

(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2004-518565  
(P2004-518565A)

(43) 公表日 平成16年6月24日(2004.6.24)

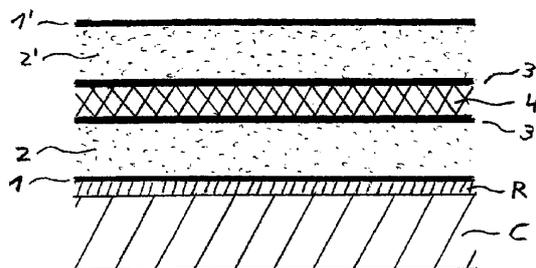
(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 7/02	B 3 2 B 7/02 1 0 3	2 C 0 0 5
B 4 2 D 15/10	B 3 2 B 7/02 1 0 4	2 H 0 4 8
C 0 9 C 1/00	B 4 2 D 15/10 5 0 1 L	4 F 1 0 0
C 0 9 C 1/62	C 0 9 C 1/00	4 J 0 3 7
C 0 9 C 3/06	C 0 9 C 1/62	4 J 0 3 8
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求	(全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-572455 (P2002-572455)	(71) 出願人	500269417 シクパ・ホールディング・ソシエテ・アノ ニム
(86) (22) 出願日	平成14年2月14日 (2002.2.14)		
(85) 翻訳文提出日	平成14年10月31日 (2002.10.31)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/001586		スイス国セアッシュー1008 プリリ, アヴニユ・ドゥ・フロリッサン 41
(87) 国際公開番号	W02002/073250	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(87) 国際公開日	平成14年9月19日 (2002.9.19)	(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠武
(31) 優先権主張番号	01105952.4	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成13年3月9日 (2001.3.9)	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性薄膜干渉デバイスまたは顔料およびそれを製造する方法、印刷インキまたはコーティング組成物、セキュリティ書類および、そのような磁性薄膜干渉デバイスの使用

(57) 【要約】

本発明は、磁性OVPを開示する。この顔料は、薄層フレークからなる。このフレークは、視角依存色の外観をもたらす金属-誘電体-金属の基本構造を有し、この視角依存色の外観に加えて、磁氣的性質を組み込まれている。この磁氣的性質は、上記顔料を、同様な外観を有するが磁氣的性質を有しないOVPと区別するために組み込まれる。本発明は、更に、このような顔料を得るための方法及びこのような顔料のインキ、コーティング及び物品におけるセキュリティ要素としての使用を開示する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも一つの光反射性反射体層(3, 3')、少なくとも一つの光透過性誘電体層(2, 2')、少なくとも一つの光吸収性吸収体層(1, 1')、および少なくとも一つの磁性層(4)を含むマルチ層スタックを含む、視角に依存する色彩的外観を示す磁性薄膜干渉デバイスであって、該磁性層(4)は、反射体層(3)により誘電体層(2)から隔てられている、デバイス。

## 【請求項 2】

該磁性層(4)が、二つの反射体層(3, 3')内に置かれている、請求項 1 に記載の磁性薄膜干渉デバイス。

10

## 【請求項 3】

該磁性層(4)が、鉄、コバルト、ニッケル、ガドリニウムからなる群の化学元素を含む磁性金属または磁性金属合金である、請求項 1 または 2 に記載の磁性薄膜干渉デバイス。

## 【請求項 4】

該磁性層(4)が、無機の酸化物化合物および/または、式： $MFe_2O_4$  のフェライト{ M は ( Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn ) の二価のイオンからなる群から選ばれる元素または複数の元素の混合物である }、および/または式： $A_3B_5O_{12}$  のガーネット{ A は、( Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu または Bi ) の三価のイオンの群から選ばれる元素または複数の元素の混合物であり、そして B は、( Fe, Al, Ga, Ti, V, Cr, Mn, または Co ) の三価のイオンの群から選ばれる元素または複数の元素の混合物である } である、請求項 1 から 3 の一項に記載の磁性薄膜干渉デバイス。

20

## 【請求項 5】

該反射体層(3, 3')が、アルミニウム、アルミニウム合金、クロム、ニッケル、銀、金からなる群から選ばれる請求項 1 から 4 の一項に記載の磁性薄膜干渉デバイス。

## 【請求項 6】

該磁性層(4)が、磁性のマルチ層スタック、望ましくは層化超格子である、請求項 1 から 5 の一項に記載の磁性薄膜干渉デバイス。

## 【請求項 7】

該マルチ層スタックが、少なくとも二つの異なる磁性材料または少なくとも一つの磁性材料及び少なくとも一つの非磁性材料を含む、請求項 6 に記載の磁性薄膜干渉デバイス。

30

## 【請求項 8】

次の：

a) 該吸収体層(1, 1')の一つの側の上に誘電体層(2, 2')を堆積する工程、  
 b) 該誘電体層(2, 2')の上に反射体層(3, 3')を堆積する工程、および  
 c) 該反射体層(3, 3')の上に磁性層(4)を堆積する工程、  
 を含む、少なくとも一つの光反射性反射体層(3, 3')、少なくとも一つの光透過性誘電体層(2, 2')、少なくとも一つの光吸収性吸収体層(1, 1')および少なくとも一つの磁性層(4)を含む多層スタックを含む、視角に依存する色彩的外観を示す光学的可変性顔料で調製される、磁性薄膜干渉デバイスを製造する方法。

40

## 【請求項 9】

次の：

d) 該磁性層(4)の上に、第 2 反射体層(3')を堆積する工程、  
 e) 該第 2 反射体層(3')の上に、第 2 誘電体層(2')を堆積する工程、  
 f) 該第 2 誘電体層(2')の上に、第 2 吸収体層(1')を堆積する工程、  
 を含む、請求項 8 に記載の磁性薄膜干渉デバイスを製造する方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 から 7 の一項に記載の磁性薄膜干渉デバイスを粉砕することにより得られる磁性薄膜干渉顔料。

## 【請求項 11】

50

請求項 10 に記載の磁性薄膜干渉顔料を含む印刷インキまたはコーティング組成物。

【請求項 12】

該磁性薄膜干渉デバイスが、印刷またはコーティング法または転写法、望ましくは、ホット・スタンピングまたはコールド・スタンピングにより、基材上に適用される、請求項 1 から 7 の一項に記載の磁性薄膜干渉デバイスを含むセキュリティ書類。

【請求項 13】

強磁性材料を含む第 1 層と光を反射する性質を有する材料の群から選ばれる材料を含む第 2 層を含む、箔または顔料などの薄膜干渉デバイスであって、その第 1 層の強磁性が、その第 2 層の強磁性より大きく、そして、その第 2 層の反射性が、第 1 層の反射性より大きい、デバイス。

10

【請求項 14】

その光学的干渉性とその磁氣的性質により、アイテム ( i t e m ) を認証するための、請求項 1 ~ 7、10 および 13 の中的一项に記載の薄膜干渉デバイスの使用。

【請求項 15】

該干渉デバイスが、コーティング組成物またはコーティングの一部である、請求項 14 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、光学的可変性顔料の分野での発明である。特に、本発明は、全て、本特許請求項の規定に従うところの、磁性薄膜干渉デバイス、そのような磁性薄膜干渉デバイスを調製する方法、磁性薄膜干渉顔料、印刷インキまたはコーティング組成物、セキュリティ書類およびそのような磁性薄膜干渉デバイスの使用に関する。

20

【0002】

本発明の背景

様々なタイプの光学的可変性デバイスが、銀行券およびセキュリティ書類での効率的なコピー防止法として用いられている。世界的に印刷されている通貨の大きな部分は、光学的可変性のコピー保護用デバイスに頼っており、これらデバイスの中で、光学的可変性インキ ( O V I ( 登録商標 ) ) で印刷されたフィーチャー ( f e a t u r e s ) が、それらが 1987 年に初めて通貨に出現して以来、抜群の地位を獲得している。

30

【0003】

光学的可変性顔料 ( O V P ) は、カラーコピー装置で再現できない視角に依存する色彩的外観を示す。現在、様々な異なるタイプの O V P 材料が市場から入手できる。

【0004】

物理的蒸着により調製される第 1 のタイプの O V P で、非常に華やかな色が得られる。このタイプの O V P は、薄膜蒸着型ファブリー・ペロ共振体スタック ( F a b r y - P e r o t r e s o n a t o r s t a c k ) 構造をしている。単一サンドイッチ型の金属誘電体 金属、さらに二重サンドイッチ型の金属 誘電体 金属 誘電体 金属層シーケンスが、従来技術に記載されている。その金属最上層 ( 一つまたは複数 ) は、光が、ファブリー・ペロ共振体スタックの中および外で、カップリングできるように、部分反射性 / 部分透明性でなければならない。

40

【0005】

該光学的可変性の薄膜材料は、担体箔上の連続シートとして得られる。次いで、このシートは、その担体から剥がされ、そして粉碎されて、直径 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ 、厚さ約 1  $\mu\text{m}$  のフレークからなる顔料に調製される。この顔料は、特にスクリーン印刷または凹版印刷用のインキまたはコーティング組成物に配合される。

【0006】

該顔料の光学的可変性は、干渉効果に頼っている。該金属 誘電体 金属タイプの O V P フレークに当たった入射光は、その金属最上層で部分的に反射され、そして部分的に透過され、その誘電体層を通り抜けて進み、そして底部金属層で反射されて戻ってくる。入射

50

光のこの両反射部分は、最後には再び一緒になり、お互いに干渉し合う。その誘電体層の厚さと入射光の波長に依存して、積極的な (constructive) 干渉または破壊的な (destructive) 干渉が起きる。白色入射光の場合、一定の波長を有するその白色光の成分の幾らかは反射され、そして一方他の波長を有する他の成分は反射されない。これにより、スペクトルの選別が起こり、従って、色が現れる。

**【0007】**

光の最上層反射部分と底部反射部分との間の光路差は、その入射角に依存することに留意すべきであり、そして得られる干渉色は入射角に依存する。

もう一つの第2のタイプの OVP は、コートされたアルミニウム・フレイクをベースにしている。機械的に平らにされたアルミニウム粒子が、化学蒸着 (CVD) または化学的湿式法により、誘電体層でコートされ、そして次いで金属または第2誘電体層でコートされる。上に説明したのと同じ効果で干渉色が発現する。このタイプの OVP は、第1のタイプより安価に製造できるが、第1のタイプより色の華麗さが小さく、そしてカラー・シフトの角度依存性が小さい。

10

**【0008】**

大量の“光学的可変性”および“玉虫色の”顔料が、単なる装飾目的 (自動車用ペイント類、ラッカー類、玩具類および、それらの類似物) で製造されており、かくして、コーティング組成物の形で普通に市場で入手できる。“セキュリティ用 OVP”と“装飾用 OVP”との間に明瞭な区別が付けられないとすれば、銀行券上での光学的可変性インキの特性のセキュリティの将来性は、かなり低下する。偽造者は、カラーコピー機で銀行券を複写し、そして、その失われた光学的可変性の特徴を、市場で入手できる装飾用ペイントまたはスプレーの助けを借りて付加することができることに留意すべきである。

20

**【0009】**

これらの理由および他の理由により、セキュリティ用 OVP は、単なる装飾用の、市場から入手できるタイプの OVP とは材料的に区別されねばならない。これを行う有効な一つの方法は、セキュリティ用 OVP を隠れた磁性のフィーチャー (feature) でドープすることである。この“磁性 OVP”は、マーク付けしたそれぞれの書類に対応して異なる水準のセキュリティ性、即ち、i) 単に“磁性がある/ない”フィーチャー； ii) このフィーチャーの磁気的特性の識別； iii) 磁性および非磁性フィーチャーの印刷パターン；および iv) 印刷された磁性 OVP フィーチャーに情報の磁气的貯蔵を可能にする磁性データ担体を付与できることは留意に値する。

30

**【0010】**

このような磁性 OVP が、米国特許第 4,838,648 号明細書に提案されている。この目的のために、特別な磁性材料が、その OVP 設計に組み込まれている。この米国特許第 4,838,648 号の OVP は、金属 (反射体) 誘電体 金属 (吸収体) マルチ層ファブリー・ペロタイプのものであり、そして、反射体層として、磁性コバルト ニッケル 80:20 合金を有するのが望ましい。あるいはまた、余り推奨はされないが、その磁性合金は吸収体層として存在してもよい。この米国特許第 4,838,648 号の方法に従うデバイスは、次の欠点： i) 劣った光学的実用性能、特に、アルミニウムに比べてコバルト ニッケル合金の反射性が小さいことに因り、低い色度 (chromaticity) を示すこと、および、 ii) 磁性材料の選択の自由度の不足；を有することに留意すべきである。後者の欠点で留意しなければならないのは、磁石の機能と同時に、良好な光反射体であるという要求に応じなければならない、両方の条件を満足する材料は非常に少ないことである。

40

**【0011】**

本発明の第1の目的は、特別の磁气的性質を組み込むことにより、“装飾用 OVP”とは異なる材料で調製されるセキュリティ用 OVP を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、該 OVP に、その OVP の色度とカラーシフト性を損なうことなしに、該磁气的性質を組み込むことである。

**【0012】**

50

本発明のさらなる一つの目的は、磁性材料の選択にあたり、できるだけ大きい自由度を有する該磁性OVPを提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は、“普通の”非磁性OVPの製造に用いられるのと同じ装置と方法を用いて、製造コストを有意に上げずに生産できるセキュリティ用OVPを提供することである。

#### 【0013】

本発明の概要

本発明は、視角に依存する色彩的外観を示すOVPで作られた磁性薄膜干渉デバイスに関する。このOVPは、少なくとも一つの光反射性反射体層、少なくとも一つの光透過性誘電体層、少なくとも一つの光吸収性吸収体層および少なくとも一つの磁性層を含む、マルチ層スタックから作られる。この磁性層は、反射体層により、誘電体層から隔てられている。

10

#### 【0014】

磁性OVPの第1の推奨される態様では、その磁性層は二つの反射体層内に置かれる。その磁性層は、二つの反射体層内に対称的に閉込められており、その結果、この磁性OVPの光学的性質は、反射体層の二つの側に沿って同等になっている。

#### 【0015】

磁性OVPの第2の推奨される態様では、その磁性層は、ただ一つの反射体層に隣接しており、その結果、ただ一つの反射体層側に沿ってだけ光学的性質を有する非対称の磁性OVPになる。

20

#### 【0016】

本発明の方法による磁性OVPは、本発明で開示される層シーケンスを用いることにより、対応する非磁性OVPの色および角度に依存するカラーシフトに正確に適合することを可能し、そして同時に、広範囲に多様な磁氣的性質を有するOVPを提供することを可能にするという特別の利点を有する。

#### 【0017】

この磁性薄膜干渉デバイスは、磁性薄膜干渉顔料を得るために、粉碎されてもよい。該磁性薄膜干渉顔料は、印刷インキまたはコーティング中に、そして/またはセキュリティ書類上に混和されてもよい。

#### 【0018】

本発明は、図面と実施例により、さらに例示される。

図1は、上述の、5-層設計の第1タイプのOVPの断面を示している。このような顔料は、大きさが20~30 $\mu\text{m}$ のオーダで、厚さが約1 $\mu\text{m}$ であるフレイクからなる。該フレイクは、両側面の光学的性質が同じになるようにするために、対称性の“吸収体/誘電体/反射体/誘電体/吸収体”層構造を有する。この吸収体層1、1'は、入射光の一部を反射し一部を透過するビーム・スプリッターとして機能する薄い(例えば3~5nmのオーダ)クロムまたは類似の耐腐食性金属層であるのが望ましい。この誘電体層2、2'は、視角に依存する大きいカラー・シフトを可能にするために、フッ化マグネシウム( $\text{MgF}_2$ ,  $n = 1.38$ )または二酸化ケイ素のような誘電定数の小さい材料で作られるのが望ましい。誘電体層2、2'の厚さは、OVPの色を規定し、そして200~800nmのオーダーである(例えば、金色~緑色: 440nm  $\text{MgF}_2$ 、緑色~青色: 385nm  $\text{MgF}_2$ )。中心の全光反射性反射体層3は、望ましくはアルミニウムまたは任意の他の高反射性金属または金属合金からなり、そして10~100nmオーダーの厚さを有する。

30

40

#### 【0019】

図2は、本発明の方法に従う磁性OVPの第1の推奨される態様の層シーケンスの概略を示している。該磁性OVPは、二つの吸収体層1、1'、二つの誘電体層2、2'、および二つの反射体層3、3'を含む。磁性材料からなる少なくとも一つの磁性層4が、該反射体層3、3'の間に置かれ、その結果、7-層設計の対称性の“吸収体/誘電体/反射体/磁性体/反射体/誘電体/吸収体”シーケンスが得られる。

50

## 【0020】

図3は、本発明の方法に従う磁性OVPの第2の推奨される態様の層シーケンスの概略を示している。該磁性OVPは、一つの吸収体層1、一つの誘電体層2、および一つの反射体層3に隣接している少なくとも一つの磁性層4を含んでいる。この態様では、4層設計が要求される。望ましくは、離型性コートされた(release-coated)R担体箔Cの上に、クロムの吸収体層1が堆積され、次いでフッ化マグネシウムの誘電体層2が、そしてアルミニウムの反射体層3が堆積される。最後に、磁性材料からの磁性層4が堆積される。次いで、このデバイスが、例えば、適切な接着剤を用いて、その基材に接合している磁性層を有する基材上に適用される。

## 【0021】

磁性層4は、例えば鉄、コバルト、ニッケル；Ni-CoまたはNd-Fe-Bのような磁性合金； $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、二酸化クロム $CrO_2$ 、フェライト類： $MFe_2O_4$ （Mは、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ などからなる群から選ばれるイオンまたは複数のイオンの混合物（cocktail））、ガーネット類： $A_3B_5O_{12}$ （Aは三価の希土類イオンまたは複数の三価の希土類イオンの混合物であり、Bは $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ などからなる群から選ばれるイオンまたは複数のイオンの混合物である）、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ などの二価のイオンからなる群から選ばれるMを含むヘキサフェライト類： $MFe_{12}O_{19}$ 、ペロブスカイト類（perovskites）；などのような任意のタイプの磁性材料でよい。

## 【0022】

本発明の趣旨に従って、この磁性OVPに特別な磁氣的性質を付与するために、任意の種類反磁性材料が用いられてもよいことは注目に値する。該磁氣的性質とは、例えば：強（超）常磁性；強磁性；フェリ磁性；反強磁性；反フェリ磁性；などである。この材料は、軟磁性、低保磁力性、中保磁力性または硬磁性タイプでもよく、またそれは、バルクハウゼン（Barkhausen）効果により検出されるように設計されていてもよい。さらに、その磁性は0エルステッドから10000エルステッドのように大きい範囲で残留磁性を示すこともある。

## 【0023】

この磁性材料の堆積は、誘電体層または、上述の第1タイプの非磁性OVPの金属層の堆積に用いられるのと同じ方法で行われる。 $MgF_2$ 、クロムまたはアルミニウムが、電子ビーム支援熱的蒸発により堆積され得ることは注目に値する。コバルトニッケルまたは鉄コバルトホウ素のような磁性合金は、融解点および蒸発特性がクロムと大体同等であり、従って既知の手段に類似の手段で堆積可能で、堆積は、その材料のキュリー温度またはニール（Neel）温度以上のソース温度で行われる。酸化物材料の堆積のためには、一般に、より高い堆積温度が必要であるが、これらの材料でも電子ビーム法で堆積させることができる。より複雑な化学組成物の堆積のためにはイオンビーム支援蒸発法が用いられてもよい。

## 【0024】

磁性層4は、アルミニウム、アルミニウム合金、クロム、銀、金、などのような光反射性の良い材料で作られている反射体層3、3'により被覆されている。これにより、この磁性OVPは、良好な光学的実用性能と同時に、使用者が指定する磁氣的性質に対しても、最も良く適合させることができる。この方法で、全て、正確に同じ色彩的外観とカラーシフトを有するが磁氣的性質の異なる、多様な異なったセキュリティ-OVPを製造することができる。これらは、この技術分野の習熟者に知られている対応する磁氣的検出装置を用いて、容易にお互い区別でき、さらにまた光学的外観は同じであるが非磁性であるOVPから区別することができる。

## 【0025】

さらにまた、この最初に得られる光学的可変性で磁性の薄膜生成物を、書類または物品に適用してもよい光学的可変性のセキュリティ用箔として直接利用して、望ましくはホット

10

20

30

40

50

・スタンピング (hot-stamping) またはコールド・スタンピングあるいは関連する適用法により、適用することが可能である。

【0026】

セキュリティの目的のために、有利になるように利用できるさらなる性質は、この薄膜磁性材料の磁化曲線およびヒステリシス曲線の特別な形状である。薄膜は第3次元が制約されているので、このような材料は、その層の厚さと、磁性層の堆積の際に用いられたパラメータに有意に依存する可変性の保磁力と共に、そのヒステリシス曲線が非常に高い矩形性 (squareness) を示すことが多い。このような材料は、電子的物品監視 (EAS: electronic article surveillance) 用途で知られている技術で、それらの検出を可能にするところの、際立ったバルクハウゼン効果を示すようにレイアウトすることもできる。或いはまた、非線形磁化効果は、非晶性の磁性合金または磁気飽和度の低い磁性ガーネットのような適切な磁性材料を選択することにより、検出に活用できる。かくして、常用のOVPと常用の磁性材料を単に混合することをベースにする、偽造が非常に困難な磁気効果と性質を示すOVPの工学的利用の前途には、広い分野が開けている。

10

【0027】

該7層の磁性OVPと4層の磁性OVPは、それぞれ、普通の5層の非磁性OVPの製造に必要な装置と同じタイプの真空蒸着装置を用いて製造できることは留意に値する。

【0028】

この磁性OVP中には、一層以上の層が存在してよい。多層の磁性材料の場合には、複数の該層は、同じ磁性材料からの層でも、異なる磁性材料からの層でもよく；さらにまた、該磁性材料の層は、お互いに隣接していても、非磁性材料の層によって隔てられていてもよい。該磁性層4は、多層スタック、望ましくは、層化超格子構造 (layered superlattices) である。層化超格子構造は、巨大磁気抵抗性、非線形高周波応答性、普通でない核磁気共鳴特性、などのような異例の電磁効果を発揮することが示された。

20

【0029】

さらにまた、本発明の方法による磁性OVPは、証印 (indicia)、マイクロ組織、ルミネセンス、ラジオ波またはマイクロ波共鳴吸収性、のような、追加の、顕在のまたは隠れた性質を担持してもよい。

30

【0030】

実施例

図2に描かれた磁性OVPの第1の推奨される態様では、その磁性層4は、そのOVPスタックの二つの全反射体層3、3'の間に含まれる。光学的機能と磁気的機能の両方の最適条件を提供するために、クロム/フッ化マグネシウム/アルミニウムの“標準”OVP層シーケンスが、その光学的機能を満たすために用いられる。アルミニウム層は、任意の希望の磁性元素、合金または化合物からの追加層の形で、その内部に磁気的機能を収容するために“二つに分け”られている。

【0031】

離型性コートされた (release-coated) R担体箔Cの上に、クロムの第1吸収体層1が堆積され、次いでフッ化マグネシウムの第1誘電体層2が、そしてアルミニウムの第1反射体層3が堆積される。次いで、磁性材料からの磁性層4が堆積され、次いで、アルミニウムの第2反射体層3'が堆積される。次いで、フッ化マグネシウムの第2誘電体層2'とクロムの第2吸収体層1'が堆積されて、この磁性OVPマルチ層スタックができあがる。

40

【0032】

この技術分野の習熟者は、鉄、コバルト、ニッケル、などのような磁性金属；またはコバルト、ニッケル、コバルト、クロム、テルビウム、鉄、ネオジム、鉄、ホウ素、などのような磁性合金；または、フェライト類、ヘキサフェライト類、ガーネット類、ペロブスカ

50

イト類、などのクラスからの単純な、または複雑な酸化物のような磁性耐熱化合物などの、非晶性または結晶性の任意のタイプの磁性材料が、二つのアルミニウム反射体層の間の中間磁性層として使用できることを認めるであろう。

【0033】

1. 軟磁性緑色～青色 OVP

磁性OVPの推奨される第1の態様では、軟磁性鉄が、磁性機能担体として用いられた。以下のように、7-層シーケンスが、離型性コートされたR担体箔Cの上に、電子ビーム支援熱蒸着法により堆積された：

1. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第1吸収体層 1)
2.  $MgF_2$ 、厚さ 385 nm (第1誘電体層 2)
3. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第1反射体層 3)
4. 鉄金属、厚さ 200 nm (磁性層 4)
5. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第2反射体層 3')
6.  $MgF_2$ 、厚さ 385 nm (第2誘電体層 2')
7. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第2吸収体層 1')

10

垂直入射光における総光路：530 nm

堆積完了後、その薄膜生成物を担体箔Cから剥がし、粉碎して顔料を調製し、そしてインキおよびコーティング組成物中で使用した。

【0034】

この磁性OVPの第1推奨態様の一つの変形態様では、磁性層4はニッケル金属から作られ、低保磁力の光学的可変性顔料が調製された。

20

この磁性OVPの第1推奨態様のさらなる一つの変形態様では、磁性層4はコバルト金属から作られ、中保磁力の光学的可変性顔料が調製された。この顔料は、 $^{59}Co$ 核磁気共鳴により、それ自身の磁場中、214 MHz領域で、より敏感に検出される。

【0035】

さらに、この磁性OVPの第1推奨態様のさらなる一つの変形態様では、磁性層4はガドリニウム金属から作られ、ガドリニウム金属のキュリー温度である16以下で強磁性を示す光学的可変性顔料が調製された。

【0036】

2. 低保磁力の金色～緑色 OVP

30

磁性OVPの推奨される第1態様のもう一つの変形態様では、 $Fe_{50}Co_{25}Si_{10}B_{15}$ の組成で低保磁力の、非晶性で、バルクハウゼン活性のEAS材料が、磁性機能担体として用いられた。以下のように、7-層シーケンスが、離型性コートされたR担体箔Cの上に、電子ビーム支援熱蒸着法により堆積された：

1. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第1吸収体層 1)
2.  $MgF_2$ 、厚さ 440 nm (第1誘電体層 2)
3. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第1反射体層 3)
4.  $Fe_{50}Co_{25}Si_{10}B_{15}$ 、厚さ 500 nm (磁性層 4)
5. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第2反射体層 3')
6.  $MgF_2$ 、厚さ 440 nm (第2誘電体層 2')
7. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第2吸収体層 1')

40

垂直入射での総光路：605 nm

この非晶性の錯体 $Fe_{50}Co_{25}Si_{10}B_{15}$ 合金もアルゴン・イオンビーム支援熱蒸発法により有利に堆積されることができる。

【0037】

堆積完了後、この薄膜生成物を、その担体から剥がして粉碎して顔料を調製し、そしてインキおよびコーティング組成物中で使用した。

この材料は、1エルステッド以下の磁場範囲での磁化変化で、シャープなバルクハウゼン不連続性を示す。

【0038】

50

### 3. 中 保磁力の緑色～青色 OVP

磁性OVPの推奨される第1態様のもう一つの変形態様では、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 組成の中保磁力のコバルト・フェライト材料が磁性機能担体として用いられた。以下のように、7-層シーケンスが、離型性コートされた(R)担体箔(C)の上に、電子ビーム支援熱蒸着法により堆積された：

1. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第1吸収体層 1)
2.  $\text{MgF}_2$ 、厚さ 385 nm (第1誘電体層 2)
3. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第1反射体層 3)
4.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、厚さ 100 nm (磁性層 4)
5. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第2反射層 3')
6.  $\text{MgF}_2$ 、厚さ 385 nm (第2誘電体層 2')
7. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第2吸収体層 1')

10

垂直入射での総光路：530 nm

この $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ フェライト材料も、アルゴン・イオンビーム支援熱蒸発法により有利に堆積されることができる。

#### 【0039】

堆積完了後、この薄膜生成物を、その担体から剥がして粉碎して顔料を調製し、そしてインキおよびコーティング組成物中で使用した。

この態様に従って製造された磁性OVPを含む光学的可変性のパッチ(patch)は、輸送許可切符、銀行カード、クレジットカードまたはアクセスカード中に隠されたクロス・チェック用情報などのセキュリティ情報の磁氣的保存用のトラックとしてうまく用いられる。

20

#### 【0040】

### 4. 高 保磁力の緑色～青色 OVP

磁性OVPの推奨される第1態様のもう一つの変形態様では、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 組成の高保磁力のバリウム・フェライト材料が磁性機能担体として用いられた。以下のように、7-層シーケンスが、離型性コートされたR担体箔Cの上に、電子ビーム支援熱蒸着法により堆積された：

1. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第1吸収体層 1)
2.  $\text{MgF}_2$ 、厚さ 385 nm (第1誘電体層 2)
3. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第1反射体層 3)
4.  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、厚さ 300 nm (磁性層 4)
5. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (第2反射体層 3')
6.  $\text{MgF}_2$ 、厚さ 385 nm (第2誘電体層 2')
7. クロム金属、厚さ 3.5 nm (第2吸収体層 1')

30

垂直入射での総光路：530 nm

この $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ フェライト材料も、アルゴン・イオンビーム支援熱蒸発法により有利に堆積されることができる。

#### 【0041】

堆積完了後、この薄膜生成物を、その担体から剥がして粉碎して顔料を調製し、そしてインキおよびコーティング組成物中で使用した。

40

この推奨態様のこの変形態様に従って製造された磁性OVPを含んでいる光学的可変性パッチ(patch)は、可逆的に書込まれる磁性のセキュリティ情報、例えば、クレジットカードまたはアクセスカード中に隠されている認証用情報用のトラックとして用いられる。該セキュリティ情報を書込むためには、3000エルステッドの保磁力のバリウム・フェライト材料を磁化するために、通常入手できない特別のハードウェアが必要である。

#### 【0042】

前記態様に従うOVPは、インキまたはコーティング組成物に混和され、そして、凹版、シルク・スクリーンまたは転写印刷のような、任意の印刷法またはコーティング法によ

50

り物品に適用される；或いはまた、それらは、プラスチック材料に混練成形またはラミネートされることができる。

【0043】

本発明は、該光学的可変性顔料と同じ原理に従って構成された磁性を有する光学的可変性箔も開示している。このような箔は、その最上層に、光学的部分と少なくとも一つの追加の磁性層を含む少なくとも一つの4-層スタックを含むことに留意する必要がある。

【0044】

この光学的可変性箔中に、磁性材料からの一つ以上の磁性層4が存在していてもよい。マルチ磁性層4の場合、該層は、お互いに隣接していても、或いは非磁性材料の層によって隔てられていてもよい。さらに、この磁性層4は、同じ磁性材料の物でも異なる磁性材料の物でもよい。さらにまた、本発明の方法による光学的可変性箔は、証印(indicia)、マイクロ組織、ルミネセンス、ラジオ波またはマイクロ波共鳴、などのような、追加的な、顕在のまたは隠れた性質を担持していてもよい。

10

【0045】

この箔の磁性層の側が、ホットまたはコールドスタンピングのような適切な転写法を用い、適切な接着剤と組合わせて、基材に適用される。

5. 中保磁力の金色～緑色OVP箔

磁性OVPの推奨される第2態様では、中保磁性の酸化鉄がOVP箔中の磁性機能担体として用いられる。以下のように、4-層シーケンスが、離型性コートされたR担体箔Cの上に、電子ビーム支援熱蒸着法により堆積された：

20

1. クロム金属、厚さ 3.5 nm (吸収体層 1)
2.  $MgF_2$ 、厚さ 440 nm (誘電体層 2)
3. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (反射体層 3)
4.  $Fe_2O_3$ 、厚さ 500 nm (磁性層 4)

垂直入射での総光路：605 nm

この $Fe_2O_3$ 材料も、アルゴン・イオンビーム支援熱蒸発法により有利に堆積されることができる。

【0046】

堆積完了後、この箔はホット・メルト接着剤組成物でコートされ、そして、光学的可変性磁性トラックを形成するために、細長い形のホットスタンピング金型(ダイス)を用いてセキュリティ書類に適用される。次いで、認証情報が、該セキュリティトラックに磁気的に書込まれた。

30

【0047】

6. 活性化可能 不活性化可能 EAS 緑色～青色 OVP 箔

磁性OVPの推奨第2態様の一つの変形態様では、マルチ層磁性材料が磁性機能担体として用いられた。このデバイスは、 $Fe_{60}Co_{15}Si_{10}B_{15}$ のバルクハウゼン活性のEAS層から成り、次いで、低保磁力性ニッケル層が続く。次のように、以下のシーケンスが、離型性コートされたR担体箔Cの上に、電子ビーム支援熱蒸着法により堆積された：

1. クロム金属、厚さ 3.5 nm (吸収体層 1)
2.  $MgF_2$ 、厚さ 385 nm (誘電体層 2)
3. アルミニウム金属、厚さ 40 nm (反射体層 3)
4.  $Fe_{60}Co_{15}Si_{10}B_{15}$ 、厚さ 200 nm (第1磁性層 4)
5. ニッケル金属、厚さ 200 nm (第2磁性層 4)

40

垂直入射での総光路：530 nm

$Fe_{60}Co_{15}Si_{10}B_{15}$ 材料も、アルゴン・イオンビーム支援熱蒸発法により有利に堆積されることができる。

【0048】

堆積完了後、この箔は、予備印刷された、UV活性化接着剤パッチおよびコールドスタンピング金型を用いて、光学的可変性磁性セキュリティシールの形で該セキュリティ書

50

類に適用された。

【0049】

そのニッケル層が磁化状態にあるなら、この $Fe_{60}Co_{15}Si_{10}B_{15}$ 層は、最大磁場強度5 エルステッド以下を有する交代磁場であるバルクハウゼンインテロゲイティングフィールド (interrogating field) に応答しない。しかし、減磁サイクルの終りに、このバルクハウゼン活性材料は、その特性応答により検出され得る。それは、次いで、そのニッケル層の再磁化により再び保護される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、5 - 層設計の常用のOVP - フレークを示す。

【図2】図2は、磁性を有する、本発明の方法による磁性OVP の第1の推奨される態様の断面を示している。7 - 層設計が用いられている。 10

【図3】図3は、磁性を有する、本発明の方法による磁性OVP の第2の推奨される態様の断面を示している。4 - 層設計が用いられている。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
19 September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/073250 A2

(51) International Patent Classification: G02B 5/22, C09C 1/00, G02B 5/28 CII-1030 Bussigny (CI). MÜLLER, Edgar [CH/CH]; Avenue de Florimont 28, CH-1006 Lausanne (CH).

(21) International Application Number: PCT/EP02/01586 (74) Agents: HEPP, Dieter et al.; Hepp, Wenger & Ryffel AG, Friedtalweg 5, CH-9500 Wil (CH).

(22) International Filing Date: 14 February 2002 (14.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 01105952.4 9 March 2001 (09.03.2001) EP

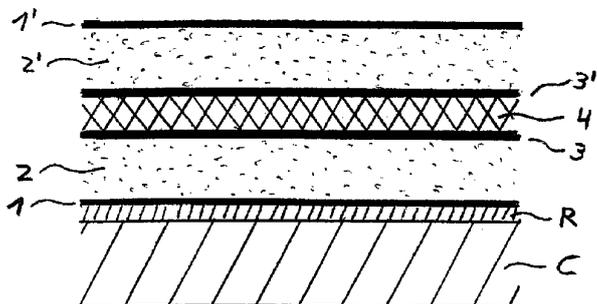
(71) Applicant (for all designated States except US): SICPA HOLDING S.A. [CH/CH]; Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly (CH).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventors: and  
(75) Inventors/Applicants (for US only): SETO, Myron [US/CH]; Avenue de Grey 76, CH-1018 Lausanne (CH). TILLER, Thomas [DE/CH]; Chemin du Cèdre 21,

[Continued on next page]

(54) Title: MAGNETIC THIN FILM INTERFERENCE DEVICE OR PIGMENT AND METHOD OF MAKING IT, PRINTING INK OR COATING COMPOSITION, SECURITY DOCUMENT AND USE OF SUCH A MAGNETIC THIN FILM INTERFERENCE DEVICE



(57) Abstract: The invention discloses magnetic OVP, said pigment consisting of thin-layer flakes having a basic metal-dielectric-metal structure to result in a viewing-angle dependent color appearance, and having, in addition to said viewing-angle dependent color appearance, incorporated magnetic properties, to make them distinguishable from OVP of similar appearance but not having said magnetic properties. The invention discloses as well methods for obtaining such pigments and the use of such pigments as security elements in inks, coatings and articles.



WO 02/073250 A2

WO 02/073250 A2 

**Published:**

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 1 -

**Magnetic thin film interference device or pigment and method of making it, printing ink or coating composition, security document and use of such a magnetic thin film interference device**

#### **Field of invention**

The present invention is in the field of optically variable pigments. In particular, it describes a magnetic thin film interference device, a method of making such a magnetic thin film interference device, a magnetic thin film interference pigment, a printing ink or coating composition, a security document and the use of such a magnetic thin film interference device, all according to the definition of the patent claims.

#### **Background of the invention**

Optically variable devices of various types are used as an efficient anti-copy means on bank notes and security documents. A large part of the world-wide printed currency relies on such optically variable copy protection devices, and among these, features printed with optically variable ink (OVI™) have acquired a preeminent position since their first appearance on currency in 1987.

Optically variable pigment (OVP) shows a viewing-angle dependent color appearance which cannot be reproduced by color copying equipment. Various different types of OVP materials are commercially available today.

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 2 -

Very brilliant colors are obtained with a first type of OVP, made by physical vapor deposition. This type of OVP is constructed as a thin-film vapor-deposited Fabry-Pérot resonator stack. Simple-sandwich metal-dielectric-metal, as well as double-sandwich metal-dielectric-metal-dielectric-metal layer sequences are described in the prior art. The top metal layer(s) must be partially reflecting / partially transparent, such that light can be coupled in and out of the Fabry-Pérot resonator stack.

Said optically variable thin-film material is obtained as a continuous sheet on a carrier foil. It can subsequently be detached from its carrier and comminuted into a pigment, which consists of flakes having a diameter of 20 to 30  $\mu\text{m}$  and a thickness of about 1  $\mu\text{m}$ . This pigment can be formulated into inks or coating compositions, preferably for screen-printing or intaglio-printing applications.

The optical variability of said pigments relies on an interference effect. Incident light falling upon an OVP flake of said metal-dielectric-metal type is partially reflected at the top metal layer and partially transmitted, travelling through the dielectric layer and reflected back at the bottom metal layer. Both reflected parts of the incident light finally recombine and interfere with each other. Constructive or destructive interference results, depending on the thickness of the dielectric layer and on the wavelength of the incident light. In the case of white incident light, some of the white light components, having determined wavelengths, are reflected, whereas other components, having other wavelengths, are not reflected. This gives rise to a spectral selection, and hence to the appearance of color.

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 3 -

The path difference between the top-reflected and the bottom-reflected part of the light depends noteworthy on the angle of incidence, and so does the resulting interference color.

Another, second type of OVP, is based on coated aluminum flakes. Mechanically flattened aluminum particles are coated by chemical vapor deposition (CVD) or by wet chemical methods with a dielectric layer and a subsequent metal or second dielectric layer. Interference colors result by the same effect as described above. This type of OVP is cheaper in manufacture than the first type, but it also exhibits less brilliant colors and less angle-dependent color shift than the first type.

Large amounts of "optically variable" and "iridescent" pigment are produced for merely decorative purposes (automotive paints, lacquers, toys and the like), and are thus available to the common public in the form of coating compositions. The security potential of optically variable ink features on bank notes is considerably decreased if no clear distinction can be established between "Security OVP" and "Decorative OVP". A counterfeiter could noteworthy reproduce bank notes on a color copier and add the missing optically variable features with the help of a commercially available decorative paint or spray.

For these and other reasons, security OVP must be made materially distinguishable from the merely decorative, commercially available types of OVP. An effective way of doing this is to dope the security OVP with a covert magnetic feature. The "magnetic OVP" allows noteworthy the implementation of different levels of security into correspondingly marked documents: i) a simple "magnetic present/not present" feature; ii) identification of the magnetic characteristics of the feature; iii) a printed pattern of magnetic and non-magnetic features; and iv) a

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 4 -

magnetic data carrier, allowing magnetic storage of information in the printed magnetic OVP feature.

Such magnetic OVP has been proposed in US 4,838,648. A particular magnetic material is, to this purpose, incorporated into the OVP design. The OVP of US 4,838,648 is of the metal(reflector)-dielectric-metal(absorber) multilayer Fabry-Pérot type, and has preferably a magnetic cobalt-nickel 80:20 alloy as the reflector layer. Alternatively, but less preferably, the magnetic alloy may also be present as the absorber layer. The device according to US 4,838,648 has noteworthy the shortcomings of i) showing a degraded optical performance, in particular a lower chromaticity, due to the lower reflectivity of cobalt-nickel alloy, as compared to aluminum, and ii) the lack of freedom for choosing the magnetic material. This latter must noteworthy comply at the same time with the functions of a magnet and of a good optical reflector, and there are only very few materials satisfying both conditions.

It is a first goal of the present invention to provide security OVP which is made materially different from decorative OVP through the incorporation of particular magnetic properties.

It is another goal of the present invention to incorporate said magnetic properties into said OVP without degrading the OVP's chromaticity and color shifting properties.

It is a further goal of the present invention to provide said magnetic OVP with as large as possible freedom for selecting the magnetic material.

It is still another goal of the present invention to provide security OVP which can be manufactured using the same equipment

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 5 -

and process that are used for the production of "common", non-magnetic OVP, without significantly increasing the production cost.

#### Summary of the invention

The present invention refers to a magnetic thin film interference device, made of OVP showing a viewing-angle dependent color-appearance. The OVP is made of a multi-layer stack including at least one light-reflecting reflector layer, at least one light-transmitting dielectric layer, at least one light-absorbing absorber layer and at least one magnetic layer. The magnetic layer is separated from a dielectric layer by a reflector layer.

According to a first preferred embodiment of a magnetic OVP, the magnetic layer is disposed within two reflector layers. The magnetic layer is symmetrically confined within two reflector layers, resulting in equal optical properties of the magnetic OVP along two reflector layer sides.

According to a second preferred embodiment of a magnetic OVP, the magnetic layer is adjacent to only one reflector layer, resulting in an asymmetrically magnetic OVP with optical properties along solely one reflector layer side.

The magnetic OVP according to the present invention has the particular advantage that it is possible, by using the disclosed layer sequence, to exactly match the color and the angular color shift of a corresponding non-magnetic OVP, and at the same time to provide an OVP with a wide variety of magnetic properties.

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 6 -

The magnetic thin film interference device may be comminuted to obtain a magnetic thin film interference pigment. Said magnetic thin film interference pigment may be incorporated in a printing ink or coating and/or on a security document.

The invention is further illustrated by drawings and examples:

Figure 1 shows a conventional OVP flake having a 5-layer design.

Figure 2 shows the cross section of a first preferred embodiment of a magnetic OVP according to the invention, having magnetic properties. A 7-layer design is employed.

Figure 3 shows the cross section of a second preferred embodiment of a magnetic OVP according to the invention, having magnetic properties. A 4-layer design is employed.

Figure 1 shows a cross section of an OVP of the first type described above having a 5-layer design. Such pigment consists of flakes, which are of the order of 20 to 30  $\mu\text{m}$  large, and about 1  $\mu\text{m}$  thick. Said flake has a symmetric "absorber / dielectric / reflector / dielectric / absorber" layer structure, in order to provide for equal optical properties on both sides. The absorber layers 1, 1' are preferably thin (e.g. in the order of 3 to 5 nm) chromium or similar corrosion-resistant metal layers, which act as beam-splitters, reflecting and transmitting parts of the incident light. The dielectric layers 2, 2' are preferably of a low dielectric constant material, such as magnesium fluoride ( $\text{MgF}_2$ ,  $n = 1.38$ ) or silicon dioxide, to enable a high angle-dependent color shift. The thickness of the dielectric layers 2, 2' determines the OVP's color and is of the order of 200 to 800 nm (e.g. gold-to-green: 440 nm  $\text{MgF}_2$ , green-to-blue: 385 nm  $\text{MgF}_2$ ). A central, total light-reflecting reflector layer 3 is prefera-

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

-7-

bly of aluminum, or of any other highly reflecting metal or metal alloy, and has a thickness in the order of 10 to 100 nm.

Figure 2 shows the schematic layer sequence of a first preferred embodiment of a magnetic OVP according to the present invention. Said magnetic OVP comprises, two absorber layers 1, 1', two dielectric layers 2, 2', and two reflector layers 3, 3'. At least one magnetic layer 4 of magnetic material is disposed within said reflector layers 3, 3', resulting in a symmetric "absorber / dielectric / reflector / magnetic / reflector / dielectric / absorber" of a 7-layer design.

Figure 3, shows the schematic layer sequence of a second preferred embodiment of a magnetic OVP according to the present invention. Said magnetic OVP comprises one absorber layer 1, one dielectric layer 2 and at least one magnetic layer 4 being adjacent to one reflector layer 3. In this embodiment, a 4-layer design is required. Preferably, on a release-coated R carrier foil C, an absorber layer 1 of chromium is deposited, followed by a dielectric layer 2 of magnesium fluoride and a reflector layer 3 of aluminum. A magnetic layer 4 of magnetic material is deposited at last. The device is subsequently applied to a substrate with the magnetic layer facing the substrate, by e.g. using an appropriate glue.

The magnetic layer 4 can be of any type of magnetic material, e.g. iron, cobalt, nickel; magnetic alloys such as Ni-Co or Nd-Fe-B; inorganic oxide compounds such as  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , chromium dioxide  $CrO_2$ , ferrites  $MFe_2O_4$  (with M an ion or a cocktail of ions selected from the group consisting of  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc.), garnets  $A_3B_5O_{12}$  (with A = a trivalent rare earth-ion or a cocktail of trivalent rare-earth ions and B an ion or a cocktail of ions selected from the group con-

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 8 -

sisting of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , etc.), hexaferrites  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  with M selected from the group of divalent ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , etc., perovskites, etc.

In the context of the present invention, any kind of non-diamagnetic material may noteworthy be used to confer a particular magnetic property to the magnetic OVP. Said magnetic property may for instance be: strong (super-) paramagnetism; ferromagnetism; ferrimagnetism; antiferromagnetism; antiferrimagnetism; etc. The material may be of the soft-magnetic, low-coercivity, medium-coercivity or hard-magnetic type, or it may be laid out for detection by the Barkhausen effect. The magnetic property may furthermore result in remanent magnetism comprised in between zero Oersted up to as high as 10'000 Oersted.

The deposition of the magnetic material is performed by the same method as used for the deposition of the dielectric layer or of the metal layers of a nonmagnetic OVP of the first type mentioned above.  $\text{MgF}_2$ , chromium or aluminum can noteworthy be deposited by electron-beam assisted thermal evaporation. Magnetic alloys, such as cobalt-nickel or iron-cobalt-boron, are comparable in melting point and evaporation characteristics with chromium, and can therefore be deposited in a similar way, given the deposition is performed at source temperatures above the material's Curie or Neel temperature. For the deposition of oxide materials, higher deposition temperatures are generally required, but even these materials can be deposited by e-beam techniques. For the deposition of more complex chemical compositions, ion-beam assisted evaporation methods may be employed.

The magnetic layer 4 is covered by a reflector layer 3, 3' made of a good light reflecting material, such as aluminum, aluminum alloy, chromium, silver, gold, etc. This allows the magnetic OVP

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 9 -

to be optimized simultaneously for good optical performance as well as for customer-designed magnetic properties. In this way, different varieties of security-OVP can be produced, all having exactly the same color appearance and color shifting properties, but different magnetic properties. Using a corresponding magnetic detecting device, known to the skilled in the art, they can easily be distinguished from each other, as well as from non-magnetic OVP of the same optical appearance.

It is furthermore possible to use the primarily obtained optically variable and magnetic thin-film product directly as an optically variable security foil, which may be applied to a document or to an article, preferably by hot-stamping or cold-stamping or related application methods.

A further property which can advantageously be exploited for security purposes is the particular form of the magnetization or hysteresis curve of thin-film magnetic materials. Due to their restricted third dimension, such materials often show a very high squareness of their hysteresis curve, together with a variable coercivity value which depends noteworthy on the layer thickness and on the parameters used in the deposition of the magnetic layer. Such materials may also be laid out to show a pronounced Barkhausen effect, which enables their detection by techniques known from electronic article surveillance (EAS) applications. Alternatively, nonlinear magnetization effects may be exploited for detection, through the choice of the appropriate magnetic materials, such as amorphous magnetic alloys or magnetic garnets of low magnetic saturation. A wide field is thus open for the engineering of OVP showing magnetic effects and properties, which are very difficult to counterfeit on the mere basis of mixing conventional OVP with conventional magnetic materials.

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 10 -

Said 7-layer magnetic OVP respectively 4-layer magnetic OVP can noteworthily be manufactured using the same type of vacuum-deposition equipment as is required for the manufacturing of the conventional 5-layer non-magnetic OVP.

More than one layer of magnetic material may be present in the magnetic OVP. In case of multiple layers of magnetic material, said layers may be either of the same or of different magnetic materials; said layers of magnetic material may furthermore be either adjacent to each other or separated from each other by layers of non-magnetic materials. Said magnetic layer 4 may be multi-layer stacks, preferably layered superlattices. Layered superlattices have been shown to display unusual electromagnetic effects, such as Giant Magnetoresistance, non-linear high-frequency response, unusual nuclear magnetic resonance signatures, etc..

The magnetic OVP according to the invention may furthermore carry additional overt or covert properties, such as indicia, micro-texture, luminescence, radio-frequency or microwave resonance absorption, etc..

#### Examples

In the first preferred embodiment of a magnetic OVP, depicted in Figure 2, the magnetic layer 4 is comprised within two totally reflector layers 3, 3' of the OVP stack. In order to provide for optimal conditions of both, the optical and the magnetic function, the "standard" OVP layer sequence chromium / magnesium fluoride / aluminum is used to implement the optical function. The aluminum layer is "split in two", in order to accommodate the magnetic functionality in its interior in the form of an ad-

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 11 -

ditional layer of any desired magnetic element, alloy or compound.

On a release-coated R carrier foil C, a first absorber layer 1 of chromium is deposited, followed by a first dielectric layer 2 of magnesium fluoride and a first reflector layer 3 of aluminum. Then, the magnetic layer 4 of magnetic material is deposited, followed by a second reflector layer 3' of aluminum. A second dielectric layer 2' of magnesium fluoride and a second absorber layer 1' of chromium are then deposited, to finish the magnetic OVP multi-layer stack.

The skilled in the art will notice that any type of magnetic material, amorphous or crystalline, such as a magnetic metal like iron, cobalt, nickel, etc.; or a magnetic alloy, such as cobalt-nickel, cobalt-chromium, terbium-iron, neodymium-iron-boron etc.; or a magnetic refractory compound, such as a simple or a complex oxide from the classes of ferrites, hexaferrites, garnets, perovskites etc. can be used as the middle magnetic layer between two aluminum reflector layers.

#### 1. Soft magnetic green-to-blue OVP

In a first preferred embodiment of a magnetic OVP, soft magnetic iron was used as the magnetic function carrier. A 7-layer sequence was deposited by electron beam assisted thermal evaporation onto a release-coated R carrier foil C as follows:

1. Chromium metal, 3.5 nm thick (first absorber layer 1)
2.  $MgF_2$ , 385 nm thick (first dielectric layer 2)
3. Aluminum metal, 40 nm thick (first reflector layer 3)
4. Iron metal, 200 nm thick (magnetic layer 4)
5. Aluminum metal, 40 nm thick (second reflector layer 3')

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 12 -

6. MgF<sub>2</sub>, 385 nm thick (second dielectric layer 2')
  7. Chromium metal, 3.5 nm thick (second absorber layer 1')
- Total optical path at orthogonal incidence: 530 nm.

After the deposition being completed, the thin film product was removed from the carrier foil C, comminuted to a pigment, and used in inks and coating compositions.

In a variant of the first preferred embodiment of a magnetic OVP, magnetic layer 4 was made of nickel metal, to yield a low-coercivity optically variable pigment.

In a further variant of the first preferred embodiment of a magnetic OVP, magnetic layer 4 was made of cobalt metal, to yield a medium-coercivity optically variable pigment, which is furthermore susceptible to detection by cobalt-59 nuclear magnetic resonance in its own magnetic field, in the 214 MHz region.

In still a further variant of the first preferred embodiment of a magnetic OVP, magnetic layer 4 was made of gadolinium metal, to yield optically variable pigment which is ferromagnetic below 16°C, the Curie temperature of gadolinium metal.

#### **2. Low-coercivity gold-to-green OVP**

In another variant of the first preferred embodiment of a magnetic OVP, a low-coercivity, amorphous, Barkhausen-active EAS material of the composition Fe<sub>30</sub>CO<sub>25</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>15</sub> was used as the magnetic function carrier. A 7-layer sequence was deposited by electron-beam assisted thermal evaporation onto a release-coated R carrier foil C as follows:

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 13 -

1. Chromium metal, 3.5 nm thick (first absorber layer 1)
  2.  $MgF_2$ , 440 nm thick (first dielectric layer 2)
  3. Aluminum metal, 40 nm thick first reflector layer 3)
  4.  $Fe_{50}Co_{25}Si_{10}B_{15}$ , 500 nm thick ( magnetic layer 4)
  5. Aluminum metal, 40 nm thick (second reflector layer 3')
  6.  $MgF_2$ , 440 nm thick (second dielectric layer 2')
  7. Chromium metal, 3.5 nm thick (second absorber layer 1')
- Total optical path at orthogonal incidence: 605 nm.

The complex amorphous  $Fe_{50}Co_{25}Si_{10}B_{15}$  alloy can also advantageously be deposited by argon ion-beam assisted thermal evaporation.

After the deposition being completed, the thin film product was removed from the carrier, comminuted to a pigment, and used in inks and coating compositions.

This material shows a sharp Barkhausen discontinuity on magnetization change in the magnetic field range below 1 Oersted.

### 3. Medium coercivity green-to-blue OVP

In another variant of the first preferred embodiment of a magnetic OVP, a medium-coercivity cobalt ferrite of the composition  $CoFe_2O_4$  was used as the magnetic function carrier. A 7-layer sequence was deposited by electron-beam assisted thermal evaporation onto a release-coated (R) carrier foil (C) as follows:

1. Chromium metal, 3.5 nm thick (first absorber layer 1)
2.  $MgF_2$ , 385 nm thick (first dielectric layer 2)
3. Aluminum metal, 40 nm thick (first reflector layer 3)
4.  $CoFe_2O_4$ , 100 nm thick (magnetic layer 4)
5. Aluminum metal, 40 nm thick (second reflection layer 3')
6.  $MgF_2$ , 385 nm thick (second dielectric layer 2')

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 14 -

7. Chromium metal, 3.5 nm thick (second absorber layer 1')
- Total optical path at orthogonal incidence: 530 nm.

The  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite material can also advantageously be deposited by argon ion-beam assisted thermal evaporation.

After the deposition being completed, the thin film product was removed from the carrier, comminuted to a pigment, and used in inks and coating compositions.

An optically variable patch containing magnetic OVP manufactured according to this embodiment was successfully used as a track for the magnetic storage of security information, such as the hidden cross-checking information in transportation tickets, bank cards, credit or access cards.

#### 4. High coercivity green-to-blue OVP

In another variant of the first preferred embodiment of a magnetic OVP, a high-coercivity, barium ferrite material of the composition  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  was used as the magnetic function carrier. A 7-layer sequence was deposited by electron-beam assisted thermal evaporation onto a release-coated R carrier foil C as follows:

1. Chromium metal, 3.5 nm thick (first absorber layer 1)
2.  $\text{MgF}_2$ , 385 nm thick (first dielectric layer 2)
3. Aluminum metal, 40 nm thick (first reflector layer 3)
4.  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , 300 nm thick (magnetic layer 4)
5. Aluminum metal, 40 nm thick (second reflector layer 3')
6.  $\text{MgF}_2$ , 385 nm thick (second dielectric layer 2')
7. Chromium metal, 3.5 nm thick (second absorber layer 1')

Total optical path at orthogonal incidence: 530 nm.

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 15 -

The  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ferrite material can also advantageously be deposited by argon ion-beam assisted thermal evaporation.

After the deposition being completed, the thin film product was removed from the carrier, comminuted to a pigment, and used in inks and coating compositions.

An optically variable patch containing magnetic OVP manufactured according to this variant of the preferred embodiment was successfully used as a track for irreversibly written magnetic security information, e.g. hidden authenticating information in a credit or access card. A special, not commonly available hardware was required to magnetize the 3000 Oersted coercivity barium ferrite material, in order to write said security information.

The OVP according to the foregoing embodiments can be incorporated into inks or coating compositions and applied to articles by any printing or coating method, such as intaglio, silk screen or transfer printing; alternatively they can be molded or laminated into plastic material.

The present invention also discloses optically variable foils having magnetic properties, which constructed according to the same principles as said optically variable pigments. Such foils noteworthy comprise an at least 4-layer stack, comprising an optical part and at least one additional magnetic layer on top of it.

More than one magnetic layer of magnetic material may be present in the optically variable foil. In case of multiple magnetic layers, said layers may be adjacent to each other or separated by layers of non-magnetic material. The magnetic layers may

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 16 -

furthermore be either of the same, or of different magnetic materials. The optically variable foil according to the invention may furthermore carry additional overt or covert properties, such as indicia, micro-texture, luminescence, radio-frequency or microwave resonance, etc..

The magnetic layer side of the foil will be applied onto a substrate, using an appropriate transfer technique, such as hot- or cold-stamping, in conjunction with an appropriate glue.

#### 5. Medium-coercivity gold-to-green OVP foil

In a second preferred embodiment of a magnetic OVP, a medium-coercivity iron oxide is used as the magnetic function carrier in an OVP foil. A 4-layer sequence was deposited by electron-beam assisted thermal evaporation onto a release-coated R carrier foil C as follows:

1. Chromium metal, 3.5 nm thick (absorber layer 1)
2.  $MgF_2$ , 440 nm thick (dielectric layer 2)
3. Aluminum metal, 40 nm thick (reflector layer 3)
4.  $Fe_2O_3$ , 500 nm thick (magnetic layer 4)

Total optical path at orthogonal incidence: 605 nm.

The  $Fe_2O_3$  material can also advantageously be deposited by argon ion-beam assisted thermal evaporation.

After the deposition being completed, the foil was coated with a hot-melt glue composition and applied to security documents using a hot-stamping die of elongated form, to form an optically variable magnetic track. Authentication information was then magnetically written into said security track.

#### 6. Activatable-deactivatable EAS green-to-blue OVP foil

In a variant of the second preferred embodiment of a magnetic OVP, a multilayer magnetic material was used as the magnetic function carrier. The device consists of a Barkhausen-active EAS layer of  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ , followed by a low-coercivity nickel layer. The following sequence was deposited by electron beam assisted thermal evaporation onto a release-coated R carrier foil C, as follows:

1. Chromium metal, 3.5 nm thick (absorber layer 1)
  2.  $\text{MgF}_2$ , 385 nm thick (dielectric layer 2)
  3. Aluminum metal, 40 nm thick (reflector layer 3)
  4.  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ , 200 nm thick (first magnetic layer 4)
  5. Nickel metal, 200 nm thick (second magnetic layer 4)
- Total optical path at orthogonal incidence: 530 nm.

The  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  material can also advantageously be deposited by argon ion-beam assisted thermal evaporation.

After the deposition being completed, the foil was applied to security documents using a pre-printed, UV-activated glue patch and a cold-stamping die in the form of optically variable magnetic security seals.

If the nickel layer is in a magnetized state, the  $\text{Fe}_{60}\text{Co}_{15}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  layer will not respond to the Barkhausen interrogating field, which is an alternating magnetic field having a maximum field strength below 5 Oersted. At the end of a demagnetization cycle, however, the Barkhausen-active material can be detected through its characteristic response. It is then protected again by a re-magnetization of the nickel layer.

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 18 -

**Claims**

1. Magnetic thin film interference device, showing a viewing-angle dependent color-appearance, comprising a multi-layer stack including at least one light-reflecting reflector layer (3, 3'), at least one light-transmitting dielectric layer (2, 2'), at least one light-absorbing absorber layer (1, 1'), and at least one magnetic layer (4), wherein said magnetic layer (4) being separated from a dielectric layer (2) by a reflector layer (3).
2. Magnetic thin film interference device according to claim 1, wherein said magnetic layer (4) being disposed within two reflector layers (3, 3').
3. Magnetic thin film interference device according to claim 1 or 2, wherein said magnetic layer (4) being of a magnetic metal or a magnetic metal alloy comprising a chemical element of the group consisting of iron, cobalt, nickel, gadolinium.
4. Magnetic thin film interference device according to one of the claims 1 to 3, wherein said magnetic layer (4) being an inorganic oxide compound and/or a ferrite of the formula  $MFe_2O_4$ , with M being an element or a cocktail of elements selected from the group consisting of doubly charged ions of {Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn} and/or a garnet of the formula  $A_3B_5O_{12}$ , with A being an element or a cocktail of elements selected from the group of triply charged ions of {Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, or Bi}, and B being an element or a cocktail of elements selected from the

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

- 19 -

group of triply charged ions of {Fe, Al, Ga, Ti, V, Cr, Mn, or Co}.

5. Magnetic thin film interference device according to one of the claims 1 to 4, wherein said reflector layer (3, 3') being selected from the group consisting of aluminum, aluminum alloys, chromium, nickel, silver, gold.
6. Magnetic thin film interference device according to one of the claims 1 to 5, wherein said magnetic layer (4) being a magnetic multi-layer stack, preferably a layered superlattice.
7. Magnetic thin film interference device according to claim 6, wherein said multi-layer stack containing at least two different magnetic materials or at least one magnetic material and at least one non-magnetic material.
8. Method for producing a magnetic thin-film interference device, made of optically variable pigments showing a viewing-angle dependent color-appearance, comprising a multi-layer stack including at least one light-reflecting reflector layer (3, 3'), at least one light-transmitting dielectric layer (2, 2'), at least one light-absorbing absorber layer (1, 1'), and at least one magnetic layer (4), comprising the steps of:
  - a) depositing a dielectric layer (2, 2') on one side of an absorber layer (1, 1'),
  - b) depositing a reflector layer (3, 3') on said dielectric layer (2, 2'), and
  - c) depositing a magnetic layer (4) on said reflector layer (3, 3').

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

-20-

9. Method for producing a magnetic thin-film interference device according to claim 8, comprising the steps of:
- d) depositing a second reflector layer (3') on said magnetic layer (4),
  - e) depositing a second dielectric layer (2') on said second reflector layer (3'), and
  - f) depositing a second absorber layer (1') on said second dielectric layer (2').
10. Magnetic thin film interference pigment, obtained by comminuting the magnetic thin film interference device of one of claims 1 to 7.
11. Printing ink or coating composition containing magnetic thin film interference pigment according to claim 10.
12. Security document comprising a magnetic thin film interference device of one of claims 1 to 7, wherein the magnetic thin film interference device being applied onto a substrate by a printing or coating technique or by a transfer technique, preferably hot-stamping or a cold-stamping.
13. Thin film interference device, such as a foil or a pigment, comprising a first layer which comprises a ferromagnetic material and a second layer comprising material selected from the group of material having reflecting properties for light and wherein the ferromagnetic properties of the first layer are greater than the ferromagnetic properties of the second layer, and wherein the reflecting properties of the second layer are greater than the reflecting properties of the first layer.

WO 02/073250

PCT/EP02/01586

-21-

14. Use of the thin film interference device according to one of the claims 1 to 7, 10 and 13 for authenticating an item by its optical interference properties and by its magnetic properties.
  
15. Use according to claim 14 wherein the interference device is part of a coating composition or a coating.

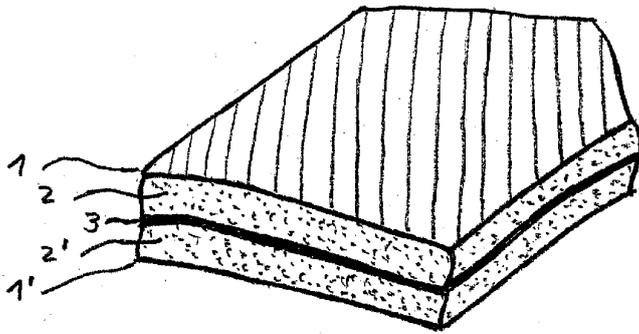


Figure 1

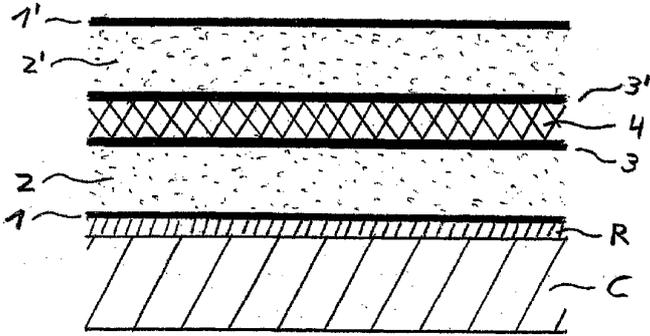


Figure 2

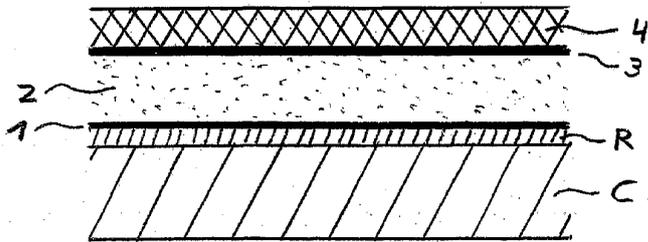


Figure 3

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
19 September 2002 (19.09.2002)

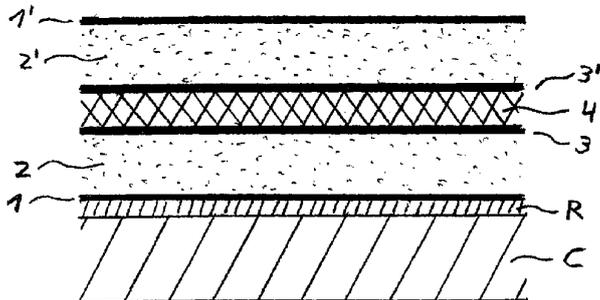
PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/073250 A3

- (51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **G02B 5/22**, C09C 1/00, B42D 15/00
- (52) International Application Number: PCT/EP02/01586
- (53) International Filing Date: 14 February 2002 (14.02.2002)
- (54) Filing Language: English
- (55) Publication Language: English
- (56) Priority Data: 01105952.4 9 March 2001 (09.03.2001) EP
- (57) Applicant (for all designated States except US): SICPA HOLDING S.A. [CH/CT]; Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly (CH).
- (58) Inventors and Applicants (for US only): SETO, Myron [US/CH]; Avenue de Grey 76, CH-1018 Lausanne (CH); TILLER, Thomas [DE/CH]; Chemin du Cèdre 21, CH-1050 Bussigny (CH).
- (59) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (60) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NI, SN, TD, TG).
- (61) Agents: HEPP, Dieter et al.; Hepp, Wenger & Ryffel AG, Friedtalweg 5, CH-9500 Wil (CH).

[Continued on next page]

(54) Title: MAGNETIC THIN FILM INTERFERENCE DEVICE OR PIGMENT AND METHOD OF MAKING IT, PRINTING INK OR COATING COMPOSITION, SECURITY DOCUMENT AND USE OF SUCH A MAGNETIC THIN FILM INTERFERENCE DEVICE



(57) Abstract: The invention discloses magnetic OVP, said pigment consisting of thin-layer flakes having a basic metal-dielectric-metal structure to result in a viewing-angle dependent color appearance, and having, in addition to said viewing-angle dependent color appearance, incorporated magnetic properties, to make them distinguishable from OVP of similar appearance but not having said magnetic properties. The invention discloses as well methods for obtaining such pigments and the use of such pigments as security elements in inks, coatings and articles.



WO 02/073250 A3

WO 02/073250 A3



**Published:**  
— with international search report

*For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

**(88) Date of publication of the international search report:**  
24 April 2003

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/01586
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 G02B5/22 C09C1/00 B42D15/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G02B C09C B42D		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 838 648 A (PHILLIPS ROGER W ET AL) 13 June 1989 (1989-06-13) cited in the application the whole document ---	1, 8, 12-14
A	WO 99 67093 A (AMES CHRISTOPHER JOHN ; RUE DE INT LTD (GB)) 29 December 1999 (1999-12-29) page 11, line 17 - line 19 page 12, line 13 - line 20 figures 2,6 ---	1, 8, 12-14
A	EP 0 927 749 A (SICPA HOLDING SA) 7 July 1999 (1999-07-07) column 6, line 2 - line 11 --- -/--	1, 8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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. *Z* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
14 January 2003	22/01/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Mollenhauer, R	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inte at Application No PCT/EP 02/01586
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 568 510 A (RACAL ZONAL LTD) 29 May 1980 (1980-05-29) page 2, line 74 - line 78 -----	1,8
A	US 6 150 022 A (COULTER KENT E ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) figure 6 -----	1,8
A	US 5 510 163 A (SULLIVAN BRIAN T ET AL) 23 April 1996 (1996-04-23) column 9, line 15 - line 47 -----	1,8
A	US 4 629 647 A (SANDER HELFRIED) 16 December 1986 (1986-12-16) column 8, line 29 - line 62 -----	1,8
A	WO 98 25236 A (SCHMITZ CHRISTIAN ;BOEHM MICHAEL (DE); BURCHARD THEO (DE); GIESECK) 11 June 1998 (1998-06-11) abstract -----	1,8

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/EP 02/01586	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4838648	A	13-06-1989	AT 123888	T	15-06-1995
			CA 1319052	A1	15-06-1993
			DE 68923036	D1	20-07-1995
			DE 68923036	T2	19-10-1995
			EP 0341002	A2	08-11-1989
			ES 2072901	T3	01-08-1995
			GR 3017135	T3	30-11-1995
			GR 3029733	T3	30-06-1999
			HK 1005756	A1	22-01-1999
			JP 2016044	A	19-01-1990
			JP 2960434	B2	06-10-1999
WO 9967093	A	29-12-1999	GB 2338680	A	29-12-1999
			AU 741706	B2	06-12-2001
			AU 4521399	A	10-01-2000
			BR 9911330	A	03-04-2001
			CA 2333417	A1	29-12-1999
			EP 1094943	A1	02-05-2001
			WO 9967093	A1	29-12-1999
EP 0927749	A	07-07-1999	EP 0927749	A1	07-07-1999
			AU 749608	B2	27-06-2002
			AU 2276199	A	19-07-1999
			CA 2315064	A1	08-07-1999
			CN 1283216	T	07-02-2001
			WO 9934315	A2	08-07-1999
			EP 0927750	A1	07-07-1999
			HU 0100329	A2	28-06-2001
			JP 2002500244	T	08-01-2002
			NO 20003385	A	17-08-2000
			PL 342101	A1	21-05-2001
			TR 200001875	T2	22-01-2001
			US 6200628	B1	13-03-2001
			GB 1568510	A	29-05-1980
DE 2710202	A1	29-09-1977			
FR 2344919	A1	14-10-1977			
US 6150022	A	21-11-2000	EP 1141143	A1	10-10-2001
			WO 0034395	A1	15-06-2000
			US 6387498	B1	14-05-2002
			US 6383638	B1	07-05-2002
US 5510163	A	23-04-1996	CA 2190246	A1	23-11-1995
			WO 9531807	A1	23-11-1995
			EP 0760152	A1	05-03-1997
US 4629647	A	16-12-1986	DE 3422908	A1	02-01-1986
			AT 46052	T	15-09-1989
			EP 0170832	A1	12-02-1986
			JP 6030983	B	27-04-1994
			JP 61092896	A	10-05-1986
WO 9825236	A	11-06-1998	DE 19650759	A1	10-06-1998
			AU 5660098	A	29-06-1998
			WO 9825236	A1	11-06-1998
			EP 0961996	A1	08-12-1999
			US 6343745	B1	05-02-2002

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 5/23	C 0 9 C 3/06	4 J 0 3 9
C 0 9 D 5/29	C 0 9 D 5/23	5 E 0 4 9
C 0 9 D 11/00	C 0 9 D 5/29	
C 0 9 D 201/00	C 0 9 D 11/00	
G 0 2 B 5/28	C 0 9 D 201/00	
H 0 1 F 10/14	G 0 2 B 5/28	
H 0 1 F 10/16	H 0 1 F 10/14	
H 0 1 F 10/20	H 0 1 F 10/16	
H 0 1 F 41/16	H 0 1 F 10/20	
	H 0 1 F 41/16	

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(72) 発明者 セト, マイロン

スイス連邦セアッシュ - 1 0 1 8 ローザンヌ, アヴニユ・ドゥ・グレイ 7 6

(72) 発明者 ティラー, トーマス

スイス連邦セアッシュ - 1 0 3 0 ブッシグニ, ケミン・ドゥ・セドレ 2 1

(72) 発明者 ミューラー, エドガー

スイス連邦セアッシュ - 1 7 0 0 フリブール, リュ・ペ・アー・ドゥ・フォースィグニ 7

(72) 発明者 デスプラント, クラウデ・アライン

スイス連邦セアッシュ - 1 0 1 8 ローザンヌ, アヴニユ・グラッタ - パイレ 7

F ターム(参考) 2C005 HA02 HA04 HB09 HB20 JA03 JB11 LA18 LA25 LB04

2H048 GA04 GA13 GA24 GA48 GA61

4F100 AA17D AA40D AB01D AB02D AB10A AB13A AB15D AB16A AB16D AB24A

AB25A AB31A AB31D AB40D AR00A AR00B AR00C AR00D BA04 BA13

EG001 EH661 EH662 GB90 HB00 JD14C JG05B JG06D JM02 JN01B

JN06A

4J037 AA04 AA08 AA09 AA11 AA14 CA03 CA09 EE04 EE23 EE29

FF02 FF03

4J038 EA011 HA061 HA216 KA08 NA01 NA22

4J039 BE01 EA26 EA33

5E049 AA04 AA07 AB04 BA30 FC10