

(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2016-529336

(P2016-529336A)

(43) 公表日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/037 (2014.01)	C09D 11/037	2C005
B41M 3/14 (2006.01)	B41M 3/14	2H113
B41M 1/12 (2006.01)	B41M 1/12	4J039
B42D 25/29 (2014.01)	B42D 15/10 290	
B42D 25/36 (2014.01)	B42D 15/10 360	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-518901 (P2016-518901)
 (86) (22) 出願日 平成26年5月27日 (2014.5.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年1月25日 (2016.1.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/060940
 (87) 国際公開番号 W02014/198530
 (87) 国際公開日 平成26年12月18日 (2014.12.18)
 (31) 優先権主張番号 61/834201
 (32) 優先日 平成25年6月12日 (2013.6.12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 311007051
 シクパ ホルディング ソシエテ アノニ
 ム
 SICPA HOLDING SA
 スイス国 プリイ アヴニュ ドゥ フロ
 リッサン 41
 Avenue de Florissan
 t 41, CH-1008 Prilly
 , Switzerland

(74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 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】 感熱性タンパー表示マーキング

(57) 【要約】

本発明は、感熱性の光学的に可変なインク及びそれから得られるタンパー表示マーキングの分野に関する。本発明は、前記タンパー表示マーキングを含む物品又はアイテムに対して温度差を使用してタンパリングを試みた際の不可逆的な色の变化及び/又は構造の变化の分野に関する。特に、本発明は、複数の光学的に可変な顔料粒子及び複数の熱膨張性球体を含む光学的に可変なインク組成物；本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を含むタンパー表示マーキング；不法な行為の証拠としてのそれらの使用、並びに本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を含むマーキングのタンパリング行為を検知する方法を提供する。

【選択図】 図1

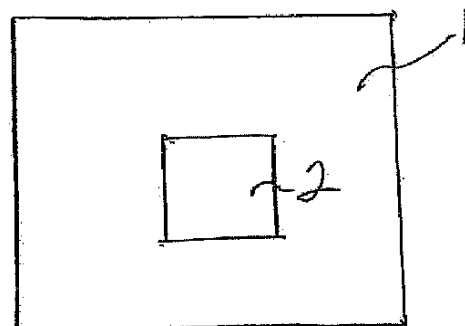


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

複数の光学的に可変な顔料粒子及び複数の熱膨張性球体を含む、光学的に可変なインク組成物。

【請求項 2】

前記複数の光学的に可変な顔料粒子が、薄膜干渉顔料粒子、干渉被覆顔料粒子、コレステリック液晶顔料粒子、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の光学的に可変なインク組成物。

【請求項 3】

前記熱膨張性球体が、噴射剤をカプセル封入している、エチレン性不飽和モノマーから作製されたポリマーシェルを含む、請求項 1 又は 2 に記載の光学的に可変なインク組成物。

10

【請求項 4】

前記熱膨張性球体が、1 種又は複数種の炭化水素を含む噴射剤を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物。

【請求項 5】

前記 1 種又は複数種の炭化水素が、プロパン、n - ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ブタン、イソブタン、ヘキサン、イソヘキサン、ネオヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 に記載の光学的に可変なインク組成物。

20

【請求項 6】

前記複数の光学的に可変な顔料粒子が約 10 wt % ~ 約 40 wt % の量で存在し、及び / 又は前記複数の熱膨張性球体が約 5 wt % ~ 20 wt % の量で存在し、前記重量パーセントが、前記光学的に可変なインク組成物の総重量に基づく、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物。

【請求項 7】

前記熱膨張性球体が、約 8 μm ~ 約 40 μm の粒子サイズを有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物。

【請求項 8】

前記光学的に可変なインク組成物が、溶剤型組成物、水性組成物、及びこれらの混合物からなる群から好ましくは選択される熱乾燥組成物である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物を含む、基材又は物品上のタンパー表示マーキング。

【請求項 10】

前記基材が、繊維状材料、紙含有材料、プラスチック及びポリマー、複合材料、金属、金属化材料、ガラス、セラミック、並びにこれらの組合せからなる群から選択される、請求項 9 に記載のタンパー表示マーキング。

【請求項 11】

前記物品が、納税印紙、納税ラベル、及び帯封からなる群から選択される高価値の文書、又は化粧品、栄養補助食品、医薬品、アルコール、飲料若しくは食料品、電気 / 電子物品、織物、及び宝石からなる群から選択される高価値の物品である、請求項 9 に記載のタンパー表示マーキング。

40

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載のタンパー表示マーキングを製造する方法であって、前記基材又は前記物品に、好ましくは、スクリーン印刷、フレキソ印刷、及び輪転グラビアからなる群から選択される印刷プロセスによって、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物を塗布するステップを含む、方法。

【請求項 13】

50

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク又は請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載のタンパー表示マーキングを含む基材又は物品。

【請求項 14】

不法な行為、好ましくは少なくとも 35 の温度上昇を含むタンパリングの証拠としての、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物又は請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載のタンパー表示マーキングの使用。

【請求項 15】

不法な行為、好ましくは少なくとも 35 の温度上昇を含むタンパリング行為の場合のタンパリング剤としての光学的に可変なインク組成物中における、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複数の熱膨張性球体の使用であって、

前記光学的に可変なインク組成物が、薄膜干渉顔料粒子、干渉被覆顔料粒子、コレステリック液晶顔料粒子、及びこれらの混合物からなる群から好ましくは選択される複数の光学的顔料粒子を含む、使用。

【請求項 16】

物品又はアイテムに対する不法な行為、好ましくはタンパリング行為を検知、明示、又は表示する方法であって、

前記タンパリング行為が、少なくとも 35 の温度上昇を含み、

前記方法が、薄膜干渉顔料粒子、干渉被覆顔料粒子、コレステリック液晶顔料粒子、及びこれらの混合物からなる群から好ましくは選択される複数の光学的に可変な顔料粒子を含む光学的に可変なインク組成物中に請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複数の熱膨張性球体を添加した後、前記光学的に可変なインクを前記物品又はアイテムに塗布するステップを含む、方法。

【請求項 17】

基材上のマーキングのタンパリング行為を検知する方法であって、

前記タンパリング行為が、少なくとも 35 の温度上昇を含み、

前記マーキングが、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光学的に可変なインク組成物を含み、

前記方法が、前記マーキングの不可逆的な色の変化及び / 又は構造の変化を検知するステップを含む、方法。

【請求項 18】

不可逆的な前記色の変化及び / 又は前記構造の変化が、前記光学的に可変なインク組成物の色シフト性の消失及び / 又は前記基材への接着の低下を含む、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

基材の前記マーキングが、物品に関連している、請求項 17 又は 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記物品が、納税印紙、納税ラベル、及び帯封のうちのいずれか 1 つから選択される高価値の文書、又は化粧品、栄養補助食品、医薬品、アルコール、飲料若しくは食料品、電気 / 電子物品、織物、及び宝石から選択される高価値の物品のいずれか 1 つである、請求項 17 ~ 19 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の分野]

[001]本発明は、感熱性の光学的に可変なインク及びそれから得られるタンパー表示マーキングの分野に関する。特に、本発明は、前記タンパー表示マーキングを含む物品又はアイテムに対して温度差を使用してタンパリングを試みた際の不可逆的な色の変化及び / 又は構造の変化の分野に関する。

【0002】

10

20

30

40

50

[発明の背景]

[002]カラーフォトコピー及び印刷の品質が絶え間なく向上するのに伴い、銀行券、身分証明書、及び高価値品などの高価値の文書及び高価値の物品を保護する試みにおいて、これらの文書又は物品の上又は中に様々なセキュリティ要素を組み込むことが従来の習慣となっている。セキュリティ要素の典型的な例としては、光学的に可変な顔料粒子、磁性又は磁化可能な光学的に可変な顔料粒子、サーモクロミック顔料粒子、フォトクロミック顔料粒子、発光性、赤外線吸収性、紫外線吸収性、又は磁性化合物を含むセキュリティスレッド又はストライプ、ウィンドウ、繊維、プランシエット、箔、ステッカー (d e c a l)、ホログラム、すかし、セキュリティインク又は組成物が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

10

[003]近年、偽造は、製造業者だけでなく消費者及び政府にも影響を及ぼす世界的な問題である。実際に、正当な納税印紙が付いていない偽造 (密輸、流用など) 製品を追跡及び調査することができない闇市場が存在するため、偽造はまた、例えばタバコ及びアルコールの税の徴収に影響するという点で政府収入に影響を及ぼす可能性がある。

【 0 0 0 4 】

[004]様々な解決策が、包装の分野において、又はアイテム若しくは品物の保護として開発されており、高価値の文書又は高価値の物品に主として使用されている。これらの解決策には、包装又はアイテム又は品物に、任意の変更又は細工が行われた可能性があるという証拠を含むタンパーエビデント構造又はボイドタンパーセキュリティエビデント構造の組み込みがある。

20

【 0 0 0 5 】

[005]例えば、主要な機能が高価値の物品のセキュリティ及び偽造又は違法複製の防止であるラベル又はアイテムは、より価値の低い物品にそのラベル又はアイテムを再使用するという不正な目的のために強制的に除去又は取り外されることがある。このような不正行為の典型的な例としては、ラベル又はアイテムを完全に除去することができる温度に昇温し、それにより、他のそれほど価値がない又は偽の物品に再使用できるようにすることが挙げられる。食品及びワイン業界、化粧品業界、製薬業界、食品加工業界、電気/電子業界、納税印紙、又は帯封 (b a n d e r o l) を含むがこれらだけに限らない多種多様な分野に、セキュリティ及び行われた可能性があるあらゆるタンパリングの識別が必要とされている。これらの不正行為を克服するために、様々な解決策が開発されており、それ

30

【 0 0 0 6 】

[006]例えば、特定の製品が所定レベルを超える温度を受けた又は曝露されたかどうかを検知するための手段として、規定の温度に曝露すると色調を変化させることができる示温性材料が使用されている。公知の示温性材料の例として、熱可融性物質及び酸塩基指示薬が挙げられるが、これらの示温性材料は、加熱すると色変化を受け、冷却するとその色調が元に戻ることから可逆的な温度指示薬である。

【 0 0 0 7 】

[007]米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 0 1 4 6 9 0 号は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれており、可逆的な色変化によって特定温度範囲を表示することができる温度管理インジケータを開示している。開示の温度管理インジケータは、水銀を非含有の可逆性示温顔料粒子を含む可逆性示温材を含み、この顔料粒子は樹脂に分散されている。追加の不可逆性示温材がインジケータ基板上に配設され得、この不可逆性示温材が熱溶融物質 - 吸収性基材又は熱溶融物質 - 透過性材料を含むことをさらに開示している。

40

【 0 0 0 8 】

[008]米国特許出願公開第 2 0 0 1 / 0 0 4 4 0 1 4 号は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれており、記録される温度に相当する融点を有する粒状又は粉状の熱可融性物質と溶融した熱可融性物質に分散又は溶解により拡散できる粒状又は粉状の染料との混合物を含む不可逆性感熱組成物を開示している。印刷された感熱性インクを表面に備え

50

る基材を含む感熱性インジケータもさらに開示している。

【0009】

[009]したがって、偽造及び違法複製に対する高いセキュリティを組み合わせる解決策、並びに品物、物品、アイテム、又はあらゆる価値のある製品を収容する包装の偽作、細工、変更、又は流用を回避する解決策が依然として必要とされている。

【0010】

[発明の概要]

[010]したがって、本発明の一目的は、複数の光学的に可変な顔料粒子及び複数の熱膨張性球体を含む光学的に可変なインク組成物を提供することであり、前記複数の光学的に可変な顔料粒子は、薄膜干渉顔料粒子、干渉被覆顔料粒子、コレステリック液晶顔料粒子、及びこ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。

10

【0011】

[011]本明細書において、基材又は物品のタンパー表示マーキング、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を含む前記タンパー表示マーキング、本明細書に記載のタンパー表示マーキングを製造する方法、及びそれから得られるタンパー表示マーキングを開示し、特許請求する。本明細書に記載のタンパー表示マーキングを製造する方法は、基材又は物品に、好ましくは、スクリーン印刷、フレキソ印刷、及び輪転グラビアからなる群から選択される印刷プロセスによって、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を塗布するステップを含む。

【0012】

[012]本明細書において、本明細書に記載の光学的に可変なインク又は本明細書に記載のタンパー表示マーキングを含む基材又は物品を開示し、特許請求する。

20

【0013】

[013]本明細書において、不法な行為、好ましくは少なくとも35の温度上昇を含むタンパリングの証拠としての、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物又は本明細書に記載のタンパー表示マーキングの使用、並びに不法な行為、好ましくは少なくとも35の温度上昇を含むタンパリング行為の場合のタンパリング剤としての、薄膜干渉顔料粒子、干渉被覆顔料粒子、コレステリック液晶顔料粒子、及びこれらの混合物からなる群から好ましくは選択される本明細書に記載の複数の光学的顔料粒子を含む光学的に可変なインク組成物における本明細書に記載の複数の熱膨張性球体の使用を開示し、特許請求する。

30

【0014】

[014]本明細書において、物品又はアイテムに対する不法な行為、好ましくはタンパリング行為を検知、明示、又は表示する方法であって、前記タンパリング行為が、少なくとも35の温度上昇を含み、前記方法が、薄膜干渉顔料粒子、干渉被覆顔料粒子、コレステリック液晶顔料粒子、及びこれらの混合物からなる群から好ましくは選択される本明細書に記載の複数の光学的に可変な顔料粒子を含む光学的に可変なインク組成物に本明細書に記載の複数の熱膨張性球体を添加した後、前記光学的に可変なインクを前記物品又はアイテムに塗布するステップを含む方法を開示し、特許請求する。

【0015】

[015]本明細書において、基材のマーキングのタンパリング行為を検知する方法であって、このタンパリング行為が、少なくとも35の温度上昇を含み、このマーキングが、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を含み、この方法が、マーキングの色の不可逆的变化及び/又は構造の変化を検知するステップを含む方法を開示し、特許請求する。

40

【0016】

[016]タンパー表示マーキングが明白なセキュリティ特徴として色シフト性を示す未変化の(native)状態又はタンパリングされていない状態とは対照的に、強制的に加熱されたタンパー表示マーキングは、未変化のタンパー表示マーキングの色シフト性の観察を完全に妨げる不可逆色を示す。実際、熱と相互作用すると、タンパー表示マーキング

50

は、色の不可逆的变化及び/又は構造の変化を受ける。色の恒久的変化及び構造の変化に加えて、加熱された光学的に可変なインク又はタンパー表示マーキングは、それが適用されている基材への接着の低下を示す。したがって、本発明によるタンパー表示マーキングは、不正なタンパリング行為の容易な検知を可能にし、タンパリングされたマーキングを使用不可能な状態にすることを可能にする。例えば、本発明のタンパー表示マーキングを強制的に除去する目的で温度を上げた場合、他のそれほど価値がない文書若しくは物品又は偽の物品若しくは文書へのその再使用は、検知されずには不可能であろう。

【0017】

[017]物品又はアイテムにタンパー表示マーキングとして塗布する光学的に可変なインクに本明細書に記載の複数の熱膨張性球体が存在するので、物品又はアイテムに対してタンパリングしようとするいかなる試みも容易に検証することができる。したがって、本発明は、偽造及び違法複製に対する高レベルのセキュリティと温度差による効率的で容易な検知とを組み合わせた効率的で非常に安全な解決策を提供する。典型的には、不正な温度上昇を使用して物品又はアイテムに対してタンパリングしようとするいかなる試みも、少なくとも35、少なくとも40、少なくとも45、又は少なくとも50に上昇させる温度上昇を含み又は備える。

10

【0018】

[018]本発明によって提供されるタンパリング行為の証拠に加えて、本発明は、影響を受けやすい製品、例えば、医薬物品、食品、又は電気/電子物品などが顧客の安全に有害な恐れのある温度上昇を受けたかどうかを評価するための解決策を有利に提供する。

20

【詳細な説明】

【0019】

定義

[019]以下の定義は、明細書中で論じられ、特許請求の範囲に記載される用語の意味を解釈するために使用されるものである。

【0020】

[020]本明細書では、冠詞「a」は、1並びに1より多いことを表し、この冠詞に係る名詞が単数であることを必ずしも限定するものではない。

【0021】

[021]本明細書では、用語「約 (about)」は、問題にされている量又は値が、示されている特定の値でもよく、又はほぼ同じである他の値でもよいことを意味する。一般に、ある値を示す用語「約」は、その値の $\pm 5\%$ 以内の範囲を示すことを意図する。一例として、語句「約100」は、 100 ± 5 の範囲、即ち、95~105の範囲を示す。用語「約」により示される範囲は、値の $\pm 3\%$ 以内、より好ましくは $\pm 1\%$ の範囲を示すことが好ましい。一般に、用語「約」が使用される場合、本発明による同様の結果又は効果が表示値の $\pm 5\%$ の範囲内で得られることを期待することができる。

30

【0022】

[022]本明細書では、用語「及び/又は (and/or)」或いは「少なくとも1 (at least one)」は、その群の要素のうちのすべて又は1つだけのいずれかが存在してもよいことを意味する。例えば、「A及び/又はB」又は「A及びBのうち少なくとも一方」は、「Aのみ、又はBのみ、又はA及びBの両方」を意味する。「Aのみ」の場合、その用語は、Bが存在しない、即ち、「Aのみで、Bはない」可能性もカバーする。

40

【0023】

[023]本明細書では、用語「少なくとも (at least)」は、1以上、例えば、1、2、又は3を定義することを意味する。

【0024】

[024]本明細書では、用語「含む (comprising)」は、非排他的及び無制限であることを意図する。したがって、例えば、化合物Aを含む組成物は、Aに加えて他の化合物を含んでいてもよい。

50

【0025】

[025]用語「タンパリング (tampering)」は、偽作目的であろうと代替目的であろうと、基材、物品、又はアイテムに対する無許可の干渉を意味する。

【0026】

[026]光学的に可変な要素（当技術分野では色シフト要素又は角度依存性要素とも呼ばれる）は、視角又は入射角依存の色を示し、高価値の文書又は物品を、一般に入手可能なカラスキャンニング、印刷、及び複写事務機器による偽造及び／又は違法複製から保護するのに使用される。例えば、光学的に可変な顔料粒子を含む被膜又は層は、視角の変化（例えば、被膜又は層の面に対して約90°の視角から被膜又は層の面に対して約22.5°の視角まで）におけるカラーインプレッションC I 1（例えば、緑）からカラーインプレッションC I 2（例えば、青）までの色シフトを示す。光学的に可変な顔料粒子の色シフト性によって提供される明白なセキュリティにより、高価値の文書又は物品が偽造されている可能性を、補助なしの人体感覚で容易に検知、認識、及び／又は識別することが可能になることに加えて、光学的に可変な顔料粒子の色シフト性は、高価値の文書又は物品を認識するための機械可読ツールとして使用することができる。したがって、光学的に可変な顔料粒子の色シフト性は、顔料粒子の光学的性質（例えば、分光特性）を分析する認証プロセスにおいて潜在的又は半潜在的なセキュリティ特徴として同時に使用することができる。

10

【0027】

[027]本発明による光学的に可変なインク組成物は、複数の光学的に可変な顔料粒子を含む。複数の光学的に可変な顔料粒子は、薄膜干渉顔料粒子、干渉被覆顔料粒子、コレステリック液晶顔料粒子、及びこ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。光学的に可変な顔料粒子は、約10wt%～約40wt%、より好ましくは約12wt%～約35wt%の量で存在することが好ましく、この重量パーセントは、光学的に可変なインク組成物の総重量に基づく。

20

【0028】

[028]光学的に可変な特性を示す適切な薄膜干渉顔料粒子は、当業者に公知であり、例えば、米国特許第4,705,300号、米国特許第4,705,356号、米国特許第4,721,271号、米国特許第5,084,351号、米国特許第5,214,530号、米国特許第5,281,480号、米国特許第5,383,995号、米国特許第5,569,535号、米国特許第5,571,624号に開示されており、これらの各々は参照によりその全体及びこれらと関係する文書が本明細書に組み込まれている。光学的に可変な顔料粒子の少なくとも一部が薄膜干渉顔料粒子により構成されている場合、この薄膜干渉顔料粒子は、ファブリ-ペロ反射体／誘電体／吸収体多層構造を含むことが好ましく、ファブリ-ペロ吸収体／誘電体／反射体／誘電体／吸収体多層構造を含むことがより好ましく、ここで、吸収体層は、入射光を部分的に透過し、部分的に反射しており、誘電体層は、入射光を透過しており、反射層は、入射光を反射している。反射体層は、金属、金属合金、及びこ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、反射性金属、反射性金属合金、及びこ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、アルミニウム (Al)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、及びこ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) がさらにより好ましい。誘電体層は、フッ化マグネシウム (MgF₂)、二酸化ケイ素 (SiO₂)、及びこ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) がより好ましい。吸収体層は、クロム (Cr)、ニッケル (Ni)、金属合金、及びこ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) がより好ましい。光学的に可変な顔料粒子の少なくとも一部が薄膜干渉顔料粒子により構成されている場合、この薄膜干渉顔料粒子は、Cr / MgF₂ / Al / MgF₂ / Cr多層構造を含むファブリ-ペロ吸収体／誘電体／反射体／誘電体／吸収体多層構造を含むことが特に好ましい。

30

40

【0029】

50

[029] コレステリック相の液晶は、液晶分子の長軸に垂直ならせん超構造の形の分子秩序を示す。らせん超構造は、液晶材料全体にわたる周期的な屈折率変調の発端であり、この屈折率の変調が、決定された波長の光の選択的透過/反射をもたらす(干渉フィルター効果)。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って得ることができる。らせん分子配列の特定の状況が、決定された波長領域内の円偏光成分を反射する性質を示すコレステリック液晶材料をもたらす。ピッチ(即ち、らせん配列の 360° の完全な回転が完成する距離)は、特に、温度及び溶剤濃度を含む選択可能な要因を変化させることによって、(1種又は複数種の)キラル成分の性質及びネマチック化合物とキラル化合物との比を変えることによって調整することができる。UV照射の影響下での架橋は、所望のらせん形態を固定することによって所定状態にあるピッチを動かないようにし、それにより、得られるコレステリック液晶材料の色が温度などの外的要因にもはや依存しないようにする。次いで、コレステリック液晶材料は、引き続きポリマーを所望の顔料粒子サイズに粉碎することによってコレステリック液晶顔料粒子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薄膜及び顔料粒子並びにそれらの調製の例は、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、並びに欧州特許第1,213,338B1号、欧州特許第1,046,692B1号、及び欧州特許第0,601,483B1号に開示されており、これらは参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。検証するために認証ツールを必要とする潜在的なセキュリティ要素として円偏光反射が使用される場合、人の目は、目が受けた光の偏光状態、例えばコレステリック液晶顔料粒子の円偏光効果などを検知することができないので、前記偏光状態の検知には、例えば偏光フィルターなどの装置が必要である。典型的には、観察装置は、一対の円偏光フィルター、左円偏光フィルター及び右円偏光フィルターを備えている。

10

20

【0030】

[030] 適切な干渉被覆顔料粒子として、金属酸化物でできた1層又は複数層で被覆されたチタン、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を含む構造体、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)でできた1層又は複数層で被覆された合成又は天然マイカ、他の層状ケイ酸塩(例えば、タルク、カオリン、及びセリサイト)、ガラス(例えば、ホウケイ酸塩)、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、及びこれらの混合物でできたコアを含む構造体が挙げられるが、これらだけに限らない。前述の構造体は、例えば、Chem. Rev. 99(1999年)、G. P. P. f a f f 及び P. R. e y n d e r s、1963~1981頁並びに国際公開第2008/083894A2号に記載されており、これらは参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれている。これらの干渉被覆顔料粒子の典型的な例として、酸化チタン、酸化スズ、及び/又は酸化鉄でできた1層又は複数層で被覆された酸化ケイ素コア；酸化チタン、酸化ケイ素、及び/又は酸化鉄でできた1層又は複数層で被覆された天然又は合成マイカコア、特に、酸化ケイ素及び酸化チタンでできた交互層で被覆されたマイカコア；酸化チタン、酸化ケイ素、及び/又は酸化スズでできた1層又は複数層で被覆されたホウケイ酸塩コア；並びに酸化鉄、酸化鉄水酸化物、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、及び/又はアンチモンドープ、フッ素ドープ、若しくはインジウムドープ酸化スズでできた1層又は複数層で被覆された酸化チタンコア；酸化チタン及び/又は酸化鉄でできた1層又は複数層で被覆された酸化アルミニウムコアが挙げられるが、これらだけに限らない。

30

40

【0031】

[031] 本発明の一実施形態によれば、複数の光学的に可変な顔料粒子の少なくとも一部は、光学的に可変な磁性又は磁化可能な顔料粒子によって構成されている。これらは、磁性薄膜干渉顔料粒子、磁性コレステリック液晶顔料粒子、及びこれらの混合物からなる群

50

からより好ましくは選択される。これらの磁気特性は機械可読であるため、光学的に可変な磁性又は磁化可能な顔料粒子を含む光学的に可変なインク組成物は、例えば特定の磁気検出器を使用して、検知することができる。したがって、光学的に可変な磁性又は磁化可能な顔料粒子を含む光学的に可変なインク組成物は、前記インク組成物を含むあらゆる物品又はアイテムにとって潜在的又は半潜在的なセキュリティ要素（検証するために認証ツールを必要とするもの）として使用することができる。

【0032】

[032]光学的に可変な特性を示す適切な磁性薄膜干渉顔料粒子は、当業者に公知であり、米国特許第4,838,648号；国際公開第2002/073250A2号；欧州特許第686675B1号；国際公開第2003/00801A2号；米国特許第6,838,166号；国際公開第2007/131833A1号に記載されており、これらは参照によりそれらの全体及びこれらと関係する文書が本明細書に組み込まれている。光学的に可変な磁性又は磁化可能な顔料粒子は、5層ファブリ-ペロ多層構造を有する顔料粒子及び/又は6層ファブリ-ペロ多層構造を有する顔料粒子及び/又は7層ファブリ-ペロ多層構造を有する顔料粒子を含む磁性薄膜干渉顔料粒子であることが好ましい。好ましい5層ファブリ-ペロ多層構造には、反射体及び/又は吸収体が磁性体層でもある吸収体/誘電体/反射体/誘電体/吸収体多層構造がある。好ましい6層ファブリ-ペロ多層構造には、吸収体/誘電体/反射体/磁性体/誘電体/吸収体多層構造があり、この多層構造がCr/MgF₂/Al/磁性体/MgF₂/Cr多層構造を含むことが好ましい。好ましい7層ファブリ-ペロ多層構造は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれている米国特許第4,838,648号に開示されているものなどの吸収体/誘電体/反射体/磁性体/反射体/誘電体/吸収体多層構造を含み、7層ファブリ-ペロ吸収体/誘電体/反射体/磁性体/反射体/誘電体/吸収体多層構造がより好ましい。本明細書に記載の反射体層は、金属、金属合金、及びこ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、反射性金属、反射性金属合金、及びこ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、アルミニウム（Al）、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、及びこ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）がさらにより好ましい。誘電体層は、フッ化マグネシウム（MgF₂）、二酸化ケイ素（SiO₂）、及びこ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）がより好ましい。吸収体層は、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、金属合金、及びこ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い。磁性体層は、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、及びコバルト（Co）；ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、及び/又はコバルト（Co）を含む合金、並びにこ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。磁性薄膜干渉顔料粒子は、7層ファブリ-ペロ吸収体/誘電体/反射体/磁性体/反射体/誘電体/吸収体多層構造のCr/MgF₂/Al/Ni/Al/MgF₂/Cr多層構造を含むことが特に好ましい。本明細書に記載の磁性薄膜干渉顔料粒子は、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って製造される。例えばPVDによって所望の層数を蒸着させた後、適切な溶剤に剥離層を溶解させることによって、又はウェブから材料をはぎ取ることによって、積み重なった層をウェブから除去する。次いで、このようにして得られた材料を片状物になるまで破壊して、粉砕、研磨、又は任意の適切な方法によってさらに処理しなければならない。得られる生成物は、不揃いの縁、不規則な形、及び様々な縦横比を有する平らな片状物を含む。適切な磁性薄膜干渉顔料粒子の調製についてのさらなる情報は、例えば欧州特許出願公開第1710756A1号に見ることができ、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。本発明のための光学的に可変な特性を示す好ましい磁性薄膜干渉顔料粒子は、約2ミクロン～約50ミクロン、好ましくは約3ミクロン～約50ミクロンの直径を有する片状物である。

【0033】

[033]光学的に可変な特性を示す適切な磁性コレステリック液晶顔料粒子として、単層コレステリック液晶顔料粒子及び多層コレステリック液晶顔料粒子が挙げられるが、これ

らだけに限らず、例えば、参照によりこれらの全体が本明細書に組み込まれている国際公開第2006/063926A1号、米国特許第6,582,781号明細書、及び米国特許第6,531,221号明細書に開示されている。国際公開第2006/063926A1号は、高い明度及び色シフト性を有し、磁化力などの追加の特定の性質を有する単層及びそれから得られる顔料粒子を開示している。開示されている単層及びこの単層の粉砕から得られる顔料粒子は、3次元架橋コレステリック液晶混合物及び磁性ナノ顔料粒子を含む。米国特許第6,582,781号及び米国特許第6,410,130号は、 $A^1/B/A^2$ の配列を含む小板形コレステリック多層顔料粒子を開示しており、ここで、 A^1 及び A^2 は同一でも異なっていてもよく、各々は少なくとも1層のコレステリック層を含み、Bは、層 A^1 及び A^2 によって透過された光のすべて又はいくらかを吸収する中間層であり、前記中間層には磁性が与えられている。米国特許第6,531,221号は、 A/B 及び所望であればCの配列を含む小板形コレステリック多層顔料を開示しており、ここで、A及びCは、磁性を与える顔料粒子を含む吸収層であり、Bは、コレステリック層である。

10

【0034】

[034]磁性材料を含む適切な干渉被覆顔料粒子として、顔料が磁性材料を含む、前述の干渉被覆顔料粒子が挙げられる。

【0035】

[035]本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物は、熱乾燥組成物が好ましく、溶剤型組成物、水性組成物、及びこれらの混合物からなる群からより好ましくは選択される。さらに、光学的に可変なインク組成物は、UV硬化性の光学的に可変なインク組成物を含まない。

20

【0036】

[036]熱乾燥組成物として、熱風、赤外線によって、又は熱風と赤外線との組合せによって乾燥される水性組成物又は溶剤ベースの組成物の任意のタイプの組成物が挙げられる。熱乾燥組成物の典型的な例は、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、塩化ビニルポリマー及び塩化ビニルベースのコポリマー、ニトロセルロース樹脂、セルロースアセトブチレート若しくはアセトプロピオネート樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリウレタン樹脂、官能化ポリウレタン樹脂（例えば、カルボキシル化ポリウレタン樹脂）、ポリウレタンアルキド樹脂、ポリウレタン-（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン-（メタ）アクリル樹脂、スチレン（メタ）アクリレート樹脂、又はこれらの混合物などの樹脂を含むがこれらだけに限らない成分を含む。本発明の文脈における用語「（メタ）アクリレート」又は「（メタ）アクリル」は、アクリレート並びに対応するメタクリレートを指し、又はアクリル（acrylic）並びに対応するメタクリル（methacrylic）を指す。本明細書では、用語「溶剤型組成物」は、液体媒体又は担体が1種又は複数種の有機溶剤を実質的に含む組成物を指すが、但し、この1種又は複数種の有機溶剤は、熱膨張性球体に干渉しない、又は熱膨張性球体に有害にならないものである。このような溶剤の例として、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、エトキシプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、イソ-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、及びこれらの混合物など）；ポリオール（例えば、グリセロール、1,5-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、及びこれらの混合物など）；エステル（例えば、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、及びこれらの混合物など）；炭酸塩（例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジ-*n*-ブチルカルボネート、1,2-エチレンカルボネート、1,2-プロピレンカルボネート、1,3-プロピレンカルボネート、及びこれらの混合物など）；芳香族溶剤（例えば、トルエン、キシレン、及びこれらの混合物など）；ケトン及びケトンアルコール（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、及びこれらの混合物など）；アミド（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、及びこれらの混合物など）；脂肪族又は脂環式炭化水素；塩素化炭化水素（例えば、ジクロロメタンなど）；窒

30

40

50

素含有複素環化合物（例えば、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、及びこれらの混合物など）；エーテル（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、及びこれらの混合物など）；多価アルコールのアルキルエーテル（例えば、2-メトキシエタノール、1-メトキシプロパン-2-オール、及びこれらの混合物など）；アルキレングリコール、アルキレンチオグリコール、ポリアルキレングリコール、又はポリアルキレンチオグリコール（例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなど）、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール（例えば、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなど）、ブチレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、及びこれらの混合物など）；ニトリル（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、及びこれらの混合物など）、並びに硫黄含有化合物（例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、及びこれらの混合物など）が挙げられるが、これらだけに限らない。1種又は複数種の有機溶剤は、アルコール、エステル、及びこ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。

10

【0037】

[037]本明細書に記載の熱膨張性球体は、噴射剤をカプセル封入しているポリマーシェル、好ましくは熱可塑性ポリマーを含むことが好ましい。例えば少なくとも35、少なくとも40、少なくとも45、又は少なくとも50などの温度の熱の影響下では、熱膨張性球体のシェルは軟化し、球体内の圧力は激しく増大して、球体の体積を劇的に増大させ、球体を膨張させる。

20

【0038】

[038]本明細書に記載の複数の熱膨張性球体は、本明細書に記載の光学的に可変なインクにおいて約5wt%~20wt%、好ましくは約8wt%~15wt%の量で存在することが好ましく、この重量パーセントは、光学的に可変なインク組成物の総重量に基づく。本明細書に記載の熱膨張性球体は、不法な行為の場合の、特に不正な温度上昇の場合の、本明細書に記載の複数の光学的に可変な顔料粒子を含む光学的に可変なインクにおけるタンパリング剤として特に適切である。典型的には前述のように、不正な温度上昇には、少なくとも35、少なくとも40、少なくとも45、又は少なくとも50の上昇が含まれる。

30

【0039】

[039]本明細書に記載の熱膨張性球体のポリマーシェルは、エチレン性不飽和モノマーの重合により得られる1種又は複数種のホモポリマー又はコポリマー、並びにこれらの混合物でできた熱可塑性ポリマーシェルであることが好ましい。これらのモノマーとして、ニトリル含有モノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリル、又はクロトニトリルなど；(メタ)アクリル酸エステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル又は(メタ)アクリル酸エチルなど；ハロゲン化ビニル、例えば、塩化ビニルなど；ビニルエステル、例えば、酢酸ビニルなど、他のビニルモノマー、例えば、ビニルピリジンなど；ハロゲン化ビニリデン、例えば、塩化ビニリデンなど；スチレン、例えば、スチレン、ハロゲン化スチレン、又は α -メチルスチレンなど；並びにジエン、例えば、ブタジエン、イソブレン、及びクロロブレンなどが挙げられるが、これらだけに限らない。本発明の文脈における用語「(メタ)アクリレート」又は「(メタ)アクリル」は、アクリレート並びに対応するメタクリレートを指し、又はアクリル並びに対応するメタクリルを指す。前述のモノマーのいずれの混合物も使用することができる。一実施形態によれば、モノマーは、少なくとも1種のアクリル酸メチルモノマーを含む。別の実施形態によれば、モノマーは、少なくとも1種のハロゲン化ビニリデンモノマー、より好ましくは少なくとも1種の塩化ビニリデンモノマーを含む。一実施形態によれば、モノマーは、少なくとも1種のニトリル含有モノマー、好ましくは少なくとも1種のアクリロニトリルモノマーを含む。一実施形態によれば、モノマーは、少なくとも1種のハロゲン化ビニリデン、好ましくは少なくとも1種の塩化ビニリデンモノマー、及び少なくとも1種のニトリル含有モノマー、好ましく

40

50

は少なくとも1種のアクリロニトリルモノマーを含む。一実施形態によれば、モノマーは、少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステルモノマー、好ましくは(メタ)アクリル酸メチルなどの少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステルモノマーを含む。一実施形態によれば、熱可塑性ポリマーシェルは、少なくとも1種のアクリロニトリルモノマー、少なくとも1種の塩化ビニリデンモノマー、及び任意選択で少なくとも1種の(メタ)アクリル酸メチルモノマーの重合により得られるコポリマーで作られている。

【0040】

[040]本明細書に記載のポリマーシェルによってカプセル封入される噴射剤は、ポリマーシェルの軟化温度以下の沸点を有する材料である。噴射剤は、1種又は複数種の炭化水素を含むことが好ましく、1種又は複数種の炭化水素は、プロパン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ブタン、イソブタン、ヘキサン、イソヘキサン、ネオヘキサン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、及びこ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。これらの開示された1種又は複数種の炭化水素に加えて、他の炭化水素タイプ、例えば、石油エーテル、又は塩素化若しくはフッ素化炭化水素、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロフルオロメタン、過フッ素化炭化水素なども使用することができる。好ましい噴射剤は、イソブタン単独、又はイソブタンと1種若しくは複数種の他の炭化水素との混合物を含む。

10

【0041】

[041]本明細書に記載の熱膨張性球体は、参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれている、以前に言及された米国特許第3,615,972号、米国特許第3,945,956号、米国特許第5,536,756号、米国特許第6,235,800号、米国特許第6,235,394号、及び米国特許第6,509,384号、並びに欧州特許出願公開第486080A2号に記載されている方法と同じ方法を用いて、噴射剤の存在下でモノマーを重合することにより調製することができる。これらの熱膨張性球体の典型的な例は、米国特許第3,615,972号；米国特許第4,287,308号；米国特許第5,536と75号；米国特許第6,509,384号；米国特許出願公開第2006/0102307号；国際公開第2007/142593A1号、及び国際公開第2004/072160A1号に提供されており、これらは参照によりそれらの全体が本明細書に組み込まれている。

20

30

【0042】

[042]熱膨張性球体は、約8 μ m～約40 μ mの顔料粒子サイズを有することが好ましく、顔料粒子サイズD(0.5)は、乾燥膨張していない球体の平均直径を指す。熱膨張性球体の顔料粒子サイズは、Akzo Nobelにより発行されたExpancel(登録商標)の製品仕様書(2011年11月発行)に参照されるようにTechnical Bulletin No.3「Pigment particle size of Expancel(登録商標)Microspheres」に記載の方法に従って測定することができる、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。熱の影響下において、熱膨張性球体は、最大約40倍の体積増加を示すことがある。

40

【0043】

[043]適切な熱膨張性球体は、Expancel(登録商標)Akzo Nobelとして市販されている。

【0044】

[044]例えば少なくとも35 $^{\circ}$ C、少なくとも40 $^{\circ}$ C、少なくとも45 $^{\circ}$ C、又は少なくとも50 $^{\circ}$ Cの温度などの熱の影響下では、本明細書に記載の光学的に可変なインク又は本明細書に記載のタンパー表示マーキングは、色の恒久的及び不可逆的变化並びに/又は構造の変化を示す。色の恒久的及び不可逆的变化並びに/又は構造の変化を、少なくとも35 $^{\circ}$ C、少なくとも40 $^{\circ}$ C、少なくとも45 $^{\circ}$ C、又は少なくとも50 $^{\circ}$ Cの温度上昇を含むタンパーリング行為の証拠として使用できることが有利である。

【0045】

50

[045]本明細書に記載の光学的に可変な組成物は、1種又は複数種の機械可読の材料をさらに含むことができる。1種又は複数種の機械可読の材料は、存在する場合、磁性材料、発光材料、導電性材料、赤外線吸収材料、及びこれらの混合物からなる群から好ましくは選択される。本明細書では、用語「機械可読の材料」は、装置又は機械、例えば、磁気検出器（機械可読のセキュリティ材料が磁性を有する材料である場合）、IRカメラ（機械可読のセキュリティ材料がIR吸収性を有する材料である場合）、又は円偏光フィルター（機械可読のセキュリティ材料が光偏光性を有する材料である場合）などによって検知可能な少なくとも1つの特有の性質を示す材料、及びその認証用の特定の装置を使用することによってマーキング又はマーキングを含む物品を認証する手段を与えるようにマーキングに含ませることができる材料を指す。本明細書に記載の光学的に可変な組成物は、1種又は複数種のマーカー物質及び/又はタガントをさらに含むことができる。

10

【0046】

[046]本明細書に記載の光学的に可変な組成物は、粘度（例えば、溶剤及び界面活性剤）、稠度（例えば、沈降防止剤、充填剤、及び可塑剤）、起泡性（例えば、消泡剤）、潤滑性（ワックス）、UV安定性（光安定剤）、及び接着性など、組成物の物理的、流動学的、及び化学的パラメータの調整に使用される化合物及び材料を含むがこれらだけに限らない1種又は複数種の添加剤をさらに含むことができる。本明細書に記載の添加剤は、当技術分野で公知の量及び形態、例えば、顔料粒子の大きさの少なくとも1つが1~1000nmの範囲であるいわゆるナノ材料の形態で、本明細書に記載の光学的に可変な組成物に存在することができる。

20

【0047】

[047]本明細書に記載の光学的に可変な組成物は、本明細書に記載の結合剤又は結合剤前駆体が存在する場合はその存在下で、本明細書に記載の複数の光学的に可変な顔料粒子及び1種又は複数種の添加剤を分散又は混合して、液体又はペースト状のインクを形成することによって調製することができる。次いで、熱膨張性球体を、乾燥形態又は水ベース若しくは溶剤ベース系のこうして得られたインクに添加することができるが、熱膨張性球体は、膨張していない乾燥形態のこうして得られたインクに添加することが好ましい。

【0048】

[048]本発明は、タンパー表示マーキングが本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を含む、基材又は物品のタンパー表示マーキングをさらに提供する。タンパー表示マーキングは、しるしの形をしていることが好ましく、ここで、用語「しるし」は、記号、英数字記号、モチーフ、文字、単語、数字、ロゴ、及び図を含むがこれらだけに限らない模様などの層を指す。

30

【0049】

[049]一実施形態によれば、本明細書に記載のタンパー表示マーキングは、基材に存在する。本明細書に記載の基材は、繊維状材料（例えば、セルロース）、紙含有材料、プラスチック及びポリマー、複合材料、金属、金属化材料、ガラス、セラミック、並びにこれらの組合せからなる群から選択されることが好ましい。プラスチック又はポリマー基材の典型的な例は、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリカーボネート（PC）、ポリ塩化ビニル（PVC）、及びポリエチレンテレフタレート（PET）でできた基材である。複合材料の典型的な例として、紙及び少なくとも1種の前述のものなどのプラスチック又はポリマー材料の多層構造又はラミネート、並びにプラスチック及び/又はポリマー繊維が組み込まれた前述のものなどの紙様又は繊維状材料が挙げられるが、これらだけに限らない。タンパー表示マーキングが適用される本明細書に記載の基材は、物品若しくはアイテムに内在している部分でもよく、或いは、その後別の物品若しくはアイテムに転写される例えばシール、ラベル、箔、若しくはステッカーなどの補助的な基材でもよい。さらに、或いは、タンパー表示マーキングが適用される本明細書に記載の基材は、補助的な基材、例えば、様々な高価値のアイテム、例えば、化粧品、栄養補助食品、医薬品、アルコール、飲料又は食料品、電気/電子物品、織物、宝石、又はタバコなどを収納するための缶、カプセル、コルク、包装、カートリッジなどでもよい。別の実施形態に

40

50

よれば、本明細書に記載のタンパー表示マーキングは、物品又はアイテム、好ましくは高価値の文書又は高価値の物品に直接存在する。高価値の文書の典型的な例として、納税印紙、納税ラベル、又は帯封が挙げられるが、これらだけに限らない。高価値の物品の典型的な例として、化粧品、栄養補助食品、医薬品、アルコール、飲料又は食料品、電気/電子物品、織物、又は宝石が挙げられるが、これらだけに限らない。開示の基材、高価値の文書、及び高価値の物品は専ら例示目的で示したものであり、本発明の範囲を制限するものではないことを指摘する。

【0050】

[050]本明細書において、本明細書に記載の光学的に可変なインク又は本明細書に記載のタンパー表示マーキングを含む基材又は物品も記載する。

10

【0051】

[051]例えば、基材又は物品の材料、表面の凹凸、又は表面の不均質性のために、本明細書に記載のタンパー表示マーキングと本明細書に記載の基材又は本明細書に記載の物品との間の接着が不十分である場合、当業者に知られているように、基材又は物品とタンパー表示マーキングとの間に1つ又は複数の追加の層、被膜、又は下塗りを適用することができるが、但し、これらはタンパー表示マーキングに干渉しないものである。

【0052】

[052]本明細書において、本明細書に記載のタンパー表示マーキングを製造する方法、及びそれから得られるタンパー表示マーキングも記載する。本明細書に記載のタンパー表示マーキングは、本明細書に記載の基材又は物品に、好ましくは、スクリーン印刷、フレキソ印刷、及び輪転グラビアからなる群から選択される印刷プロセスによって、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を塗布するステップを含む方法によって製造する。これらのプロセスは、当業者に周知であり、例えば、Printing Technology、J. M. Adams及びP. A. Dolin、Delmar Thomson Learning、第5版、2002年に記載されており、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。塗布ステップに続いて、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を、好ましくは、熱風、赤外線によって、又は熱風と赤外線との組合せによって乾燥させる。

20

【0053】

[053]当業者に知られているように、輪転グラビアという用語は、例えば、「Hand book of print media」、Helmut Kipphan、Springer Edition、48頁に記載されている印刷プロセスを指し、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。輪転グラビアは、画像要素がシリンダーの表面へ刻み込まれる印刷プロセスである。非画像領域は、一定の元の高さにある。印刷前に、全印刷プレート（非印刷及び印刷要素）を組成物でインク付けし、組成物で満たす。印刷前にワイパ又はブレードにより非画像から組成物を除去して、組成物がセルにだけ残るようにする。印刷する基材がシリンダーとゴムインプレッションローラー（以下、インプレッションローラーと呼ぶ）との間を移動するとき、この基材は、吸取紙のように作用し、セルに残っている組成物を吸収する。画像は、典型的には1～4バールの範囲の圧力によって、及び基材とインクとの間の接着力によってセルから基材に転写される。輪転グラビアという用語は、例えば異なるタイプのインクに依存する凹版印刷プロセス（当技術分野では彫刻鋼製ダイ又は銅版印刷プロセスとも呼ばれる）を包含しない。

30

40

【0054】

[054]フレキソグラフィーは、ドクターブレード、好ましくはチャンパー付きドクターブレード、アニロックローラー、及びプレートシリンダーを備えたユニットを使用することが好ましい。アニロックローラーは、体積及び/又は密度が組成物の塗布量を決定する小さなセルを有することが有利である。ドクターブレードは、アニロックローラーに接触して存在し、同時に余分な組成物をこそぎ取る。アニロックローラーは、組成物をプレートシリンダーに転写させ、それにより最終的に組成物を基材に転写させる。デザインされたフォトポリマープレートを使用して、特定のデザインを得ることができる。プ

50

レートシリンダーは、ポリマー又はエラストマー材料から作製することができる。ポリマーは、プレートのフォトポリマーとして、時には、スリーブのシームレス被膜として主に使用される。フォトポリマープレートは、紫外線（UV）光によって硬化される感光性ポリマーから作製される。フォトポリマープレートは、必要な大きさに切断され、紫外線露光ユニット中に配置される。プレートの一面をUV光に完全に曝露して、プレートのベースを堅く又は硬化させる。次いで、プレートを裏返し、ジョブのネガを未硬化の面の上に取付け、プレートをUV光にさらに曝露する。これにより、画像領域のプレートが硬化される。次いで、プレートを処理して、未硬化のフォトポリマーを非画像領域から除去して、これらの非画像領域のプレート面を低下させる。処理後、プレートを乾燥させ、後露光線量のUV光を与えて、プレート全体を硬化させる。フレキシグラフィのプレートシリンダーの製造は、Printing Technology、J. M. Adams及びP. A. Dolin、Delmar Thomson Learning、第5版、359～360頁、2002年に記載されており、これは参照によりその全体が本明細書に組み込まれている。

10

20

30

40

50

【0055】

[055]スクリーン印刷（当技術分野ではシルクスクリン印刷とも呼ばれる）は、枠にしっかりと引き伸ばされた絹、合成繊維、又は金属系の微細織物メッシュにより支持されたステンシルを通して組成物を表面に転写するステンシル法である。メッシュの孔は、非画像領域では塞がれ、画像領域では開いたままにされ、画像担体はスクリーンと呼ばれる。印刷中、スクリーンからあふれた組成物を枠に供給し、次いで、例えばスキージなどの推進手段を、スクリーンを横断して引いて、スクリーンの開口孔を通して組成物を押し出す。同時に、印刷される表面をスクリーンに接して保持し、インクをその表面に転写する。ロータリースクリンシリンダーを使用することが好ましい。スクリーン印刷は、例えば、参照によりその全体が本明細書に組み込まれるThe Printing Ink manual、R. H. Leach及びR. J. Pierce、Springer Edition、第5版、58～62頁、1993年（2004年再版）、並びに参照によりその全体が本明細書に組み込まれるPrinting Technology、J. M. Adams及びP. A. Dolin、Delmar Thomson Learning、第5版、293～328頁、2002年にさらに記載されている。

【0056】

[056]本明細書において、不法な行為、特に少なくとも35℃、少なくとも40℃、少なくとも45℃、又は少なくとも50℃の温度上昇を含むタンパリング行為の証拠としての、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物又は本明細書に記載のタンパー表示マーキングの使用も記載する。

【0057】

[057]本明細書に記載の光学的に可変なインクの、好ましくはスクリーン印刷、フレキシソ印刷、及び輪転グラビアからなる群から選択される印刷プロセスによる塗布に続いて、この光学的に可変なインクを熱的プロセスにより乾燥させることが好ましいが、但し、この熱的プロセスは熱膨張性球体に干渉しないものである。前述のように、典型的な熱的プロセスは、熱風、赤外線、又は熱風と赤外線との組合せを使用する。

【0058】

[058]本明細書において、不法な行為、特に少なくとも35℃、少なくとも40℃、少なくとも45℃、又は少なくとも50℃の温度上昇を含むタンパリング行為の場合のタンパリング剤としての、本明細書に記載の複数の光学的に可変な顔料粒子を含む光学的に可変なインク組成物における本明細書に記載の複数の熱膨張性球体の使用も記載する。

【0059】

[059]本明細書において、物品又はアイテムに対する不法な行為、特にタンパリング行為を検知、明示、又は表示する方法であって、このタンパリング行為が、少なくとも35℃、少なくとも40℃、少なくとも45℃、又は少なくとも50℃の温度上昇を含み、この方法が、本明細書に記載の複数の光学的に可変な顔料粒子を含む光学的に可変なインク

組成物に本明細書に記載の複数の熱膨張性球体を添加した後、この光学的に可変なインクを物品又はアイテムに塗布するステップを含む方法も記載する。

【0060】

[060]本明細書において、本明細書に記載のものなどの基材のマーキングのタンパリング行為を検知する方法であって、このタンパリング行為が、少なくとも35℃、少なくとも40℃、少なくとも45℃、又は少なくとも50℃の温度上昇を含み、このマーキングが、本明細書に記載の光学的に可変なインク組成物を含み、この方法が、マーキングの不可逆的な色の変化及び/又は構造の変化を検知するステップを含む方法も記載する。特に、不可逆的な色の変化及び/又は構造の変化は、光学的に可変なインク組成物の色シフト性の消失及び/又は基材への接着の低下を含む。前述のように、本明細書に記載の基材のマーキングは、物品に関連し得るものであり、前記物品は、納税印紙、納税ラベル、及び帯封のうちのいずれか1つから選択される高価値の文書、又は化粧品、栄養補助食品、医薬品、アルコール、飲料若しくは食料品、電気/電子物品、織物、及び宝石から選択される高価値の物品のいずれか1つが好ましい。

10

【実施例】

【0061】

[061]次に、本発明を、非限定的な例に関してより詳細に説明する。

【表1】

表1:スクリーン印刷用の溶剤型の光学的に可変なインク。

成分	wt-%
ヒドロキシ化塩化ビニル樹脂	10.6
2タイプのコレステリック液晶顔料粒子の混合物	18
ゲル化(gellifying)添加剤	2.1
消泡剤	1.1
ワックス	0.5
界面活性剤	0.2
グリコールエステル溶剤	57.4
水	0.1
熱膨張性球体 (Akzo NobelからExpancel(登録商標)031DU40として販売)	10.0

20

30

40

【表 2】

表2:スクリーン印刷用の水性の光学的に可変なインク。

成分	wt-%
アクリルポリマー	52.7
水	5.0
脱泡剤	5.0
界面活性剤	1.3
プロピレングリコール	6.0
2タイプのコレステリック液晶顔料粒子の混合物	20
熱膨張性球体 (Akzo NobelからExpancel(登録商標)031DU40として販売)	10.0

10

wt %は光学的に可変なインクの総重量に基づく。

【0062】

[062]表1及び2の光学的に可変なインクの各々100gを、熱膨張性球体及び光学的に可変な顔料粒子を除いて、表1及び表2に記載の成分を混合することにより調製した。約1500rpmの速度で約10分間プロペラ(ステンレス鋼の直径は5cm)分散させながら、室温で混合した。次いで、光学的に可変な顔料粒子及び熱膨張性球体を、このようにして得られた混合物に添加し、1500rpmの速度で約10分間混合した。

20

【0063】

[063]表1及び2の光学的に可変なインクの各々を、円の形で60~140ミクロン厚のポリラミネート層状基材に230メッシュ及び角度30°の仕様でスクリーン印刷により塗布して、ピンクから緑の色シフト性を示すタンパー表示マーキングを形成した。硬化は、熱風(ヒートガン)により約60で3~4秒間行った。

【0064】

[064]このようにして得られたタンパー表示マーキングをタンパリングする試みは、ヒートガン(Master ProHeat LCD、Dial-in Heat Gun Model PH1400)の使用による約90の温度、即ち、タンパー表示マーキングを物品又はアイテムから除去し、前記マーキングをそれほど価値がない物品又はアイテムに再使用するのに使用される十分に高い温度を適用することによりシミュレートした。熱に曝露すると、タンパー表示マーキングは、恒久的で不可逆な白色、及び構造の外観変化、及び非加熱のマーキングと比べて低下した接着を示した。したがって、このような不可逆な色及び構造変化を、温度上昇を含むタンパリング行為の証拠として使用することができる。

30

【図 1】

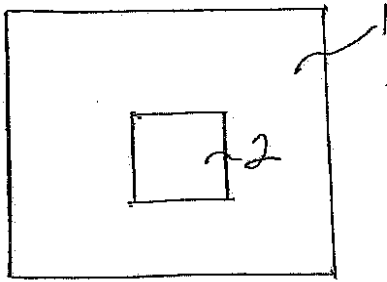


FIG. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/060940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D11/00 B41M3/00 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	DE 23 23 076 A1 (NCR CO) 22 November 1973 (1973-11-22) page 7 - page 8; claims 1-9 -----	1-20
X	DE 24 28 088 A1 (PRATT & LAMBERT INC) 30 January 1975 (1975-01-30) claims 1-6; examples 1-5 -----	1-20
X	US 2010/288182 A1 (KLOTS TIMOTHY D [US] ET AL) 18 November 2010 (2010-11-18) claims 1-20; examples 1-12 -----	1-20
X	CN 102 898 897 A (GUANGDONG YULAN DECORATIVE MATERIALS COMPANY LTD) 30 January 2013 (2013-01-30) abstract -----	1-20
	----- -/--	
<input checked="" 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
30 July 2014		05/08/2014
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 Inzenhofer, Kathrin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/060940

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003 160767 A (NITTO DENKO CORP) 6 June 2003 (2003-06-06) abstract -----	1-20
X	WO 2004/065485 A1 (HENKEL KGAA [DE]; MUENZ XAVIER [DE]; BOBB LARISSA [DE]) 5 August 2004 (2004-08-05) claims 1-22; examples 1-5 -----	1-20
X	WO 2011/091228 A1 (DSM IP ASSETS BV [NL]; FICEK BETH [US]; SOUTHWELL JOHN [US]; REGISTER) 28 July 2011 (2011-07-28) paragraph [0045] - paragraph [0061]; examples 7-9 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/060940

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 2323076	A1	22-11-1973	CA 1003205 A1	11-01-1977
			DE 2323076 A1	22-11-1973
			GB 1387389 A	19-03-1975
			JP S4950899 A	17-05-1974
			JP S5716912 B2	07-04-1982

DE 2428088	A1	30-01-1975	CA 1043500 A1	28-11-1978
			CH 579676 B5	15-09-1976
			CH 587333 A5	29-04-1977
			CH 971674 A4	15-04-1976
			DE 2428088 A1	30-01-1975
			FR 2236909 A1	07-02-1975
			GB 1442823 A	14-07-1976
			IT 1017102 B	20-07-1977
			JP S5053111 A	12-05-1975
			JP S5498810 A	04-08-1979
			NL 7409421 A	14-01-1975

US 2010288182	A1	18-11-2010	AU 2010249070 A1	19-01-2012
			CA 2763350 A1	18-11-2010
			CN 102428365 A	25-04-2012
			EP 2430439 A2	21-03-2012
			JP 2012526908 A	01-11-2012
			KR 20120037387 A	19-04-2012
			US 2010288182 A1	18-11-2010
			WO 2010132528 A2	18-11-2010

CN 102898897	A	30-01-2013	NONE	

JP 2003160767	A	06-06-2003	NONE	

WO 2004065485	A1	05-08-2004	AT 403701 T	15-08-2008
			DE 10302298 A1	05-08-2004
			EP 1590403 A1	02-11-2005
			ES 2309489 T3	16-12-2008
			US 2006188726 A1	24-08-2006
			WO 2004065485 A1	05-08-2004

WO 2011091228	A1	28-07-2011	AU 2011207304 A1	30-08-2012
			CN 102725689 A	10-10-2012
			EP 2526463 A1	28-11-2012
			JP 2013517961 A	20-05-2013
			US 2012295077 A1	22-11-2012
			WO 2011091228 A1	28-07-2011

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
G 0 9 F 3/02 (2006.01) G 0 9 F 3/02 U

(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 ギャザウェイ, トニー リー
 アメリカ合衆国, ヴァージニア州, スタッフォード, エバーグレイズ レーン 26

(72) 発明者 クラシック, トム
 アメリカ合衆国, ヴァージニア州, フェアファックス ステーション, ホリントン ブレイス 7906

(72) 発明者 ヴェリーソン, ジョン
 アメリカ合衆国, ヴァージニア州, ロートン, アニータ ドライヴ 10540

(72) 発明者 リュウ, ハウ
 アメリカ合衆国, ヴァージニア州, アナンデール, レベル ドライヴ 7819

F ターム (参考) 2C005 HA02 HA04 HB10 JA09 JB11 JB22 KA40 LA24 LB02 LB15
 2H113 AA04 AA06 BA01 BA03 BA10 BB02 BB06 BB07 BB09 BB10
 BC09 CA39 DA22 DA25 DA53 DA66 DA68 EA02 EA08
 4J039 AD05 AD09 BC09 BE01 BE33 CA06 CA07 CA11 GA03 GA09
 GA10 GA12 GA13