異なって、 R_2COO^- であり；

R_2 は、互いに同一又は異なって、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -ヘテロシクロアルキル及び $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキルからなる群から選択される]

【請求項 2】

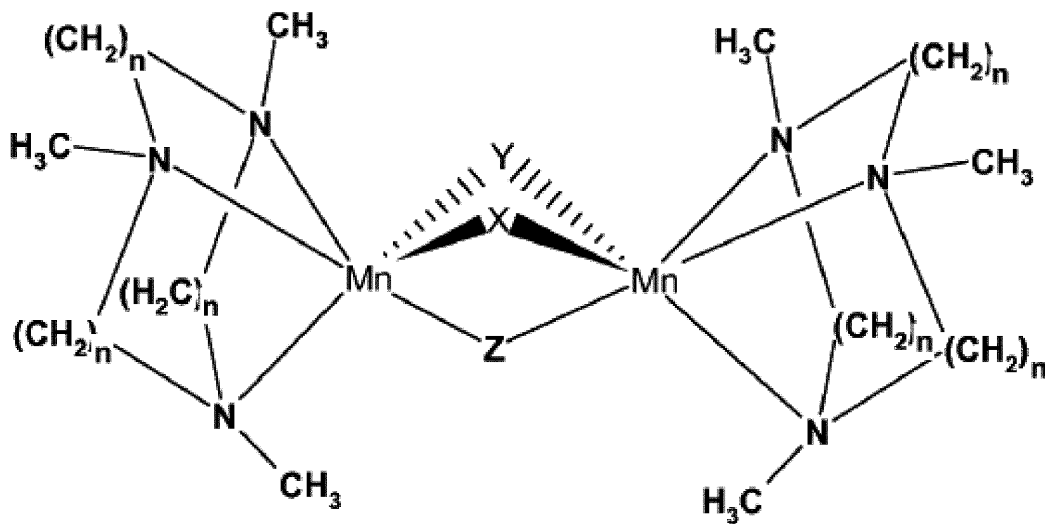
1 つ又は複数の中性マンガニ錯体化合物が、構造 (II) で表される化合物又は構造 (II) で表される化合物の混合物である、請求項 1 に記載の酸化乾燥性インク。

10

20

30

【化 2】



(II)

[式中、

X、Y 及び Z は、互いに同一又は異なって、 $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ 又は $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{COO}^-$ からなる群から選択され、及び n は、1 ~ 4 の範囲の整数である]

【請求項 3】

a) 好ましくは約 1 ~ 約 20 wt % の量の、1 つ又は複数の染料、及び / 又は b) 好ましくは約 0.1 ~ 約 45 wt % の量の、無機顔料、有機顔料若しくはそれらの混合物をさらに含み、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく、請求項 1 又は 2 に記載の酸化乾燥性インク。

【請求項 4】

薄膜干渉顔料、磁性薄膜干渉顔料、干渉コーティング顔料、コレステリック液晶顔料及びそれらの混合物からなる群から好ましくは選択される、光学的可変顔料又は異なる光学的可変顔料の混合物をさらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インク。

【請求項 5】

好ましくは約 0.05 ~ 約 3 wt % の量の、1 つ又は複数の抗酸化剤をさらに含み、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インク。

【請求項 6】

好ましくは約 0.1 ~ 約 40 wt % の量の、1 つ又は複数の充填剤又は増量剤をさらに含み、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インク。

【請求項 7】

好ましくは約 0.1 ~ 約 15 wt % の量の、1 つ又は複数のワックスをさらに含み、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インク。

【請求項 8】

磁性材料、発光性材料、導電性材料、赤外線吸収材料及びそれらの組合せ又は混合物からなる群から選択される 1 つの又は機械読み取り可能な材料をさらに含む、請求項 1 ~ 7

10

20

30

40

50

のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インク。

【請求項 9】

酸化乾燥性ワニスと、1つ又は複数の中性マンガン錯体化合物とを、分散するステップ、混合するステップ、及び/又は粉碎するステップを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インクを製造する方法。

【請求項 10】

ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材と、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インクで作製された層又はコーティングと、を含むセキュリティ要素。

【請求項 11】

ポリマー材料、複合材料、金属若しくは金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材と、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インクで作製された層若しくはコーティング、又は請求項 10 に記載のセキュリティ要素と、を含むセキュリティ文書。

【請求項 12】

a) オフセット、凸版、及び凹版からなる群から選択される印刷工程により、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インクを、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材に適用するステップを含む、セキュリティ要素を製造する方法。

【請求項 13】

b) 酸化乾燥性インクを空気の存在下で乾燥して、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材上に、層又はコーティングを形成するステップをさらに含み、

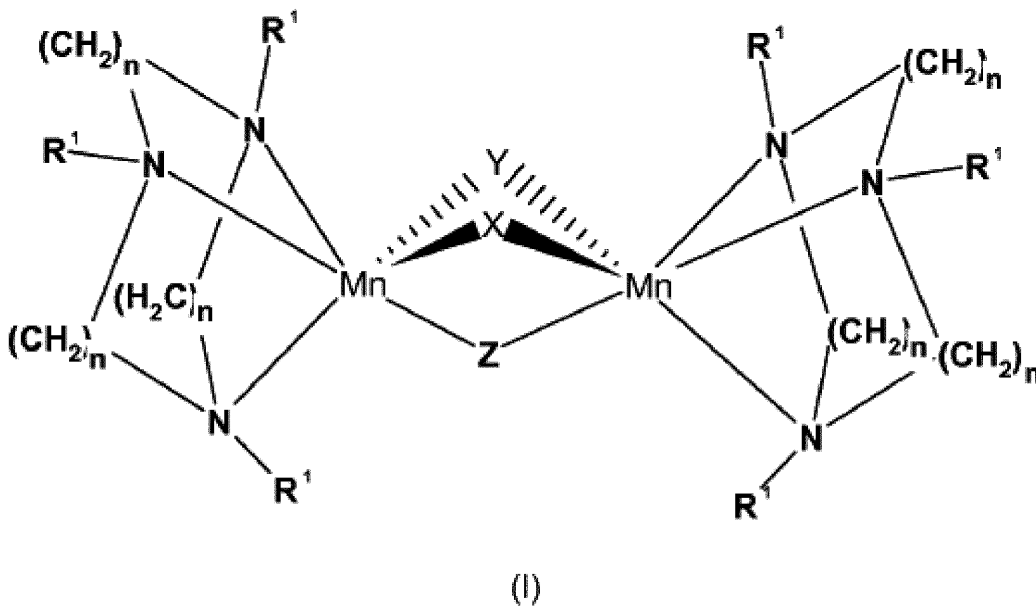
乾燥の前記ステップは前記ステップ a) の後で実施される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

式 (I) で表される 1つ又は複数の中性マンガン化合物の使用であって、

オフセット工程、凸版工程又は凹版工程により、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材に、印刷するための酸化乾燥性インクのための酸化重合触媒としての中性マンガン化合物の使用。

【化 3】



[式中、

R_1 は、互いに同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニ

ル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル及び $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキルからなる群から選択され；

n は、1～5の範囲の整数であり；

X 、 Y 及び Z は、互いに同一又は異なって、 R_2COO^- であり；

R_2 は、互いに同一又は異なって、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -ヘテロシクロアルキル及び $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキルからなる群から選択される]

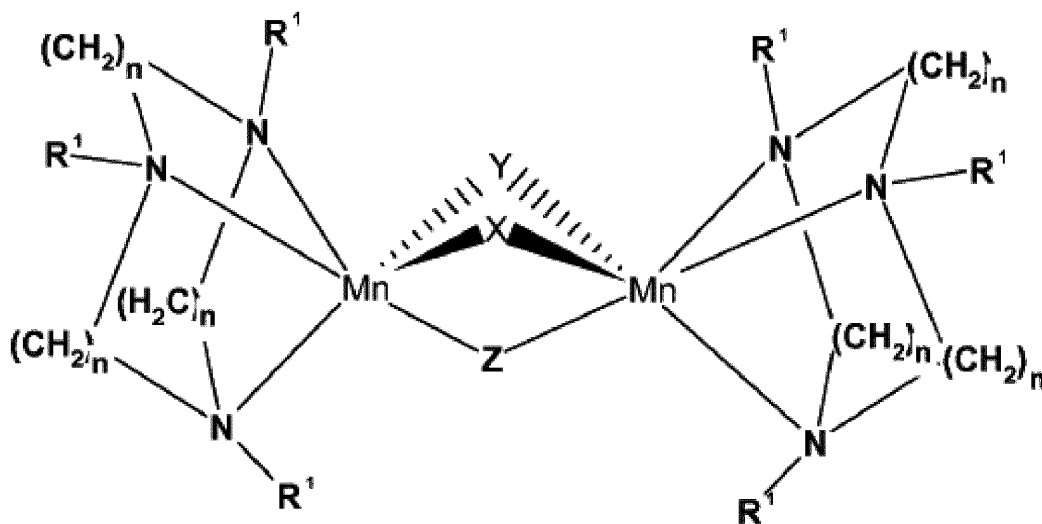
【請求項15】

請求項1～8のいずれか一項に記載の酸化乾燥性インクにおける、式(I)で表される1つ又は複数の中性マンガン錯体化合物の使用であって、

10

ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材に、オフセット工程、凸版工程及び凹版印刷工程からなる群から選択される工程印刷により層又はコーティングとして適用される場合に、前記酸化乾燥性インクの乾燥時間を短縮するための、使用。

【化4】



20

30

(I)

[式中、

R_1 は、互いに同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル及び $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキルからなる群から選択され；

n は、1～5の範囲の整数であり；

X 、 Y 及び Z は、互いに同一又は異なって、 R_2COO^- であり；

40

R_2 は、互いに同一又は異なって、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -ヘテロシクロアルキル及び $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキルからなる群から選択される]

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[001]本発明は、セキュリティ文書の印刷に適するインク又は組成物の分野に関する。

50

特に本発明は、オフセット、凸版及び凹版印刷に適する酸化乾燥性インク分野に関する。

【0002】

[発明の背景]

[002]酸化乾燥性インク又は組成物（以降「酸化乾燥性インク」と称する）とは、酸素、特に大気中の酸素の存在下で酸化乾燥するインクを指す。乾燥工程中に、酸素はインク媒体の1種又は複数種の成分と結合して、インクを半固体又は固体状態に変換する。該工程は、金属塩などの触媒の使用により、及び/又は熱処理の適用により加速することができる。酸化乾燥性インクの従来印刷中に、乾燥工程は数時間から数日間進行する。

【0003】

[003]酸化乾燥性インクは、酸化工程を起こすために、触媒又は乾燥剤（当技術分野において、乾燥剤（*siccative*）、乾燥剤（*siccative agent*）、乾燥剤（*desiccative*）又はデシケーター（*dessicator*）とも称される）を含むことが好ましい。乾燥剤の例として、金属（複数可）の無機又は有機塩、有機酸の金属石けん、金属錯体及び金属錯塩が挙げられる。知られている乾燥剤として、例えばコバルト、銅、マンガン、セリウム、ジルコニウム、バリウム、ストロンチウム、リチウム、ビスマス、カルシウム、バナジウム、亜鉛、鉄及びそれらの混合物などの金属が挙げられる。好適な塩の典型的な例として、例えば、ハロゲン化物塩、硝酸塩、硫酸塩及びカルボン酸塩などのアニオンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0004】

[004]特に、コバルト塩は、それらの高い酸化効率及びそれらの堅牢性に基つきインク及びコーティング用の乾燥剤として広く使用されており、即ちコバルト塩の効率はコーティングの組成とは無関係に高く保たれる。

【0005】

[005]他の金属、例えばマンガン、セリウム、ジルコニウム、ビスマス、カルシウム、亜鉛及び鉄などを含む触媒が、酸化乾燥性インクの乾燥工程のための触媒として使用されてきた。しかしながら、それらの触媒の酸化的乾燥の効率は、コバルト触媒と比較して弱い傾向がある。それに加えて、これらの触媒の堅牢性は、従来コバルト触媒と比較して限られている。

【0006】

[006]コバルト含有乾燥剤については、健康及び環境問題の理由でいくらか懸念が高まりつつある。コバルト化合物は厳しい監視下にあり、それらの生殖毒性の疑い及びREACHなどの新しい規制に基づいて、コバルト化合物はより毒性の高いカテゴリーに再分類されようとしている。例えば、以前はN, R 5 1 / 5 3 と分類されていた汎用の乾燥剤であるオクタン酸コバルトの環境毒性が、水生生物体に対して極めて毒性であることが現在示されており、この製品の毒性の新しいアセスメントは、0.25 ~ 2.5 wt % のこのコバルト化合物の製品についてはR 5 2 / R 5 3 と分類することを求めている。

【0007】

[007]さらにコバルト含有乾燥剤は、コーティング又はインクに混合された場合、前記コーティング及び前記インクの変色及び/又は黄ばみを生ずる好ましくない傾向を有することが知られている。

【0008】

[008]新しい環境にもっと優しい乾燥剤を提供する試みで、種々の化合物が開発された。

【0009】

[009]マンガン含有化合物が、コーティング又はインクのための乾燥剤として開発された。E. Bouwman及びR. van Gorkumは、マンガンのペンタジオン錯体及びピピリジル錯体をアルキド塗料のための、特にリノール酸エチルの酸化的架橋のための乾燥剤として開示した（J. Coat Technol Res 4 (4) (2007, 491 ~ 503)。国際公開第2008/003652号A1及び国際公開第2011

10

20

30

40

50

/ 0 8 3 3 0 9 号 A 1 に、アルキド系樹脂を空気乾燥するための多座リガンドを含有する鉄マンガン錯体を主成分とする触媒が開示されている。欧州特許第 1 5 6 4 2 7 1 号に、脂肪酸の鉄塩及びマンガン塩の組合せからなる乾燥剤が開示されている。国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 8 5 8 3 号 A 1、国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 8 5 8 4 号 A 1 及び国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 8 5 8 7 号 A 1 には、乾燥触媒として不飽和脂肪酸残基及びマンガン塩錯体を含むポリマーを含む酸化乾燥性コーティング組成物が開示されている。

【 0 0 1 0 】

[010] 公知のマンガン塩の主な不利点は、コーティングの黄ばみを引き起こすそれらの傾向である (European Coating Journal 03 (2 0 0 5)、8 4)。

10

【 0 0 1 1 】

[011] パナジウム含有乾燥剤が、コーティング又はインクのための乾燥剤として開発された。欧州特許出願公開第 8 7 0 8 1 1 号には、酸化乾燥性ラッカーのための乾燥剤としてパナジウム錯体が開示されている。欧州特許出願公開第 2 0 1 4 7 2 9 号には、乾燥剤としてパナジウム塩を含む凹版印刷インクが開示されている。

【 0 0 1 2 】

[012] 欧州特許出願公開第 1 3 8 2 6 4 8 号には、皮張り防止特性をさらに有する乾燥剤として好適な、パナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅及びセリウムなどの金属の錯体が開示されている。

20

【 0 0 1 3 】

[013] ポリマー状結合剤として有用なアルキドを酸化するための乾燥剤の分野における最近の開発が、Soucek 及び Wu により Progress in Organic Coatings (2 0 1 2) 7 3、4 3 5 ~ 4 5 4 で総括されている。しかしながら、これらの乾燥剤のどれも当技術分野において公知のコバルト含有乾燥剤ほど反応性で万能ではない。代替的乾燥剤も、乾燥したコーティングの望ましくない黄ばみ及び褐色化をしばしば生ずる傾向がある。それに加えて、代替的乾燥剤は、インク容器の内側に薄膜を形成する貯蔵安定性の問題をしばしば引き起こし、濃度を上げた皮張り防止剤の添加が必要になる。

【 0 0 1 4 】

[014] それ故、使用時及び経時で良好な非黄ばみ特性を維持しながら効果的で堅牢な乾燥を示す環境に優しい乾燥剤を含む酸化乾燥性インクに対する必要性が依然として存在する。

30

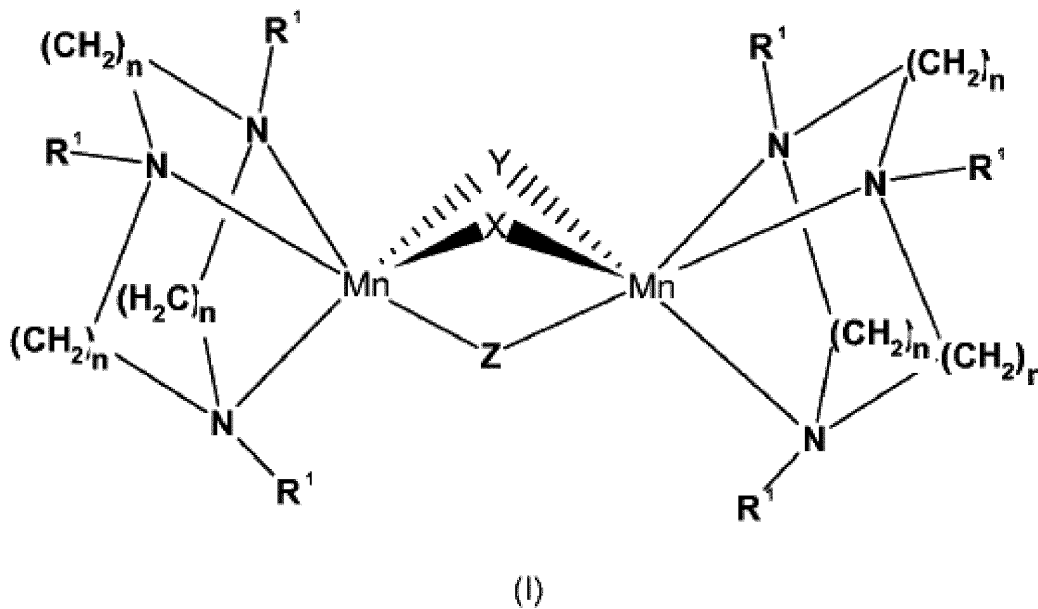
【 0 0 1 5 】

[概要]

[015] 驚くべきことに、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材に、オフセット工程、凸版工程又は凹版工程により印刷することに適した、少なくとも 1 種の酸化乾燥性ワニス、及び酸化触媒又は乾燥剤としての式 (I) で表される 1 種又は複数種の中性マンガン錯体化合物を含む酸化乾燥性インクが、使用及び経時で良好な非黄ばみ特性を示しつつ短い乾燥時間を有することに加えて、環境に優しいことが見出された。

40

【化1】



10

20

30

40

50

[式中、

R_1 は、互いに同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル及び $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキルからなる群から選択され；

n は、1～5の範囲の整数であり；

X 、 Y 及び Z は、互いに同一又は異なって、 R_2COO^- であり；

R_2 は、互いに同一又は異なって、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -ヘテロシクロアルキル及び $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキルからなる群から選択される]

【0016】

[詳細な説明]

[016]説明において論じられ、1請求項に記載の用語の意味を解釈するために、以下の定義が使用されるべきである。

【0017】

[017]本明細書において使用する冠詞「a」は、1つだけでなく2つ以上も示し、必ずしもその指示対象名詞を単数に限定しない。

【0018】

[018]本明細書において使用する用語「約」は、対象の量又は値が、明示された値又はそれとほぼ同じ他の値であり得ることを意味する。この辞句は、指示された値の $\pm 5\%$ の範囲内の類似の値が本発明に従って同等の結果又は効果をもたらすことを表すことを意図する。

【0019】

[019]用語「組成物」は、固体の基材上にコーティングを形成させることができ、且つこれに限定されないが好ましくは印刷方法により適用することができる任意の組成物を指す。本明細書において使用する用語「凹版インク組成物」は、凹版印刷工程（彫られた銅版鋼金型印刷工程とも呼ばれる）により適用されるインク組成物を指す。

【0020】

[020]本明細書において使用する用語「及び/又は」並びに「又は/及び」は、前記群の全ての又は唯一の要素が存在していてもよいことを意味する。例えば、「A及び/又はB」は、「Aのみ若しくはBのみ、又はA及びBの両方」を意味することになる。

【 0 0 2 1 】

[021]本明細書において使用する用語「少なくとも」は、1つ又は2つ以上、例えば1又は2又は3を明示することを意味する。

【 0 0 2 2 】

[022]用語「セキュリティ文書」は、少なくとも1つのセキュリティ機構により通常不正又は詐欺から保護された文書を指す。セキュリティ文書の例には、有価文書及び有価商品が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 2 3 】

[023]用語「中性マンガン錯体化合物」は、1種又は複数種のマンガンカチオンと、1種又は複数種の単座又は多座リガンドと、1種又は複数種のアニオン性リガンドとを含む化合物を指す。カチオン及びリガンドは、錯体全体としての電荷がゼロであるように選択される。

10

【 0 0 2 4 】

[024]用語「黄ばみ」は、ある種のインク又はコーティングが、乾燥、硬化及び/又は劣化したときに黄色を帯びて、その結果色が変化する傾向を指す。黄ばみ又は非黄ばみ挙動は、乾燥、硬化及び/又は劣化したときの色の変化を特徴とし、CIE(1976)系の1種又は複数種のパラメータ、即ち L^* 、 a^* 及び/又は b^* によって示される。ここで、 L^* は色の3次元系の垂直座標であり、0(黒色)から100(白色)の値を有し、 a^* は、その値が-80(緑色)から+80(赤色)の範囲にある水平座標であり、及び b^* は、その値が-80(青色)から+80(黄色)の範囲にある水平座標である。CIE(1976)系に関するさらなる詳細は、Physics, Chemistry and Technology Vol. 3, No 2, 2005, 205~216ページに見出すことができる。特に、インク又はコーティングの黄ばみ又は非黄ばみ挙動は、標準条件下(例えば実験室条件下)又は熱劣化の下(例えば60におけるオープン中)のいずれかにおける経時の b^* の変化により特徴づけることができる。黄ばみは、白色及び透明なインク層において特に目立ち得る。黄ばみは、インク又はコーティングの乾燥又は硬化中に形成される、例えば酸化又は分解生成物、及び/又は劣化の過程におけるインク又はコーティング組成物成分の分解により形成される生成物などの生成物により惹起され得る。

20

【 0 0 2 5 】

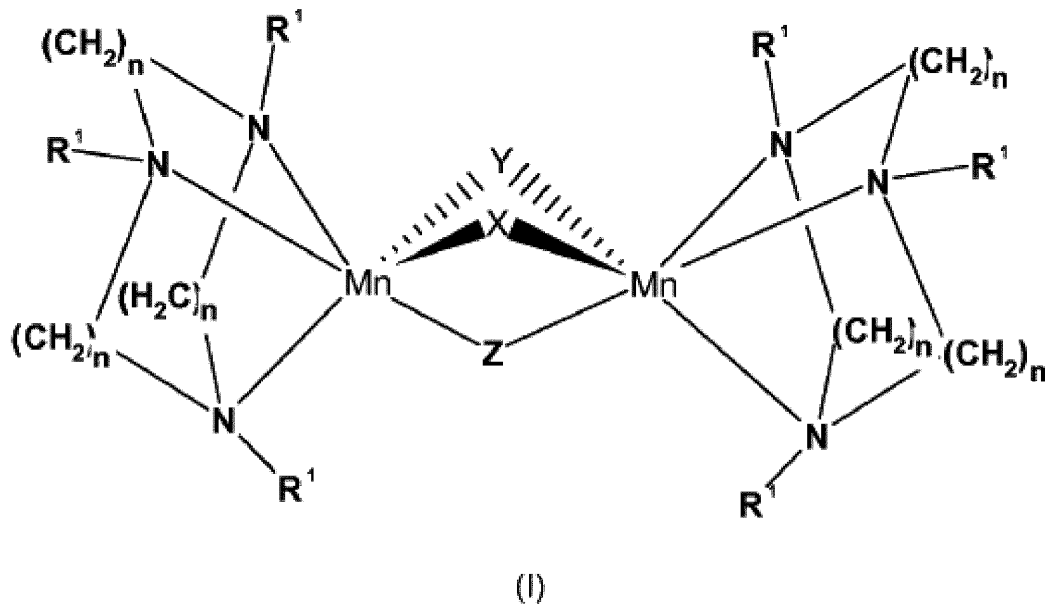
[025]用語「褐色化」は、「光沢差(differential gloss)」と呼ばれることもあり、これはインク及び基材の幾つかの特定の組合せで観察される結果を指し、その際、印刷された表面は青色銅のような外観を示す若干薄黒い領域を含む。

30

【 0 0 2 6 】

[026]本明細書に記載される酸化重合触媒として適する1種又は複数種の中性マンガン錯体化合物は、一般構造(I)で表される化合物又は一般構造(I)の異なる化合物の混合物である。

【化2】



10

[式中、

20

R_1 は、互いに同一又は異なって、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル及び $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキルからなる群から選択され；

n は、1～5、好ましくは2～5の範囲の整数であり；

X 、 Y 及び Z は、互いに同一又は異なって、 R_2COO^- であり；

R_2 は、互いに同一又は異なって、 H 、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルケニル、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキニル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ -シクロアルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ -ヘテロシクロアルキル及び $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキルからなる群から選択される]

30

【0027】

[027]酸化重合触媒又は乾燥剤として適する1種又は複数種の中性マンガン化合物は、構造(I)で表される化合物又は構造(I)の異なる化合物の混合物であることがより好ましい。

[式中

R_1 は、互いに同一であるか又は異なり、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルからなる群から選択され、

n は、1～5、好ましくは2～5の範囲の整数であり；

X 、 Y 及び Z は、互いに同一であるか又は異なる R_2COO^- であり；

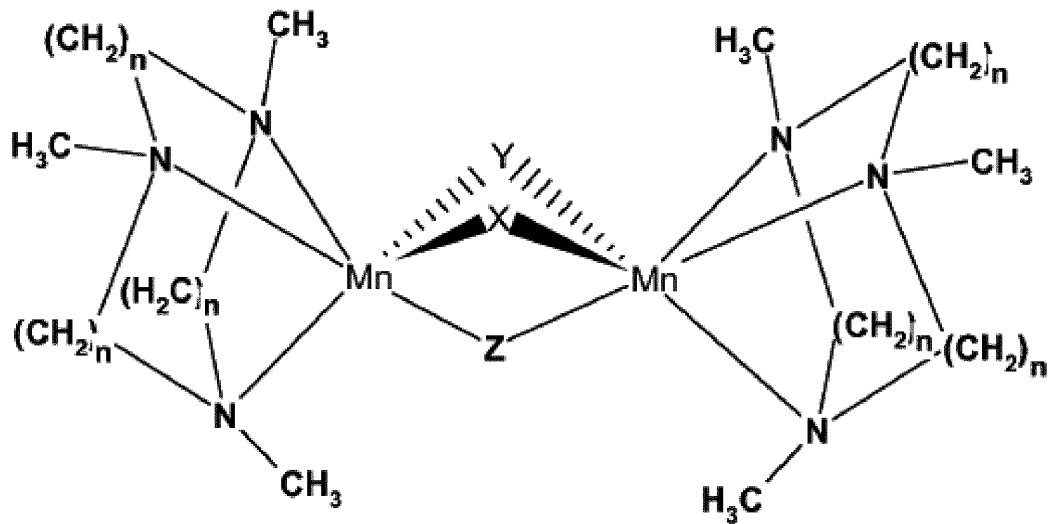
R_2 は、 $C_1 \sim C_{18}$ -アルキルからなる群から選択される]

40

【0028】

[028]本明細書に記載された酸化重合触媒又は乾燥剤として適する1種又は複数種の中性マンガン化合物は、構造(II)で表される化合物又は構造(II)の化合物の混合物であることがさらにより好ましい。

【化3】



(II)

[式中、

X、Y及びZは、互いに同一又は異なって、 $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ 又は $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{COO}^-$ からなる群から選択され、及び
nは、1~4、好ましくは2~4、より好ましくは2~3の範囲の整数である]

【0029】

[029]本明細書に記載された酸化重合触媒として適する構造(II)の化合物は、N u o d e x D r y C o a tとしてRockwood Pigments(英国)から市販されている(CAS番号[1381939~25-8])、REACH登録番号01~2119919049-35~0000)。

【0030】

[030]本発明に適するマンガン錯体は、多座リガンドと対応するMnカルボン酸塩を一緒に加えることにより調製することができる。これらの錯体の調製は、当技術分野において公知である(例えばRomakhら、Inorg. Chem. 2007、1315~1331ページ、特に引用文献1~5)。

【0031】

[031]多座リガンドは、当技術分野において公知の方法により調製することができる(例えばRichmanら、J. Am. Chem. Soc. 1974、96、2268~2270ページ; McAuleyら、Inorg. Chem. 1984、23、1938~1943ページ; Zhangら、Inorg. Chem. 1993、32、4920ページ、4924ページ; Romakhら、Inorg. Chem. 2007、1315~1331ページ)。一般的に、好適な脂肪族トリアミンは、完全にトシル化して、塩基(NaOC_2H_5 など)と反応させるとトシレートトリアミンの二ナトリウム塩を生ずる。二ナトリウム塩は、それに続いて、それぞれのアルキレンジトシレートと反応して、デトシル化後所望の環状トリアミンを生ずる。上式(I)中の基R1は、N原子における標準的な求核置換により、当技術分野において公知の方法により取り付けることができる(例えばRomakhら、Inorg. Chem. 2007、1315~1331ページ、例えば1317ページにあるスキーム3)。

【0032】

[032]本明細書に記載された構造(I)若しくは(II)の1種若しくは複数種の中性マンガン錯体化合物又は構造(I)若しくは(II)の種々の中性マンガン錯体化合物の混合物を含む酸化乾燥性インクで作製された層又はコーティングは、ポリマー材料、複合

10

20

30

40

50

材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材に、オフセット工程、凸版工程及び凹版印刷工程からなる群から選択される印刷工程により適用後、当技術分野において公知の種々の乾燥剤と比較してより短い乾燥時間で乾燥することができることを見出された。

【0033】

[033]本明細書に記載された1種又は複数種の中性マンガン錯体化合物は、好ましくは、本明細書に記載された酸化乾燥性インク中に、約0.01～約10wt%、好ましくは約0.1～約5wt%の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。本明細書に記載された1種又は複数種の中性マンガン錯体化合物は、好ましくは、本明細書に記載された酸化乾燥性インク中の金属原子又は金属イオンの重量%濃度は、約0.0001～約10wt%、より好ましくは約0.001～約5wt%、さらにより好ましくは約0.01～約1wt%の範囲で含まれるような量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

10

【0034】

[034]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、少なくとも1種の酸化乾燥性ワニスを含む。用語「ワニス」は、当技術分野において、樹脂、結合剤又はインクの媒体とも称される。少なくとも1種の酸化乾燥性ワニスは、好ましくは、本明細書に記載された酸化乾燥性インク中に、約10～約90wt%の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

【0035】

[035]本明細書に記載された酸化乾燥性インクに適する酸化乾燥性ワニスは、乾性油、即ち、酸素例えば空気からの酸素の作用で硬化する(「空気乾燥」)ワニスである。

20

【0036】

[036]或いは、乾燥工程を加速する目的で、乾燥工程は、熱気、赤外線又は熱気と赤外線の任意の組合せの下で実施することができる。

【0037】

[037]酸化乾燥性ワニスは、一般的に当技術分野において公知であるように、典型的には、不飽和脂肪酸残基、飽和脂肪酸残基又はそれらの混合物を含むポリマーである。本明細書に記載された酸化乾燥性ワニスは、空気乾燥する性質を確実にするために不飽和脂肪酸残基を含むことが好ましい。特に好ましい酸化乾燥性ワニスは、不飽和酸基を含む樹脂であり、さらにより好ましいのは不飽和カルボン酸基を含む樹脂である。しかしながら該樹脂は、飽和脂肪酸残基を含んでもよい。本明細書に記載された酸化乾燥性ワニスは酸基を含むことが好ましく、即ち酸化乾燥性ワニスは、酸変性樹脂の中から選択される。本明細書に記載された酸化乾燥性ワニスは、アルキド樹脂、ビニルポリマー、ポリウレタン樹脂、高度に分岐した樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジンエステル、石油樹脂変性ロジンエステル、石油樹脂変性アルキド樹脂、アルキド樹脂変性ロジン/フェノール樹脂、アルキド樹脂変性ロジンエステル、アクリル系変性ロジン/フェノール樹脂、アクリル系変性ロジンエステル、ウレタン変性ロジン/フェノール樹脂、ウレタン変性ロジンエステル、ウレタン変性アルキド樹脂、エポキシ変性ロジン/フェノール樹脂、エポキシ変性アルキド樹脂、テルペン樹脂、ニトロセルロース樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、アクリル系樹脂及びそれらの組合せ又は混合物からなる群から選択することができる。ポリマー及び樹脂は、本明細書では同じ意味で使用される。

30

40

【0038】

[038]飽和及び不飽和脂肪酸化合物は、天然及び/又は人工資源から得ることができる。天然資源は、動物資源及び/又は植物資源を含む。動物資源は、動物性脂肪、バター脂肪、魚油、豚脂、肝臓脂肪、マグロの魚油、マッコウクジラの油及び/又は獣脂油及びワックスを含むことができる。植物資源は、ワックス及び/又は植物油及び/又は非植物油などの油を含むことができる。植物油の例として、ニガウリ油、ルリチサ油、キンセンカ油、キャノーラ油、ヒマシ油、桐油、ココナツ油、針葉樹の種子の油、トウモロコシ油、綿実油、脱水ヒマシ油、亜麻仁油、グレープシード油、ジャカラダ・ミモシフォリア(

50

Jacaranda mimosifolia)の種子の油、リンシード油、ヤシ油、パーム核油、ピーナツ油、ザクロ種子の油、菜種油、ベニバナ油、ヘビウリ油、ダイズ油、ヒマワリ油、イネ科の油、桐油(tung)及び小麦胚芽油が挙げられるが、これらに限定されない。人工資源には、合成ワックス(微結晶性及び/又はパラフィンワックスなど)、蒸留の後留分の油及び/又は化学的又は生化学的合成方法が含まれる。好適な脂肪酸として、(Z)-ヘキサデカ-9-エン[パルミトレイン]酸(C₁₆H₃₀O₂)、(Z)-オクタデカ-9-エン[オレイン]酸(C₁₈H₃₄O₂)、(9Z,11E,13E)-オクタデカ-9,11,13-トリエン[エレオステアリン]酸(C₁₈H₃₀O₂)、リカン酸、(9Z,12Z)-オクタデカ-9,12-ジエン[リノレン]酸(C₁₈H₃₂O₂)、(5Z,8Z,11Z,14Z)-エイコサ-5,8,11,14-テトラエン[アラキドン]酸(C₂₀H₃₂O₂)、12-ヒドロキシ-(9Z)-オクタデカ-9-エン[リシノレン]酸(C₁₈H₃₄O₃)、(Z)-ドコサ-13-エン[エルカ]酸(C₂₂H₄₂O₃)、(Z)-エイコサ-9-エン[ガドレン]酸(C₂₀H₃₈O₂)、(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-ドコサ-7,10,13,16,19-ペンタエン[クルパノドン]酸及びそれらの混合物も挙げられる。
【0039】

[039]好適な脂肪酸は、エチレン性不飽和共役又は非共役C₂~C₂₄カルボン酸、例えば、ミリストレイン酸、パルミトレイン酸、アラキドン酸、エルカ酸、ガドレン酸、クルパノドン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレン酸、リカン酸、ニシン酸及びエレオステアリン酸又はそれらの混合物などである。これらの脂肪酸は、典型的には、天然油又は合成油から誘導された脂肪酸の混合物の形態で使用される。

【0040】

[040]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、1種又は複数種の共触媒をさらに含むことができる。好適な共触媒としては、カチオンとして、コバルト、カルシウム、銅、亜鉛、鉄、ジルコニウム、マンガン、バリウム、亜鉛、ストロンチウム、リチウム、バナジウム及びカリウム；及びアニオンとして、ハロゲン化物、硝酸、硫酸、酢酸、エチルヘキサン酸、オクタン酸、及びナフテン酸又はアセトアセトネート(ace to acet on ate)のようなカルボン酸アニオンを含有する多価塩が挙げられるが、これらに限定されない。1種又は複数種の共触媒は、カルシウム、ストロンチウム、ジルコニウム、亜鉛及びそれらの混合物のエチルヘキサン酸塩からなる群から選択されることが好ましい。1種又は複数種の共触媒は、存在する場合、好ましくは約0.1~約1.0wt%の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。或いは、好適な共触媒は、アミンなどの塩基性化合物を含むが、これらに限定されない。塩基性化合物の典型的な例として、第一級アミン(例えばジエチレントリアミン)、第三級アミン(例えば1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレントトラミン)又はそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。1種又は複数種の塩基性化合物は、存在する場合、好ましくは約0.03~約1.0wt%の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。共触媒の例は、例えば、国際公開第2011/098583号又は国際公開第2009/007988号及びそれらに関する文書中に見出すことができる。

【0041】

[041]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、当業者公知のものなどの1種又は複数種の抗酸化剤をさらに含むことができる。好適な抗酸化剤として、アルキルフェノール、立体障害型アルキルフェノール、アルキルチオメチル-フェノール、オイゲノール、第二級アミン、チオエーテル、ホスファイト、ホスホナイト、ジチオカルバメート、ガレート、マロネート、プロピオネート、アセテート及び他のエステル、カルボキシアミド、ヒドロキノン、アスコルビン酸、トリアジン、ベンジル化合物並びにトコフェロール及びテルペンアナログが挙げられるが、これらに限定されない。そのような抗酸化剤は、例えば国際公開第02/100960号で開示された供給源から市販されている。抗酸化剤についてのさらなる一般的情報は、Taschenbuch der Kunststoff

- Additive (R. Gachter 及び H. Muller, Carl Hanser Verlag Munchen Wien, 2. Ausg. 1983, ISBN 3-446-13689-4) 又は Plastics Additives Handbook (H. Zweifel, 第5版. 2001, Hanser Publishers Munich, ISBN 3-446-21654-5) に見出すことができる。立体障害型アルキルフェノールは、フェノール性ヒドロキシルに対してオルトに少なくとも1つ又は2つのアルキル基を有するフェノールである。フェノール性ヒドロキシルに対してオルトの1つ、好ましくは両方のアルキル基は、好ましくは第二級又は第三級アルキル、最も好ましくは第三級アルキル、特に tert-ブチル、tert-アミル又は 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルである。好ましい抗酸化剤は、立体障害型アルキルフェノール、特に

10

【0042】

[042]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、オフセット印刷、凸版印刷及び凹版印刷に適する酸化乾燥性インクである。オフセット印刷工程に適する酸化乾燥性インクは、典型的には、コーンプレート1を備えた Haake Roto-Visco RV1 で粘度を測定して、40 及び 1000 s⁻¹ で約 3 ~ 約 12 Pa·s の範囲の粘度を有し；凸版印刷工程に適する酸化乾燥性インクは、40 及び 1000 s⁻¹ で約 6 ~ 約 16 Pa·s の範囲の粘度を有し；凹版印刷工程に適する酸化乾燥性インクは、40 及び 1000 s⁻¹ で約 3 ~ 約 60 Pa·s の範囲の粘度を有する。

20

【0043】

[043]本明細書に記載されたオフセット印刷に適する酸化乾燥性インクは、色が一定の組成物インクである。本明細書に記載された凸版印刷及び凹版印刷に適する酸化乾燥性インクは、色が一定のインク又は光学的可変インクであってもよい。

【0044】

[044]本発明の1つの態様によれば、本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、a) 1種又は複数種の染料、及び/又は b) 無機顔料、有機顔料若しくはそれらの混合物を好ましくは含む、色が一定の組成物インクである。インクに適する染料は、当技術分野において公知であり、反応性染料、直接染料、アニオン染料、カチオン染料、酸性染料、塩基性染料、食品用染色素、金属錯体染料、溶剤性染料及びそれらの混合物からなる群から好ましくは選択される。好適な染料の典型的な例として、クマリン、シアニン、オキサジン、ウラニン、フタロシアニン、インドリノシアニン、トリフェニルメタン、ナフトロシアニン、インドナナフトロ-金属染料、アントラキノン、アントラピリドン、アゾ染料、ローダミン、スクアリニウム染料、クロコニウム染料が挙げられるが、これらに限定されない。本発明に適する染料の典型的な例として、米国特許第 5, 074, 914 号、米国特許第 5, 997, 622 号、米国特許第 6, 001, 161 号、特開平 02-080470 号公報、特開昭 62-190272 号公報、特開昭 63-218766 号公報で開示された、C. I. アシッドイエロー 1、3、5、7、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、54、59、61、70、72、73、75、76、78、79、98、99、110、111、121、127、131、135、142、157、162、164、165、194、204、236、245；C. I. ダイレクトイエロー 1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、106、107、110、132、142、144；C. I. ベーシックイエロー 13、28、65；C. I. リアクティブイエロー 1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42；C. I. フードイエロー 3、4；C. I. アシッドオレンジ 1、3、7、10、20、76、142、144；C. I. ベーシックオレンジ 1、2、59；C. I. フードオレンジ 2；C. I. オレンジ B；C. I. アシ

30

40

50

ドレッド 1、4、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、73、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、221、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、357、359；C.I. ベーシックレッド 1、2、14、28；C.I. ダイレクトレッド 1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、253；C.I. リアクティブレッド 1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、108、180；C.I. フードレッド 1、7、9、14；C.I. アシッドブルー 1、7、9、15、20、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、193、199、203、204、205、229、234、236、249、254、285；C.I. ベーシックブルー 1、3、5、7、8、9、11、55、81；C.I. ダイレクトブルー 1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249；C.I. リアクティブブルー 1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、77；C.I. フードブルー 1、2；C.I. アシッドグリーン 1、3、5、16、26、104；C.I. ベーシックグリーン 1、4；C.I. フードグリーン 3；C.I. アシッドバイオレット 9、17、90、102、121；C.I. ベーシックバイオレット 2、3、10、11、21；C.I. アシッドブラウン 101、103、165、266、268、355、357、365、384；C.I. ベーシックブラウン 1；C.I. アシッドブラック 1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、194；C.I. ダイレクトブラック 17、19、22、32、39、51、56、62、71、74、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168；C.I. リアクティブブラック 1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、31；C.I. フードブラック 2；C.I. ソルベントイエロー 19、C.I. ソルベントオレンジ 45、C.I. ソルベントレッド 8、C.I. ソルベントグリーン 7、C.I. ソルベントブルー 7、C.I. ソルベントブラック 7；C.I. ディスパースイエロー 3、C.I. ディスパーズレッド 4、60、C.I. ディスパーズブルー 3、及び金属アゾ染料が挙げられるが、これらに限定されない。本発明に適する染料は、赤外線を吸収する染料、発光性染料であってもよい。本明細書に記載された酸化乾燥性インク中で使用される 1 種又は複数種の染料は、存在する場合、好ましくは約 1 ~ 約 20 wt % の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

[045]有機及び無機顔料の典型的な例として、C . I . ピグメントイエロー 1 2、C . I . ピグメントイエロー 4 2、C . I . ピグメントイエロー 9 3、1 0 9、C . I . ピグメントイエロー 1 1 0、C . I . ピグメントイエロー 1 4 7、C . I . ピグメントイエロー 1 7 3、C . I . ピグメントオレンジ 3 4、C . I . ピグメントオレンジ 4 8、C . I . ピグメントオレンジ 4 9、C . I . ピグメントオレンジ 6 1、C . I . ピグメントオレンジ 7 1、C . I . ピグメントオレンジ 7 3、C . I . ピグメントレッド 9、C . I . ピグメントレッド 2 2、C . I . ピグメントレッド 2 3、C . I . ピグメントレッド 6 7、C . I . ピグメントレッド 1 2 2、C . I . ピグメントレッド 1 4 4、C . I . ピグメントレッド 1 4 6、C . I . ピグメントレッド 1 7 0、C . I . ピグメントレッド 1 7 7、C . I . ピグメントレッド 1 7 9、C . I . ピグメントレッド 1 8 5、C . I . ピグメントレッド 2 0 2、C . I . ピグメントレッド 2 2 4、C . I . ピグメントレッド 2 4 2、C . I . ピグメントレッド 2 5 4、C . I . ピグメントレッド 2 6 4、C . I . ピグメントブラウン 2 3、C . I . ピグメントブルー 1 5、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3、C . I . ピグメントブルー 6 0、C . I . ピグメントバイオレット 1 9、C . I . ピグメントバイオレット 2 3、C . I . ピグメントバイオレット 3 2、C . I . ピグメントバイオレット 3 7、C . I . ピグメントグリーン 7、C . I . ピグメントグリーン 3 6、C . I . ピグメントブラック 7、C . I . ピグメントブラック 1 1、二酸化チタンなどの金属酸化物、アンチモンイエロー、クロム酸鉛、クロム酸鉛硫酸塩、モリブデン酸鉛、ウルトラマリンブルー、コバルトブルー、マンガンブルー、クロムオキサイドグリーン、水和したクロムオキサイドグリーン、コバルトグリーン及びセリウムスルフィド又はカドミウムスルフィド、カドミウムスルホセレニドなどの金属硫化物、亜鉛フェライト、バナジン酸ピスマス、プルシアンブルー、 Fe_3O_4 、カーボンブラック、混合金属酸化物、アゾ、アゾメチン、メチン、アントラキノン、フタロシアニン、ペリノン、ペリレン、ジケトピロロピロール、チオインジゴ、チアジンインジゴ、ジオキサジン、イミノイソインドリン、イミノイソインドリノン、キナクリドン、フラボアントロン、インダントロン、アントラピロミジン及びキノフタロン顔料が挙げられるが、これらに限定されない。本明細書に記載された無機顔料、有機顔料又はそれらの混合物は、存在する場合、好ましくは約 0 . 1 ~ 約 4 5 w t % の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

10

20

30

【 0 0 4 6 】

[046]本明細書に記載された酸化乾燥性インクが光学的可変インクである場合、それは、光学的可変顔料又は異なる光学的可変顔料の混合物を含む。光学的可変インクは、1種又は複数種の色一定の顔料をさらに含むことができる。光学的可変インクは、光学的可変顔料又は異なる光学的可変顔料の混合物を好ましくは含み、その場合、光学的可変顔料は、好ましくは、薄膜干渉顔料、磁性薄膜干渉顔料、干渉コーティング顔料、コレステリック液晶顔料及びそれらの混合物からなる群から選択される。光学的可変顔料は、存在する場合、本明細書に記載された酸化乾燥性インク中に、好ましくは約 5 ~ 約 4 0 w t %、より好ましくは約 1 0 ~ 約 3 5 w t % の量で含まれ、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

40

【 0 0 4 7 】

[047]光学的可変特性を示す好適な薄膜干渉顔料は、当業者公知であり、米国特許第 4 , 7 0 5 , 3 0 0 号、米国特許第 4 , 7 0 5 , 3 5 6 号、米国特許第 4 , 7 2 1 , 2 1 7 号、米国特許第 5 , 0 8 4 , 3 5 1 号、米国特許第 5 , 2 1 4 , 5 3 0 号、米国特許第 5 , 2 8 1 , 4 8 0 号、米国特許第 5 , 3 8 3 , 9 9 5 号、米国特許第 5 , 5 6 9 , 5 3 5 号、米国特許第 5 , 5 7 1 6 2 4 号及びそれらに関係する文書に開示されている。光学的可変顔料の少なくとも一部が薄膜干渉顔料からなる場合、薄膜干渉顔料がファブリーペロ反射鏡 / 誘電層 / 吸収剤の多層構造及びより好ましくは吸収剤 / 誘電層 / 反射鏡 / 誘電層 / 吸収剤のファブリーペロ多層構造を含むことが好ましく、その場合、吸収剤層は部分的に透過性で部分的に反射性であり、誘電層は透過性であり、反射層は入射光を反射す

50

る。反射層は、金属、金属合金及びそれらの組合せからなる群から選択されることが好ましく、好ましくは反射性金属、反射性金属合金及びそれらの組合せからなる群から選択され、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、及びそれらの混合物からなる群から選択されることがより好ましく、アルミニウム (Al) であることがさらにより好ましい。誘電層は、フッ化マグネシウム (MgF₂)、二酸化ケイ素 (SiO₂) 及びそれらの混合物からなる群から独立に選択されることが好ましく、フッ化マグネシウム (MgF₂) であることがさらにより好ましい。吸収剤層は、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、金属合金及びそれらの混合物からなる群から独立に選択されることが好ましく、クロム (Cr) であることがさらに好ましい。光学的可変顔料の少なくとも一部が薄膜干渉顔料からなる場合、薄膜干渉顔料が、Cr/MgF₂/Al/MgF₂/Cr の多層構造からなる吸収剤/誘電層/反射鏡/誘電層/吸収剤のファブリーペロー多層構造を含むことが特に好ましい。

10

【0048】

[048]光学的可変特性を示す好適な磁性薄膜干渉顔料は当業者公知であり、米国特許第 4,838,648号、国際公開第02/073250号、欧州特許出願公開第686675号、国際公開第03/00801号、米国特許第6,838,166号、国際公開第2007/131833号及びそれらに関する文書に開示されている。機械読み取り可能な磁性特性に基づいて、磁性薄膜干渉顔料を含む組成物は、例えば特別の磁性検出器を使用して検出することができる。それ故、磁性薄膜干渉顔料を含む組成物は、セキュリティスレッド又はストライプのための認証手段として使用することができる。光学的可変顔料の少なくとも一部が磁性薄膜干渉顔料からなる場合、磁性薄膜干渉顔料は5層の吸収剤/誘電層/反射鏡/誘電層/吸収剤のファブリーペロー多層構造を含むことが好ましく、その場合、反射鏡及び/又は吸収剤も米国特許第4,838,648号に開示されたような磁性層であり、及び/又は国際公開第02/073250号に開示されたような7層の吸収剤/誘電層/反射鏡/磁性層/反射鏡/誘電層/吸収剤のファブリーペロー多層構造であり、より好ましくは7層の吸収剤/誘電層/反射鏡/磁性層/反射鏡/誘電層/吸収剤のファブリーペロー多層構造である。本明細書に記載された反射鏡層は、金属、金属合金及びそれらの組合せからなる群から選択されることが好ましく、好ましくは、反射性金属、反射性金属合金及びそれらの組合せからなる群から選択され、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、及びそれらの混合物からなる群から選択されることがより好ましく、アルミニウム (Al) であることがさらにより好ましい。誘電層は、フッ化マグネシウム (MgF₂)、二酸化ケイ素 (SiO₂) 及びそれらの混合物からなる群から独立に選択されることが好ましく、フッ化マグネシウム (MgF₂) であることがより好ましい。吸収剤層は、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、金属合金及びそれらの混合物からなる群から独立に選択されることが好ましく、クロム (Cr) であることがより好ましい。磁性層は、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe) 及びコバルト (Co) 及びそれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。光学的可変顔料の少なくとも一部が磁性薄膜干渉顔料からなる場合、磁性薄膜干渉顔料は、Cr/MgF₂/Al/Ni/Al/MgF₂/Cr の多層構造からなる7層の吸収剤/誘電層/反射鏡/磁性層/反射鏡/誘電層/吸収剤のファブリーペロー多層構造を含むことが特に好ましい。

20

30

40

【0049】

[049]本明細書に記載された薄膜干渉顔料及び磁性薄膜干渉顔料は、典型的には、必要とされる様々な層をウェブ上に真空蒸着することにより製造される。所望数の層の蒸着後、層のスタックは、放出層を好適な溶媒に溶解することにより、又は材料をウェブからはがすことによりいずれかで、ウェブから取り外される。次にそのようにして得られた材料を壊してフレークを形成し、それを破碎、粉碎又は任意の好適な方法によりさらに加工しなければならない。生じた製品は、砕けた端部、不規則な形状及び異なるアスペクト比を有する平坦なフレークからなる。

【0050】

[050]他の磁性の変色顔料も、非対称の磁性薄膜干渉顔料、磁性液晶顔料又は磁性材料

50

を含む干渉コーティング顔料などと同様に使用することができる。

【0051】

[051]本明細書に記載された磁性干渉顔料は、光学的可変組成物中に組み込まれた場合、適用後及び乾燥前又は硬化前に、好適な磁場の適用によりさらに配向され、それに続いて、適用された組成物を硬化することにより上記磁性干渉顔料のそれぞれの位置及び配向で固定され得る。コーティング組成物中の磁性粒子を配向させ、対応する組み合わせられた印刷/磁性を配向させる工程のための材料及び技法は、米国特許第2,418,479号、米国特許第2,570,856号、米国特許第3,791,864号、独国特許出願公開第2006848号、米国特許第3,676,273号、米国特許第5,364,689号、米国特許第6,103,361号、米国特許出願公開第2004/0051297号、米国特許出願公開第2004/0009309号、欧州特許出願公開第0710508号、国際公開第02/090002号、国際公開第03/000801号、国際公開第2005/002866号、及び米国特許出願公開第2002/0160194号に開示されている。

10

【0052】

[052]好適な干渉コーティング顔料として、限定されないが、金属酸化物で作製された1種又は複数種の層でコーティングされたチタン、銀、アルミニウム、銅、クロム、鉄、ゲルマニウム、モリブデン、タンタル又はニッケルなどの金属コアからなる群から選択される基材からなる構造、並びに金属酸化物(例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅及び酸化鉄)で作製された1種又は複数種の層でコーティングされた合成又は天然雲母、さらなる他の層化されたシリケート(例えばタルク、カオリン及びセリサイト)、ガラス(例えばボロシリケート)、二酸化ケイ素(SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)、グラファイト及びそれらの混合物で作製されたコアからなる構造が挙げられ、上記の構造は、例えば、Chem. Rev. 99 (1999), G. Pfaff and P. Reyniers, 1963~1981ページ及び国際公開第2008/083894号に記載されている。これらの干渉コーティング顔料の典型的な例として、酸化チタン、酸化スズ及び/又は酸化鉄で作製された1種又は複数種の層でコーティングされた酸化ケイ素のコア;酸化チタン、酸化ケイ素及び/又は酸化鉄で作製された1種又は複数種の層でコーティングされた天然又は合成雲母コア、特に、酸化ケイ素及び酸化チタンで作製された交互層でコーティングされた雲母コア;酸化チタン、酸化ケイ素及び/又は酸化スズで作製された1種又は複数種の層でコーティングされたボロシリケートコア;及び酸化鉄、水酸化酸化鉄、酸化クロム、酸化銅、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、バナジン酸ピスマス、チタン酸ニッケル、チタン酸コバルトで作製された1種又は複数種の層でコーティングされた酸化チタンコア;及び/又はアンチモンでドーブされた、フッ素でドーブされた又はインジウムでドーブされた酸化スズ;酸化チタン及び/又は酸化鉄で作製された1種又は複数種の層でコーティングされた酸化アルミニウムのコアが挙げられるが、これらに限定されない。

20

30

【0053】

[053]コレステリック相における液晶は、液晶の分子の縦軸に垂直な螺旋状超構造の形態で分子の整列を示す。螺旋状超構造は、液晶材料全体にわたる周期的な屈折率の変調の原点にあり、それは順送りで所定の光の波長の選択的透過/反射(干渉フィルタ効果)を生ずる。コレステリック液晶ポリマーは、キラル相を有する1種又は複数種の架橋性物質(ネマチック化合物)を整列及び配向させることにより得ることができる。螺旋状分子の配置の特定の状況により所定の波長範囲内の円偏光成分を反射する性質を呈するコレステリック液晶材料が生ずる。液晶のピッチは、特に、温度及び溶媒濃度を含む選択し得る要因を変化させることにより、キラル成分(複数可)の性質及びネマチック化合物とキラル化合物の比を変化させることにより調整することができる。UV照射の影響下の架橋は、所望の螺旋状形態を固定することにより、ピッチを所定の状態に固定して、その結果、生じたコレステリック液晶材料の色は、温度などの外部要因にもはや依存しない。次に、ボ

40

50

リマーを所望の粒子サイズに細分することにより、コレステリック液晶材料をコレステリック液晶顔料に成形することができる。コレステリック液晶材料から作製された膜及び顔料の例及びそれらの調製は、それぞれの開示が参照により本明細書に組み込まれる米国特許第5,211,877号、米国特許第5,362,315号及び米国特許第6,423,246号並びに欧州特許出願公開第1213338号、欧州特許出願公開第1046692号及び欧州特許出願公開第0601483号に開示されている。

【0054】

[054] 1つの実施形態において、本明細書に記載された無機顔料、有機顔料又はそれらの混合物を含む酸化乾燥性インク中に含まれる1種又は複数種の中性マンガン錯体化合物は、オフセット印刷工程及び/又は凸版印刷工程に適するインクを提供するのに特に適し、インクが非多孔質基材に使用されたときに褐色化挙動を示すことが減少するか又はなくなる。褐色化の問題は、有色のインク組成物、即ち、本明細書に記載された無機顔料、有機顔料又は、それらの混合物を好ましくは約0.1~約45wt%の量(ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく)で含む酸化乾燥性インク、特に、ただしこれに限定されないが青色から紫色及び赤色から橙色に着色されたインク組成物で起こる。褐色化の原因は、未だ議論の余地がある。最も一般的に受け入れられている仮説では、顔料粒子が加湿不足により褐色化して、それ故それがコーティング層の表面に突き出て、したがって層表面の不均一な反射を生ずる結果と説明される。Matthias Prinzmeier in Farbe und Lack (2012)、24~27ページ; NPIRI study in American Ink Maker (2001) 99~104ページ及びG.L. Bucra Industrial and Engineering Chemistry 39(1947)147~154ページを参照されたい。本明細書に記載された酸化乾燥性インク組成物は、褐色化挙動が改善された、即ち褐色化作用が減少した印刷の特徴、又は褐色化の欠点もまったくない印刷の特徴を達成するのに適する。本発明においては、褐色化作用を、上で挙げた引用文献で提案された2対の照明/観察角度における色相の差 Δh を計算することにより評価した。

10

20

【0055】

[055]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、好ましくは、炭素繊維、タルク、雲母(白雲母)、珪灰石、焼成粘土、陶土、カオリン、炭酸塩(例えば炭酸カルシウム、炭酸ナトリウムアルミニウム)、ケイ酸塩(例えばケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム)、硫酸塩(例えば硫酸マグネシウム、硫酸バリウム)、チタン酸(例えばチタン酸カリウム)、アルミナ水和物、シリカ、ヒュームドシリカ、モンモリロナイト、グラファイト、アナターゼ、ルチル、ベントナイト、パーミキュライト、亜鉛白、硫化亜鉛、木粉、水晶粉、天然繊維、合成繊維及びそれらの組合せからなる群から選択される1種又は複数種の充填剤又は増量剤を、さらに含むことができる。1種又は複数種の充填剤又は増量剤は、存在する場合、酸化乾燥性インクの全重量に基づいて好ましくは約0.1~約40wt%の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

30

【0056】

[056]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、好ましくは、合成ワックス、石油ワックス及び天然ワックスからなる群から選択される1種又は複数種のワックスをさらに含むことができる。1種又は複数種のワックスは、微結晶性ワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、フルオロカーボンワックス、ポリテトラフルオロエチレンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、シリコーン流体、蜜蝋、キャンドリラワックス、モンタンワックス、ブラジルロウヤシワックス及びそれらの混合物からなる群から選択されることが好ましい。1種又は複数種のワックスは、存在する場合、好ましくは約0.1~約15wt%の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

40

【0057】

[057]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、磁性材料、発光性材料、導電性材料、赤外線吸収材料及びそれらの組合せ又は混合物からなる群から選択される1種又は複数

50

種の機械読み取り可能な材料をさらに含むことができる。本明細書において使用する用語「機械読み取り可能な材料」とは、デバイス又は機械により検出可能な少なくとも1つの特徴的な性質を示し、層中に含まれて、その層の認証のための特別の装置を使用することにより、前記層又は前記層を含む物品を認証する手段を与え得る材料を指す。磁性材料は、好ましくは約5～約70wt%の量で存在し、発光性化合物は、好ましくは約0.5～約60wt%の量で存在し、及び赤外線吸収化合物は、好ましくは約0.3～約60wt%の量で存在し、ここで重量パーセントは酸化乾燥性インクの全重量に基づく。

【0058】

[058]当業者公知のように、本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、1種又は複数種の溶媒及び/又は希釈剤をさらに含むことができる。

10

【0059】

[059]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、1種又は複数種の以下の成分：即ち、限定されないが、沈降防止剤、消泡剤、界面活性剤及びインク分野で知られている他の加工助剤並びにこれらの組合せを含む添加剤をさらに含むことができる。本明細書に記載された添加剤は、本明細書において開示した酸化乾燥性インク組成物中に、当技術分野において公知の量で、粒子の少なくとも1つの寸法が1～1000nmの範囲のいわゆるナノ材料の形態を含む形態で存在することができる。

【0060】

[060]本発明は、本明細書に記載された酸化乾燥性インクを製造する方法及びそれにより得られる酸化乾燥性インクをさらに提供する。該方法は、本明細書に記載された少なくとも1種の酸化乾燥性ワニスと、本明細書に記載された1種又は複数種の中性マンガン錯体化合物と、存在する場合は添加剤とを分散するステップ、混合するステップ、及び/又は粉砕するステップを含む。

20

【0061】

[061]本明細書に記載された酸化乾燥性インクは、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せ、より好ましくはポリマー材料及び複合材料からなる群から選択される、当技術分野において難しい基材とも言われる非多孔質基材に、オフセット工程、凸版印刷工程及び凹版印刷工程からなる群から選択される工程により適用されるのに特に適する。ポリマー材料の典型的な例として、二軸延ポリプロピレン(BOPP)などのポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、ポリアミド、ポリカーボネート(PC)、ポリビニル塩化物(PVC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)及びそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。複合材料の典型的な例として、紙を含有する材料と少なくとも1種のポリマー材料と合成繊維を含む紙を含有する材料との多層構造及びラミネートが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0062】

[062]本発明は、オフセット工程、凸版工程又は凹版工程により、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材に印刷するための、本明細書に記載された酸化乾燥性インクのための酸化重合触媒として、本明細書に記載された1種又は複数種の中性マンガン化合物を使用することをさらに提供する。

40

【0063】

[063]本発明は、オフセット工程、凸版工程及び凹版印刷工程からなる群から選択される印刷工程により、好ましくは、ポリマー材料、ポリマー、複合材料、金属又は金属化材料からなる群から選択される非多孔質基材上に層として又はコーティングとして適用される場合に、本明細書に記載された酸化乾燥性インク中における、前記酸化乾燥性インクの乾燥時間を短縮するための、本明細書に記載された1種又は複数種の中性マンガン錯体化合物の使用をさらに提供する。

【0064】

[064]さらに本明細書において、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材上に、オフセット工程、凸版工程及

50

び凹版印刷工程からなる群から選択される印刷工程により適用される場合に、酸化乾燥性インクの乾燥時間を短縮する方法であって、本明細書に記載された酸化乾燥性インク中に1種又は複数種の中性マンガノ錯体化合物を添加するステップを含む方法も記載する。

【0065】

[065]さらに本明細書において、本明細書に記載されたポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材と、本明細書に記載された酸化乾燥性インクで作製される層又はコーティングとを含むセキュリティ要素も記載する。

【0066】

[066]さらに本明細書において、文書又は物品に別々の転写ステップで適用することができる転写箔の形態の本明細書に記載された酸化乾燥性インクと、ポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材とで作製された層又はコーティングを含むセキュリティ要素も記載する。この目的で、本明細書において前に記載したように、非多孔質基材に、酸化乾燥性インクが印刷される剥離コーティングが提供される。そのようなセキュリティ要素は、当技術分野において公知であり、ここで詳細に論じる必要はない。

【0067】

[067]さらに本明細書において、本明細書に記載されたポリマー材料、複合材料、金属又は金属化材料及びそれらの組合せからなる群から選択される非多孔質基材と、本明細書に記載された酸化乾燥性インクで作製された層若しくはコーティングとを含むセキュリティ文書、又は本明細書に記載された1種又は複数種のセキュリティ要素を含むセキュリティ文書も記載する。セキュリティ文書は、有価文書及び市場価値のある商品を含むが、これらに限定されない。有価文書の典型的な例として、銀行券、捺印証書、チケット、小切手、金券、収入印紙及びタックスラベル、契約書等、身分証明書、例えば、パスポート、IDカード、ビザ、運転免許証など、キャッシュカード、クレジットカード、取引契約書 (transactions card)、アクセス文書若しくはカード、入場券、公共交通機関の切符若しくは権利証書等が挙げられるが、これらに限定されない。用語「市場価値のある商品」は、例えば、真の薬品のような包装の内容物を保証する目的で、偽造及び/又は不法な複製に対して保護されてもよい包装材料、特に医薬品、化粧品、エレクトロニクス又は食品産業のための包装材料を指す。これらの包装材料の例として、認証ブランドラベル、開封証明ラベル及び封印などのラベルが挙げられるが、これらに限定されない。本明細書に記載されたセキュリティ文書は、銀行券、身分証明書、権利書、運転免許証、クレジットカード、アクセスカード、輸送権利書、金券及び製品保証ラベルからなる群から選択されることが好ましい。或いは、本明細書に記載されたセキュリティ要素は、例えば、セキュリティスレッド、セキュリティストライプ、箔、ステッカー、宛名窓又はラベルなどの補助基材上に作って、その結果、別のステップでセキュリティ文書に転写することもできる。

【0068】

[068]セキュリティ文書の偽造の及び不法な複製に対するセキュリティレベル及び耐性をさらに強化する目的で、本明細書に記載された非多孔質基材は、透かし、セキュリティスレッド、繊維、プランシエット、発光性化合物、宛名窓、箔、ステッカー、コーティング、下塗り及びそれらの組合せを含むことができる。

【0069】

[069]セキュリティ文書の汚染に抗する耐久性又は化学的耐性及び清潔度、したがって流通寿命を増強する目的で、又はセキュリティ文書の美的外見 (例えば光学的光沢) を改良する目的で、1種又は複数種の保護層を、本明細書に記載されたセキュリティ要素又はセキュリティ文書の上に適用してもよい。1種又は複数種の保護層は、存在する場合、透明でもよく又は僅かに着色するか若しくは染めてもよく、光沢が強くて弱くてもよい保護ワニスで通常は作製される。保護ワニスは、照射硬化性組成物、熱乾燥組成物又はそれらの任意の組合せであってもよい。1種又は複数種の保護層は、照射硬化性で作製される

10

20

30

40

50

ことが好ましい。UV - 可視光硬化性組成物であることがより好ましい。

【0070】

[070]オフセット印刷は、インクを印刷版からブランケットに転写するステップ、及び次にインクを物品又は基材に適用するステップからなる方法である。従来のオフセット印刷工程においては、印刷版は、インクを付ける前に、通常水又は湿し水で湿らせる。そのような従来の工程において、水は、印刷版の親水性領域（即ち非画像領域）上に膜を形成するが、撥水領域（即ち画像化領域）ではごく僅かな液滴となる。インクを付けたローラーが湿らされた印刷版上を通過するとき、それは水膜により被覆された領域にインクを付けることはできないが、それは撥水領域上の液滴を押しつけてここにインクが乗る。当技術分野においてオフセット凸版又はレターセット印刷とも言われる乾式オフセット印刷は、凸版及び石版印刷両方の特徴を合わせ持つ。そのような工程において、像は、凸版におけるように浮上するが、基材上への印刷前には、ゴムブランケット上のオフセットである。

10

【0071】

[071]オフセット印刷による印刷のために特に好ましい酸化乾燥性インクは、以下の成分を以下の量で含む。

【表1】

含有成分	重量%
本明細書に記載された少なくとも1つの酸化乾燥性ワニス	10～90、 好ましくは25～90
本明細書に記載された1つ又は複数の中性マンガン錯体化合物	0.001～10、 好ましくは0.1～5
本明細書に記載された1つ又は複数の抗酸化剤	0.05～3、 好ましくは0.1～1
本明細書に記載された無機顔料、有機顔料又はそれらの混合物	0～45、 好ましくは0.1～40
本明細書に記載された1つ又は複数のワックス	0.5～5、 好ましくは1～4
本明細書に記載された1つ又は複数の充填剤及び/又は増量剤	0～30、 好ましくは1～20

20

30

酸化乾燥性インクの全重量に基づく重量パーセント、重量パーセントの合計は100%である。

【0072】

[072]凸版レリーフ印刷とも言われる凸版印刷は、文字、数、記号、線又は点などの浮上した要素を含む硬質の金属印刷版からインクを転写することからなる方法である。浮上した印刷要素は、ローラーの使用により一定の厚さのインクの層でコーティングされる。次にインクが物品又は基材に転写される。凸版印刷技法は、書物の印刷、フレキシソ印刷及びレターセットなどの印刷系で使用される。

40

【0073】

[073]凸版印刷による印刷のために特に好ましい酸化乾燥性インクは、以下の成分を以下の量で含む。

【表 2】

含有成分	重量%
本明細書に記載された少なくとも1つの酸化乾燥性ワニス	10～90、 好ましくは25～90
本明細書に記載された1つ又は複数の中性マンガン錯体化合物	0.001～10、 好ましくは0.1～5
本明細書に記載された1つ又は複数の抗酸化剤	0.05～3、 好ましくは0.5～2
本明細書に記載された無機顔料、有機顔料又はそれらの混合物	0～45、 好ましくは0.1～40
本明細書に記載された1つ又は複数種のワックス	0～5、 好ましくは0.5～4
本明細書に記載された1つ又は複数の充填剤及び/又は増量剤	0～35、 好ましくは1～30

10

酸化乾燥性インクの全重量に基づく重量パーセント、重量パーセントの合計は100%である。

20

【0074】

[074]凹版印刷とは、特にセキュリティ文書を印刷する分野において使用される印刷方法を指す。凹版印刷工程において、印刷されるべき模様又は像を彫られた版を担持する回転する彫られた鋼のシリンダーに、インクが、1つ又は複数の選択的インク付けシリンダー（複数可）（又はシャブロンシリンダー）を用いて供給され、各選択的インク付けシリンダーが、少なくとも1種の対応する色でインク付けされて複数の色調の可視的特徴を形成する。さらに、凹版印刷工程は、凹版印刷デバイスの表面に存在するあらゆる過剰のインクも拭き取ることを含む。拭き取り工程は、紙又はティッシュの拭き取りシステム（「キャラコ」）、又はポリマーロールの拭き取りシステム（「拭き取りシリンダー」）を使用して実施される。その結果、版は基材、例えば、紙、シート又はウェブ形態の複合体又はポリマー材料と接触することになり、インクが、圧力下で凹版印刷デバイスの彫刻から印刷されるべき基材に転写されて厚い印刷図案を基材上に形成する。凹版印刷は、最も調和した及び繊細な線の高品質の印刷を生ずる。これは、セキュリティ文書の分野、特に銀行券及び切手における繊細な図案を描くために選択される印刷技法である。

30

【0075】

[075]凹版印刷による印刷のために特に好ましい酸化乾燥性インクは、以下の成分を以下の量で含む。

【表 3】

含有成分	重量%
本明細書に記載された少なくとも1つの酸化乾燥性ワニス	10～90、 好ましくは15～80
本明細書に記載された1つ又は複数の中性マンガン錯体化合物	0.001～10、 好ましくは0.1～5
本明細書に記載された無機顔料、有機顔料又はそれらの混合物	0～45、 好ましくは0.1～40
本明細書に記載された1つ又は複数のワックス	0.5～15、 好ましくは2～10
本明細書に記載された1つ又は複数の充填剤及び/又は増量剤	0～40、 好ましくは10～40

10

酸化乾燥性インクの全重量に基づく重量パーセント、重量パーセントの合計は100%である。

【実施例】

20

【0076】

[076]ここで、実施例を参照して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。下の実施例は、オフセットの異なった酸化乾燥性インク組成物における式(I I)の乾燥剤の使用について、参照乾燥剤と比較してさらなる詳細を提供する。

【0077】

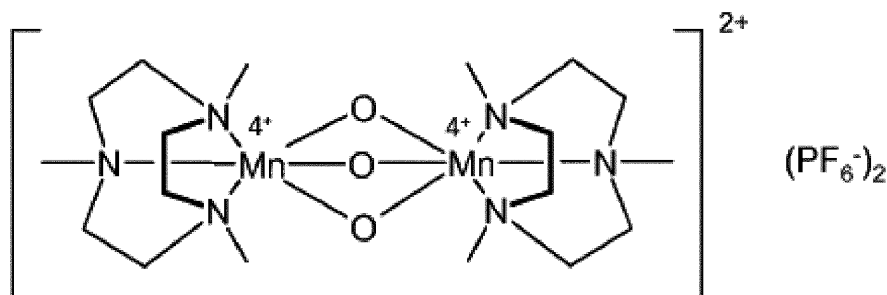
【077】イオン性マンガン錯体 D 6 及び D 7 の合成 (比較例)

イオン性マンガン錯体 D 6 及び D 7 は、国際公開第 2 0 1 1 / 0 9 8 5 8 7 A 1 号、2 3 ~ 2 4 ページに記載されており、以下の構造を有する。

D 6 $[(MeTACN)_2Mn_2(O_3)]^{2+}(PF_6^-)_2$ 錯体) :

30

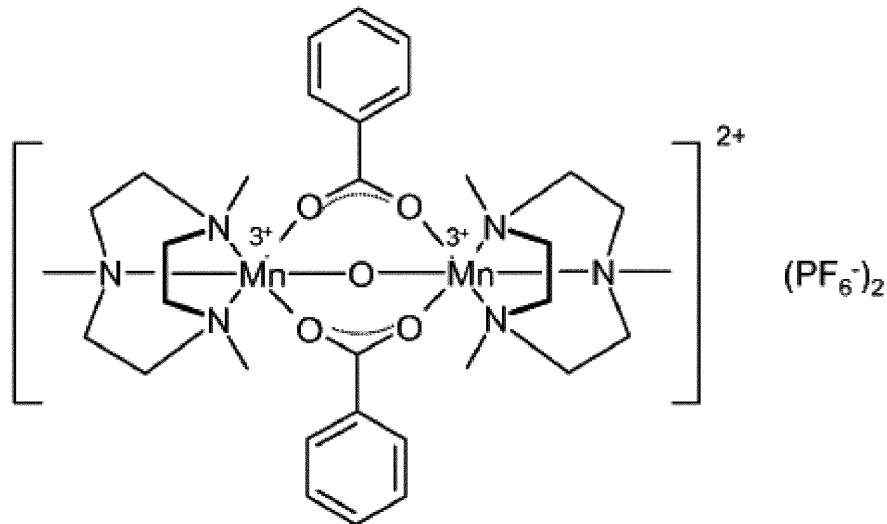
【化 4】



40

D 7 $[(MeTACN)_2Mn_2(O)((OOC C_6 H_5)_2)]^{2+}(PF_6^-)_2$ 錯体) :

【化5】



10

3座リガンドN, N', N''-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン (MeTACN) は、ABC R GmbH & Co KG、Karlsruhe、ドイツから入手した。全ての他の製品は、Fluka、Buchs、スイスから入手した。

20

D6の合成は、引用文献K. Wieghardtら、JACS、(1988)、110、7398~7411ページ、及びJ. Chem. Soc. Chem Commun.、(1985)、347~349ページと類似の国際公開第2011/098583号A1、22ページ31行~23ページ2行に開示されているようにして実施した。

アルゴン雰囲気下で、N, N', N''-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン (8.6 g、49.9 mmol) の85:15 EtOH/H₂O混合物 (260 ml) 中の溶液を、酢酸マンガンMn(CH₃COO)₃·2H₂O (7.74 g、28.9 mmol) 及び酢酸ナトリウム (17.2 g、151 mmol) で処理した。透明な深赤色溶液が得られた。濃過塩素酸HClO₄及び過塩素酸ナトリウムNaClO₄ (25.8 g) を添加することにより、溶液のpHをpH = 5に調節した。深赤色結晶が沈殿して、

30

8.0 gの[(N, N', N''-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)₂Mn^{III}₂(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂](ClO₄)₂が生じた(58%)。それに続いて、トリエチルアミン(48 ml)を、EtOH/H₂O (480 ml) の1:1混合物に溶解した[(N, N', N''-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)₂Mn^{III}₂(μ-O)(μ-CH₃CO₂)₂](ClO₄)₂ (8 g、9.95 mmol) の溶液に添加した。NaPF₆ (32 g、55 mmol) を添加した。沈殿した二酸化マンガンMnO₂を濾過により除去した。マンガン錯体D6は大きい赤色結晶として結晶化した。MeCN/EtOHの1:9混合物からの再結晶で、3.63 gの赤色結晶が生じた(45%)。

微量分析(2回測定) C₁₈H₄₂N₆O₃Mn₂F₁₂P₂ (計算値: C%: 27.35; H%: 5.36、N%: 10.63): C%: 27.13及び27.16; H%: 5.27及び5.29、N%: 10.52及び10.56。D6の生成物の構造はX線結晶構造分析により確認した。

40

D7の調製(国際公開第2011/098583号A1号、23ページに、マンガンカルボキシレート錯体Aとして開示されている)は、国際公開第2011/098583号A1号、23ページ10~16行に記載されたようにして実施した。

40 mlのH₂O中のL-アスコルビン酸(0.37 g、2.1 mmol)の溶液を、マンガン錯体D6(1.6 g、2.02 mmol)及び安息香酸(0.47 g、3.84 mmol)の400 mlのH₂O中の溶液に、急速な攪拌下で添加した。マンガン錯体D7は、深紫色の結晶として沈殿した(0.90 g、45%)。

50

ESI-MS: $(C_{32}H_{52}N_6O_5Mn_2)^{2+}$ ($M = 710.27601$; $m/z = 355.1377$ ($z = 2$ として)。

微量分析(2回測定) $C_{32}H_{52}N_6O_5Mn_2F_{12}P_2$ (計算値: C%: 38.41; H%: 5.24、N%: 8.40): C%: 37.71及び37.77; H%: 4.78及び4.89、N%: 8.14及び8.19。D7の生成物の構造はX線結晶構造分析により確認した。

【0078】

[078] オフセット用の酸化乾燥性インク組成物の調製

酸化乾燥性インク組成物は、表1にリストで示した含有成分を室温で混合することにより調製した。生じたペーストをSDY300の3つの回転ミルに3回通して破碎した(最初の通過は6 barの圧力で、2回目及び3回目の通過は12 barの圧力で)。

10

乾燥剤をこの前に記載したようにして得られたペーストに添加して(表3~5に挙げた量で)、前記のそのように得られた組成物の約10gを、スピードミキサー(Speed Mixer)(商標)(Hauschild EngineeringからのDAC150 SP CM31)中2500rpmの速度で3分間室温で混合した。オフセット用の酸化乾燥性インク組成物の粘度を、Haake Roto Visco 1回転式レオメーター(40及び1000 s^{-1})で表1に示したように測定した。

【0079】

[079] 印刷方法

オフセット用の酸化乾燥性インク組成物を、PrufbauからのMultipurpose Printability Testerを用いて表3~5に示した基材に印刷した。オフセット用の酸化乾燥性インク組成物の量は、表3~5に示したように $1g/m^2$ 又は $4g/m^2$ であった。

20

【0080】

[080] 乾燥時間の測定方法

オフセット用の酸化乾燥性インク組成物を基材に印刷した後約1時間で、試験検体(2cm x 3cmの四角片)を切った。該四角片を同じ基材のブランクの四角片で覆った。合わせた四角片を、Intaglio Proof Press ORMA Gに80で3.4 barの圧力下に通した。四角片を分離して、任意のインク組成物の転写をブランクの基材四角片上で検査した。該工程を、1時間毎に、インク組成物の転写がブランクのポリマー基材四角片で見えなくなるまで繰り返した。実験室の条件は、20~22及び50~60%の相対湿度であった。

30

【0081】

[081] 安定性の測定方法

オフセット用の酸化乾燥性インク組成物の安定性を、ガラス板にコーティングされた厚い層により評価した。安定期間とは、オフセット用の酸化乾燥性インク組成物が、ガラス板上に皮張りの形成が観察されずに留まる時間を指す。

2枚の厚さ55マイクロメートルの粘着テープを、ガラス板の2つの端に置いた。ガラス板上の2枚の接着剤テープの間に、スパチュラを用いてオフセット用の酸化乾燥性インク組成物試料をコーティングした。粘着テープを除去した。

40

オフセット用の酸化乾燥性インク組成物が付いたガラス板を、Mickle Lab EngineeringからのDrying Recorder BK10又はBK3の上に置いた。インクのコーティングが完全に乾燥するまで、即ち、ASTM5895の基準によるステージ(IV、Dry-Through Time)に対応して、Drying Recorderの針がコーティングされた試料中に何のマークも残さなくなるまでの時間を記録した。その時間が該インク組成物の安定時間として記録される。実験室条件20~22及び50~60%の相対湿度であった。

【0082】

[082] CIELAB(1976)による E 測定方法

乾燥剤D#を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物と乾燥剤D2を3.7wt%

50

で含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物（比較例 C 2）との間の色の差を測定して E C I E L A B（1976）として表した。E 値は、D a t a c o l o r の分光光度計 S F 3 0 0 で測定した。測定は、ダブルビーム分光光度計を用いて、拡散照明器 / 検出の幾何学的配置 8 ° で実施した（球の直径：66 mm；B a S O 4 でコーティングされた光源：パルスキセノン、約 D 6 5 に露光した（標準的観察者 10 °））。

E は、比較例 C 2 の試料を参照化合物として使用して以下により測定した。

$$E = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} = [(L^* (\text{試料} \#) - L^* (\text{C} 2))^2 + (a^* (\text{試料} \#) - a^* (\text{C} 2))^2 + (b^* (\text{試料} \#) - b^* (\text{C} 2))^2]^{1/2}、ここで、$$

L * は明度の差であり、

a * は赤色 - 緑色の差であり、

b * は青色 / 黄色の差である。

E が大きいほど標準として使用された試料（C 2、D 2 を 0.35 wt % の金属濃度で含む試料）の色からの強い偏りを示す。

【0083】

[083] 褐色化の測定方法

褐色化値は、P h y m a の分光光度計 W I C O 1 0 5 & 5 を用いて測定した。

乾燥したオフセット用の酸化乾燥性インク組成物を、D 6 5 光源を用いて（C I E 10 ° 標準観察者）45 ° で（基材表面の法線方向から）照明した。色相値「h」の測定は、0 ° で（基材表面の法線方向から）及び - 22.5 ° で（基材表面の法線方向から）実施した。差 | h | を以下の式：

$$| h | = h (0 . \circ) - h (- 2 2 . 5 . \circ)$$

を用いて計算した。

| h | が大きいほど2つの観察角度において示される色差は大きく、即ち、褐色化効果が強い。

【0084】

[084] 黄ばみ

オフセット用の酸化乾燥性インク組成物で作製された層の黄ばみは、b * C I E L A B（1976）として表される。b * 値は、D a t a c o l o r の分光光度計マイクロフラッシュ（M i c r o f l a s h）（登録商標）M F 4 5 を用いて測定した。オフセット用の酸化乾燥性インク組成物は、D 6 5 光源（10 ° 標準観察者）で照明した。b * は以下の式：

$$b^* = [b^*_{\text{オープン中60度7日後}} - b^*_{\text{オープン中60度1日後}}]$$

$$b^* = [b^*_{\text{オープン中60度14日後}} - b^*_{\text{オープン中60度1日後}}]$$

により計算した。

10

20

30

【表 4】

表1.オフセット用の酸化乾燥性インク組成物

含有成分	組成物11 wt-%	組成物12 wt-%	組成物13 wt-%
ワニスI アルキド樹脂(Uralac AD85)	30	30	30
ワニスII (40部の桐油中で加熱して20部の鉍物 油に溶解した40部のフェノール性/アル キルフェノール樹脂(PKWF6/9af))	40.73	40.73	57.73
顔料(C.I.ピグメントバイオレット23)	25	-	-
白色顔料(TiO ₂)	-	25	-
ヒュームドシリカ	-	-	8
ワックス(PEワックス)	4	4	4
酸化防止剤(tert-ブチルヒドロキノン)	0.27	0.27	0.27
粘度(Pa・s)	8.5	4.1	7.1

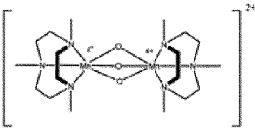
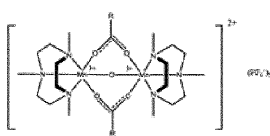
wt%はオフセット用の酸化乾燥性インク組成物の全重量に基づく。

10

20

【表 5】

表2:酸化触媒(乾燥剤)

酸化触媒	金属	乾燥剤成分	乾燥剤中における乾燥剤成分の濃度 [wt-%]	乾燥剤中における金属(複数可)の濃度 [wt-%] ^a
D1 Nuodex DryCoat	Mn ²⁺ + Mn ⁺	構造(II)の混合物 CAS [1381939-25-82] エチルヘキサノール CAS [104-76-7] 脱芳香族ケロシン CAS [64742-48-9]	<10 <5 70-90	1
D2	Co ²⁺ Mn ²⁺	オクタン酸Co CAS [136-52-7] オクタン酸Mn CAS [13434-24-7] C12-C18-炭化水素 CAS [93924-45-9] 脂肪酸 CAS [61789-52-4]	20-50 20-50 20-50 1-5	4.7 4.7
D3 Borchers乾燥0411HS	Mn ²⁺	ネオデカン酸マンガン CAS [27253-32-3] 2,2'-ビピリジル 脂肪酸エステル	40-60 < 20 20-40	7
D4 Shepherd Mirecourt OCTMO 155E	Mo ²⁺	ビス(2-エチルヘキサノエー ト-O)ジオキソモリブデン CAS [94232-43-6] 2-エチルヘキサン酸	62 38	15.3
D5 Borchers VP0132	V ²⁺	バナジウム化合物 リン酸水素ジブチル	50-70 20-27	5.1
D6 		MnMeTACN ²⁺ (PF ₆) ₂ アセトン	10 90	1.39
D7  式中、R=Ph		アセトン	10 90	1.09

^a ICP-MSにより分析定量した

10

20

30

40

【表 6】

表3:11に基づき、種々の乾燥剤を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物(実施例E#及び比較例C#)

実施例	基材	乾燥剤 / [wt-%]	インク組成物中の金属 / [wt-%]	乾燥時間[時間] ^b	ガラス板上における安定性[時間]	ΔE ^c	褐色化 ^c
E1	Guardian (登録商標)	D1/3.5	D1/0.035	5	>48	2.25	-4.55
C1	Guardian (登録商標)	D2/0.37	D2/0.035	40	>48	-	-
C2	Guardian (登録商標)	D2/3.7	D2/0.35	16	>48	標準	-15.51
C3	Guardian (登録商標)	D3/0.5	D3/0.035	40	>48	-	-
C4	Guardian (登録商標)	D3/5.0	D3/0.35	8	37	1.18	-7.65
C5	Guardian (登録商標)	D4/0.23	D4/0.035	>48	>48	-	-
C6	Guardian (登録商標)	D4/2.3	D4/0.35	>48	>48	7.17	-27.73
C7	Guardian (登録商標)	D5/0.7	D5/0.035	>48	>48	-	-
C8	Guardian (登録商標)	D5/7.0	D5/0.35	20	48	5.27	-34.15
C9	Guardian (登録商標)	D6/2.5	D6/0.035	16	46	11.99	16.96
C10	Guardian (登録商標)	D7/3.2	D7/0.035	>48	48	10.90	109.71

^b 1 g/m²

^c 4 g/m²

Guardian(登録商標)はSecurrencyの市販品である。

表 3 に示したように、本発明によるオフセット用の酸化乾燥性インク組成物 (E 1) は、乾燥剤成分のオクタン酸コバルト及びオクタン酸マンガン (C 1 ~ C 2)、ネオデカン酸マンガン及び 2 , 2 ' - ビピリジル (C 3 ~ C 4)、ビス (2 - エチルヘキサノエート - O) ジオキソモリブデン (C 5 ~ C 6)、バナジウム化合物 (C 7 ~ C 8) 又はマンガン化合物 (C 9 ~ C 1 0) を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物と比較して、短縮された乾燥時間を示した。同量の金属 (0 . 0 3 5 w t %) を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物に対して、本発明によるオフセット用の酸化乾燥性インク組成物 (E 1) は、少なくとも 3 倍の乾燥時間の短縮を示した。

大きく短縮された乾燥時間に加えて、本発明によるオフセット用の酸化乾燥性インク組成物 (E 1) は、改善された褐色化挙動をさらに示した。

10

20

30

40

【表 7】

表4:11に基づき、異なる乾燥剤を含み、異なる基材に印刷されたオフセット用の酸化乾燥性インク組成物

	乾燥剤 [wt-%]	インク組成物中の金属 [wt-%]	基材に付いた乾燥時間[時間] ^b				
			Guardian (登録商標)	WinTHRU (登録商標)	Hybrid(商標)	Luxor(登録商標) /Alufin(登録商標)	Diamone (登録商標)
E2	D1/3.5	D1/0.035	5	24	4	16	4
C11	D2/0.37	D2/0.035	40	48	24	40	24
C12	D2/3.7	D2/0.35	16	24	8	16	8
C13	D3/0.5	D3/0.035	40	48	16	40	20
C14	D4/0.23	D4/0.035	>48	>48	>48	>48	>48
C15	D5/0.7	D5/0.035	>48	>48	>48	>48	>48
C16	D6/2.5	D6/0.035	16	>48	10	20	8
C17	D7/3.2	D7/0.035	>48	>48	30	>48	24

Guardian(登録商標)及びWinTHRU(登録商標)は、Securrencyの市販品である。

Hybrid(商標)は、Louisenthalの市販品である。

Luxor(登録商標)/Alufin(登録商標) KPW Hot Stampingは、Leonhard Kurz Stiftungの市販品である。

Diamone(登録商標)は、Arjowigginsの市販品である。

表 4 に示したように、本発明によるオフセット用の酸化乾燥性インク組成物 (E 2) の乾燥時間に関する改善された性能は、異なる非多孔質基材にインクが適用された場合と同様である。同様な性能が、乾燥剤成分としてオクタン酸コバルト及びオクタン酸マンガン (C 1 2) を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物を用いても、幾つかの基材で得ることができるが、前記乾燥剤成分は、本発明による組成物中に存在する量よりも 1 0 倍の量で存在した (0 . 0 3 5 w t % の代わりに 0 . 3 5 w t %) 。

10

20

30

【表 8】

表5A-1: I2に基づき種々の乾燥剤を含むオプセット用の酸化乾燥性インク組成物(実施例E#及び比較例C#)

乾燥剤	乾燥剤	乾燥剤 / [wt-%]	インク組成物中の金属 / [wt-%]	金属	b ₁ 60℃ 21日 後	b ₂ 60℃ 22日 後	b ₃ 60℃ 24日 後	b ₄ 60℃ 27日 後	b ₅ 60℃ 21日 後	b ₆ 60℃ 28日 後	b ₇ 60℃ 25日 後	
E3	Guardian (登録商標)	D1/3.5	D1/0.035	5.78	17.11	17.94	18.99	19.63	20.39	20.63	20.92	22.53
C18	Guardian (登録商標)	D2/0.37	D2/0.035	5.05	12.98	14.15	15.51	16.52	17.57	18.08	18.26	19.72
C19	Guardian (登録商標)	D2/3.7	D2/0.35	5.56	15.42	17.68	19.11	20.07	21.27	21.88	21.90	23.35
C20	Guardian (登録商標)	D3/0.5	D3/0.035	5.64	13.61	14.58	15.47	16.38	17.25	17.18	18.02	19.52
C21	Guardian (登録商標)	D4/0.23	D4/0.035	5.96	9.19	9.66	9.94	10.38	11.23	11.98	12.25	13.69
C22	Guardian (登録商標)	D5/0.7	D5/0.035	5.55	10.55	11.83	13.23	14.36	16.09	17.08	17.07	18.73
C23	Guardian (登録商標)	D6/2.5	D6/0.035	5.69	12.45	12.47	13.89	14.80	16.00	16.23	16.48	17.68
C24	Guardian (登録商標)	D7/3.2	D7/0.035	5.64	8.89	9.14	9.29	9.91	11.00	11.11	11.37	12.92

c 4 g/m²

10

20

30

40

【表 9】

表5A-2: 12に基づき種々の乾燥剤を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物(実施例E#及び比較例C#)

実施例	基材	乾燥剤 / [wt-%]	インク組成物中の金属 / [wt-%]	Δb^* (b* オフセット7日後-b* オフセット1日後)	Δb^* (b* オフセット14日後-b* オフセット1日後)	Δb^* (b* オフセット21日後-b* オフセット1日後)	Δb^* (b* オフセット28日後-b* オフセット1日後)	Δb^* (b* オフセット56日後-b* オフセット1日後)
E3	Guardian (登録商標)	D1/3.5	D1/0.035	2.52	3.28	3.52	3.81	5.42
C18	Guardian (登録商標)	D2/0.37	D2/0.035	3.54	4.59	5.10	5.28	6.74
C19	Guardian (登録商標)	D2/3.7	D2/0.35	4.65	5.85	6.46	6.48	7.93
C20	Guardian (登録商標)	D3/0.5	D3/0.035	2.77	3.64	3.57	4.41	5.91
C21	Guardian (登録商標)	D4/0.23	D4/0.035	1.19	2.04	2.79	3.06	4.50
C22	Guardian (登録商標)	D5/0.7	D5/0.035	3.81	5.54	6.53	6.52	8.18
C23	Guardian (登録商標)	D6/2.5	D6/0.035	2.35	3.55	3.78	4.03	5.23
C24	Guardian (登録商標)	D7/3.2	D7/0.035	1.02	2.11	2.22	2.48	4.03

10

20

30

40

【表 10】

表5B-1: I3に基づき種々の乾燥剤を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物(実施例E#及び比較例C#)

実施例	乾燥剤	乾燥剤 / [wt-%]	インク組成物中の割合 / [wt-%]	中量	b ¹ / 60℃で1日	b ² / 60℃で2日	b ³ / 60℃で4日	b ⁴ / 60℃で7日	b ⁵ / 60℃で14日	b ⁶ / 60℃で21日	b ⁷ / 60℃で28日	b ⁸ / 60℃で35日
E4	Guardian (登録商標)	D1/3.5	D1/0.035	7.25	20.05	21.21	22.23	23.04	24.30	25.13	25.59	26.54
C25	Guardian (登録商標)	D2/0.37	D2/0.035	7.06	16.75	18.95	20.17	22.18	23.38	24.63	24.17	26.31
C26	Guardian (登録商標)	D2/3.7	D2/0.35	7.16	22.09	23.25	23.78	26.26	27.71	28.65	28.93	30.60
C27	Guardian (登録商標)	D3/0.5	D3/0.035	7.22	17.2	18.62	19.87	21.13	22.02	23.75	23.86	25.33
C28	Guardian (登録商標)	D4/0.23	D4/0.035	7.68	12.13	13.14	14.03	15.12	16.25	17.62	17.93	20.20
C29	Guardian (登録商標)	D5/0.7	D5/0.035	7.21	14.45	14.45	16.67	17.59	18.85	19.83	20.58	22.57
C30	Guardian (登録商標)	D6/2.5	D6/0.035	7.02	17.98	19.50	19.43	21.28	22.82	23.68	24.10	24.82
C31	Guardian (登録商標)	D7/3.2	D7/0.035	6.73	13.20	14.07	14.74	16.82	17.83	17.93	18.57	20.60

° 4 g/m²

10

20

30

40

【表 1 1】

表5B-2: I3に基づき種々の乾燥剤を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物(実施例E#及び比較例C#)

実施例	材料	乾燥剤 / [wt-%]	インク組成物中の金属 / [wt-%]	Δb^* (b*オフセット7日後-b*オフセット1日後)	Δb^* (b*オフセット14日後-b*オフセット1日後)	Δb^* (b*オフセット21日後-b*オフセット1日後)	Δb^* (b*オフセット28日後-b*オフセット1日後)	Δb^* (b*オフセット56日後-b*オフセット1日後)
E4	Guardian (登録商標)	D1/3.5	D1/0.035	2.99	4.25	5.08	5.54	6.49
C25	Guardian (登録商標)	D2/0.37	D2/0.035	5.43	6.63	7.88	7.42	9.56
C26	Guardian (登録商標)	D2/3.7	D2/0.35	4.17	5.62	6.56	6.84	8.51
C27	Guardian (登録商標)	D3/0.5	D3/0.035	3.93	4.82	6.55	6.66	8.13
C28	Guardian (登録商標)	D4/0.23	D4/0.035	2.99	4.12	5.49	5.80	8.07
C29	Guardian (登録商標)	D5/0.7	D5/0.035	3.14	4.40	5.38	6.13	8.12
C30	Guardian (登録商標)	D6/2.5	D6/0.035	3.30	4.84	5.70	6.12	6.84
C31	Guardian (登録商標)	D7/3.2	D7/0.035	3.62	4.63	4.73	5.37	7.40

10

20

30

40

表 5 A - 1 / 2 及び 5 B - 1 / 2 に示したように、本発明によるオフセット用の酸化乾燥性インク組成物 (E 3 ~ 4) は、劣化の過程で、他のインク組成物と比較して類似の又は改善された非黄ばみ特性を示した。乾燥剤成分としてビス (2 - エチルヘキサノエート

50

- O) ジオキソモリブデン (D 4、C 2 1 及び C 2 8) を含むオフセット用の酸化乾燥性インク組成物は、劣化の過程で、本発明によるオフセット用の酸化乾燥性インク組成物 (E 3 及び E 4) と比較して類似の又はより優れた非黄ばみ特性を示したが、新しく調製したインク組成物 (C 2 1 及び C 2 8) は、モリブデン錯体に起因する固有の褐色がかかった色調を有し、この色調は時間が経ってもそのままであった。

表 3 ~ 5 に示したように、酸化乾燥性インク中において構造 (I I) の中性マンガン錯体化合物を使用することにより、驚くべきことに、当分野で一般的に使用される他の乾燥剤と比較して環境に優しい解決法であると同時に劣化の過程で良好な非黄ばみ特性及び挙動を維持しながらも、インクが非多孔質基材に適用された場合に乾燥時間を大きく短縮した。

それに加えて、有色の顔料を含む酸化乾燥性インク中において、構造 (I I) の中性マンガン錯体化合物を使用することにより、上記の利点だけでなく驚くべきことに改善された褐色化性能ももたらされた。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/073585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D11/02 B41M3/14 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/098583 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; JANSSEN JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS [NL]; KLEUSK) 18 August 2011 (2011-08-18) cited in the application page 21, line 15 - line 26; claims; examples	1-15
A	EP 1 790 701 A1 (SICPA HOLDING SA [CH]) 30 May 2007 (2007-05-30) claims; examples	1-15
A	EP 0 285 359 A2 (TANIGUCHI INK MFG [JP]) 5 October 1988 (1988-10-05) claims; examples	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 December 2013		17/12/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Schmitz, Volker

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/073585

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2011098583	A1	18-08-2011	CN 102834473 A	19-12-2012
			CN 102844390 A	26-12-2012
			CN 102858892 A	02-01-2013
			EP 2534215 A1	19-12-2012
			EP 2534216 A1	19-12-2012
			EP 2534217 A1	19-12-2012
			US 2013102709 A1	25-04-2013
			US 2013123410 A1	16-05-2013
			US 2013203903 A1	08-08-2013
			WO 2011098583 A1	18-08-2011
			WO 2011098584 A1	18-08-2011
			WO 2011098587 A1	18-08-2011
			EP 1790701	A1
AR 058235 A1	23-01-2008			
AT 420144 T	15-01-2009			
AU 2006316553 A1	31-05-2007			
BR P10619027 A2	20-09-2011			
CA 2629933 A1	31-05-2007			
CN 101316906 A	03-12-2008			
DK 1790701 T3	06-04-2009			
EA 200801422 A1	30-10-2008			
EG 25550 A	15-02-2012			
EP 1790701 A1	30-05-2007			
ES 2321008 T3	01-06-2009			
HR P20090172 T3	31-05-2009			
JP 2009517490 A	30-04-2009			
KR 20080079252 A	29-08-2008			
MA 30054 B1	01-12-2008			
MY 143588 A	31-05-2011			
NZ 568420 A	12-01-2012			
PT 1790701 E	05-03-2009			
SI 1790701 T1	30-06-2009			
US 2008241492 A1	02-10-2008			
US 2012065313 A1	15-03-2012			
WO 2007060133 A1	31-05-2007			
ZA 200804365 A	29-04-2009			
EP 0285359	A2	05-10-1988	DE 3886246 D1	27-01-1994
			DE 3886246 T2	07-07-1994
			EP 0285359 A2	05-10-1988
			JP H064799 B2	19-01-1994
			JP S63243178 A	11-10-1988
			US 4938801 A	03-07-1990
			US 5074915 A	24-12-1991

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 グラッシー, アンカ
スイス, シーエイチ - 1 0 0 9 ピュリー, シュマン ドゥ フォ ブラン 2 0 シー

(72)発明者 ルプランス, セシル
スイス, シーエイチ - 1 4 0 0 イヴェルドン - レ - バン, ル ドゥ シュミネ 3 8

Fターム(参考) 2H113 AA06 BA01 BA03 BA05 BB08 BB10 BB22 BC13 CA39 DA39
DA66 EA10
4J039 AB12 AE02 AE06 AF03 BA39 BB01 BC33 BC59 BE01 BE14
CA07 EA02 EA24 EA26 EA27 FA01 FA02 GA01 GA02 GA03