

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5558567号
(P5558567)

(45) 発行日 平成26年7月23日(2014.7.23)

(24) 登録日 平成26年6月13日(2014.6.13)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/26 (2006.01)

B 4 1 M 5/26

S

請求項の数 20 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-520624 (P2012-520624)	(73) 特許権者	511108208
(86) (22) 出願日	平成22年7月15日(2010.7.15)		オプトドット コーポレーション
(65) 公表番号	特表2012-533449 (P2012-533449A)		アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 O
(43) 公表日	平成24年12月27日(2012.12.27)		2472、ウォータータウン、キングスベ
(86) 国際出願番号	PCT/US2010/001993		リー アベニュー 2
(87) 国際公開番号	W02011/008287	(74) 代理人	100108833
(87) 国際公開日	平成23年1月20日(2011.1.20)		弁理士 早川 裕司
審査請求日	平成25年1月29日(2013.1.29)	(74) 代理人	100162156
(31) 優先権主張番号	61/270,910		弁理士 村雨 圭介
(32) 優先日	平成21年7月15日(2009.7.15)	(74) 代理人	100135183
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 大窪 克之
		(72) 発明者	スティーヴン アレン カールソン
			アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 O
			2138、ケンブリッジ、メモリアル ド
			ライブ 993、アパートメント101
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二重ベシキュラーおよび赤外線画像形成媒体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 基材と、(2) レーザ画像形成放射線に曝露されると700～1000nmの波長領域の赤外線吸収の低減を呈する赤外線吸収化合物を含む赤外線吸収層と、(3) 前記赤外線吸収層を覆うポリマー層とを備えるレーザ画像形成可能媒体であって、前記ポリマー層は有機ポリマーを含み、レーザ画像形成放射線に曝露されるとベシキュラー画像および赤外線画像の両方が前記媒体内に形成されるレーザ画像形成可能媒体。

【請求項 2】

前記赤外線吸収化合物は、アミニウムラジカルカチオン化合物を含む請求項1に記載の媒体。

【請求項 3】

前記アミニウムラジカルカチオン化合物は、テトラキス(フェニル)-1,4-ベンゼンジアミンラジカルカチオンの塩およびトリス(フェニル)-アミニウムラジカルカチオンの塩からなる群から選択される請求項2に記載の媒体。

【請求項 4】

前記赤外線吸収層の光学濃度は、700～2000nmの波長領域で0.4未満である請求項1に記載の媒体。

【請求項 5】

前記赤外線吸収層の光学濃度は、450～650nmの波長領域で0.1未満である請求項4に記載の媒体。

【請求項 6】

前記赤外線吸収層は、50重量%を超える前記赤外線吸収化合物を含む請求項1に記載の媒体。

【請求項 7】

前記レーザ画像形成放射線は、700～1600nmの波長範囲の赤外放射線である請求項1に記載の媒体。

【請求項 8】

前記レーザ画像形成放射線は、可視放射線である請求項1に記載の媒体。

【請求項 9】

前記赤外線吸収層は、有機ポリマーを含む請求項1に記載の媒体。

10

【請求項 10】

前記有機ポリマーは、ニトロセルロースである請求項9に記載の媒体。

【請求項 11】

前記ポリマー層は、ニトロセルロースを含む請求項1に記載の媒体。

【請求項 12】

前記基材は、透明なプラスチック基材である請求項1に記載の媒体。

【請求項 13】

前記基材は、透明なプラスチック基材であり、前記媒体内に形成される前記ベシキュラー画像は、可視線スキャナを用いて読み取り可能である請求項1に記載の媒体。

【請求項 14】

前記ベシキュラー画像は、バーコード画像であり、前記可視線スキャナは、可視線バーコードスキャナである請求項13に記載の媒体。

20

【請求項 15】

前記基材は、透明なプラスチック基材であり、前記媒体内に形成される前記赤外線画像は、赤外線スキャナを用いて読み取り可能である請求項1に記載の媒体。

【請求項 16】

前記赤外線画像は、前記媒体が、赤外線反射基材と接触して定置され、前記媒体の前記赤外線反射基材と反対側から読み取られる際読み取り可能である請求項15に記載の媒体。

【請求項 17】

前記赤外線画像は、バーコード画像であり、前記赤外線スキャナは、赤外線バーコードスキャナである請求項16に記載の媒体。

30

【請求項 18】

(1)透明な基材と、(2)レーザ画像形成放射線に曝露されると700～1000nmの波長領域の赤外線吸収の低減を呈するアミニウムラジカルカチオン化合物を含む赤外線吸収層と、(3)前記赤外線吸収層を覆うポリマー層とを備えるレーザ画像形成可能媒体であって、前記ポリマー層はニトロセルロースを含み、レーザ画像形成放射線に曝露されると、前記媒体内にベシキュラー画像および赤外線画像の両方が形成されるレーザ画像形成可能媒体。

【請求項 19】

前記媒体内に形成される前記ベシキュラー画像は、可視線スキャナを用いて読み取り可能である請求項18に記載の媒体。

40

【請求項 20】

前記ベシキュラー画像は、バーコード画像であり、前記可視線スキャナは、可視線バーコードスキャナである請求項19に記載の媒体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、概して、画像形成媒体および媒体の画像形成のための方法の分野に関する。より具体的には、本発明は、レーザ画像形成放射線に曝露されると、ベシキュラー画像お

50

よび赤外線画像の両方を形成する、画像形成媒体に関連する。

【背景技術】

【0002】

一意的かつ偽造するのが困難であり、既存の機械読み取りシステムと互換性がありかつ低コストである安全保障マーキングの必要性が高まりつつある。特に、可視線バーコードスキャナ等の従来の可視線機械リーダを用いて可視領域で依然として読み取り可能であり、無色透明な包装材において見られるような透明な裏当てまたは基材上で読み取ることができる、ほとんど目に見えずかつ無色の安全保障マーキングの必要性が存在する。

【0003】

赤外線吸収作用を有し赤外線レーザを用いて画像形成可能であり、例として、両方とも Carlson への米国特許第 6,381,059 号および同第 6,589,451 号に記載されるような赤外線バーコードスキャナまたはカメラ等の従来の赤外線機械リーダを用いて赤外領域で読み取り可能であるほとんど目に見えずかつ無色の安全保障マーキングが存在する。しかしながら、透明な裏当てまたは基材上のこれらの安全保障マーキングは、無色透明な包装内または無色透明なカード内にある際、既存の可視線バーコードスキャナおよび他の可視線リーダを用いて可視領域で読み取ることができない。

【0004】

レーザ画像形成可能媒体が、従来の可視線バーコードスキャナを用いて読み取るのが容易である、透明な基材上のほとんど目に見えずかつ無色の様々な安全保障マーキングにおける用途に用いることができるとすれば有利であることになる。このレーザ画像形成可能媒体が、従来の赤外線バーコードスキャナを用いて読み取ることが容易である赤外線画像もまた形成する柔軟性を有すれば特に有利であることになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 6,381,059 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6,589,451 号明細書

【発明の概要】

【0006】

本発明の一態様は、(1) 基材と、(2) レーザ画像形成放射線に曝露されると 700 ~ 1000 nm の波長領域の赤外線吸収の低減を呈する赤外線吸収化合物を含む赤外線吸収層と、(3) 赤外線吸収層を覆うポリマー層とを備えるレーザ画像形成可能媒体であって、ポリマー層は有機ポリマーを含み、レーザ画像形成放射線に曝露されるとベシキュラー画像および赤外線画像の両方が媒体内に形成されるレーザ画像形成可能媒体に関連する。一実施形態では、赤外線吸収化合物はアミニウムラジカルカチオン化合物を含む。一実施形態では、アミニウムラジカルカチオン化合物は、テトラキス(フェニル)-1,4-ベンゼンジアミンラジカルカチオンの塩およびトリス(フェニル)-アミニウムラジカルカチオンの塩からなる群から選択される。

【0007】

本発明のレーザ画像形成可能媒体の一実施形態では、赤外線吸収層の光学濃度は、700 ~ 2000 nm の波長領域で 0.4 未満である。一実施形態では、赤外線吸収層の光学濃度は 450 ~ 650 nm の波長領域で 0.1 未満である。一実施形態では、赤外線吸収層は、50 重量%を超える赤外線吸収化合物を含む。一実施形態では、レーザ画像形成放射線は、700 ~ 1600 nm の波長範囲の赤外放射線である。一実施形態では、レーザ画像形成放射線は可視放射線である。一実施形態では、赤外線吸収層は有機ポリマーを含む。一実施形態では、有機ポリマーはニトロセルロースである。

【0008】

本発明のレーザ画像形成可能媒体の一実施形態では、ポリマー層はニトロセルロースを含む。一実施形態では、基材は透明なプラスチック基材である。一実施形態では、基材は透明なプラスチック基材であり、媒体内に形成されるベシキュラー画像は、可視線スキャ

ナを用いて読み取り可能である。一実施形態では、ベシキュラー画像はバーコード画像であり、可視線スキャナは可視線バーコードスキャナである。一実施形態では、基材は透明なプラスチック基材であり、媒体内に形成される赤外線画像は赤外線スキャナを用いて読み取り可能である。一実施形態では、赤外線画像は、媒体が赤外線反射基材と接触して定置され、媒体の赤外線反射基材と反対側から読み取られる際読み取り可能である。一実施形態では、赤外線画像はバーコード画像であり、赤外線スキャナは赤外線バーコードスキャナである。

【0009】

本発明の別の態様は、(1)透明な基材と、(2)レーザ画像形成放射線に曝露されると700～1000nmの波長領域の赤外線吸収の低減を呈するアミニウムラジカルカチオン化合物を含む赤外線吸収層と、(3)赤外線吸収層を覆うポリマー層とを備えるレーザ画像形成可能媒体であって、ポリマー層はニトロセルロースを備え、レーザ画像形成放射線に曝露されると媒体内にベシキュラー画像および赤外線画像の両方が形成されるレーザ画像形成可能媒体に関する。一実施形態では、媒体内に形成されるベシキュラー画像は可視線スキャナを用いて読み取り可能である。一実施形態では、ベシキュラー画像はバーコード画像であり、可視線スキャナは可視線バーコードスキャナである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明のレーザ画像形成可能媒体は、ほとんど目に見えずかつ無色であり、さらに、バーコードスキャナ等の既存の可視線および赤外線スキャナを用いて、可視線および赤外線
20
で容易に読み取ることができる、安全保障マーキングを作製する柔軟かつ効果的な手法を提供する。これは、製品の安全保障、認証、および追跡のための可視線機械が読み取り可能なマーキングを伴う、クリアで透明なプラスチックおよび包装をマーキングするのに特に有用である。

【0011】

本発明の一態様は、(1)基材と、(2)レーザ画像形成放射線に曝露されると700～1000nmの波長領域の赤外線吸収の低減を呈する、赤外線吸収化合物を含む赤外線吸収層と、(3)赤外線吸収層を覆うポリマー層とを備えるレーザ画像形成可能媒体であって、ポリマー層は有機ポリマーを含み、レーザ画像形成放射線に曝露されるとベシキュラー画像および赤外線画像の両方が媒体内に形成される、レーザ画像形成可能媒体に関連
30
する。「ベシキュラー画像」という用語は、本明細書で使用される場合、光を散乱させる小さい気泡またはガス泡を備える画像を意味する。マイクロフィルムに利用される画像形成媒体の1つの種類は、ジアゾニウム化合物を含有する画像形成層を備えるベシキュラーマイクロフィルムである。紫外放射線で照射すると、ベシキュラー画像形成層は、窒素ガスを発生させ、これは、画像形成層のポリマーマトリックス内にガス泡または気泡を形成する。例えば、Shimazuへの米国特許第6,794,107号は、フレキソ印刷版を作製するためのマスキング層として使用するためのベシキュラー画像形成層を記載する。

【0012】

アミニウムラジカルカチオン化合物

「アミニウムラジカルカチオン化合物」という用語は、本明細書で使用される場合、有機化合物の基底状態で、窒素原子上に、少なくとも1つの遊離不対電子を含む有機アリアルアミン化合物に関連する。「カチオン」という単語は、本明細書で使用される場合、例えば、正に帯電した窒素原子等、分子中の正に帯電した原子または原子団に関連する。「アニオン」という単語は、本明細書で使用される場合、例えば、負に帯電したヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)等、分子中の負に帯電した原子または原子団に関連する。アミニウムラジカルカチオン化合物の遊離不対電子および正電荷は単一原子上に局在してもよくまたは2つ以上の原子間で共有されてもよいことに留意されたい。

【0013】

本発明のレーザ画像形成可能媒体に好適な赤外線吸収化合物の例としては、例えば、米
50

国ロードアイランド州スミスフィールドの *Sperian Protection* から入手可能な染料の商品名 *IR - 99* として市販されるトリス (*p* - ジブチルアミノフェニル) アミニウムヘキサフルオロアンチモネート等のアミニウムラジカルカチオン類の塩類が挙げられるがこれらに限定されない。本明細書において交換可能に使用される、*IR - 99* に相当する化学名は、*N, N* - ジブチル - *N'* , *N'* - ビス [4 - (ジブチルアミノ) フェニル] - 1 , 4 - ベンゼンジアミンラジカルカチオンのヘキサフルオロアンチモネート塩である。*IR - 99* は、ポリマーコーティング内等のような材料層内に存在してもよく、通常の室内条件下で長期間安定な材料であることが知られている。アミニウムラジカルカチオン化合物の別の適切な塩は、米国ロードアイランド州スミスフィールドの *Sperian Protection* から入手可能な染料の商品名である、*IR - 165* である。*IR - 165* は、テトラキス (フェニル) - 1 , 4 - ベンゼンジアミンラジカルカチオンのヘキサフルオロアンチモネート塩である。*IR - 165* は、同様に、乾燥粉末形態で、および、ポリマー含有コーティング内等のような材料層内で、周囲室内条件下で長年等の長期間安定であることが知られている。

10

【 0 0 1 4 】

Carlson への米国特許第 7 , 1 5 1 , 6 2 6 号および *Carlson* への米国特許公開出願第 2 0 0 7 0 0 9 7 5 1 0 号に記載されるように、アミニウムラジカルカチオン化合物を含むコーティングは高レベルの赤外線反射率を呈することが発見された。*IR - 165* を備える層は、可視線の 4 0 0 ~ 7 0 0 nm の波長領域で、同程度の量の赤外線遮断において、*IR - 99* より大幅に低い吸収を有し、したがって、高可視線透明度および非常に低い色調が望ましい安全保障マーキング用途に好ましい。

20

【 0 0 1 5 】

「赤外線」、「赤外領域」、「近赤外波長領域」、「近赤外波長」および「近赤外線」という用語は、本明細書において交換可能に使用され、7 0 0 nm ~ 2 5 0 0 nm の波長に関連する。「可視波長領域」、「可視波長」、「可視領域」および「可視線」という用語は、本明細書において交換可能に使用され、4 0 0 ~ 7 0 0 nm の波長に関連する。

【 0 0 1 6 】

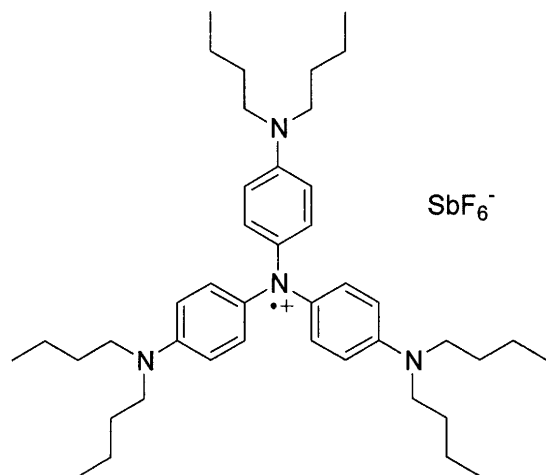
本発明の安全保障マーキングおよび他の用途に適切な有機ラジカルカチオン類の塩類としては、アミニウムラジカルカチオン化合物の塩類が挙げられるが、これらに限定されない。塩の対アニオンの選択は、例えば、赤外線遮断層を適用する容易さおよびコスト、ならびに、曝露有機ラジカルカチオン塩が利用される場合における任意の赤外線遮断層に要求される酸素、水分および光子曝露による分解に対する安定性等、様々な因子に依存する。

30

【 0 0 1 7 】

化学式 1 は、本発明のレーザ画像形成可能媒体の代表的なアミニウムラジカルカチオン化合物、*IR - 99* の化学構造を示す。*IR - 99* は、トリス (4 - ジアルキルアミノフェニル) アミニウムラジカルカチオンの塩の一例である。

【化 1】



レーザ画像形成可能媒体用の I R - 9 9

【 0 0 1 8 】

化学式において、I R - 9 9 は、窒素原子のうちの 1 つの上に示される、単一の遊離電子および単一の正電荷を伴う、アミニウムラジカルカチオン化合物であることが分かる。この場合、これは、ヘキサフルオロアンチモネートアニオンを伴う塩の形態で存在する。

【 0 0 1 9 】

本発明のレーザ画像形成可能媒体の一実施形態では、赤外線吸収化合物は、アミニウムラジカルカチオン化合物を含む。一実施形態では、アミニウムラジカルカチオン化合物は、テトラキス（フェニル）- 1 , 4 - ベンゼンジアミンラジカルカチオンの塩およびトリス（フェニル）- アミニウムラジカルカチオンの塩からなる群から選択される。

【 0 0 2 0 】

本発明のレーザ画像形成可能媒体の一実施形態では、アミニウムラジカルカチオン化合物は、アミニウムラジカルカチオンの塩であり、塩のアニオンは、ヘキサフルオロアンチモネートおよびヘキサフルオロホスフェートからなる群から選択される。一実施形態では、アミニウムラジカルカチオン化合物は、テトラキス（フェニル）- 1 , 4 - ベンゼンジアミンラジカルカチオンの塩である。一実施形態では、アミニウムラジカルカチオン化合物は、トリス（フェニル）- アミニウムラジカルカチオンの塩である。

【 0 0 2 1 】

本発明のレーザ画像形成可能媒体の一実施形態では、700 ~ 2000 nm の赤外線吸収層の光学濃度は、0.8 を超えてもよいが、レーザ画像形成前の赤外線吸収層の光学濃度は、700 ~ 2000 nm の波長領域で、好ましくは 0.8 未満であり、より好ましくは 0.4 未満である。一実施形態では、450 ~ 650 nm の赤外線吸収層の光学濃度は 0.2 を超えてもよいが、レーザ画像形成前の赤外線吸収層の光学濃度は、450 ~ 650 nm の波長領域で、好ましくは 0.2 未満であり、より好ましくは 0.1 未満である。これらの 450 ~ 650 nm の範囲での低光学濃度は、安全保障マーキングにおいて典型的に望ましいように、赤外線吸収層を、ほとんど目に見えず、かつ無色なものにする。一実施形態では、赤外線吸収層は、30 重量%を超え、かつ好ましくは 50 重量%を超える赤外線吸収化合物を含む。これらの赤外線吸収化合物の赤外線吸収層への高装填は、レーザ放射線の吸収からの熱を効果的に蓄積し、媒体の二重ベシキュラー画像形成および赤外線画像形成を効率的にもたらすのに有用である。一実施形態では、レーザ画像形成放射線は、700 ~ 1600 nm の波長範囲の赤外放射線である。I R - 165 等の赤外線吸収アミニウムラジカルカチオン化合物の多くは、700 ~ 1600 nm の波長範囲にわたって吸収し、アミニウムラジカルカチオン化合物が吸収するすべての赤外波長における赤外線レーザ放射によって画像形成されうる。一実施形態では、レーザ画像形成放射線は、可視放射線である。一実施形態では、赤外線吸収層は、ウレタンポリマー等の有機ポリマー

10

20

30

40

50

を含む。一実施形態では、赤外線吸収層はニトロセルロースを含む。

【 0 0 2 2 】

本発明のレーザ画像形成可能媒体の一実施形態では、ポリマー層はニトロセルロースを備える。一実施形態では、基材は透明なプラスチック基材である。一実施形態では、基材は透明なプラスチック基材であり、媒体内に形成されるベシキュラー画像は、可視線スキャナを用いて読み取り可能である。一実施形態では、ベシキュラー画像はバーコード画像であり、可視線スキャナは可視線バーコードスキャナである。一実施形態では、基材は透明なプラスチック基材であり、媒体内に形成される赤外線画像は、赤外線スキャナを用いて読み取り可能である。一実施形態では、赤外線画像は、媒体が、赤外線反射基材と接触して定置され、背景材として媒体の赤外線反射基材と反対側から読み取られる際、読み取り可能である。一実施形態では、赤外線画像はバーコード画像であり、赤外線スキャナは赤外線バーコードスキャナである。

10

【 0 0 2 3 】

本発明の別の態様は、(1) 透明な基材と、(2) レーザ画像形成放射線に曝露されると700 ~ 1000 nmの波長領域の赤外線吸収の低減を呈するアミニウムラジカルカチオン化合物を含む赤外線吸収層と、(3) 赤外線吸収層を覆うポリマー層とを備える、レーザ画像形成可能媒体であって、ポリマー層はニトロセルロースを含み、レーザ画像形成放射線に曝露されると、ベシキュラー画像および赤外線画像の両方が媒体内に形成されるレーザ画像形成可能媒体に関する。一実施形態では、媒体内に形成されるベシキュラー画像は、可視線スキャナを用いて読み取り可能である。一実施形態では、ベシキュラー画像はバーコード画像であり、可視線スキャナは可視線バーコードスキャナである。

20

フロントページの続き

(72)発明者 ベンジャミン スローン

アメリカ合衆国、マサチューセッツ州 02458、ニュートン、ロジャース ストリート 18
、 # 2

審査官 神尾 寧

(56)参考文献 特表2003-513336(JP, A)

特表2003-515188(JP, A)

特開平06-256754(JP, A)

特開平03-121890(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B41M 5/26