

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 4 日(04.08.2016)



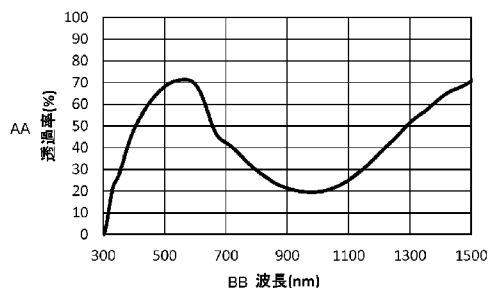
(10) 国際公開番号
WO 2016/121842 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) *C09D 11/037* (2014.01)
B41M 3/14 (2006.01) *C09D 11/50* (2014.01)
B42D 25/382 (2014.01) *C09K 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052400
- (22) 国際出願日: 2016 年 1 月 27 日(27.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-012897 2015 年 1 月 27 日(27.01.2015) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋五丁目 1 1 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岡田 美香(OKADA Mika); 〒8952501 鹿児島県伊佐市大口牛尾 1 7 5 5 - 2 大口電子株式会社 インク材料部内 Kagoshima (JP). 福山英昭(FUKUYAMA Hideaki); 〒8952501 鹿児島県伊佐市大口牛尾 1 7 5 5 - 2 大口電子株式会社 インク材料部内 Kagoshima (JP).
- (74) 代理人: 阿仁屋 節雄(ANIYA Setuo); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目 6 番 1 号 2 1 東和ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: NEAR-INFRARED RAY ABSORBING MICROPARTICLE DISPERSION SOLUTION, PRODUCTION METHOD THEREOF, COUNTERFEIT-PREVENTING INK COMPOSITION USING SAID NEAR-INFRARED RAY ABSORBING MICROPARTICLE DISPERSION SOLUTION, AND ANTI-COUNTERFEIT PRINTED MATTER USING SAID NEAR-INFRARED RAY ABSORBING MICROPARTICLES

(54) 発明の名称: 近赤外線吸収微粒子分散液とその製造方法、近赤外線吸収微粒子分散液を用いた偽造防止インク組成物、および近赤外線吸収微粒子を用いた偽造防止印刷物



AA Transmittance (%)
BB Wavelength (nm)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution which has infrared region absorption capacity, has clear contrast and can be applied in offset printing; a method of producing the near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution; a counterfeit-preventing ink composition using said near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution; and anti-counterfeit printed matter using said near-infrared ray absorbing microparticles. A near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution is provided which contains one or more solvents selected from petroleum-based solvents, 2-25 mass% of one or more types of near-infrared ray absorbing microparticles selected from hexaboride particles represented by the general formula XB_n , and a dispersant which is soluble in the solvent and includes a fatty acid in the structure; also provided is a counterfeit-preventing ink composition which contains the near-infrared ray absorbing microparticle dispersion solution. Further, by means of printed matter containing the near-infrared ray absorbing microparticles, anti-counterfeit printed matter is provided which has an excellent anti-counterfeiting effect.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/121842 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

近赤外線領域の吸収能力を有し、コントラストが明確であり、オフセット印刷への適用可能な近赤外線吸収微粒子分散液とその製造方法、近赤外線吸収微粒子分散液を用いた偽造防止インク組成物及び、近赤外線吸収微粒子を用いた偽造防止印刷物を提供する。石油系溶剤から選択される 1 種類以上の溶剤と、2 質量%以上 25 質量%以下の、一般式が X-B で表記される六ホウ化物微粒子から選択される 1 種以上の近赤外線吸収微粒子と、前記溶剤に可溶な脂肪酸を構造中に有する分散剤とを含む近赤外線吸収微粒子分散液、近赤外線吸収微粒子分散液を含む偽造防止インク組成物を提供する。また、近赤外線吸収微粒子を含む印刷物によって、偽造防止効果に優れた偽造防止印刷物を提供する。

明 細 書

発明の名称：

近赤外線吸収微粒子分散液とその製造方法、近赤外線吸収微粒子分散液を用いた偽造防止インク組成物、および近赤外線吸収微粒子を用いた偽造防止印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線領域に吸収能力を有し、オフセット印刷へ適用可能な、近赤外線吸収微粒子分散液とその製造方法、近赤外線吸収微粒子分散液を用いた偽造防止インク組成物及び、近赤外線吸収微粒子を用いた偽造防止印刷物に関するものである。

背景技術

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

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

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

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

[0005] 前記赤外線吸収材料を用いたものとして、例えば、特許文献1にはフタロ

シアニン化合物を用いたものが提案されている。

また、特許文献2では、錫ドーブ酸化インジウムを用いたものが提案されている。

[0006] 一方、本発明者らは、高い可視光透過性と近赤外線吸収機能を有する材料として一般式 XB_6 。(ただし、元素Xは、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、SrまたはCaから選択される少なくとも1種以上の元素である。)で表される六ホウ化物微粒子を用い、当該六ホウ化物微粒子を有機溶媒中に分散した選択透過膜用塗布液を、特許文献3および特許文献4として開示している。また本発明者らは、近赤外線吸収材料として前記六ホウ化物微粒子を含む偽造防止インク組成物を溶媒中に分散させた偽造防止インクを、特許文献5として開示している。

[0007] 特許文献1：特開平04-320466号公報

特許文献2：特開2000-309736号公報

特許文献3：特開平11-181336号公報

特許文献4：特開2000-96034号公報

特許文献5：特開2004-168842号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

また、特許文献2に用いられている錫ドーブ酸化インジウムを用いた赤外線吸収材料は、可視光として透過または反射する波長領域と、赤外光として吸収する波長領域におけるコントラストが不十分である。この為、当該錫ドーブ酸化インジウムを用いた近赤外線吸収微粒子分散液をオフセット印刷へ適用した場合、印刷部の読み取り精度などが低下する問題があった。

[0009] 一方、特許文献3から5では、近赤外線吸収微粒子はトルエン等の有機溶

剤に分散されている。オフセット印刷の版は撥水性を利用しており、親水性の層（非画線部）と、親油性の層（画線部）からなっている。近赤外線吸収微粒子がエタノールなどのアルコールに分散されているものは極性が高いため、オフセット印刷に用いた場合、版の非画線部にも付く恐れがある。そのため、オフセット印刷に用いることができない。また、近赤外線吸収微粒子がトルエン等の有機溶剤に分散されているものは、ゴム製のブランケットを溶解する可能性が有りオフセット印刷用として用いることは出来なかった。

[0010] そこで、本発明者らは、石油系溶剤を溶剤とし、当該溶剤へ一般式 $X B_a$ （ただし、元素 X は、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Y 、 Sm 、 Eu 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Sr または Ca から選択される少なくとも1種以上の元素、 $4.0 \leq a \leq 6.2$ ）で表される六ホウ化物微粒子を添加し、分散液とすることを試行した。

しかしながら、特許文献3から5に記載の有機溶剤を、樹脂への侵襲性が低い石油系溶剤へ代替しようとしても、当該石油系溶剤が近赤外線吸収微粒子を分散する力は、トルエン等の樹脂への侵襲性が高い有機溶剤に較べて劣り、近赤外線吸収微粒子分散液の粘度が上昇した。そして、近赤外線吸収微粒子分散液の粘度が上昇した結果、近赤外線吸収微粒子の分散粒子径を所定値まで下げることが出来ない、という課題が発生した。

[0011] 本発明は、このような状況の下になされたものであり、その解決しようとする課題は、近赤外線領域の吸収能力を有し、コントラストが明確であり、オフセット印刷への適用可能な近赤外線吸収微粒子分散液と、その製造方法を提供することである。

[0012] また、本発明は、この近赤外線吸収微粒子分散液を含むオフセット印刷が可能な偽造防止インク組成物を提供する。さらに、当該オフセット印刷用の偽造防止インク組成物を用いることよって、コピー等では複製が不可能であり、目視判定によらず機械的に確実に真贋の判定ができ、デザイン上の制約が少なく、偽造防止効果に優れた偽造防止印刷物を提供することを目的とする。

課題を解決する手段

[0013] 上記課題を解決するため、本発明者らが鋭意研究を行った結果、石油系溶剤から選択される１種類以上を溶剤とし、ここへ１０質量％以上２５質量％以下の六ホウ化物微粒子を添加して、粉碎し分散させて分散液とする際に、当該分散液の粘度が１８０ｍＰａ・ｓ以下であれば、六ホウ化物微粒子の粉碎、分散が十分に行われ、オフセット印刷へ適用可能な近赤外線吸収微粒子分散液が得られることを知見した。そして、六ホウ化物微粒子を粉碎し分散する際、当該分散液へ所定の分散剤を添加することで、当該分散液の粘度を１８０ｍＰａ・ｓ以下に保つことが出来ることにも想到した。

そして、上述した近赤外線吸収微粒子分散液を含有する、または、上述した近赤外線吸収微粒子分散液と共に一般のオフセット印刷用インクに通常用いられる顔料を含有するオフセット印刷用の偽造防止インク組成物、当該オフセット印刷用の偽造防止インク組成物を用いて印刷された偽造防止印刷物にも想到し、本発明を完成した。

[0014] 即ち、上述の課題を解決する第１の発明は、
石油系溶剤から選択される１種類以上の溶剤と、
２質量％以上２５質量％以下の、一般式が XB_a で表記される六ホウ化物微粒子（ここで、元素 X は、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Y 、 Sm 、 Eu 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 Sr および Ca から選択される少なくとも１種以上、 $4.0 \leq a \leq 6.2$ ）から選択される１種以上の近赤外線吸収微粒子と、

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

第２の発明は、
前記分散剤が官能基として、２級アミン基、３級アミン基、および、４級アンモニウム基から選択される１種類以上を有することを特徴とする第１の発明に記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第3の発明は、

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

第4の発明は、

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

第5の発明は、

前記近赤外線吸収微粒子の表面が、Si、Ti、Al、Zrから選択される1種以上の化合物で被覆されていることを特徴とする第1から第4の発明のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第6の発明は、

前記近赤外線吸収微粒子の格子定数が0.4100 nm以上0.4160 nm以下であることを特徴とする第1から第5の発明のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第7の発明は、

前記溶剤が、アニリン点75℃以上95℃以下、かつ、沸点150℃以上340℃以下の石油系溶剤から選択される1種類以上であることを特徴とする第1から第6の発明請求項1から6のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第8の発明は、

前記近赤外線吸収微粒子分散液が、さらにバインダーを含むことを特徴とする第1から第7の発明のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液である。

第9の発明は、

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

第10の発明は、

第1から第8の発明のいずれかに記載の赤外線吸収微粒子分散液を含むことを特徴とする偽造防止インク組成物である。

第11の発明は、

さらに、顔料を含むことを特徴とする第10の発明に記載の偽造防止インク組成物である。

第12の発明は、

第11の発明に記載の顔料が有機顔料であり、カーボンブラック、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環系顔料から選択される1種類以上であることを特徴とする偽造防止インク組成物である。

第13の発明は、

第11の発明に記載の顔料が無機顔料であり、白色顔料、体質顔料、赤色顔料、黄色顔料、緑色顔料、青色顔料、紫色顔料、蛍光顔料、示温顔料、パール顔料、金属粉顔料から選択される1種類以上であることを特徴とする偽造防止インク組成物である。

第14の発明は、

可塑剤、酸化防止剤、増粘剤、ワックスから選択される1種類以上を含むことを特徴とする第10から第13の発明のいずれかに記載の偽造防止インク組成物である。

第15の発明は、

基材の一方もしくは両面に、印刷パターンを有する印刷物であって、前記印刷パターンに一般式が XB_a で表記される六ホウ化物微粒子（ここで、元素Xは、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、SrおよびCaから選択される少なくとも1種以上、 $4.0 \leq a \leq 6.2$ ）から選択される1種以上の近赤外線吸収微粒子を含有していることを特徴とする偽造防止印刷物である。

第16の発明は、

印刷パターンがさらに顔料を含むことを特徴とする、第 15 の発明に記載の偽造防止印刷物である。

第 17 の発明は、

顔料が有機顔料であり、カーボンブラック、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環系顔料から選択される 1 種類以上であることを特徴とする、第 16 の発明に記載の偽造防止印刷物である。

第 18 の発明は、

顔料が無機顔料であり、白色顔料、体質顔料、赤色顔料、黄色顔料、緑色顔料、青色顔料、紫色顔料、蛍光顔料、示温顔料、パール顔料、金属粉顔料から選択される 1 種類以上であることを特徴とする、第 16 の発明に記載の偽造防止印刷物である。

第 19 の発明は、

偽造防止印刷物の波長 800 nm ~ 1300 nm の拡散反射率の平均値を、近赤外線吸収微粒子を含まないブランクの波長 800 nm ~ 1300 nm の拡散反射率の平均値で除した値が 0.84 以下であることを特徴とする、第 15 から第 18 の発明のいずれかに記載の偽造防止印刷物である。

発明の効果

[0015] 本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液を用いることで、近赤外線領域の吸収能力を有しコントラストが明確なオフセット印刷を容易に行うことが出来る。また、本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液を用いることでオフセット印刷が可能な偽造防止インク組成物、及び、コピー等では複製が不可能であり、目視判定によらず機械的に確実に真贋の判定ができ、デザイン上の制約が少なく、偽造防止効果に優れた偽造防止印刷物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の実施例 1 に係る分散液 A の乾燥膜における光の透過プロファイルである。

[図2]本発明に用いる高分子分散剤の態様の模式図である。

[図3]本発明に用いる異なる高分子分散剤の態様の模式図である。

[図4]本発明に用いるさらに異なる高分子分散剤の態様の模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明を実施するための形態について、近赤外線吸収微粒子、溶剤、分散剤、近赤外線吸収微粒子の溶剤への分散方法、近赤外線吸収微粒子分散液、オフセット印刷用の偽造防止インク組成物、印刷方法、真贋判定方法の順で詳細に説明する。

[0018] 1. 近赤外線吸収微粒子

本発明に用いられる近赤外線吸収微粒子は、一般式が $X B_a$ （4. $0 \leq a \leq 6$. 2）で表記される六ホウ化物微粒子である。ここで、元素Xは、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、SrおよびCaから選択される少なくとも1種以上である。

具体的には、六ホウ化ランタン $La B_6$ 、六ホウ化セリウム $Ce B_6$ 、六ホウ化プラセオジム $Pr B_6$ 、六ホウ化ネオジム $Nd B_6$ 、六ホウ化ガドリニウム $Gd B_6$ 、六ホウ化テルビウム $Tb B_6$ 、六ホウ化ディスプロシウム $Dy B_6$ 、六ホウ化ホルミウム $Ho B_6$ 、六ホウ化イットリウム $Y B_6$ 、六ホウ化サマリウム $Sm B_6$ 、六ホウ化ユーロピウム $Eu B_6$ 、六ホウ化エルビウム $Er B_6$ 、六ホウ化ツリウム $Tm B_6$ 、六ホウ化イッテルビウム $Yb B_6$ 、六ホウ化ルテチウム $Lu B_6$ 、六ホウ化ランタンセリウム $(La, Ce) B_6$ 、六ホウ化ストロンチウム $Sr B_6$ 、六ホウ化カルシウム $Ca B_6$ から選択される1種以上であることが好ましい。

[0019] 上記六ホウ化物微粒子は、その表面が酸化していないことが好ましい。しかし通常、その表面は僅かに酸化していることが多く、また、微粒子の分散工程で表面の酸化が起こることはある程度避けられない。尤も、その場合でも熱線遮蔽効果を発現する有効性に変わりはなく、従って、表面が酸化された六ホウ化物微粒子でも使用することが可能である。

[0020] また、上記六ホウ化物微粒子は、結晶性が高いほど大きい熱線遮蔽効果が

得られる。尤も、該六ホウ化物微粒子において、結晶性が低くX線回折でブロードな回折ピークを生じるようなものであっても、微粒子内部の基本的な結合が各金属とホウ素の結合から成り立っており、格子定数が 0.4100 nm 以上 0.4160 nm 以下であるならば、所望の熱線遮蔽効果を発現するため、本発明において好ましく適用することが可能である。格子定数は、例えばXRDパターンのデータを基にリートベルト解析を行うことで求めることができる。

[0021] また、当該六ホウ化物微粒子の表面が、シランカップリング剤で被覆処理されていることも好ましい。六ホウ化物微粒子の表面が、シランカップリング剤で被覆処理されていることにより、六ホウ化物微粒子の優れた分散性が得られる。この結果、本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液において、優れた近赤外線吸収機能、可視光領域における透明性が得られるからである。

[0022] 本発明に係る六ホウ化物微粒子を十分細かくかつ均一に分散させた膜では、光の透過率が波長 400 nm ～ 700 nm の間に極大値を持ち、且つ、波長 700 nm ～ 1800 nm の間に極小値を持ち、さらに、当該光の透過率における極大値と極小値との差が、15ポイント以上であることが観察されている。

[0023] ここで、可視光の波長が 380 nm ～ 780 nm であり、人間の視感度が波長 550 nm 付近をピークとする釣鐘型であることを考慮すると、このような熱線遮蔽透明樹脂成形体は、可視光を有効に透過し、それ以外の熱線を有効に反射・吸収する特性を有していることが解る。

[0024] 本発明に係る六ホウ化物微粒子は、波長 350 ～ 400 nm 付近の近紫外領域、及び波長 650 nm ～ 1300 nm 付近の近赤外領域、特に波長 1000 nm 付近の光を大きく吸収する。その為、その透過色調は無色から緑色系となる物が多い。

[0025] また、本発明に係る六ホウ化物微粒子の分散粒子径は、その使用目的によって各々選定することができる。例えば、六ホウ化物微粒子において、近赤外領域の吸収を発揮するためには、分散粒子径を十分に小さくする。これは

六ホウ化物の持つ光の吸収特性が、ナノ粒子特有の現象である局在表面プラズモン共鳴に起因するためである。ここで、分散粒子径とは、溶媒中におけるホウ化物微粒子の凝集粒子径を意味するものであり、市販されている種々の粒度分布計で測定することができる。例えば、ホウ化物微粒子の凝集体も存在する状態で、ホウ化物微粒子が溶媒中に分散された分散液からサンプリングを行い、動的光散乱法を原理とした大塚電子（株）社製ELS-800を用いて測定することができる。

六ホウ化物微粒子の分散粒子径が、例えば1500nmを超えると、当該六ホウ化物微粒子は近赤外領域にほとんど吸収を持たない。これに対し、六ホウ化物微粒子の分散粒子径がおおよそ800nm以下のとき近赤外領域の吸収は強くなり、200nm以下であればさらに強い吸収が発揮され、100nm以下であればさらに強い吸収が発揮される。

[0026] 一方、本発明に係る六ホウ化物微粒子において、可視光領域での透明性・非散乱性は当該微粒子に起因する光散乱を抑制することで得られる。光散乱としては、光の波長に対する粒子径の比によって幾何光学散乱、ミー散乱、レイリー散乱がある。

可視光の場合、当該六ホウ化物微粒子の分散粒子径が1000nm以下であれば幾何光学散乱はほとんど無視できる。そして、分散粒子径が200nm以下であれば、ミー散乱は弱化され、100nm以下であればさらに弱化される。当該微粒子の分散粒子径が、さらに小さい分散粒子径の領域ではレイリー散乱が主な散乱因子となる。そして、レイリー散乱強度は、分散粒子径の6乗に反比例して低減するため、当該微粒子の分散粒子径をさらに減少させることで散乱光を低減させることができ、好ましい。

[0027] 以上を鑑み、さらに、本発明に係る六ホウ化物微粒子分散液がオフセット印刷用の偽造防止インクの原料として用いられることを考慮すると、本発明に係る六ホウ化物微粒子の分散粒子径は200nm以下であることが好ましい。これは分散粒子径が200nm以下であれば、局在表面プラズモン共鳴による六ホウ化物の近赤外吸収が十分に発揮され、かつ可視光の光散乱が十

分に減少するために、印刷物の表面反射光あるいは透過光における〔反射／吸収〕、あるいは〔透過／吸収〕のコントラストが向上するためである。

一方、分散粒子径が1 nm以上であれば、工業的な製造は容易である。

[0028] また、本発明に係る六ホウ化物微粒子の表面が、Si、Ti、Zr、Alの一種以上を含有する酸化物で被覆されていることは、当該六ホウ化物微粒子の耐候性向上の観点から好ましい。

[0029] 2. 溶剤

本発明に用いられる溶剤は、オフセット印刷への適用を考慮して非水溶性であり、かつ、ゴムローラー等を溶解しないことが求められる。具体的には、石油系溶剤から選択される1種類以上の溶剤を用いることが出来る。

[0030] 石油系溶剤としては、芳香族炭化水素の含有量が5重量%以下の原油由来の溶剤であり、沸点が50℃以上350℃以下、好ましくは150℃～340℃の範囲にあるものがよい。石油系溶剤の沸点が50℃以上であれば、六ホウ化物の粒子の粉碎、分散処理時の溶剤の揮発量が過剰とならずハンドリングが容易である。また、石油系溶剤の沸点が350℃以下であれば、十分な乾燥性を有し好ましい。

さらに、石油系溶剤のアニリン点は70℃以上95℃以下の範囲にあることが好ましい。アニリン点が70℃以上の場合には、樹脂を溶解させる能力が過剰にならず、基材がアクリル樹脂等の場合であっても適用可能である。また、オフセット印刷などゴム製治具を用いる印刷工程で用いることはできる。アニリン点が95℃以下であれば、十分な樹脂溶解性を有し、例えば、分散剤が固形であっても、当該分散剤を使用可能となり好ましい。

[0031] 好ましい石油系溶剤の具体例として、市販の石油系溶剤であれば、アイソパーE、エクソールHexane、エクソールHeptane、エクソールE、エクソールD30、エクソールD40、エクソールD60、エクソールD80、エクソールD95、エクソールD110、エクソールD130（以上、エクソンモービル製）等を挙げることができる。

[0032] 3. 分散剤

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

また、当該分散剤の構造は、特に限定されるものではないが、塩基性のアンカー部を有する高分子の分散剤を用いることが好ましい。アンカー部とは、当該高分子分散剤における分子中の部位（基）であって、前記赤外線吸収微粒子表面に吸着する部位（基）である。

本発明においては、特に塩基性のアンカー部を有する高分子分散剤を用いると、インクの保存安定性が改良されるため、好ましい。当該アンカー部となる塩基性の部位（基）としては、（２級アミノ基、３級アミノ基、および、４級アンモニウム基、等の部位（基）が挙げられる。

[0033] 本発明に用いる高分子分散剤の一態様を図２に示す。一般式 $[X-A1-Y-A2-Z]$ において、 $A1$ 、 $A2$ は固体微粒子に吸着する部分（アンカー部）である。そして、当該アンカー部において、固体微粒子に吸着する点（吸着点）を少なくとも１つ有していれば、その構造は特に制限はなく、例えば、鎖状、環状、縮合多環状、あるいはそれらの組み合わせで構成される。また、 $A1$ 、 $A2$ は同一でも異なっても良い。一方、 X 、 Y 、 Z は、溶媒和して固体微粒子表面から液体中に溶け広がる高分子鎖部分であり、以下、 X 及び Z をテール部、 Y をループ部と称する。テール部、ループ部には、単一のモノマーからなるホモポリマー、複数のモノマーからなるコポリマーが用いられる。

[0034] また、本発明に用いる高分子分散剤として、一般式 $[X-A1-Y-A2-Z]$ において、ループ部（ Y ）が存在しない物を用いることができ、この場合、一般式 $[X-A1-A2-Z]$ と同義となる。

さらにまた、本発明に用いる高分子分散剤の一態様として、図３に示す Y が存在せず、一つのアンカー部に２つのテール部が結合した構造も取り得る。この場合、一般式は $[X-A3-Z]$ となる。

さらに加えて、本発明に用いる高分子分散剤の一態様として、図４に示す

Zが存在せず、一つのアンカー部に一つのテール部が結合した構造も取り得る。この場合、一般式は $[X-A4]$ となる。

[0035] 本発明に用いる高分子分散剤を構成するA（本発明において、上述のA1、A2、A3、およびA4を総称して「A」と記載する場合がある。）は、例えば、水素結合や酸・塩基相互作用などによって固体粒子表面と吸着相互作用を有する吸着点（官能基）を少なくとも1つ有している。また、A1、A2は同一であっても異なっても良いが、固体微粒子への吸着性を考慮すると、吸着相互作用を有する吸着点（官能基）として、同じ官能基を有するものが好ましい。また、高分子分散剤の製造の観点からも、A1とA2とが同一であるものが好ましい。

[0036] 次に、本発明に用いる高分子分散剤を構成するX、Y、Zは、各々異なった化学種で構成されていてもよく、また、少なくとも2つが同じ化学種で構成されていてもよい。係るテール部およびループ部は、溶媒和して固体微粒子表面から液体中に溶け広がる部分であるため、上述した固体微粒子を分散させる溶媒に親和性を有する高分子鎖が用いられる。

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

[0037] 本発明に係る石油系溶剤から選択される1種類以上の溶剤へ、2質量%以上25質量%以下の本発明に係る六ホウ化物を加え、そこへ本発明に係る分散剤を加えて、機械的な分散操作を実施した場合、得られた分散液はオフセット印刷機のゴムローラー等を溶解する恐れがなく、好ましい。

[0038] 好ましい分散剤の具体例として市販の分散剤であれば、ディスパービック（DISPERBYK）142；ディスパービック160、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック166、ディスパービック170、ディスパービック180、ディスパービック182、ディスパービック184、ディスパービック190、ディスパービック2155（以上、ビッケミー・ジャパン（株）製）；EF

K A - 4 6、E F K A - 4 7、E F K A - 4 8、E F K A - 4 9（以上、B A S F 社製）；ソルスパース（S O L S P E R S E）1 1 2 0 0、ソルスパース1 3 9 4 0、ソルスパース1 6 0 0 0、ソルスパース1 7 0 0 0、ソルスパース1 8 0 0 0、ソルスパース2 0 0 0 0、ソルスパース2 4 0 0 0、ソルスパース2 7 0 0 0、ソルスパース2 8 0 0 0、ソルスパース3 2 0 0 0、ソルスパース3 3 0 0 0、ソルスパース3 9 0 0 0、ソルスパース5 6 0 0 0、ソルスパース7 1 0 0 0（以上、日本ルーブリゾール（株）製）；ソルプラス（S O L P L U S）ソルプラスD 5 3 0、ソルプラスD P 3 2 0、ソルプラスL 3 0 0、ソルプラスK 5 0 0、ソルプラスR 7 0 0（以上、日本ルーブリゾール（株）製）；アジスパーP B 7 1 1、アジスパーP A 1 1 1、アジスパーP B 8 1 1、アジスパーP W 9 1 1（以上、味の素社製）；フローレンD O P A - 1 5 B、フローレンD O P A - 2 2、フローレンD O P A - 1 7、フローレンT G - 7 3 0 W、フローレンG - 7 0 0、フローレンT G - 7 2 0 W（以上、共栄社化学工業（株）製）等を挙げることができる。

[0039] 本発明に係る分散剤の添加量は、六ホウ化物微粒子100重量部に対して、30重量部以上200重量部以下であることが好ましい。

また、市販の分散剤を用いる場合は、当該分散剤がオフセット印刷用のゴム製のブランケットを溶解する可能性のある溶剤を含有していないことが好ましい。従って、当該分散剤の不揮発分（180℃、20分間加熱後）は高いことが好ましく、例えば95%以上であることが好ましい。

[0040] 4. 近赤外線吸収微粒子の溶剤への分散方法

本発明に係る六ホウ化物微粒子を本発明に係る溶剤へ分散させて、近赤外線吸収微粒子分散液を得る為の分散方法は、当該微粒子を均一に溶剤へ分散する方法であれば任意に選択できる。具体的には、ビーズミル、ボールミル等の湿式媒体ミルを用いることが好ましい。

[0041] 本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液における、六ホウ化物微粒子の濃度は2～25質量%、好ましくは5～25質量%、より好ましくは10～2

5質量%である。

六ホウ化物微粒子の濃度が高いほど、オフセット印刷用の偽造防止インク調製が容易であり好ましい。一方、六ホウ化物微粒子の濃度が25質量%以下であれば、上述した分散剤の添加により、得られる近赤外線吸収微粒子分散液の粘度を180 mPa・s以下に抑制して、六ホウ化物微粒子の粉碎・分散を十分に進めることが出来る。この場合、六ホウ化物微粒子の分散粒子径は、湿式媒体ミルの処理時間により、任意に制御出来る。例えば、処理時間を長くする事により、分散粒子径を小さくすることができる。

[0042] 5. 近赤外線吸収微粒子分散液

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

本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液へ、さらにバインダーを添加してもよい。当該バインダーとしては、本発明に係る溶剤へ溶解できれば特に限定されず、例えば、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性アルキッド樹脂、石油樹脂変性フェノール樹脂などの合成樹脂等が挙げられる。そこで、用途に適したものを選択することが可能である。

[0043] 6. オフセット印刷用の偽造防止インク組成物

本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液、樹脂ワニス成分、植物油成分、石油系溶剤成分、および添加剤を混合して、オフセット印刷用の偽造防止インク組成物を得ることが出来る。

樹脂ワニス成分としては、フェノール樹脂、石油樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂変性ロジン変性フェノール樹脂、植物油変性ロジン変性フェノール樹脂、変性アルキッド樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等任意の樹脂系が用いられるが、例えばロジン変性フェノール樹脂、石油樹脂を用いた樹脂ワニス好ましく用いられる。

[0044] 平版オフセット印刷インク組成物中の樹脂ワニスの添加量は15～70質量%、好ましくは40～60質量%である。また、植物油成分と石油系溶剤

成分としては、一般的に平版オフセットインクに用いられるものであればいずれのものでも良い。

[0045] 添加剤としては、可塑剤、酸化剤防止剤、増粘剤、ワックス等が挙げられる。

さらに、本発明に係るオフセット印刷用インク組成物には、一般の平版オフセットインクに用いられる顔料を添加して、可視光領域で着色したパターンを形成することができる。着色パターンの形成により、デザイン上の効果を高めたり、偽造防止効果を高めることができる。

[0046] 前記の顔料としては、印刷適性を損なわないものであれば、どのようなものを用いても良い。具体的には、カーボンブラックや、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環系顔料等の種々の有機顔料を用いることができる。当該有機顔料以外にも、酸化チタンや鉛白などの白色顔料、炭酸カルシウムなどの体質顔料、べんがらなどの赤色顔料、黄鉛などの黄色顔料、酸化クロムなどの緑色顔料、群青などの青色顔料、マンガンバイオレットなどの紫色顔料、蛍光顔料、示温顔料、パール顔料、あるいは金属粉顔料等の種々の無機顔料を用いることができる。

また、カーボンブラック単体で用いることも好ましい。

[0047] 本発明に係るオフセット印刷用の偽造防止インク組成物においては、上述のように近赤外線吸収微粒子と一般の平版オフセットインクに用いられる顔料とを同時に用いることができる。当該構成を採ることで、近赤外線吸収微粒子を含有しない一般のオフセットインクとの色の違いを、目視によって判別できないくらいに小さくすることもできる。

[0048] 本発明に係る近赤外線吸収微粒子分散液、樹脂ワニス成分、石油系溶剤成分、添加剤、および/または、顔料の混練は、三本ロールミル等の練肉機を用いて行うことができる。その際、練和度を高めるためや作業効率を高めるために赤外線吸収剤のウェッティング性に優れるアルキッド樹脂等のウェッティングワニスやその他の添加剤を用いてもよい。

[0049] 7. 印刷方法

本発明に係る印刷物を提供するための印刷方法としては、従来公知の平版オフセット印刷方法が用いられる。例えば、オフセット枚葉印刷、オフセット輪転印刷、水無しオフセット印刷、ドライオフセット印刷などが挙げられる。

本発明に係る印刷物に用いられる基材としては、例えば白紙、プラスチックフィルムに白色印刷したもの等を挙げることができる。この場合のプラスチックフィルムとしては、ポリプロピレン（PP）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、合成紙などが挙げられる。完成品の用途によりそれぞれ紙・フィルムの優位性があると考えられ、一概にはどれが良いとは言えないが、後述する本発明実施例においては、安価な点や扱いやすさなどから白色上質紙を選択した。

[0050] 本発明に係るインクセットとしては、従来公知の平版オフセット印刷用インクが用いられる。例えば、酸化重合型インク、ヒートセット型インク、浸透乾燥型インクなどが挙げられる。

また、印刷に使用する版についても、従来公知の製版技術が用いられる。例えば、振幅変調スクリーニング（AMスクリーニング）法により形成した版、周波数変調スクリーニング（FMスクリーニング）法により形成した版などが挙げられる。

本発明に係るオフセット印刷の偽造防止インク組成物を用いて印刷することにより、デザイン上の制約が少なく、偽造防止効果にも優れた印刷物を提供することができる。

[0051] 8. 真贋判定方法

本発明に係る印刷物に波長800nm～1300nmの近赤外線を照射し、当該印刷物から拡散反射してくる上記波長の近赤外線を測定する。本発明に係る印刷物は、近赤外線吸収微粒子を含有していないブランク印刷物に比べて、波長800nm～1300nmの近赤外線の拡散反射が少ない。そのため、近赤外線吸収微粒子を含有する印刷物の波長800nm～1300nmの近赤外線の拡散反射率と、ブランク印刷物の波長800nm～1300

n mの近赤外線拡散反射率との差に拠って、印刷物の真贋を容易に判定することができる。例えば、本発明に係る印刷物の波長800nm～1300nmの拡散反射率の値を、ブランク印刷物の波長800nm～1300nmの拡散反射率の値で除することで、バインダー等の他の成分や基材などの要因を除いた近赤外線吸収微粒子の正味の拡散反射率を評価できる。この除した値が小さい程、真贋の判定は容易であり、0.84以下であることが好ましく、0.77以下であることがより好ましい。

[0052] 上述した近赤外線吸収微粒子を含む印刷物の拡散反射率を、ブランク印刷物の拡散反射率の値で除した値を小さくするには、近赤外線吸収微粒子の含有量を増やせば良く、インク中の近赤外線吸収微粒子濃度を高くすれば良いとも考えられるが、インクの安定性やコストの観点から限界がある。他にも、インクを重ね塗りして膜厚を厚くすることも考えられる。しかし、工数が増えたり、膜厚が厚くなることで印刷面に凹凸が発生する、等の影響が懸念される。

従って、印刷物中に含まれる近赤外線吸収微粒子の量は少ないほうが好ましく、本発明に係る近赤外線吸収微粒子を用いることとなる。具体的には、印刷物中に含まれる近赤外線吸収微粒子の量が0.8g/cm²以下であることが好ましい。

尚、本発明に係る拡散反射率は、分光光度計を用いて、硫酸バリウムの微粉末を固めた白板の拡散反射率を100%として調整の上、波長800nm～1300nmの波長領域における拡散反射率を相対値で測定したものである。

実施例

[0053] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるわけではない。

尚、本実施例に係る近赤外線吸収微粒子分散剤の酸価の測定方法は、JIS K 0070に準拠し、電位差滴定法による。また、実施例に係る印刷物の光学特性は、分光光度計U-4100（日立製作所（株）製）を用いて

測定した。

さらに、X線回折装置（ブルカー・エイエックスエス（株）製、D 2 P H A S E R）を用い、C u K α 線使用の条件下で測定を行い、 $2\theta = 10^\circ \sim 100^\circ$ のXRDパターンを得て、XRDパターンに基づいてリートベルト解析を行い、実施例に係る近赤外線吸収微粒子の格子定数を求めた。

そして、本実施例に係る印刷物の光学特性は、分光光度計U-4100（日立製作所（株）製）を用いて測定した。拡散反射率は、分光光度計U-4100（日立製作所（株）製）を用いて、硫酸バリウムの微粉末を固めた白板の拡散反射率を100%として調整の上、波長800nm～1300nm波長領域において5nm毎の拡散反射率を相対値で測定し、得られた値の平均値を用いた。

[0054]（実施例1）

近赤外線吸収微粒子として六ホウ化ランタン微粒子（平均粒径1～2 μm ）を10.0質量%、分散剤の構造に脂肪酸を有し、アミノ基を有し、酸価が20.3mg KOH/gであり、ヒドロキシステアリン酸鎖を有し、不揮発分100%である分散剤（以下、分散剤aと略称する。）5.0質量%、溶剤としてエクソールD80（沸点205℃、アニリン点79℃）85.0質量%を秤量した。

これらの近赤外線吸収微粒子、分散剤、溶剤を、0.3mm ϕ ZrO₂ビーズを入れたペイントシェーカーに装填して30時間粉碎・分散処理し、実施例1に係る近赤外線吸収微粒子分散液（以下、分散液Aと略称する）を得た。

分散液A中における六ホウ化物微粒子の分散粒子径を、粒度分布計（大塚電子製）で測定したところ79.3nmであった。また、六ホウ化ランタン微粒子の格子定数は0.41560nmであった。

[0055] 被印刷基材として厚さ3mmのアクリル樹脂基材を準備し、その表面に分散液Aをバーコーターにより8 μm 厚にて成膜した。この膜を70℃で1分乾燥して分散液Aを乾燥させて乾燥膜を得た。

[0056] 得られた分散液Aの乾燥膜の可視光透過率は69.1%であった。また、可視光領域の波長550nmの光の透過率は71.2%であり、近赤外線領域の波長800nmの光透過率は29.5%、波長900nmの光透過率は21.3%、波長1000nmの光透過率は19.6%、波長1500nmの光の透過率は70.6%であった。この結果を表1に示し、分散液Aの乾燥膜における光の透過プロファイルを図1に示す（以下、比較例1、2も同様である。）。

分散液Aは、含有する溶媒の溶解性が低く、さらに当該溶媒は極性が低く水と混ざらないため、オフセット印刷に適用することが可能である。

[0057]（比較例1）

近赤外線吸収微粒子として六ホウ化ランタン微粒子（平均粒径1～2 μ m）を10.0質量%、官能基としてカルボキシル基を有するアクリル系分散剤（以下、分散剤bと略称する。）8.0質量%、溶剤としてトルエン（沸点110℃、アニリン点10℃）82.0質量%を混合し、0.3mm ϕ ZrO₂ビーズを入れたペイントシェーカーで30時間粉碎・分散処理することによって六ホウ化物微粒子分散液（以下、分散液Eと略称する。）を調製した。

分散液B内における六ホウ化物微粒子の分散粒子径を粒度分布計（大塚電子製）で測定したところ82.6nmであった。また、格子定数は0.41560nmであった。

しかしながら分散液Bは、含有する溶媒の溶解性が高く、オフセット印刷に適用することができなかった。

[0058]（比較例2）

近赤外線吸収微粒子として六ホウ化ランタン微粒子（平均粒径1～2 μ m）を10.0質量%、分散剤aを8.0質量%、イソプロピルアルコール82.0質量%を秤量した。

これらの近赤外線吸収微粒子、分散剤、溶剤を、0.3mm ϕ ZrO₂ビーズを入れたペイントシェーカーで30時間粉碎・分散処理し、比較例2に係

る近赤外線吸収微粒子分散液を得た。

分散液C内における六ホウ化物微粒子の分散粒子径を粒度分布計（大塚電子製）で測定したところ80.1nmであった。また、格子定数は0.41560nmであった。

しかしながら分散液Cは含有する溶媒の極性が高く、水と混ざるため、オフセット印刷に適用することができなかった。

[0059]（実施例2）

実施例1にて調整した分散液A液を用いたオフセット印刷用の偽造防止インクA（以下インクAと略称する）の調製例、および、当該インクAを用いた印刷例について説明する。但し、本発明の範囲は、これら記載の実施例に限定されるものではない。

[0060]（ロジン変性フェノール樹脂の調製）

攪拌機、冷却器、温度計をつけた4つ口フラスコに、P-オクチルフェノール1000重量部、35%ホルマリン850重量部、93%水酸化ナトリウム60重量部、トルエン1000重量部を装填して、90℃で6時間反応させた。その後、6N塩酸125重量部、水1000重量部の塩酸溶液を添加し、攪拌、静置した後、上層部を取り出した。そして、不揮発分49%のレゾールタイプフェノール樹脂のトルエン溶液2000重量部を得、これをレゾール液とした。

[0061] 攪拌機、水分分離器付き冷却器、温度計をつけた4つ口フラスコに、ガムロジン1000重量部を装填し、窒素ガスを吹き込みながら200℃で溶解した。ここへ、前記で得られたレゾール液1800重量部を添加し、トルエンを除去しながら230℃で4時間反応させた。当該反応後、グリセリン110重量部を添加し、250℃で10時間反応させて酸価を20mg KOH/g以下とし、重量平均分子量50000、新日本石油化学（株）AFソルベント6号での白濁温度88℃のロジン変性フェノール樹脂を得た。

[0062]（ワニスの調製）

前記で得られたロジン変性フェノール樹脂40重量部、大豆油35重量部

、A F ソルベント 6 号（新日本石油化学（株）製溶剤）24 重量部、A L C H（川研ファインケミカル（株）製ゲル化剤）1.0 重量部を、190℃で1 時間加熱攪拌してワニスを得た。

[0063]（オフセット印刷用の偽造防止インクの調製）

表 2 に示す配合にて、実施例 1 にて調製した分散液 A、ワニス、石油系溶剤（新日本石油株式会社製：A F - 6 ソルベント）、大豆油、桐油、コンパウンド（合同インキ株式会社製：U G コンパウンド）、金属ドライヤー（D I C グラフィックス株式会社製：9 3 7 ドライヤー）、乾燥抑制剤（東京インキ株式会社製：インキパー）を混合しインク A を得た。インク A において六ホウ化ランタン濃度は 0.38 質量%となった。得られたオフセット印刷用インクは凝集等を起こさず、安定であった。

[0064]（印刷物の調製）

被印刷基材として白色上質紙を準備し、インク A を用いてオフセット印刷を行って印刷物 A を得た。得られた印刷物 A の波長 800 nm ~ 1300 nm における拡散反射率の平均値は、61.9%であった。

一方、後述する比較例 3 に係るブランク印刷物の波長 800 nm ~ 1300 nm における拡散反射率の平均値は 77.7%であった。

従って、実施例 2 に係る印刷物 A の波長 800 nm ~ 1300 nm の拡散反射率の平均値を、後述する比較例 3 に記載するブランク印刷物の波長 800 nm ~ 1300 nm の拡散反射率の平均値で除した値は 0.80 であった。

[0065]（実施例 3）

表 2 に示す配合にて、実施例 1 にて調整した調製した分散液 A、ワニスと、石油系溶剤、大豆油、桐油、コンパウンド、金属ドライヤー、乾燥抑制剤を混合した以外は実施例 2 と同様にしてオフセット印刷用の偽造防止インク B（以下、インク B と略称する）を得た。インク B において六ホウ化ランタン濃度は 0.75 質量%となった。被印刷基材として白色上質紙を準備し、インク B を用いてオフセット印刷を行って印刷物 B を得た。得られた印刷物

Bの波長800nm～1300nmの反射率の平均値は49.4%であった。

従って、印刷物Bの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値を比較例3に記載のブランク印刷物の波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値で除した値は0.64であった。

[0066] (実施例4)

表2に示す配合にて、実施例1にて調整した調製した分散液A、ワニスと、石油系溶剤、大豆油、桐油、コンパウンド、金属ドライヤー、乾燥抑制剤を混合した以外は実施例2と同様にしてオフセット印刷用の偽造防止インクC（以下、インクCと略称する）を得た。インクCにおいて六ホウ化ランタン濃度は1.88質量%となった。被印刷基材として白色上質紙を準備し、インクCを用いてオフセット印刷を行って印刷物Cを得た。得られた印刷物Cの波長800nm～1300nmの反射率の平均値は25.3%であった。

従って、印刷物Cの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値を比較例3に記載のブランク印刷物の波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値で除した値は0.33であった。

[0067] (比較例3)

表2に示す配合にて、ワニスと、石油系溶剤、大豆油、桐油、コンパウンド、金属ドライヤー、乾燥抑制剤を混合した以外は実施例2と同様にしてオフセット印刷用の偽造防止インクD（以下、インクDと略称する）を得た。被印刷基材として白色上質紙を準備し、インクDを用いてオフセット印刷を行ってブランク印刷物である印刷物Dを得た。得られたブランク印刷物である印刷物Dの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値は77.7%であった。

[0068] (比較例4)

近赤外線吸収微粒子としてアンチモン添加酸化錫（ATO）粒子（平均粒径1～10μm）を20.0質量%、分散剤aを10.0質量%、溶剤とし

てエクソールD80（沸点205℃、アニリン点79℃）を70.0質量％秤量した。

これらの近赤外線吸収微粒子、分散剤、溶剤を、0.3mmφZrO₂ビーズを入れたペイントシェーカーに装填して30時間粉碎・分散処理し、比較例4に係る近赤外線吸収微粒子分散液（以下、分散液Eと略称する）を得た。

分散液E中におけるアンチモン添加酸化錫微粒子の分散粒子径を測定したところ64.5nmであった。

表2に示す配合にて調製した分散液E、ワニス、石油系溶剤、大豆油、桐油、コンパウンド、金属ドライヤー、乾燥抑制剤を混合した以外は実施例2と同様にしてオフセット印刷用の偽造防止インクE（以下、インクEと略称する）を得た。被印刷基材として白色上質紙を準備し、インクEを用いてオフセット印刷を行って印刷物Eを得た。得られた印刷物Eの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値は68.5％であった。

従って、印刷物Eの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値を比較例3に記載のブランクの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値で除した値は0.88であった。

[0069]（実施例2～4および比較例3、4の評価）

実施例2～4において、印刷パターンに六ホウ化物の粒子を含む印刷物A～Cは、波長800nm～1300nmで低い拡散反射率を示している。これらの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値を、ブランクの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値で除した値は、0.33～0.80と小さい。この結果、六ホウ化物の粒子を含む印刷物は、真贋判定が容易であることが確認された。

一方、比較例3に係る印刷パターンに六ホウ化物の粒子を含まない印刷物D、比較例4に係る印刷パターンにアンチモン添加酸化錫の粒子を含まない印刷物Eは、波長800nm～1300nmで、69.5％～77.7％と高い拡散反射率を示している。これらの波長800nm～1300nmの拡

散反射率の平均値を、ブランクの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値で除した値は、0.88～1.00と大きく、波長800nm～1300nmの反射率で真贋判定を行うことは困難であると考えられる。

また、比較例4に係るアンチモン添加酸化錫の粒子を含む印刷インクで真贋判定が容易な印刷物を得ようとした場合、印刷物表面のインクの膜厚を、目視で認識できるほど厚くする必要がある、当該印刷物を偽造防止用途に用いることは、現実的でないと考えられた。

[0070] [表1]

	原料				物体			光学特性						
	LaB ₈		分散剤		溶剤		LaB ₈		可視光					
	含有量	種類	酸価 (mgKOH/g)	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	分散 粒子径 (nm)	格子 定数 (nm)	透過率					
									波長別の透過率					
									550nm	600nm	900nm	1000nm	1500nm	
実施例1	10	a	20.3	5.0	エーテル D80	85	79.3	0.4156	69.1	71.2	29.5	21.3	19.6	70.6
比較例1	10	b	—	8.0	トルエン	82	82.6	0.42	—	—	—	—	—	—
比較例2	10	a	20.3	8.0	IPA	82	80.1	0.42	—	—	—	—	—	—

a: 構造に脂肪酸を有しアミノ基を有し、酸価が20.3mgKOH/gであり、ヒドロキシステアリン酸鎖を有し、不揮発分100%である分散剤
b: 官能基としてカルボキシル基を有するアクリル系分散剤

[0071] [表2]

	実施例2	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
	インクA	インクB	インクC	インクD	インクE
分散液A(質量%)	3.8	7.5	18.8	—	—
分散液E(質量%)	—	—	—	—	18.8
ワニス(質量%)	70.5	67.7	59.5	73.2	59.5
石油系溶剤(質量%)	7.5	7.2	6.3	7.8	6.3
乾燥抑制剤(質量%)	1.1	1.1	1.0	1.2	1.0
大豆油(質量%)	3.6	3.4	3.0	3.7	3.0
桐油(質量%)	3.6	3.4	3.0	3.7	3.0
コンパウンド(質量%)	8.3	8.0	7.0	8.6	7.0
金属ドライヤー(質量%)	1.8	1.7	1.5	1.8	1.5
合計(質量%)	100	100	100	100	100
内:LaB ₆ 濃度(質量%)	0.38	0.75	1.88	—	—
	印刷物A	印刷物B	印刷物C	印刷物D*	印刷物E
平均拡散反射率(%)	61.9	49.4	25.3	77.7*	68.5
同上(ブランクとの対比)	0.80	0.64	0.33	1.00*	0.88

印刷物D*:ブランク印刷物

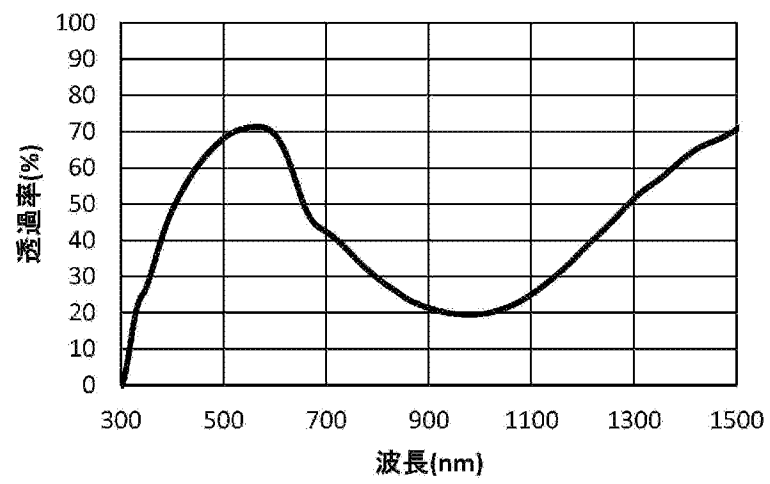
請求の範囲

- [請求項1] 石油系溶剤から選択される1種類以上の溶剤と、
2質量%以上25質量%以下の、一般式が XB_a で表記される六ホウ化物微粒子（ここで、元素Xは、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、SrおよびCaから選択される少なくとも1種以上、 $4.0 \leq a \leq 6.2$ ）から選択される1種類以上の近赤外線吸収微粒子と、
前記溶剤に可溶で、脂肪酸を構造中に有する分散剤と、を含み、
粘度が、 $180 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であることを特徴とする近赤外線吸収微粒子分散液。
- [請求項2] 前記分散剤のアンカー部が、2級アミン基、3級アミン基、および、4級アンモニウム基から選択される1種類以上を有することを特徴とする請求項1に記載の近赤外線吸収微粒子分散液。
- [請求項3] 前記分散剤の酸価が、 1 mg KOH/g 以上の分散剤であることを特徴とする請求項1または2に記載の近赤外線吸収微粒子分散液。
- [請求項4] 前記近赤外線吸収微粒子の分散粒子径が、 1 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。
- [請求項5] 前記近赤外線吸収微粒子の表面が、Si、Ti、Al、Zrから選択される1種類以上の化合物で被覆されている、ことを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。
- [請求項6] 前記近赤外線吸収微粒子の格子定数が 0.4100 nm 以上 0.4160 nm 以下であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。
- [請求項7] 前記溶剤が、アニリン点 70°C 以上 95°C 以下、かつ、沸点 150°C 以上 340°C 以下の石油系溶剤から選択される1種類以上であることを特徴とする請求項1から6のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。

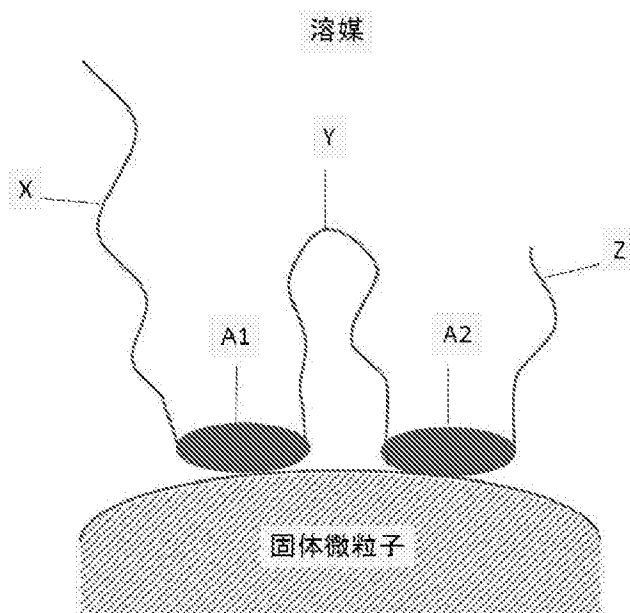
- [請求項8] 前記近赤外線吸収微粒子分散液が、さらにバインダーを含むことを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液。
- [請求項9] 前記近赤外線吸収微粒子と、前記溶剤と、前記分散剤とを混合し、分散処理することを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の近赤外線吸収微粒子分散液の製造方法。
- [請求項10] 請求項1から8のいずれかに記載の赤外線吸収微粒子分散液を含むことを特徴とする偽造防止インク組成物。
- [請求項11] さらに、顔料を含むことを特徴とする請求項10に記載の偽造防止インク組成物。
- [請求項12] 請求項11に記載の顔料が無機顔料であり、カーボンブラック、白色顔料、体質顔料、赤色顔料、黄色顔料、緑色顔料、青色顔料、紫色顔料、蛍光顔料、示温顔料、パール顔料、金属粉顔料から選択される1種類以上であることを特徴とする偽造防止インク組成物。
- [請求項13] 請求項11に記載の顔料が有機顔料であり、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環系顔料から選択される1種類以上であることを特徴とする偽造防止インク組成物。
- [請求項14] 可塑剤、酸化防止剤、増粘剤、ワックスから選択される1種類以上を含むことを特徴とする請求項10から13のいずれかに記載の偽造防止インク組成物。
- [請求項15] 基材の一方もしくは両面に、印刷パターンを有する印刷物であって、前記印刷パターンに一般式が $X B_a$ で表記される六ホウ化物微粒子（ここで、元素Xは、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、SrおよびCaから選択される少なくとも1種以上、 $4.0 \leq a \leq 6.2$ ）から選択される1種以上の近赤外線吸収近赤外線吸収微粒子を含有していることを特徴とする偽造防止印刷物。

- [請求項16] 印刷パターンがさらに顔料を含むことを特徴とする、請求項15に記載の偽造防止印刷物。
- [請求項17] 顔料が無機顔料であり、カーボンブラック、白色顔料、体質顔料、赤色顔料、黄色顔料、緑色顔料、青色顔料、紫色顔料、蛍光顔料、示温顔料、パール顔料、金属粉顔料から選択される1種類以上であることを特徴とする、請求項16に記載の偽造防止印刷物。
- [請求項18] 顔料が有機顔料であり、アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、フタロシアニン顔料、縮合多環系顔料から選択される1種類以上であることを特徴とする、請求項16に記載の偽造防止印刷物。
- [請求項19] 偽造防止印刷物の波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値を、近赤外線吸収微粒子を含まないブランクの波長800nm～1300nmの拡散反射率の平均値で除した値が0.84以下であることを特徴とする、請求項15から18のいずれかに記載の偽造防止印刷物。

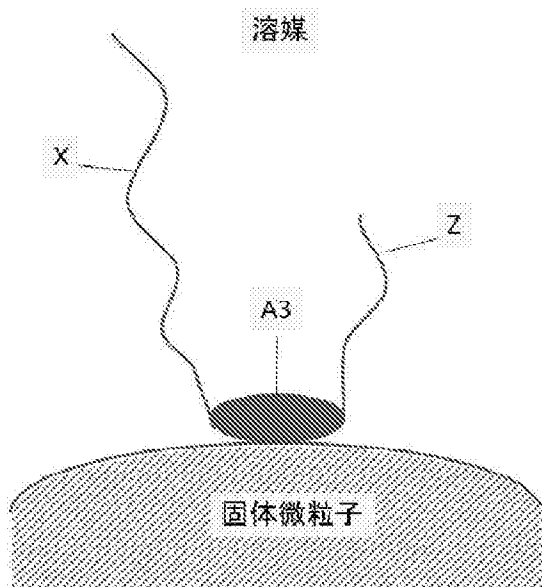
[図1]



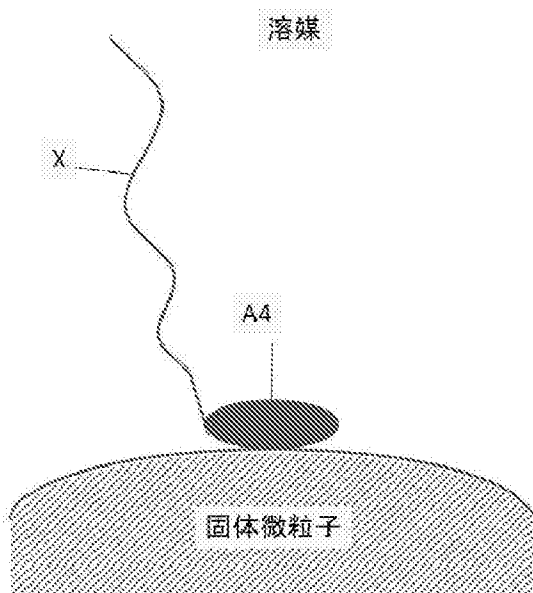
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D17/00(2006.01)i, B41M3/14(2006.01)i, B42D25/382(2014.01)i, C09D11/037(2014.01)i, C09D11/50(2014.01)i, C09K3/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-168842 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; examples (Family: none)	15-19 10-19 1-9
Y A	JP 2008-291167 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; paragraphs [0030], [0033], [0040]; examples 1 to 2 (Family: none)	10-19 1-9

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

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

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

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/052400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-509271 A (Hae-Wook Lee), 27 March 2008 (27.03.2008), claims; paragraph [0032]; 2nd carrying-out mode & US 2008/0311308 A1 claims; paragraph [0028]; example 2 & WO 2006/016729 A1 & CN 1997712 A & KR 10-2007-0054625 A	10-19 1-9
Y A	JP 2008-169294 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; paragraph [0039]; example 10 & US 2008/0182930 A1 claims; paragraph [0049]; example 10 & EP 1944152 A1 & DE 602008000893 D & CN 101225207 A	10-19 1-9
A	JP 01-311177 A (Sakata INX Corp.), 15 December 1989 (15.12.1989), examples (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, B41M3/14(2006.01)i, B42D25/382(2014.01)i, C09D11/037(2014.01)i,
C09D11/50(2014.01)i, C09K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2004-168842 A (住友金属鉱山株式会社) 2004.06.17 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	15-19 10-19 1-9
Y A	JP 2008-291167 A (東洋インキ製造株式会社) 2008.12.04 特許請求の範囲、[0030], [0033], [0040]、実施例 1-2 (ファミリーなし)	10-19 1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

12.04.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

牟田 博一

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

4Z

3343

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2008-509271 A (ヘーウク・イ) 2008.03.27 特許請求の範囲、[0032]、第2実施形態 & US 2008/0311308 A1, Claims, [0028], Example 2 & WO 2006/016729 A1 & CN 1997712 A & KR 10-2007-0054625 A	10-19 1-9
Y A	JP 2008-169294 A (住友金属鉱山株式会社) 2008.07.24 特許請求の範囲、[0039]、実施例10 & US 2008/0182930 A1, Claims, [0049], Example 10 & EP 1944152 A1 & DE 602008000893 D & CN 101225207 A	10-19 1-9
A	JP 01-311177 A (サカタインクス株式会社) 1989.12.15 実施例 (ファミリーなし)	1-19