

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6074913号  
(P6074913)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl. F 1  
**B 4 2 D 25/369 (2014.01)** B 4 2 D 15/10 3 6 9  
**B 4 2 D 25/364 (2014.01)** B 4 2 D 15/10 3 6 4

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2012-110346 (P2012-110346)	(73) 特許権者	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成24年5月14日(2012.5.14)	(72) 発明者	上原 隆志 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(65) 公開番号	特開2013-237173 (P2013-237173A)	審査官	吉田 英一
(43) 公開日	平成25年11月28日(2013.11.28)		
審査請求日	平成27年5月14日(2015.5.14)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表示体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多層干渉フィルム上に鱗片状の永久磁性粉体材料を含み、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のバインダーを含むコーティング組成物のコーティング層を設け、前記永久磁性粉体材料の表面における磁性像が、突起部すなわち高い部分および/または深い部分をなす表示体。

【請求項2】

接着層を設けたコレステリック液晶層を、鱗片状の永久磁性粉体材料を含み、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のバインダーを含むコーティング組成物のコーティング層に転写した前記永久磁性粉体材料の表面における磁性像が、突起部すなわち高い部分および/または深い部分をなす表示体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セキュリティー文書印刷の分野にあり、セキュリティー模様を磁性インキ、詳細には磁性カラーシフトに関する新規手段及び前記模様を実現するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

視覚に依存する光反射スペクトルを示すマーキング(“光学的可変性デバイス”、0

V D) は、紙幣およびセキュリティー文書上に効率的な複写防止手段として用いられている。O V Dのうち、光学的可変性インキ(O V I (登録商標); E P 2 2 7 4 2 3 B 1) は、貨幣への最初の導入が1987年にさかのぼるため、傑出した地位を獲得している。そのようなインキは光学的可変性顔料(O V P)に基づいて配合されており、好ましいタイプのO V Pは、特許文献4(米国特許第4705300号); 特許文献5(米国特許第4705356号); 特許文献6(米国特許第4721217号); 特許文献7(米国特許第4779898号); 特許文献8(米国特許第493086号); 特許文献9(米国特許第5084351号)および関連する開示に記載されているフレーク状薄膜光学干渉デバイスである。他の有用なタイプのO V Pは、特許文献10(米国特許第5624486号)および特許文献11(米国特許第5607504号)に記載されている多層コート

10

ッド粒子、ならびに特許文献12(米国特許第580747号)および特許文献13(米国特許第5824733号)に記載されている薄膜コレステリック(すなわちキラル-ネマチック)液晶顔料を含む。  
本発明の態様に用いることができる磁性光学的可変性顔料は、特許文献1(米国特許第4838648号; E P 6 8 6 6 7 5 B 1)ならびに特許文献2(W O 0 2 / 7 3 2 5 0 A 2)および特許文献3(W O 0 3 / 0 0 8 0 1 A 2)に開示されており、後者2件には、上記技術的問題を解決するのにもっとも適した顔料が記載されている。

#### 【0003】

紙幣などのセキュリティー文書上に光学的可変性インキで印刷された特色は、その特色の分光反射特性、すなわちその色を、2種以上の異なる視角、少なくともほぼ直角およびほぼすれすれの視線で確認することによって、ヒトの肉眼により文書を認証することを主な目標とするものである。前記角度依存性の色は、信頼性の“単純なメッセージ”であり、光学的可変性顔料を有することなく複製することはできず、“普通の人”が迅速かつ容易に確認することができるものであり、これはその人の教育水準にほとんど関係ない。

20

#### 【0004】

近年、セキュリティー用でない光学的可変性顔料およびコーティング組成物が一般市場で次第に見られるようになってきており、非常に多様な用途、特に装飾美術の分野で自由に販売されている。これらセキュリティー用でない光学的可変性顔料およびコーティング組成物は、紙幣上に用いられている光学的可変性インキと同じ色およびカラーシフトを示しはしないが、いずれにせよ、光学的可変性インキをセキュリティー印刷に導入したときにその主要な切り札であった認証の“単純なメッセージ”を混乱させる影響を有する。“普通の人”は今後、装飾的な光学的可変性コーティングと紙幣上の本物の光学的可変性インキを区別するのに教育を受けることが必要になるであろう。

30

#### 【0005】

この状況で解決すべき技術的問題は、紙幣およびセキュリティー印刷製品上の光学的可変性インキのために次世代の機能向上を見いだすことである。この機能向上は、以下の3要件を満たすべきである：

- i) “普通の人”が、その人の教育水準に関係なく、迅速かつ容易に確認することができる認証の“単純なメッセージ”を備えているべきである。
- i i) 特定の光学的可変性顔料の供給源への接近手段を有することなく複製可能であってはならない。
- i i i) ほかの潜在的に大きな市場または商業的用途からの圧力を受けてはならない。

40

#### 【0006】

上記技術的問題は、印刷インキ中に磁性光学的可変性顔料を使用することと併せて、印刷工程中に適切な磁場をかけて磁性光学的可変性顔料粒子を配向させることにより、解決することができる。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

50

【特許文献1】米国特許第4838648号；EP686675B1

【特許文献2】WO02/73250A2

【特許文献3】WO03/00801A2

【特許文献4】米国特許第4705300号

【特許文献5】米国特許第4705356号

【特許文献6】米国特許第4721217号

【特許文献7】米国特許第4779898号

【特許文献8】米国特許第493086号

【特許文献9】米国特許第5084351号

【特許文献10】米国特許第5624486号

10

【特許文献11】米国特許第5607504号

【特許文献12】米国特許第580747号

【特許文献13】米国特許第5824733号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、磁性粒子とカラーシフト効果を有する材料を配向させるための新規方法に関する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

20

請求項1に記載の発明は、多層干渉フィルム上に鱗片状の永久磁性粉体材料を含み、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のバインダーを含むコーティング組成物のコーティング層を設け、前記永久磁性粉体材料の表面における磁性像が、突起部すなわち高い部分および/または深い部分をなす表示体である。

【0012】

請求項2に記載の発明は、接着層を設けたコレステリック液晶層を、鱗片状の永久磁性粉体材料を含み、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のバインダーを含むコーティング組成物のコーティング層に転写した前記永久磁性粉体材料の表面における磁性像が、突起部すなわち高い部分および/または深い部分をなす表示体である。

【発明の効果】

30

【0017】

煩雑な製造工程を必要とせずに、高品質な製造を可能とする表示体を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一態様に係る表示体を概略的に示す図

【図2】本発明の一態様に係る表示体を概略的に示す図1の断面図

【図3】本発明の一態様に係る表示体を概略的に示す断面図

【図4】本発明の一態様に係る表示体を概略的に示す図

【図5】本発明の一態様に係る表示体を概略的に示す断面図

40

【発明を実施するための形態】

【0019】

図1に示すように、表示体A1は、表示部A2と表示部B3を含んでいる。表示部A2は、黒色、表示部B3は青白色であり、表示部A2は、表示体A1を傾けるとカラーシフト効果を示し黒色から赤色、赤色から緑色に変化する。

【0020】

本発明は、磁性粒子及び多層干渉フィルム及びコレステリック液晶を用いて磁氣的に誘導された画像とカラーシフト効果を有する表示体の新規作成方法に関する。

【0021】

図2に示すように、表示体A1は、多層干渉フィルム7上に湿潤コーティングを行い磁

50

石 8 により、磁性粒子 4 をポリマー結合体 5 中で配向させ、溶剤分を乾燥させて設けた。

【 0 0 2 2 】

模様及び像などの表示を磁氣的に移すための表示体 A 1 は、磁化永久磁性材料、好ましくはポリマー結合複合体 5 等の複合材料を含む。この材料の磁化表面の一方は、模様または像などの表示を、シート基材 1 2 などの基材上のコーティングに移す働きをする。

【 0 0 2 3 】

該表示体は、表示を担持しているその表面に垂直方向に磁化されていることが好ましく、彫刻パターンを、施用したばかりでまだ湿っている磁性インキまたはコーティング組成物の層を担持しているシートに、前記表示体のシートが前記彫刻表面に十分密接に接近したときに、高解像度の磁性像として移す。このように配向させたインキまたはコーティング組成物を乾燥または硬化した後、シート上に移された磁性像はそのまま固定する。

10

【 0 0 2 4 】

永久磁場は、公知の複合磁性材料を用いて生じさせることができる。そのような磁化永久磁性体の表面における磁性像は、得られる磁場の方向および強度に鮮明な変化をもたらす。明らかに、磁性像が、突起部すなわち高い部分および / または深い部分、例えば、さまざまな形での穴もしくは溝からなることができる。また、磁性体をプラスチック材料により被覆すると、平坦かつ平滑な外表面を達成し、彫刻表示の不整を被覆することができる。

【 0 0 2 5 】

本発明に従った表示体の主な利点の一つは、彫刻を適切に選択することにより、移される表示を自由自在に形作ることができる点である。該表示体 A 1 は、任意の機械的に加工しうる永久磁性材料、例えば、可鍛金属マトリックスまたはポリマーマトリックス中の脆性永久磁性粉体を含む永久磁性複合材料を用いて実現することができる。さらに、該表示体は、永久磁性材料のポリマー結合体 5 中の彫刻として実行することがもっとも容易である。

20

【 0 0 2 6 】

コーティング層 6 は、構造バインダーとしてのゴム様またはプラスチック様ポリマーと、増量剤または充填剤としての永久磁性粉体材料とを含む複合材料である。好ましいポリマーバインダーとしては、特に塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、UV硬化性樹脂ゴムタイプの軟質材料、例えば、ニトリルゴム、Nordel (登録商標) (EPDM炭化水素ゴム) および Natsyn (登録商標) (ポリ-イソブレン) のほか、ナイロン 6 (ポリ-カプロラクタム)、ナイロン 12 (ポリ-ラウロラクタム)、ポリアミド、ポリ-フェニレンスルフィド (PPS)、エポキシ樹脂および Hypalon (登録商標) (クロロスルホン化ポリエチレン) が挙げられる。

30

好ましい永久磁性粉体材料としては、コバルト、鉄、カルボニル鉄粉、鉄酸化物およびそれらの合金、二酸化クロム、磁性酸化物スピネル、磁性ガーネット、磁性フェライト、例えば、カルシウム - スترونチウム - およびバリウム - ヘキサフェライト (それぞれ  $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) のようなヘキサフェライト類、アルニコ合金、サマリウム - コバルト (SmCo) 合金、および希土類 - 鉄 - ホウ素合金 (例えば NdFeB)、ならびに、これらの構造タイプに基づく永久磁性化学物質誘導体およびそれらを包含する混合物が挙げられる。磁性材料のポリマー結合体は、多くの異なる供給源から得ることができる。

40

【 0 0 2 7 】

本発明で用いることができるコレステリック液晶は、コレステリック構造を有するあるいは温度条件等でコレステリック構造となる化合物である。特に限定されるものではなく公知のコレステリック液晶材料が使用可能である。

【 0 0 2 8 】

例えば、コレステリック液晶形成性化合物として、従来公知のヒドロキシアルキルセルロースのアシル誘導体類、コレステリック液晶形成性ポリペプチド類、コレステリック液晶形成性の芳香族ポリエステル類、ポリカーボネート類、芳香族ポリエステルイミド類、

50

芳香族ポリアミド類などの主鎖型高分子液晶形成性化合物、さらにポリ(メタ)アクリレート系、ポリマロネート系、ポリシロキサン系等の側鎖型高分子液晶形成性化合物などを使用し、それらにカイラル材料を混合してコレステリック液晶としたものを使用することができる。

【0029】

ヒドロキシアルキルセルロースのアシル誘導体製造に使用されるヒドロキシアルキルセルロースとしては、例えばヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシブチル化ヒドロキシプロピルセルロースのアシル誘導体等がある。

【0030】

剛直なセルロース分子主鎖部分に対し側鎖にフレキシブルな分子鎖を導入することが必要であり、側鎖の長さ、フレキシビリティや剛直性等を制御するために種々のアシル誘導体を使用される。例えば、炭素数およそ1~30の脂肪族、脂環族、芳香族カルボン酸のエステル類が好ましい。例を挙げると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、2-メチル酪酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸等の飽和カルボン酸のエステル類、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキシル酢酸、シクロヘキサプロピオン酸、シクロヘキサン酪酸等の脂環族カルボン酸のエステル類、安息香酸、フェニル酢酸、3-フェニルプロピオン酸、5-フェニル吉草酸、4-フェニル酪酸等の芳香族カルボン酸のエステル類、及びアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸のエステル類が好ましい。

【0031】

また、エステル化の程度により性質、挙動が異なり、従って化合物の設計として完全エステル化物及び部分エステル化物が使用される。また、不飽和カルボン酸のエステル類は液晶化合物と併用されるエネルギー線硬化性化合物と共に硬化(重合)反応を起こすことができる。従って架橋を目的として飽和カルボン酸の一部、例えば0.1~20%を不飽和カルボン酸に置き換えて使用することも有効な方法である。

【0032】

好ましいコレステリック液晶形成性化合物としては、ヒドロキシプロピルセルロースの酢酸エステル、ヒドロキシプロピルセルロースのプロピオン酸エステル、ヒドロキシブチル化ヒドロキシプロピルセルロースの酢酸エステル、ヒドロキシブチル化ヒドロキシプロピルセルロースのプロピオン酸エステル、ヒドロキシブチルセルロースの酢酸エステル、ヒドロキシブチルセルロースのプロピオン酸エステル等、ヒドロキシプロピルセルロースのアクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルセルロースのメタクリル酸エステル、ヒドロキシブチル化ヒドロキシプロピルセルロースのアクリル酸エステル、ヒドロキシブチル化ヒドロキシプロピルセルロースのメタクリル酸エステル、ヒドロキシブチルセルロースのアクリル酸エステル、ヒドロキシブチルセルロースのメタクリル酸エステル等の完全エステル化物及び部分エステル化物、ヒドロキシプロピルセルロースの酢酸エステル-メタクリル酸エステル、ヒドロキシプロピルセルロースのプロピオン酸エステル-メタクリル酸エステル、ヒドロキシブチル化ヒドロキシプロピルセルロースのプロピオン酸エステル-メタクリル酸エステル、ヒドロキシブチルセルロースのプロピオン酸エステル-メタクリル酸エステル等が挙げられる。

【0033】

本発明に使用することができるコレステリック液晶形成性化合物としては、さらに従来公知の低分子量及び中分子量のコレステリック液晶形成性化合物も、単独または上記の高分子量のコレステリック液晶形成性化合物と併用して使用することができる。これらのコレステリック液晶形成性化合物にカイラル材料を混合することによって、カイラル性のあるコレステリック液晶となる。

【0034】

本発明に使用されるカイラル材料は、ネマチック液晶に溶解してコレステリック液晶相を発現させるものであり、従来公知のものを適宜選択して使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 5 】

図3は、表示体A1のカラーシフトの様子を模式的に表しており、光源と視野角度を固定した状態で、表示体A1を30度傾けると表示部A2が赤色を示し、さらに30度傾けると表示部A2は、緑色を示す効果がある。

表示部A2は、磁気で配向させたとき、鱗片状の磁性体が垂直に近い角度で配向した場合、0度の角度から見ると黒色となり、光吸収層となることによって、表示部A2の箇所だけに多層干渉フィルム及びコレステリック転写層の色が反映される。

## 【 0 0 3 6 】

図4は、カラーシフト効果を含む磁性模様または像などを有する表示体B11であって、シート基材12上に湿潤コーティングを行い磁石8により、配向させ溶剤分を乾燥させて設けた。この表示体C13でも、表示体A1と同様のカラーシフト効果が得られる。

10

## 【 0 0 3 7 】

図5は、予めコレステリック液晶層をPETフィルム基材に配向させていたものに、接着層を設け、コレステリック液晶転写層9及び接着層10を該表示体のコーティング層6に転写したものである。この表示体C13でも、表示体A1と同様のカラーシフト効果が得られる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 8 】

次に実施例をあげて本発明について具体的に説明する。

## &lt; 実施例 1 &gt;

20

スペクトロフィルム（帝人社製）上に重量比率でフェリコン磁性粒子体（エコート社製）：ソルバインA（日信化学社製）：メチルエチルケトン = 4 : 8 : 40、膜厚を20 μmの厚さで、グラビア印刷機でコート層を設け、基材の下からネオジウム磁石で配向させたのち、乾燥させ、溶剤分を揮発させ表示体を作製した。

作製した表示体は、効果的な磁氣的に誘導された画像とカラーシフト効果が得られた。

## 【 符号の説明 】

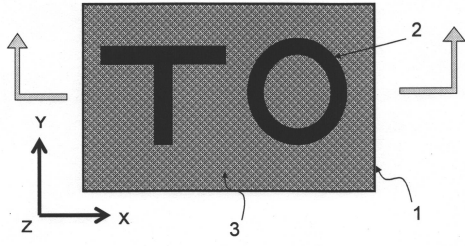
## 【 0 0 4 0 】

- 1 ... 表示体 A
- 2 ... 表示部 A
- 3 ... 表示部 B
- 4 ... 磁性粒子
- 5 ... ポリマー結合複合体
- 6 ... コーティング層
- 7 ... 多層干渉フィルム
- 8 ... 磁石
- 9 ... コレステリック液晶転写層
- 10 ... 接着層
- 11 ... 表示体 B
- 12 ... シート基材
- 13 ... 表示体 C

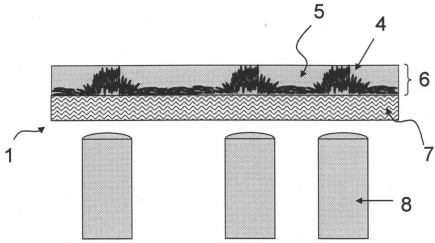
30

40

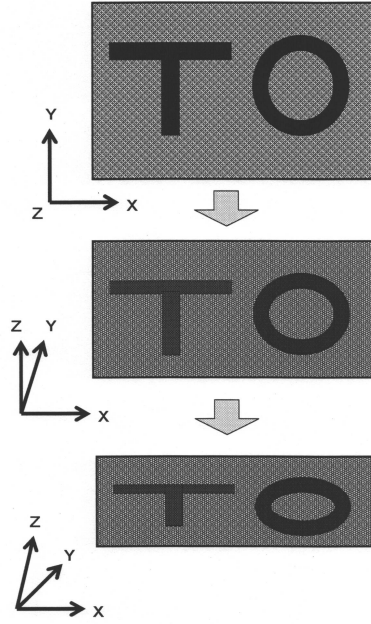
【図 1】



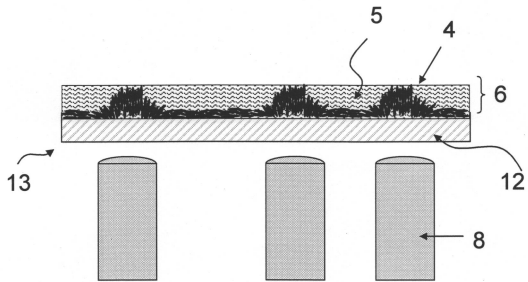
【図 2】



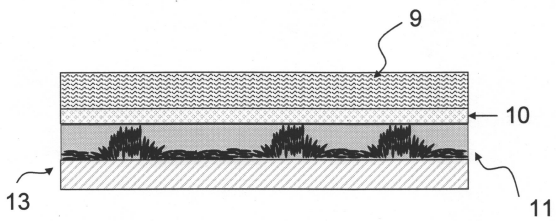
【図 3】



【図 4】



【図 5】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2010/058026(WO, A1)  
米国特許出願公開第2009/0162625(US, A1)  
特開2001-283423(JP, A)  
特開平02-007281(JP, A)  
特開昭58-019740(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B42D 25/369

B42D 25/364