



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107429097 B

(45) 授权公告日 2020.10.27

(21) 申请号 201680007417.8
 (22) 申请日 2016.01.27
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107429097 A
 (43) 申请公布日 2017.12.01
 (30) 优先权数据
 2015-012895 2015.01.27 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.07.27
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2016/052396 2016.01.27
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02016/121839 JA 2016.08.04
 (73) 专利权人 住友金属矿山株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 冈田美香 福山英昭
 (74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 代理人 张涛

(51) Int.Cl.
 C09D 17/00 (2006.01)
 B41M 3/14 (2006.01)
 B42D 25/382 (2006.01)
 C09D 11/037 (2006.01)
 C09D 11/50 (2006.01)
 C09K 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件
 JP 2004168842 A, 2004.06.17
 JP 2008291167 A, 2008.12.04
 CN 1997712 A, 2007.07.11
 CN 103435949 A, 2013.12.11
 WO 2010037456 A1, 2010.04.08
 CN 101616947 A, 2009.12.30
 Kenji Adachi等. "Absorption and scattering of near-infrared light by dispersed lanthanum hexaboride nanoparticles for solar control filters". 《Journal of Materials Research》. 2010, 第25卷 (第3期), 第510-521页.

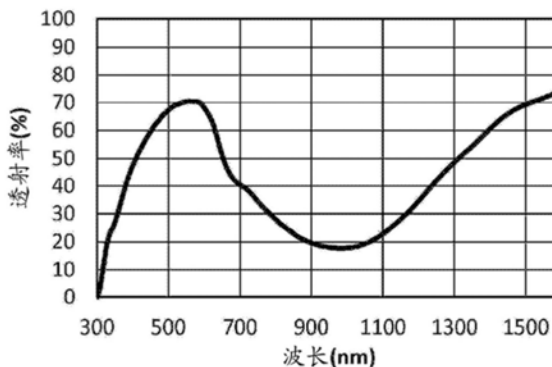
审查员 池雪琴

权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称
 近红外线吸收微粒分散液及其制造方法、防
 伪油墨组合物及防伪印刷物

(57) 摘要
 本发明提供一种具有近红外线区域的吸收能力、对比度明显、且可适用于胶版印刷的近红外线吸收微粒分散液及其制造方法、使用了近红外线吸收微粒分散液的防伪油墨组合物、及使用有近红外线吸收微粒的防伪印刷物。提供一种近红外线吸收微粒分散液、含有近红外线吸收微粒分散液的防伪油墨组合物，所述近红外线吸收微粒分散液的特征在于，包含：选自植物油或源自植物油的化合物中的1种以上的溶剂；2质量%以上且25质量%以下的选自通式XB_a表示的六硼化合物微粒中的1种以上的近红外线吸收微粒；可溶

于所述溶剂且结构中具有脂肪酸的分散剂，所述近红外线吸收微粒分散液的粘度为180mPa·s。另外，通过含有近红外线吸收微粒的印刷物，提供一种防伪效果优异的防伪印刷物。



CN 107429097 B

1. 一种近红外线吸收微粒分散液,其包含:
选自植物油或源自植物油的化合物中的1种以上的溶剂;
2质量%以上且25质量%以下的选自通式 XB_a 表示的六硼化物微粒中的1种以上的近红外线吸收微粒,其中元素X为选自La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及Ca中的至少1种以上, $4.0 \leq a \leq 6.2$;
可溶于所述溶剂且结构中具有脂肪酸的分散剂,
所述近红外线吸收微粒分散液的粘度为 $180\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。
2. 如权利要求1所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
所述分散剂的锚固部具有选自仲氨基、叔氨基及季铵基中的1种以上。
3. 如权利要求1或2所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
所述分散剂是酸值为 1mgKOH/g 以上的分散剂。
4. 如权利要求1或2所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
所述近红外线吸收微粒的分散粒径为 1nm 以上 200nm 以下。
5. 如权利要求1或2所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
所述近红外线吸收微粒的晶格常数为 0.4100nm 以上且 0.4160nm 以下。
6. 如权利要求1或2所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
所述近红外线吸收微粒的表面用选自Si、Ti、Al、Zr中的1种以上的化合物包覆。
7. 如权利要求1或2所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
所述植物油为选自干性油、半干性油中的1种以上的植物油。
8. 如权利要求1或2所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
所述近红外线吸收微粒分散液还含有粘合剂。
9. 权利要求1~8中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液的制造方法,该方法包括:
将所述近红外线吸收微粒、所述溶剂和所述分散剂混合,并进行分散处理。
10. 一种防伪油墨组合物,其含有权利要求1~8中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液。
11. 如权利要求10所述的防伪油墨组合物,其还含有颜料。
12. 如权利要求11所述的防伪油墨组合物,其中,
所述颜料为无机颜料,并且选自炭黑、白色颜料、体质颜料、红色颜料、黄色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、紫色颜料、荧光颜料、示温颜料、珍珠颜料、金属粉颜料中的1种以上。
13. 如权利要求11所述的防伪油墨组合物,其中,
所述颜料为有机颜料,并且选自偶氮色淀颜料、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、酞菁颜料、稠环系颜料中的1种以上。
14. 如权利要求10~13中任一项所述的防伪油墨组合物,其含有选自增塑剂、抗氧化剂、增稠剂、蜡中的1种以上。
15. 一种防伪印刷物,其是使用权利要求10~14中任一项所述的防伪油墨组合物而制成的、在基材的一面或两面具有印刷图案的印刷物,其中,在所述印刷图案中含有选自通式 XB_a 表示的六硼化物微粒中的1种以上的近红外线吸收微粒,其中元素X为选自La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及Ca中的至少1种以上, $4.0 \leq a \leq 6.2$ 。
16. 如权利要求15所述的防伪印刷物,其中,

所述印刷图案还含有颜料。

17. 如权利要求16所述的防伪印刷物,其中,

所述颜料为无机颜料,并且选自炭黑、白色颜料、体质颜料、红色颜料、黄色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、紫色颜料、荧光颜料、示温颜料、珍珠颜料、金属粉颜料中的1种以上。

18. 如权利要求16所述的防伪印刷物,其中,

所述颜料为有机颜料,并且选自偶氮色淀颜料、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、酞菁颜料、稠环系颜料中的1种以上。

19. 如权利要求15~18中任一项所述的防伪印刷物,其中,

防伪印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以不含有近红外线吸收微粒的空白样品对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的值为0.84以下。

近红外线吸收微粒分散液及其制造方法、防伪油墨组合物及 防伪印刷物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种在近红外线区域具有吸收能力、可适用于胶版印刷的近红外线吸收微粒分散液及其制造方法、使用了近红外线吸收微粒分散液的防伪油墨组合物以及使用了近红外线吸收微粒的防伪印刷物。另外，本发明中的“近红外线吸收微粒”和作为优先权基础的在先申请中的“近红外线吸收材料微粒”为相同的微粒。

背景技术

[0002] 在印刷技术中，根据用途等而存在各种技术。其中，胶版印刷具有可以进行高精细的印刷、且适于大量印刷的特点。在该胶版印刷中，从其印刷原理方面考虑，对所使用的颜料的分散液要求为亲油性、且在该胶版印刷时不会将转印该分散液的橡胶制成的橡胶布溶解的特性。

[0003] 另一方面，近年来以例如防伪等为目的，正在研究对各种票据或证书等采用使用了红外线吸收材料的颜料对数据进行印刷，并通过利用红外线判定器等读取该数据而进行各种信息管理。

[0004] 在这种用途中，为了在大量的纸介质上印刷许多数据，作为印刷方法，正在研究使用胶版印刷。

[0005] 另外，红外线吸收材料在可见光区域中为透明时，外观上无法识别该红外线吸收材料以颜料形式进行了印刷。因此，从防伪等观点考虑是优选的，并且因为并不会在视觉上妨碍本来的印刷显示，因此，从辨识性或美观的观点出发也是优选的。

[0006] 作为使用了所述红外线吸收材料的材料，例如在专利文献1中提出了使用了酞菁化合物的材料。

[0007] 另外，在专利文献2中，提出了使用锡掺杂氧化钬的材料。

[0008] 另一方面，本发明人等使用通式XB₆（其中，元素X为选自La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr或Ca中的至少1种以上的元素）表示的六硼化物微粒作为具有高的可见光透射性和近红外线吸收功能能力的材料，将有机溶剂中分散有该六硼化物微粒的选择透射膜用涂布液在专利文献3及专利文献4中进行了公开。另外，等对于近红外线吸收材料，在专利文献5中，本发明人公开了使含有所述六硼化物微粒的防伪油墨组合物分散于溶剂中而形成的防伪油墨。

[0009] 专利文献1：日本特开平04-320466号公报

[0010] 专利文献2：日本特开2000-309736号公报

[0011] 专利文献3：日本特开平11-181336号公报

[0012] 专利文献4：日本特开2000-96034号公报

[0013] 专利文献5：日本特开2004-168842号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的技术问题

[0015] 根据本发明人等的研究,专利文献1所使用的酞菁化合物那样的有机颜料具有以下问题:其红外线吸收特性收到温度或紫外线等的影响而发生变化、耐久性差的问题。

[0016] 另外,专利文献2所使用的使用了锡掺杂氧化钬的红外线吸收材料对可见光进行透射或反射的波长区域和对红外光进行吸收的波长区域中的对比度不充分。因此,将该使用了锡掺杂氧化钬的近红外线吸收微粒分散液用于胶版印刷时,存在印刷部的读取精度等降低的问题。

[0017] 另一方面,专利文献3~5所记载的选择透射膜用涂布液或防伪油墨中,近红外线吸收微粒分散于乙醇或甲苯等有机溶剂中。因此,这些涂布液或油墨存在该有机溶剂会溶解橡胶制成的橡胶布的可能性,不能用作胶版印刷用油墨。

[0018] 因此,本发明人等尝试了将作为胶版印刷用溶剂使用的植物油或源自植物油的化合物作为溶剂,向该溶剂中添加通式 XB_a (其中,元素X为选自La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr或Ca中的至少1种以上的元素、 $4.0 \leq a \leq 6.2$)表示的六硼化物微粒,并制成分散液。但是发现:存在如下技术问题:得到的分散液的粘性会上升,难以将六硼化物微粒进行粉碎并分散于溶剂中。

[0019] 本发明是在这种状况下而完成的,要其解决的技术问题在于,提供一种具有近红外线区域的吸收能力、对比度明显、可适用于胶版印刷的近红外线吸收微粒分散液、及其制造方法。

[0020] 另外,本发明的目的在于,提供一种该含有近红外线吸收微粒分散液且能够进行胶版印刷的防伪油墨组合物。另外,通过使用该胶版印刷用防伪油墨组合物,提供一种不能通过复印等进行复制、不依赖目视判定而是能够通过机械可靠地判定真假、设计上的限制少、防伪效果优异的防伪印刷物。

[0021] 用于解决技术问题的技术方案

[0022] 为了解决上述技术问题,本发明人等进行了深入研究,结果发现:将选自植物油或源自植物油的化合物中的1种以上作为溶剂,向其中添加10质量%以上且25质量%以下的六硼化物微粒,并进行粉碎而使其分散,此时,如果该分散液的粘度为 $180\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下,则六硼化物微粒的粉碎和分散就可以充分进行,可以得到可以适用于胶版印刷的近红外线吸收微粒分散液。并且,想到了:通过对六硼化物微粒进行粉碎和分散时向该分散液中添加指定的分散剂,可以将该分散液的粘度保持在 $180\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0023] 而且,还想到了:含有上述近红外线吸收微粒分散液、或含有该近红外线吸收微粒分散液以及通常用于一般的胶版印刷用油墨的颜料的胶版印刷用防伪油墨组合物、以及使用该胶版印刷用防伪油墨组合物所印刷的防伪印刷物,完成了本发明。

[0024] 即,解决上述技术问题的第1发明为一种近红外线吸收微粒分散液,其包含:

[0025] 选自植物油或源自植物油的化合物中的1种以上的溶剂;

[0026] 2质量%以上且25质量%以下的选自通式 XB_a 表示的六硼化物微粒中的1种以上的近红外线吸收微粒,其中元素X为选自La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及Ca中的至少1种以上, $4.0 \leq a \leq 6.2$;

[0027] 可溶于所述溶剂且结构中具有脂肪酸的分散剂,

- [0028] 所述近红外线吸收微粒分散液的粘度为180mPa·s以下。
- [0029] 第2发明涉及第1发明所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
- [0030] 所述分散剂的锚固部具有选自仲氨基、叔氨基及季铵基中的1种以上。
- [0031] 第3发明涉及第1或第2发明所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
- [0032] 所述分散剂是酸值为1mgKOH/g以上的分散剂。
- [0033] 第4发明涉及第1~第3发明中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
- [0034] 所述近红外线吸收微粒的分散粒径为1nm以上200nm以下。
- [0035] 第5发明涉及第1~第4发明中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
- [0036] 所述近红外线吸收微粒的晶格常数为0.4100nm以上且0.4160nm以下。
- [0037] 第6发明涉及第1~第5发明中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
- [0038] 所述近红外线吸收微粒的表面用选自Si、Ti、Al、Zr中的1种以上的化合物包覆。
- [0039] 第7发明涉及第1~第6发明中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
- [0040] 所述植物油为选自干性油、半干性油中的1种以上的植物油。
- [0041] 第8发明涉及第1~第7发明中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液,其中,
- [0042] 所述近红外线吸收微粒分散液还含有粘合剂。
- [0043] 第9发明涉及第1~第8发明中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液的制造方法,该方法包括:
- [0044] 将所述近红外线吸收微粒、所述溶剂和所述分散剂混合,并进行分散处理。
- [0045] 第10发明涉及一种防伪油墨组合物,其含有第1~第8发明中任一项所述的近红外线吸收微粒分散液。
- [0046] 第11发明涉及第10发明所述的防伪油墨组合物,其还含有颜料。
- [0047] 第12发明涉及第11发明所述的防伪油墨组合物,其中,
- [0048] 所述颜料为无机颜料,并且选自炭黑、白色颜料、体质颜料、红色颜料、黄色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、紫色颜料、荧光颜料、示温颜料、珍珠颜料、金属粉颜料中的1种以上。
- [0049] 第13发明涉及第11发明所述的防伪油墨组合物,其中,
- [0050] 所述颜料为有机颜料,并且选自偶氮色淀颜料、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、酞菁颜料、稠环系颜料中的1种以上。
- [0051] 第14发明涉及第10~第13发明中任一项所述的防伪油墨组合物,其含有选自增塑剂、抗氧化剂、增稠剂、蜡中的1种以上。
- [0052] 第15发明涉及一种防伪印刷物,其是在基材的一面或两面具有印刷图案的印刷物,其中,在所述印刷图案中含有选自通式 XB_a 表示的六硼化物微粒中的1种以上的近红外线吸收微粒,其中元素X为选自La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及Ca中的至少1种以上, $4.0 \leq a \leq 6.2$ 。
- [0053] 第16发明涉及第15发明所述的防伪印刷物,其中,
- [0054] 所述印刷图案还含有颜料。
- [0055] 第17发明涉及第16发明所述的防伪印刷物,其中,
- [0056] 所述颜料为无机颜料,并且选自炭黑、白色颜料、体质颜料、红色颜料、黄色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、紫色颜料、荧光颜料、示温颜料、珍珠颜料、金属粉颜料中的1种以上。
- [0057] 第18发明涉及第16发明所述的防伪印刷物,其中,

[0058] 所述颜料为有机颜料,并且选自偶氮色淀颜料、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、酞菁颜料、稠环系颜料中的1种以上。

[0059] 第19发明涉及第15~第18发明中任一项所述的防伪印刷物,其中,

[0060] 防伪印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以不含有近红外线吸收微粒的空白样品对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的值为0.84以下。

[0061] 发明效果

[0062] 通过使用本发明的近红外线吸收微粒分散液,可以容易地进行具有近红外线区域的吸收能力、且对比度明显的胶版印刷。另外,可以提供使用本发明的近红外线吸收微粒分散液并可以进行胶版印刷的防伪油墨组合物、以及不能通过复印等进行复制、不依赖目视判定而能够通过机械可靠地判定真假、设计上的限制少、防伪效果优异的防伪印刷物。

附图说明

[0063] 图1是本发明的分散液A的干燥膜中光的透射分布图。

[0064] 图2是本发明的分散液B的干燥膜中光的透射分布图。

[0065] 图3是本发明的分散液C的干燥膜中光的透射分布图。

[0066] 图4是本发明的分散液D的干燥膜中光的透射分布图。

[0067] 图5是本发明使用的高分子分散剂的形态的示意图。

[0068] 图6是本发明使用的其他高分子分散剂的形态的示意图。

[0069] 图7是本发明使用的其他高分子分散剂的形态的示意图。

具体实施方式

[0070] 对用于实施本发明的实施方式,按照近红外线吸收微粒、溶剂、分散剂、近红外线吸收微粒在溶剂中的分散方法、近红外线吸收微粒分散液、胶版印刷用的防伪油墨组合物、印刷方法、真假判定方法的顺序详细地进行说明。

[0071] 1. 近红外线吸收微粒

[0072] 本发明所使用的近红外线吸收微粒为通式 XB_a ($4.0 \leq a \leq 6.2$) 表示的六硼化物微粒。其中,元素X为选自La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Y、Sm、Eu、Er、Tm、Yb、Lu、Sr及Ca中的至少1种以上。

[0073] 具体而言,优选为选自六硼化镧 LaB_6 、六硼化铈 CeB_6 、六硼化镨 PrB_6 、六硼化钕 NdB_6 、六硼化钆 GdB_6 、六硼化铽 TbB_6 、六硼化镝 DyB_6 、六硼化钬 HoB_6 、六硼化钇 YB_6 、六硼化钐 SmB_6 、六硼化铕 EuB_6 、六硼化铒 ErB_6 、六硼化铥 TmB_6 、六硼化镱 YbB_6 、六硼化镥 LuB_6 、六硼化镧铈 $(La, Ce)B_6$ 、六硼化锶 SrB_6 、六硼化钙 CaB_6 中的1种以上。

[0074] 上述六硼化物微粒其表面优选不被氧化。但是,通常大多其表面稍微进行了氧化,另外,在微粒的分散工序中某种程度上不可避免会引起表面的氧化。尤其是该情况下,显现热线遮蔽效果的有效性也不会有变化,因此,即使表面被氧化的六硼化物微粒也可以使用。

[0075] 另外,上述六硼化物微粒的结晶性越高,得到的热线遮蔽效果越大。尤其是在该六硼化物微粒中,即使是结晶性低且通过X射线衍射而产生宽阔的衍射峰的微粒,如果微粒内部的基本的键由各金属和硼的键组成、且晶格常数为0.4100nm以上且0.4160nm以下,则可以显现所期望的热线遮蔽效果,因此,可以在本发明中优选适用。晶格常数可以通过例如以

XRD图案的数据为基础进行Rietvelt分析来求出。

[0076] 另外,也优选该六硼化物微粒的表面用硅烷偶联剂进行包覆处理。通过六硼化物微粒的表面用硅烷偶联剂包覆处理,可得到六硼化物微粒的优异分散性。结果,就本发明的近红外线吸收微粒分散液而言,可得到优异的近红外线吸收能力、可见光区域中的透明性。

[0077] 在本发明的使六硼化物微粒充分细小且均匀地分散而成的膜中,观察到光透射率在波长400nm~700nm之间具有极大值,且在波长700nm~1800nm之间具有极小值,另外,该光透射率中的极大值和极小值的差为15点以上。

[0078] 在此,考虑到可见光的波长为380nm~780nm、人类的视觉灵敏度是以波长550nm为峰的吊钟型时,可以认为:这种热线遮蔽透明树脂成形体具有有效地透射可见光、并有效地反射、吸收可见光以外的热线的特性。

[0079] 本发明的六硼化物微粒显著吸收波长350~400nm附近的近紫外区域、及波长650nm~1300nm附近的近红外区域、特别是波长1000nm附近的光。因此,其透射色调大多为无色至绿色系的色调。

[0080] 另外,为了使本发明的六硼化物微粒发挥近红外区域的吸收,优选充分地缩小六硼化物微粒的分散粒径。这是因为,六硼化物所具有的光的吸收特性起因于纳米粒子特有的现象即局域表面等离子共振。这里,分散粒径是指溶剂中的硼化物微粒的凝聚粒径,可以用被市售的各种粒度分布计进行测定。例如,可以在硼化物微粒的凝聚体存在的状态下,从将硼化物微粒分散于溶剂中而得到的分散液中进行取样,使用以动态光散射法为原理的大塚电子株式会社制造的ELS-800进行测定。

[0081] 例如分散粒径超过1500nm时,则六硼化物微粒在近红外区域几乎没有吸收。与此相对,六硼化物微粒的分散粒径为大约800nm以下时近红外区域的吸收变强,如果为200nm以下,则发挥出更强的吸收,如果为100nm以下,则进一步发挥更强的吸收。

[0082] 另一方面,在本发明的六硼化物微粒中,可见光区域中的透明性、非散射性通过对该微粒引起的光散射进行抑制来得到。作为光散射,根据粒径与光波长之比而不同,包括几何光学散射、米氏散射、瑞立散射。

[0083] 可见光的情况下,如果该六硼化物微粒的分散粒径为1000nm以下,则几何光学散射几乎可以忽视。而且,如果分散粒径为200nm以下,则米氏散射会弱化,如果为100nm以下,则进一步弱化。该微粒的分散粒径在进一步小的分散粒径的区域中,瑞立散射成为主要的散射因子。而且,瑞立散射强度与分散粒径的6次方成反比而降低,因此,可以通过使该微粒的分散粒径进一步减少而使散射光降低,因此优选。

[0084] 鉴于上述,进一步考虑到本发明的六硼化物微粒分散液被用作胶版印刷用防伪油墨的原料时,本发明的六硼化物微粒的分散粒径优选为200nm以下。这是因为,如果分散粒径为200nm以下,则充分地发挥局域表面等离子共振引起的六硼化物的近红外吸收,且可见光的光散射充分地减少,因此,印刷物的表面反射光或透射光中的[反射/吸收]、或[透射/吸收]的对比度提高。

[0085] 另一方面,如果分散粒径为1nm以上,则工业的制造较为容易。

[0086] 另外,从该六硼化物微粒的耐候性提高的观点出发,优选本发明的六硼化物微粒的表面用含有Si、Ti、Zr、Al的一种以上的氧化物包覆。

[0087] 2. 溶剂

[0088] 本发明所使用的溶剂要求为非水溶性、且不会溶解胶版印刷中使用的橡胶制成的橡胶布。具体而言,可以使用选自植物油、源自植物油的化合物中的1种以上的溶剂。

[0089] 作为植物油,可使用亚麻仁油、葵花籽油、桐油等干性油、芝麻油、棉籽油、菜籽油、大豆油、米糠油等半干性油、橄榄油、椰油、棕榈油、脱水蓖麻油等不干性油。作为源自植物油的化合物,可以使用使植物油的脂肪酸和单醇直接进行酯反应而得到的脂肪酸单酯、醚类等。

[0090] 上述的植物油或源自植物油的化合物在所含的油脂构成成分即脂肪酸中具有双键。通过该双键与空气中的氧反应,油脂的分子之间、或与颜料成分等双键之间发生聚合反应。通过该油脂的分子之间的聚合、或油脂和胶版印刷中使用的颜料成分等的聚合而进行聚合反应,由此胶版印刷后的涂膜发生固化。

[0091] 植物油、源自植物油的化合物的构成成分即脂肪酸中的双键越多,该胶版印刷后的涂膜的固化越加快,该脂肪酸中的双键的数目利用碘值进行评价。即,植物油、源自植物油的化合物的碘值越高,该涂膜的固化越加快。在此,干性油的碘值为130以上,半干性油的碘值为130~100,不干性油的碘值为100以下。而且,作为用于胶版印刷的植物油、源自植物油的化合物,优选选自半干性油、碘值为130以上的亚麻仁油、葵花籽油、桐油等干性油中的1种以上。

[0092] 3. 分散剂

[0093] 使所述近红外线吸收微粒分散在所述溶剂中的分散剂优选具有脂肪酸的结构分散剂。另外,该分散剂要求可溶于上述的本发明的溶剂中。

[0094] 另外,本发明的分散剂的结构没有特别限定,优选使用具有碱性的锚固部的高分子的分散剂。锚固部是指该高分子分散剂的分子中吸附于所述近红外线吸收微粒表面的部位(基团)。

[0095] 在本发明中,特别是使用具有碱性的锚固部的高分子分散剂时,油墨的保存稳定性被改良,因此优选。作为形成该锚固部的碱性的部位(基),可列举仲氨基、叔氨基及季铵基等部位(基团)。

[0096] 将用于本发明的高分子分散剂的一个实施方式示于图5。通式[X-A1-Y-A2-Z]中,A1、A2为吸附于固体微粒的部分(锚固部)。而且,在该锚固部中,具有至少1个吸附于固体微粒的点(吸附点)即可,其结构没有特别限制,例如以链状、环状、稠环状、或它们的组合构成。另外,A1、A2可以相同或不同。另一方面,X、Y、Z是与溶剂溶合并从固体微粒表面溶解扩散于液体中的高分子链部分,以下,将X及Z称为尾部,将Y称为环部。尾部、环部使用由单一的单体构成的均聚物、由多个单体构成的共聚物。

[0097] 另外,用于本发明的高分子分散剂可以使用在通式[X-A1-Y-A2-Z]中不存在环部(Y)的物质,该情况下,与通式[X-A1-A2-Z]意义相同。

[0098] 而且,作为用于本发明的高分子分散剂的一个实施方式,也可以采取图6所示的不存在Y、而是在一个锚固部键合有2个尾部的结构。该情况下,成为通式[X-A3-Z]。

[0099] 另外,除此之外,作为用于本发明的高分子分散剂的一个实施方式,也可采取图7所示的不存在Z、而是在一个锚固部键合有一个尾部的结构。该情况下,成为通式[X-A4]。

[0100] 构成用于本发明的高分子分散剂的A(在本发明中,有时将上述A1、A2、A3以及A4总

称记载为“A”)至少具有1个利用例如氢键或酸/碱相互作用等而与固体粒子表面具有吸附相互作用的官能团(吸附点)。另外,A1、A2可以相同或不同,考虑到对固体微粒的吸附性时,作为具有吸附相互作用的官能团(吸附点),优选具有相同的官能团的物质。另外,从高分子分散剂的制造的观点出发,也优选A1和A2为相同的物质。

[0101] 接着,构成用于本发明的高分子分散剂的X、Y、Z可以由分别不同的化学物质种类构成,另外,也可以是至少2个由相同的化学物质种类构成。所述的尾部及环部为与溶剂溶合而从固体微粒表面溶解扩散于液体中的部分,因此,可使用对使固体微粒分散的溶剂具有亲和性的高分子链。

[0102] 另外,本发明的分散剂的酸值为1mgKOH/g以上时,使上述的近红外线吸收微粒分散于本发明的溶剂的能力高,故优选。

[0103] 就本发明的分散剂的物性而言,在选自植物油或源自植物油的化合物中的1种以上的溶剂中添加10质量%以上25质量%以下的本发明的六硼化物,并实施机械性分散操作时,发挥以下的分散能力:能够确保得到的分散液的粘度为180mPa·s以下。通过将分散液的粘度确保在180mPa·s以下,六硼化物的粉碎和分散可以充分进行,并且可以将制造的近红外线吸收微粒分散液中的分散粒径调整为200nm以下。另外,该近红外线吸收微粒分散液的粘度为180mPa·s以下从使用该近红外线吸收微粒分散液制造胶版印刷用防伪油墨的观点来看也是优选的。

[0104] 作为优选的分散剂的具体例,如果是市售的分散剂,则可以列举: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,BYK-Chemie·Japan株式会社制造);EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49(以上,BASF公司制造);SOLSPERSE 11200、SOLSPERSE 13940、SOLSPERSE 16000、SOLSPERSE 17000、SOLSPERSE 18000、SOLSPERSE20000、SOLSPERSE 24000、SOLSPERSE 27000、SOLSPERSE 28000、SOLSPERSE 32000、SOLSPERSE 33000、SOLSPERSE 39000、SOLSPERSE56000、SOLSPERSE 71000(以上,日本Lubrizol株式会社制造);SOLPLUS、SOLPLUS D530、SOLPLUS DP320、SOLPLUS L300、SOLPLUS K500、SOLPLUS R700(以上,日本Lubrizol株式会社制造);AJESPER PB711、AJESPER PA111、AJESPER PB811、AJESPER PW911(以上,味之素株式会社制造);FLOWLEN DOPA-15B、FLOWLEN DOPA-22、FLOWLEN DOPA-17、FLOWLEN TG-730W、FLOWLEN G-700、FLOWLEN TG-720W(以上,共荣社化学工业株式会社制造)等。

[0105] 相对于六硼化物微粒100重量份,本发明的分散剂的添加量优选为30重量份以上200重量份以下。

[0106] 另外,使用市售的分散剂情况下,优选该分散剂不含有可能会溶解胶版印刷中使用的橡胶制成的橡胶布的溶剂。因此,优选该分散剂的不挥发成分(在180℃、20分钟加热后)高,例如优选为95%以上。

[0107] 4. 近红外线吸收微粒在溶剂中的分散方法

[0108] 使本发明的六硼化物微粒分散于本发明的溶剂中而用于得到近红外线吸收微粒分散液的分散方法只要是使该微粒均匀地分散于溶剂的方法即可,可以任意地选择。具体而言,优选使用珠磨机、球磨机等湿式介质研磨机。

[0109] 本发明的近红外线吸收微粒分散液中的六硼化物微粒的浓度优选为2~25质

量%，更优选为5~25质量%，进一步优选为10~25质量%。

[0110] 六硼化物微粒的浓度越高，越容易制造胶版印刷用防伪油墨。另一方面，如果六硼化物微粒的浓度在25质量%以下时，通过添加上述分散剂，可以将得到的近红外线吸收微粒分散液的粘度抑制在180mPa·s以下，并且充分进行六硼化物微粒的粉碎和分散。此时，六硼化物微粒的分散粒径可以根据湿式介质研磨机的处理时间来任意控制。处理时间越长，分散粒径越小。

[0111] 另外，本发明的近红外线吸收微粒分散液的粘度的下限值取决于使用的植物油或源自于植物油的化合物的粘度。例如，葵花籽油的粘度(24℃)为50mPa·s，亚麻仁油的粘度(24℃)为40mPa·s。

[0112] 5. 近红外线吸收微粒分散液

[0113] 通过以上说明的制造方法，可得到本发明的近红外线吸收微粒分散液。

[0114] 在本发明的近红外线吸收微粒分散液中可以进一步添加粘合剂。作为粘合剂，没有特别限定，可列举例如松香改性酚醛树脂、松香改性醇酸树脂、石油树脂改性酚醛树脂等合成树脂等。因此，可以选择适于用途的粘合剂。

[0115] 6. 胶版印刷用防伪油墨组合物

[0116] 可以将本发明的近红外线吸收微粒分散液、树脂清漆成分、植物油成分、石油系溶剂成分、及添加剂进行混合，从而得到胶版印刷用防伪油墨组合物。

[0117] 作为树脂清漆成分，可使用酚醛树脂、石油树脂、松香改性酚醛树脂、石油树脂改性松香改性酚醛树脂、植物油改性松香改性酚醛树脂、改性醇酸树脂、松香改性马来酸树脂、聚酯类树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂等任意的树脂种类，但优选采用使用了例如松香改性酚醛树脂、石油树脂的树脂清漆。

[0118] 平版胶版印刷用油墨组合物中的树脂清漆的添加量为15~70质量%，优选为40~60质量%。另外，就植物油成分和石油系溶剂成分而言，只要是通常使用于平版胶版油墨中的材料，则可以为任意材料。

[0119] 作为添加剂，可列举增塑剂、抗氧化剂、增稠剂、蜡等。

[0120] 另外，在本发明的胶版印刷用防伪油墨组合物中，可以添加一般的平版胶版油墨中使用的颜料，形成在可见光区域内着色的图案。通过形成着色图案，可以提高设计上的效果，或提高防伪效果。

[0121] 作为所述的颜料，只要是不损害印刷适性，则任何颜料都可以使用。具体而言，可以使用偶氮色淀颜料、不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、酞菁颜料、稠环系颜料等各种有机颜料。除该有机颜料之外，还可以使用炭黑、氧化钛或铅白等白色颜料、碳酸钙等体质颜料、氧化铁红等红色颜料、铬黄等黄色颜料、氧化铬等绿色颜料、群青等蓝色颜料、锰紫等紫色颜料、荧光颜料、示温颜料、珍珠颜料、或金属粉颜料等各种无机颜料。

[0122] 另外，还优选单独使用炭黑。

[0123] 在本发明的胶版印刷用防伪油墨组合物中，如上所述，可以同时使用近红外线吸收微粒和一般的平版胶版油墨中使用的颜料。通过采用该方案，可以将与不含有近红外线吸收微粒的一般胶版油墨在颜色上的差异缩小至无法通过肉眼识别的程度。

[0124] 本发明的近红外线吸收微粒分散液、树脂清漆成分、石油系溶剂成分、添加剂、和/或颜料的混炼可以使用三辊研磨机等混练机而进行。此时，为了提高混练度或为了提高操

作效率,可以使用红外线吸收剂的润湿性优异的醇酸树脂等润湿清漆或其它添加剂。

[0125] 7. 印刷方法

[0126] 作为用于提供本发明的印刷物的印刷方法,可使用以往公知的平版胶版印刷方法。可列举例如:单页胶版印刷、胶版轮转印刷、无水胶版印刷、干式胶版印刷等。

[0127] 作为本发明的印刷物所使用的基材,可以列举例如白纸、在塑料膜上进行了白色印刷而得到的基材等。作为该情况下的塑料膜,可列举聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、合成纸等。根据完成品的用途考虑各种纸/膜的优越性,虽无法一概而论哪个最佳,但在后述的本发明实施例中,从廉价方面或处理容易等方面考虑,选择白色优质纸。

[0128] 作为本发明的胶版印刷用防伪油墨组,可使用以往公知的平版胶版印刷用油墨。可列举例如氧化聚合型油墨、热固型油墨、浸透干燥型油墨等。

[0129] 另外,关于印刷中使用的版,可使用以往公知的制版技术。可列举例如利用调幅筛选(AM筛选)法形成的版、利用调频筛选(FM筛选)法形成的版等。

[0130] 通过使用本发明的胶版印刷的防伪油墨组合物进行印刷,可以提供设计上的限制少、防伪效果优异的印刷物。

[0131] 8. 真假判定方法

[0132] 对本发明的印刷物照射波长800nm~1300nm的近红外线,测定从该印刷物上漫反射出来的上述波长的近红外线。本发明的印刷物与不含有近红外线吸收微粒的空白印刷物相比,对波长800nm~1300nm的近红外线的漫反射少。因此,根据含有近红外线吸收微粒的印刷物对波长800nm~1300nm的近红外线的漫反射率和空白印刷物对波长800nm~1300nm的近红外线的漫反射率之差,可以容易地判定印刷物的真假。例如,通过将本发明的印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的值除以空白印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的值,可以评价除去了粘合剂或其它成分或基材等要素的近红外线吸收微粒的净漫反射率。该商值越小,真假的判定越容易,优选为0.84以下,更优选为0.77以下。

[0133] 为了缩小将上述含有近红外线吸收微粒的印刷物的漫反射率除以空白印刷物的漫反射率而得到的商值,虽然认为只要使近红外线吸收微粒的含量增加即可,只要提高油墨中的近红外线吸收微粒浓度即可,但从油墨的稳定性或成本的观点出发,还是存在界限。此外,还可以考虑反复涂布油墨而增厚膜厚。但是,担心导致工序数目增加、或膜厚变厚,在印刷面上产生凹凸等影响。

[0134] 因此,印刷物中所含的近红外线吸收微粒的量越少越优选,变成使用本发明的近红外线吸收微粒。具体而言,印刷物中所含的近红外线吸收微粒的量优选为0.8g/cm²以下。

[0135] 另外,本发明的漫反射率如下测定:使用分光光度计,将固定有硫酸钡微粉末的白板的漫反射率调整为100%,然后,测定波长800nm~1300nm的波长区域中的漫反射率的相对值。

[0136] 实施例

[0137] 以下,列举实施例,具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0138] 另外,本实施例的近红外线吸收微粒分散剂的酸值的测定方法根据JISK0070,利用电位差滴定法进行。另外,实施例的近红外线吸收微粒分散液的粘度的测定方法使用振荡式粘度计VM100A-L(CBC材料株式会社制造)进行测定。再者,使用微粒X射线衍射装置

(Bruker AXS株式会社制造、D2PHASER), 在使用CuK α 线的条件下进行测定, 得到 $2\theta=10^\circ\sim 100^\circ$ 的XRD图案, 基于XRD图案进行Rietvelt分析, 求出实施例的近红外线吸收微粒的晶格常数。

[0139] 而且, 本实施例的印刷物的光学特性使用分光光度计U-4100(日立制作所(株)制造)进行测定。漫反射率是使用分光光度计U-4100(日立制作所(株)制造), 将固定有硫酸钡的微粉末的白板的漫反射率调整为100%, 然后, 在波长800nm~1300nm的波长区域内以5nm为一个刻度测定漫反射率的相对值, 使用得到的值的平均值。

[0140] (实施例1)

[0141] 作为近红外线吸收微粒, 称量六硼化镧微粒(平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$) 10.0质量%, 另外, 称量在分散剂的结构中具有脂肪酸、具有氨基、且酸值为 20.3mgKOH/g 、具有羟基硬脂酸链、不挥发成分100%的分散剂(以下, 简称为分散剂a) 5.0质量%, 作为溶剂, 称量葵花籽油 85.0质量%。

[0142] 将这些近红外线吸收微粒、分散剂、溶剂装填于放入有 $0.3\text{mm}\phi$ ZrO $_2$ 珠的油漆烧杯, 进行30小时分散处理, 得到实施例1的近红外线吸收微粒分散液(以下, 简称为分散液A)。

[0143] 用粒度分布计(大塚电子制造)测定分散液A中的六硼化物微粒的分散粒径, 结果为 84.3nm , 分散液A的粘度(24°C)为 $98.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。另外, 六硼化镧微粒的晶格常数为 0.41560nm 。

[0144] 将结果示于表1(以下, 实施例2~4、比较例1也同样地示出)。

[0145] 准备厚度 $50\mu\text{m}$ 的透明PET膜作为被印刷基材, 利用棒涂机在其表面以厚度 $8\mu\text{m}$ 对分散液A进行成膜。将该膜在 70°C 下干燥3小时而使分散液A干燥。

[0146] 得到的分散液A的干燥膜的可见光透射率为68.2%。另外, 可见光区域的波长 550nm 的光的透射率为70.3%, 近红外线区域的波长 800nm 的光的透射率为28.0%, 波长 900nm 的光的透射率为19.7%, 波长 1000nm 的光的透射率为17.8%, 波长 1500nm 的光的透射率为69.3%。将该分散液A的干燥膜的透射分布图示于图1, 将测定结果示于表1(以下, 实施例2~4也同样地示出)。

[0147] (实施例2)

[0148] 除了使用亚麻仁油作为溶剂以外, 与实施例1同样地操作, 得到实施例2的近红外线吸收微粒分散液(以下, 简称为分散液B)。

[0149] 用粒度分布计(大塚电子制造)测定分散液B中的六硼化物微粒的分散粒径, 结果为 82.9nm , 分散液B的粘度(24°C)为 $93.2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。另外, 晶格常数为 0.41560nm 。

[0150] 然后, 与实施例1同样地操作得到实施例2的干燥膜, 测定光学特性。该分散液B的干燥膜的透射分布图示于图2。

[0151] (实施例3)

[0152] 除了使用分散剂结构中具有脂肪酸、酸值为 5mgKOH/g 以上、不挥发成分100%的分散剂(以下简称为分散剂b)以外, 与实施例1同样地操作, 得到实施例3的近红外线吸收微粒分散液(以下, 简称为分散液C)。

[0153] 用粒度分布计(大塚电子制造)测定分散液C中的六硼化物微粒的分散粒径, 结果为 84.9nm , 分散液C的粘度(24°C)为 $163\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。另外, 晶格常数为 0.41560nm 。

[0154] 然后,与实施例1同样地操作得到实施例3的干燥膜,测定光学特性。该分散液C的干燥膜的透射分布图示于图3。

[0155] (实施例4)

[0156] 除了使用分散剂结构中具有脂肪酸、酸值为20.3mgKOH/g、不挥发成分100%的分散剂(以下简称为分散剂c)以外,与实施例1同样地操作,得到实施例4的近红外线吸收微粒分散液(以下,简称为分散液D)。

[0157] 用粒度分布计(大塚电子制造)测定分散液D中的六硼化物微粒的分散粒径,结果为84.1nm,分散液D的粘度(24℃)为115mPa·s。另外,晶格常数为0.41560nm。

[0158] 然后,与实施例1同样地操作得到干燥膜,测定光学特性。该分散液D的干燥膜的透射分布图示于图4。

[0159] (比较例1)

[0160] 将作为近红外线吸收微粒的六硼化镧微粒(平均粒径1~2μm)10.0质量%、具有羧基作为官能团的丙烯酸类分散剂(以下称为分散剂d)8.0质量%,作为溶剂的甲苯82.0质量%混合,用放入了0.3mm φ ZrO₂珠的油漆烧杯,进行粉碎、分散处理30小时,得到六硼化物微粒分散液(以下,简称为分散液E)。

[0161] 用粒度分布计(大塚电子制造)测定分散液E中的六硼化物微粒的分散粒径,结果为84.3nm,分散液E的粘度(24℃)为4.9mPa·s。

[0162] 然而,分散液E中所含的作为溶剂的甲苯的量为82.0质量%,该甲苯会溶解胶版印刷机的橡胶辊(丁腈橡胶),因此,难以应用于胶版印刷。

[0163] (比较例2)

[0164] 称量作为近红外线吸收微粒的六硼化镧微粒(平均粒径1~2μm)10.0质量%、分散剂a:8.0质量%,蓖麻油82.0质量%。

[0165] 将这些近红外线吸收微粒、分散剂和溶剂用放入了0.3mm φ ZrO₂珠的油漆烧杯,进行粉碎、分散处理50小时,得到比较例2的近红外线吸收微粒分散液。

[0166] 用粒度分布计(大塚电子制造)测定该比较例2的分散液中的六硼化物微粒的分散粒径,结果为315.2nm。并且,该分散液的粘度(24℃)为1092mPa·s。

[0167] 另外,追加了20小时采用油漆烧杯进行的粉碎、分散处理,但是分散粒径几乎没有变化。

[0168] (实施例1~4以及比较例1~2的评价)

[0169] 采用实施例1~4的在植物油中分散六硼化物微粒而得到的近红外线吸收微粒分散液制成的干燥膜在可见光区域内显示高的透射率,在近红外线区域内透射率非常低。

[0170] 该结果确认,使用本发明的近红外线吸收微粒分散液制作的印刷图案可以用近红外线鉴定机来鉴别。

[0171] 与此相对,对比文件1中的近红外线吸收微粒分散液E含有作为溶剂的甲苯,在胶版印刷时会溶解橡胶制成的橡胶布。因此,认为近红外线吸收微粒分散液E不适合胶版印刷。

[0172] 在比较例2的近红外线吸收微粒分散液中,使用了粘度很高的蓖麻油作为溶剂,成为了高粘度。结果,六硼化物粒子的粉碎、分散处理无法充分进行,无法制造分散液。

[0173] (实施例5)

[0174] 对使用了分散液A液的胶版印刷用防伪油墨A(以下,简称为油墨A)的制备例、及使用该油墨A进行印刷的例子进行说明。但是,本发明的范围并不限定于这些记载的实施例。

[0175] (松香改性酚醛树脂的制备)

[0176] 在安装有搅拌机、冷却器、温度计的四口烧瓶中装填对辛基苯酚1000重量份、35%福尔马林850重量份、93%氢氧化钠60重量份、甲苯1000份,在90℃下反应6小时。其后,添加6N盐酸125重量份、水1000重量份的盐酸溶液并进行搅拌、静置后,取出上层部。然后,得到不挥发成分49%的甲酚型酚醛树脂的甲苯溶液2000重量份,将其制成甲酚液。

[0177] 在安装有搅拌机、带水分分离器的冷却器、温度计的四口烧瓶中装填橡胶松香1000重量份,一边吹入氮气,一边在200℃下进行溶解。向其中添加上述中得到的甲酚液1800重量份,一边除去甲苯,一边在230℃下反应4小时。该反应后,添加甘油110重量份,在250℃下反应10小时而将酸值调整为20mgKOH/g以下,得到重均分子量50000且在新日本石油化学(株)AFSolvent6号中的白浊温度88℃的松香改性酚醛树脂。

[0178] (清漆的制备)

[0179] 将上述中得到的松香改性酚醛树脂40重量份、大豆油35重量份、AF Solvent 6号(新日本石油化学(株)制造的溶剂)24重量份、ALCH(川研精密化学(株)制造的凝胶化剂)1.0重量份在190℃下加热搅拌1小时而得到清漆。

[0180] (胶版印刷用防伪油墨的制备)

[0181] 以表2所示的配方将实施例1中制备的分散液A、清漆、石油系溶剂(新日本石油株式会社制造:AF-6Solvent)、大豆油、桐油、COMPOUNT(合同油墨株式会社制造:UG COMPOUNT(胶版印刷辅助剂))、金属干燥剂(DIC GRAPHICS株式会社制造:937干燥剂)、干燥抑制剂(东京油墨株式会社制造:INKPER)进行混合,得到油墨A。在油墨A中,六硼化镧浓度成为0.38质量%。得到的胶版印刷用防伪油墨不引起凝聚等,是稳定的。

[0182] (印刷物的制备)

[0183] 准备白色优质纸作为被印刷基材,使用油墨A进行胶版印刷,得到印刷物A。得到的印刷物A对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值为56.2%。

[0184] 另一方面,后述的比较例3的空白印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值为77.7%。

[0185] 因此,实施例2的印刷物A对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以后述的比较例3中记载的空白印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的商值为0.72。

[0186] (实施例6)

[0187] 以表2所示的配方将实施例1中制备的分散液A、清漆、石油系溶剂、大豆油、桐油、COMPOUNT、金属干燥剂、干燥抑制剂进行混合,除此之外,与实施例5同样地操作,得到胶版印刷用防伪油墨B(以下,简称为油墨B)。在油墨B中,六硼化镧浓度成为0.75质量%。作为被印刷基材,准备白色优质纸,使用油墨B进行胶版印刷,得到印刷物B。得到的印刷物B对波长800nm~1300nm下的漫反射率的平均值为40.7%。

[0188] 因此,印刷物B对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以比较例3中记载的空白印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的商值为0.52。

[0189] (实施例7)

[0190] 以表2所示的配方将实施例1中制备的分散液A、清漆、石油系溶剂、大豆油、桐油、COMPOUNT、金属干燥剂、干燥抑制剂进行混合,除此之外,与实施例5同样地操作,得到胶版印刷用防伪油墨C(以下,简称为油墨C)。在油墨C中六硼化镧浓度成为1.88质量%。作为被印刷基材,准备白色优质纸,使用油墨C进行胶版印刷,得到印刷物C。得到的印刷物C对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值为15.8%。

[0191] 因此,印刷物C对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以比较例3中记载的空白印刷物对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的商值为0.20。

[0192] (比较例3)

[0193] 以表2所示的配方将清漆、石油系溶剂、大豆油、桐油、COMPOUNT、金属干燥剂、干燥抑制剂进行混合,除此之外,与实施例5同样地操作,得到胶版印刷用防伪油墨D(以下,简称为油墨D)。作为被印刷基材,准备白色优质纸,使用油墨D进行胶版印刷,得到作为空白样品印刷物的印刷物D。得到的空白印刷物即印刷物D对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值为77.7%。

[0194] (比较例4)

[0195] 称量作为近红外线吸收微粒的铈掺杂氧化锡(ATO)粒子(平均粒径1~10 μ m)20.0质量%、分散剂a:10.0质量%,作为溶剂的葵花籽油70.0质量%。

[0196] 将这些近红外线吸收微粒、分散剂和溶剂用放入了0.3mm ϕ ZrO₂珠的油漆烧杯,进行粉碎、分散处理30小时,得到比较例4的近红外线吸收微粒分散液(以下,简称为分散液F)。

[0197] 测定分散液F中的铈掺杂氧化锡微粒分散液的分散粒径,结果为53.6nm,分散液F的粘度(24 $^{\circ}$ C)为156mPa \cdot s。

[0198] 以表3所示的配方混合制备的分散液F、清漆、石油系溶剂、大豆油、桐油、COMPOUNT、金属干燥剂、干燥抑制剂,除此之外,与实施例5同样地操作,得到胶版印刷用的防伪油墨E(以下,简称为油墨E)。作为被印刷基材,准备白色优质纸,使用油墨E进行胶版印刷,得到印刷物E。得到的印刷物E对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值为69.5%。

[0199] 因此,印刷物E对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以比较例3中记载的空白样品对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的商值为0.89。

[0200] (实施例5~7及比较例3、4的评价)

[0201] 在实施例5~7中,在印刷图案中含有六硼化物的粒子的印刷物A~C对波长800nm~1300nm显示低的漫反射率。将这些对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以空白样品对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的商值很小,为0.20~0.72。该结果确认,含有六硼化物的粒子的印刷物的真假判定较为容易。

[0202] 另一方面,比较例3涉及的在印刷图案中不含有六硼化物的粒子的印刷物D、比较例4涉及的在印刷图案中含有铈掺杂氧化锡的粒子的印刷物E,对波长800nm~1300nm显示高的漫反射率。将这些对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值除以空白样品对波长800nm~1300nm的漫反射率的平均值而得到的商值大至0.89~1.00,认为以波长800nm~1300nm的反射率进行真假判定比较困难。

[0203] 另外,想要用比较例4涉及的含有铈掺杂氧化锡粒子的印刷油墨得到真假判定较为容易的印刷物时,必需将印刷物表面的油墨的膜厚增厚至能够通过肉眼辨识的程度,认

为将该印刷物用于防伪用途不现实。

[0204]

[表 1]

[0205]

表2

| | 原料 | | | | 物性 | | 光学特性 | | | | | | | |
|-------|------|-------------|-----|----------------------|------------------|----------|---------------------------|-------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| | 溶剂 | LaB6 | 分散剂 | | 分散 粒径 (nm) | 晶格 常数 | 粘度 24°C (mPa/ S) | 各波长下的透射率 | | | | | | |
| | | 含量 (质量%) | 种类 | 酸值 (mgKOH/ /g) | | | | 含量 (质量%) | 可见光 透射率 (%) | 550nm (%) | 800nm (%) | 900nm (%) | 1000nm (%) | 1500nm (%) |
| 实施例 1 | 葵花籽油 | 10 | a | 20.3 | 5.0 | 84.3 | 0.4156 | 98.1 | 68.2 | 70.3 | 28.0 | 19.7 | 17.8 | 69.3 |
| 实施例 2 | 亚麻仁油 | 10 | a | 20.3 | 5.0 | 82.9 | 0.4156 | 93.2 | 69.3 | 71.3 | 29.8 | 21.5 | 19.7 | 70.1 |
| 实施例 3 | 葵花籽油 | 10 | b | 5.0以上 | 5.0 | 84.9 | 0.4156 | 163 | 68.7 | 70.7 | 28.6 | 20.4 | 18.5 | 69.3 |
| 实施例 4 | 葵花籽油 | 10 | c | 20.3 | 5.0 | 84.1 | 0.4156 | 115 | 68.3 | 70.4 | 28.2 | 20.0 | 18.3 | 68.9 |
| 比较例 1 | 甲苯 | 10 | d | — | 8.0 | 84.3 | — | 4.9 | — | — | — | — | — | — |
| 比较例 2 | 蓖麻油 | 10 | a | 20.3 | 8.0 | 315.2 | — | 1092 | — | — | — | — | — | — |

a: 结构中具有脂肪酸、具有氨基, 酸值为 20.3mgKOH/g, 具有羧基硬脂酸链、不挥发成分为 100% 的分散剂,

b: 结构中具有脂肪酸、酸值为 5mgKOH/g 以上, 不挥发成分为 100% 的分散剂

c: 结构中具有脂肪酸、酸值为 20.3mgKOH/g, 不挥发成分为 100% 的分散剂,

d: 具有羧基作为官能团的丙烯酸类分散剂

[0206]

| | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 比较例 3 | 比较例 4 |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | 油墨 A | 油墨 B | 油墨 C | 油墨 D | 油墨 E |
| 分散液 A (质量 %) | 3.8 | 7.5 | 18.8 | - | - |
| 分散液 F (质量 %) | - | - | - | - | 18.8 |
| 清漆 (质量 %) | 70.5 | 67.7 | 59.5 | 73.2 | 59.5 |
| 石油类溶剂 (质量 %) | 7.5 | 7.2 | 6.3 | 7.8 | 6.3 |
| 干燥抑制剂 (质量 %) | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.2 | 1.0 |
| 大豆油 (质量 %) | 3.6 | 3.4 | 3.0 | 3.7 | 3.0 |
| 桐油 (质量 %) | 3.6 | 3.4 | 3.0 | 3.7 | 3.0 |
| COMPOUNT (质量 %) | 8.3 | 8.0 | 7.0 | 8.6 | 7.0 |
| 金属干燥剂 (质量 %) | 1.8 | 1.7 | 1.5 | 1.8 | 1.5 |
| 合计 (质量 %) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 其中, LaB ₆ 浓度 (质量 %) | 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 |
| 平均漫反射率 (%) | 56.2 | 40.7 | 15.8 | 77.7 * | 69.5 |
| 平均漫反射率 (与空白样品的对比) | 0.72 | 0.52 | 0.20 | 1.00 * | 0.89 |

[0207] 印刷物D*:空白印刷物

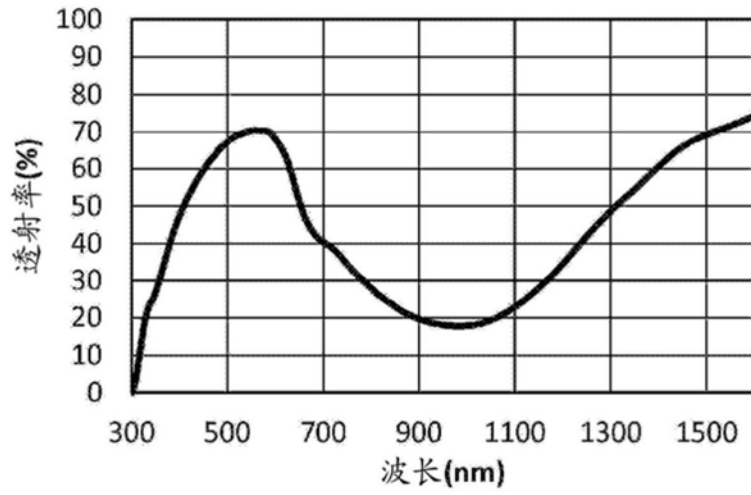


图1

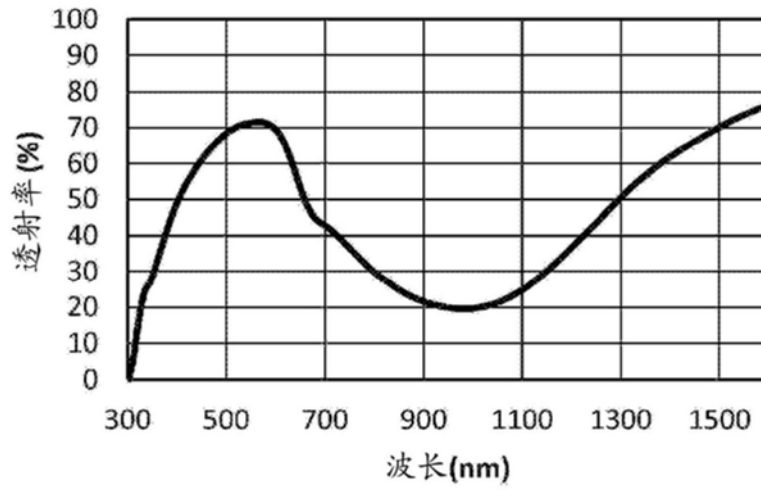


图2

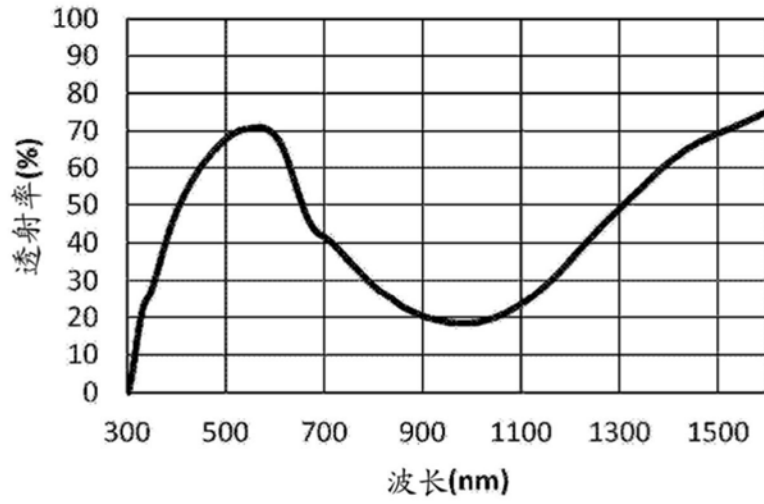


图3

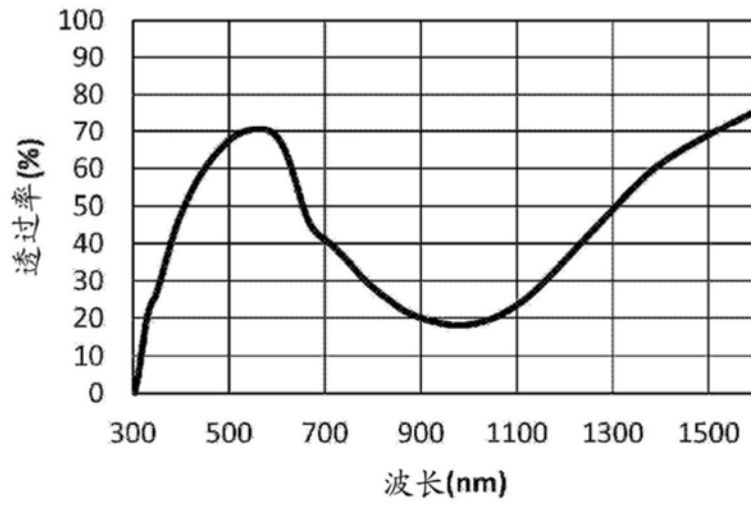


图4

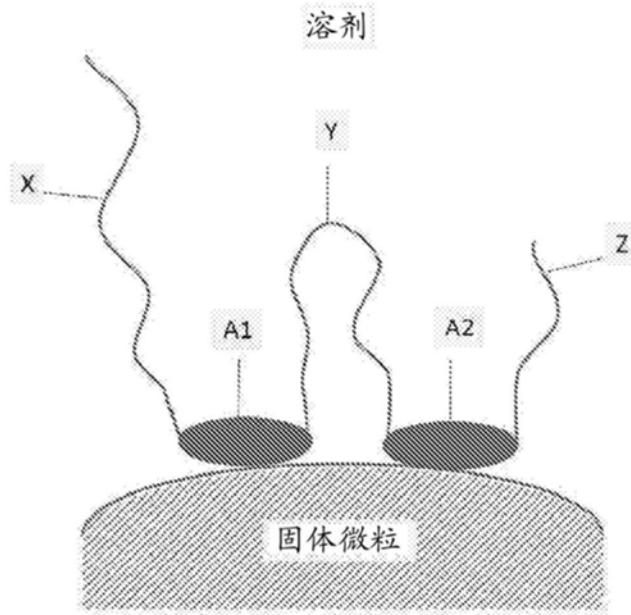


图5

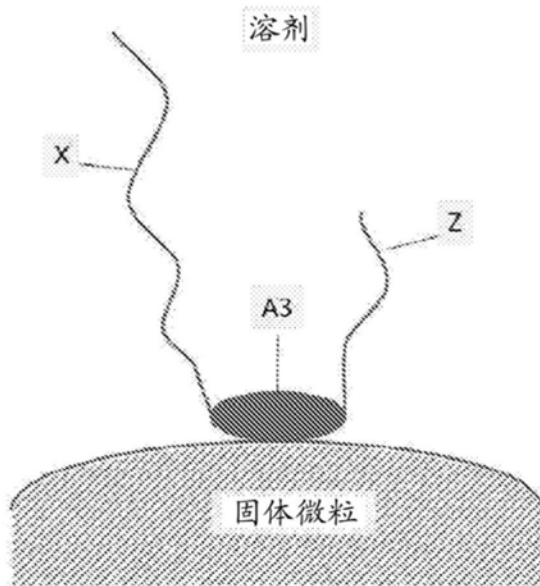


图6

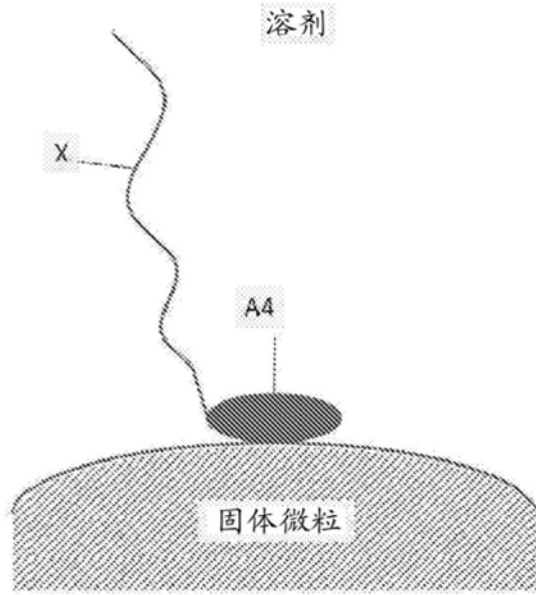


图7