



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118765236 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 11

(21) 申请号 202380023598.3

(22) 申请日 2023.02.22

(30) 优先权数据

22305229.1 2022.03.01 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/054389 2023.02.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/165863 EN 2023.09.07

(71) 申请人 锡克拜控股有限公司

地址 瑞士

(72) 发明人 C·加尼耶 F·K·德雅热尔

C·曼尼 A·卡利加里

L·维利尤米尔

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 李茂家 段然

(51) Int.Cl.

B42D 25/369 (2006.01)

B42D 25/364 (2006.01)

B42D 25/351 (2006.01)

B42D 25/373 (2006.01)

B42D 25/378 (2006.01)

B42D 25/41 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

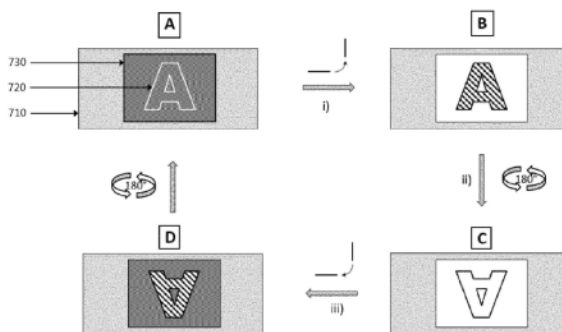
权利要求书2页 说明书34页 附图5页

(54) 发明名称

显性安全特征

(57) 摘要

本发明涉及用于生产作为安全文档或安全物品上的防伪手段以及装饰性目的的展现出变色特性的引人注目的显性安全特征的方法的领域。特别地,所述显性安全特征展现包括a) 基材(x10)、包括磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒的颜色恒定层(x20)、和包括反射可见光谱范围内的光的胆甾醇型液晶聚合物(CLCP)的光学可变层(x30),其中所述颜色恒定层(x20)的所述片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 α 。



1. 一种显性安全特征,其包括:

a) 基材 (x10), 所述基材 (x10) 由选自透明材料、吸光材料及其组合组成的组中的材料制成,

b) 颜色恒定层 (x20), 所述颜色恒定层 (x20) 包括磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒,

c) 光学可变层 (x30), 所述光学可变层 (x30) 包括选择性反射可见光谱范围内的光的胆甾醇型液晶聚合物, 并且位于所述颜色恒定层 (x20) 之上, 从而形成由所述光学可变层 (x30) 和所述颜色恒定层 (x20) 的叠加物构成的第一区域,

其中所述颜色恒定层 (x20) 的所述片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 α , 所述仰角 $|\alpha|$ 的值在约 $10^\circ \sim$ 约 45° 之间 ($10^\circ \leq \text{角度} |\alpha| \leq 45^\circ$), 优选在约 $15^\circ \sim$ 约 40° 之间 ($15^\circ \leq \text{角度} |\alpha| \leq 40^\circ$); 并且更优选在约 $15^\circ \sim$ 约 35° 之间 ($15^\circ \leq \text{角度} |\alpha| \leq 35^\circ$)。

2. 根据权利要求1所述的显性安全特征, 其中所述光学可变层 (x30) 的所述胆甾醇型液晶聚合物由胆甾醇型液晶聚合物前体组合物获得, 所述胆甾醇型液晶聚合物前体组合物包括一种以上的向列化合物、一种以上的手性掺杂剂、一种以上的光引发剂和一种以上的溶剂。

3. 根据权利要求1或2所述的显性安全特征, 其中所述光学可变层 (x30) 的厚度在约 $1\mu\text{m}$ $\sim$ 约 $10\mu\text{m}$ 之间, 优选在约 $2\mu\text{m}$ $\sim$ 约 $6\mu\text{m}$ 之间。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的显性安全特征, 其中所述颜色恒定层 (x20) 为由辐射固化性涂布组合物获得的层, 所述辐射固化性涂布组合物包括片状磁性或可磁化颜料颗粒、一种以上的辐射固化性低聚物、一种以上的辐射固化性单体和一种以上的光引发剂。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的显性安全特征, 其中所述片状磁性或可磁化颜料颗粒呈现金属色。

6. 根据权利要求5所述的显性安全特征, 其中所述片状磁性或可磁化颜料颗粒呈现银色。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的显性安全特征, 其中所述片状磁性或可磁化颜料颗粒的尺寸 d_{50} 在约 $2\mu\text{m}$ $\sim$ 约 $50\mu\text{m}$ 之间。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的显性安全特征, 其中所述片状磁性或可磁化颜料颗粒以约 2wt-% $\sim$ 约 25wt-% 的量存在, 优选以约 4wt-% $\sim$ 约 10wt-% 的量存在, 重量百分比基于所述颜色恒定层的总重量。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的显性安全特征, 其中所述颜色恒定层 (x20) 的厚度在约 $5\mu\text{m}$ $\sim$ 约 $30\mu\text{m}$ 之间, 优选在约 $5\mu\text{m}$ $\sim$ 约 $15\mu\text{m}$ 之间。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的显性安全特征, 其中所述颜色恒定层 (x20) 为一个以上的标记的形式和/或所述光学可变层 (x30) 为一个以上的标记的形式, 所述一个以上的标记相同或不同。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的显性安全特征, 其进一步包括仅由所述光学可变层 (x30) 制成的第二区域。

12. 一种安全文档、安全物品或装饰性物品, 其包括一个以上的权利要求1至11中任一项所述的显性安全特征。

13. 一种权利要求1至11中任一项所述的显性安全特征的制造方法, 所述方法包括以下

步骤:

a) 在基材 (x10) 表面上施加包括权利要求5至7中任一项所述的片状磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物,所述辐射固化性涂布组合物处于第一、液体状态从而形成层;

b) 将步骤a) 中获得的层暴露于磁场产生装置的磁场线,其中所述磁场线与所述基材 (x10) 表面形成仰角 $|\gamma|$,所述仰角 $|\gamma|$ 的值在约 10° ~ 约 45° 之间,从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒取向;

c) 与步骤b) 部分同时地或在步骤b) 之后,用固化单元使所述层至少部分地固化的步骤,从而至少部分地固定所述片状磁性或可磁化颜料颗粒的位置和取向,使得所述片状磁性或可磁化颜料颗粒具有相同的仰角 α ,所述仰角 α 在约 10° ~ 约 45° 之间 ($10^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 45^\circ$),优选在约 15° ~ 约 40° 之间 ($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 40^\circ$);并且更优选在约 15° ~ 约 35° 之间 ($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 35^\circ$),从而形成颜色恒定层 (x20),

d) 至少部分地在所述颜色恒定层 (x20) 上和/或至少部分地在所述基材 (x10) 表面上施加胆甾醇型液晶聚合物前体组合物,

e) 将步骤d) 中获得的层加热,和

f) 使步骤e) 中获得的层硬化,从而获得光学可变层 (x30)。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述步骤a) 通过选自由丝网印刷、轮转凹版印刷和柔性版印刷组成的组中的印刷工艺进行,并且其中所述步骤d) 通过选自由柔性版印刷和凹版印刷组成的组中的印刷工艺进行。

15. 根据权利要求13或14所述的方法,其中所述步骤c) 通过将所述层暴露于由UV-Vis LED固化单元发射的在约365nm ~ 约405nm之间的一个或多个波长来进行。

显性安全特征

技术领域

[0001] 本发明涉及在基材、安全文档、安全物品和装饰性物品上的显性安全特征的领域。特别地,本发明提供作为安全文档或安全物品上的防伪手段以及装饰性目的的展现出变色特性的引人注目的显性安全特征。

背景技术

[0002] 随着彩色复印件和印刷品的品质的持续改善以及试图保护安全文档和不具有可复制效果的物品如纸币、有价文档或卡、交通票或卡、税贴纸(tax banderols)和商品标签以防伪造、篡改或违法复制,传统惯例是在这些文档和物品中引入各种安全要素。安全要素的典型实例包括包含光学可变颜料、磁性或可磁化薄膜干涉颜料、干涉涂覆颗粒、热致变色颜料、光致变色颜料、发光、红外线吸收、紫外线吸收或磁性化合物的防伪安全线,窗,纤维,平板(planchettes),箔,贴标,全息图,水印,安全墨。

[0003] 例如用于安全文档的安全特征通常可以分类为一方面的“隐性(covert)”安全特征和另一方面的“显性(overt)”安全特征。由隐性安全特征提供的保护依赖于此类特征难以被检测,典型地要求用于检测的专业仪器和知识的观念,而“显性”安全特征依赖于可用独立的(unaided)人类感官可容易地检测的观念,例如,此类特征可以是可见的和/或借由触觉可检测、但依然难以生产和/或复制。然而,显性安全特征的有效性很大程度上依赖于它们作为安全特征的引人注目的效果和容易识别,这是因为大多数使用者、特别是事先不知道由安全特征担保的文档或物品的该安全特征的使用者,如果他们有对其存在和性质的实际了解,则实际上将会仅基于所述安全特征来进行安全检验。

[0004] 当观察角(在本领域中也称为视角)在掠射角和面角之间变化时,色移光学可变安全特征(在本领域中也称为角度变色(goniochromatic)特征)呈现色移或颜色变化,由亮度和/或色度和/或色调的变化表示,并且用于保护安全文档和制品以防伪造和/或通过常见的彩色扫描、打印和复印办公设备进行违法复制。

[0005] 典型地,所述安全特征由包含片状多层干涉颜料的墨制成。

[0006] 已经开发了基于胆甾醇型液晶材料的其它安全特征。具有手性相的液晶结构的材料(也称为胆甾醇型液晶材料)是已知的并且用作光学可变安全特征。胆甾醇型液晶聚合物显示出垂直于其分子纵轴的螺旋超结构形式的分子有序。螺旋超结构在整个液晶材料中提供周期性折射率调制,这又导致确定波长的光的选择性透射/反射(干涉滤波器效应)。胆甾醇型液晶聚合物可以通过使一种以上的具有手性相的可交联物质(向列化合物)进行排列和取向来获得。螺旋分子排列的特定情况导致胆甾醇型液晶材料表现出反射确定波长范围内的圆偏振光分量的特性,其中所述圆偏振光可以为左旋或右旋的,这取决于分子螺旋的旋转方向。由胆甾醇型液晶聚合物反射的波长范围由其周期性折射率调制的几何形状确定,即分子螺旋的螺距,如本领域技术人员所知。通过改变手性组分的性质以及向列化合物和手性化合物的比例,特别是通过改变包括温度和溶剂浓度在内的可选因素,可以调节螺距(即,螺旋排列完成360°完整旋转的距离)。材料的螺距最终可以通过交联(聚合)反应而

被冻结,使得所得胆甾醇型液晶聚合物的颜色不再依赖于诸如温度的外部因素。

[0007] US 6,423,246公开了包含光学可变颜料的安全特征,其中所述颜料通过粉碎胆甾醇型液晶聚合物薄膜来制备。所公开的颜料在倾斜所述安全特征时表现出从第一颜色到第二颜色的色移。

[0008] WO 2015/055504 A1公开了基于包含胆甾醇型液晶聚合物的单一固化层的光学可变安全元件。

[0009] 可用于安全文档的胆甾醇型液晶聚合物的色移范围可能受到限制,并且为了增加光学可变安全特征的色域,改变反射特性并由此增加可用颜色的范围可能是有利的。如上所述,来自胆甾醇型液晶聚合物的反射光取决于其螺旋结构的螺距,从而取决于手性组分的性质和浓度。特别地,向前体混合物中添加适量的手性组分导致向更短波长的色移改变。然而,在制造期间为每个特定应用和每个期望的色移效应定制胆甾醇型液晶材料既不简单也不划算。此外,胆甾醇型液晶聚合物的色移特性的微调是精细的步骤,经常导致时间和/或材料的重大浪费。

[0010] 因此,仍然需要引人注目的多色显性安全特征,特别是对于要求高防伪弹性(counterfeiting resilience)的高要求应用,从而允许在没有任何外部设备或工具的情况下由人眼容易地、直接地和明确地验证。所述显性安全特征需要通过应该是可靠的、以受控方式可预测的、易于实施的并且能够在高生产速度下作业的方法来制备。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是克服现有技术的缺陷。这通过提供一种显性安全特征来实现,所述显性安全特征包括:

[0012] a) 基材(x10),所述基材(x10)由选自由透明材料、吸光材料及其组合组成的组中的材料制成,

[0013] b) 颜色恒定层(x20),所述颜色恒定层(x20)包括磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒,和

[0014] c) 光学可变层(x30),所述光学可变层(x30)包括反射可见光谱范围内的光的胆甾醇型液晶聚合物(CLCP),并且位于所述颜色恒定层(x20)之上,从而形成由所述光学可变层(x30)和所述颜色恒定层(x20)的叠加物构成的第一区域;

[0015] 其中所述颜色恒定层(x20)的所述片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 $|\alpha|$,所述仰角 $|\alpha|$ 的值在约 $10^\circ \sim$ 约 45° 之间($10^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 45^\circ$),优选在约 $15^\circ \sim$ 约 40° 之间($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 40^\circ$);并且更优选在约 $15^\circ \sim$ 约 35° 之间($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 35^\circ$)。

[0016] 本文提供的仰角 $|\alpha|$ 由平均值组成,所述平均值i)用如下所述的锥光散射仪获得,其中所述值在至少约1000个片状磁性或可磁化颜料颗粒上进行平均,或者ii)用如下所述的显微镜获得,其中所述值在至少10个、特别是10~20个片状磁性或可磁化颜料颗粒上进行平均。

[0017] 在通过光学可变层(x30)以不同的观看/观察角度观察时,显性安全特征的第一区域呈现至少三种不同的颜色,其中所述角度之一为掠射角(例如 10° 、 20° 、 30° 等),另一个为面角(约 90°),前提是当基材为透明时,必须将显性安全特征设置在吸光背景上。

[0018] 本文记载的颜色恒定层(x20)包括单轴取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒或包括

双轴取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒,其中所述颗粒呈现金属色,更优选银色。

[0019] 本文记载的光学可变层(x30)优选由胆甾醇型液晶聚合物前体组合物获得,所述胆甾醇型液晶聚合物前体组合物包括一种以上的向列化合物、一种以上的手性掺杂剂、一种以上的光引发剂和一种以上的溶剂。

[0020] 本文记载的显性安全特征特别适用于保护安全文档、安全物品和装饰性物品以防伪造、篡改或违法复制。

[0021] 本文还记载的是包括本文记载的一个以上的显性安全特征的安全文档、安全物品和装饰性物品,和用于生产它们的方法,以及由其获得的安全文档、安全物品和装饰性物品。本文记载的显性安全特征的制造方法包括以下步骤:

[0022] a) 在基材(x10)表面上施加包括片状磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物,所述辐射固化性涂布组合物处于第一、液体状态从而形成层;

[0023] b) 将步骤a)中获得的层暴露于磁场产生装置的磁场线,其中所述磁场线与所述基材(x10)表面形成仰角 $|\gamma|$,所述仰角 $|\gamma|$ 的值在约 $10^\circ \sim$ 约 45° 之间或在约 $135^\circ \sim$ 约 170° 之间,从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒取向;

[0024] c) 与步骤b)部分同时地或在步骤b)之后,用固化单元使所述层至少部分地固化的步骤,从而至少部分地固定所述片状磁性或可磁化颜料颗粒的位置和取向,使得所述片状磁性或可磁化颜料颗粒具有相同的仰角 $|\alpha|$,所述仰角 $|\alpha|$ 在约 $10^\circ \sim$ 约 45° 之间($10^\circ \leq$ 角度 $|\alpha| \leq 45^\circ$),优选在约 $15^\circ \sim$ 约 40° 之间($15^\circ \leq$ 角度 $|\alpha| \leq 40^\circ$);并且更优选在约 $15^\circ \sim$ 约 35° 之间($15^\circ \leq$ 角度 $|\alpha| \leq 35^\circ$),从而形成颜色恒定层(x20),

[0025] d) 至少部分地在所述颜色恒定层(x20)上和/或至少部分地在所述基材(x10)表面上施加胆甾醇型液晶聚合物前体组合物,

[0026] e) 将步骤d)中获得的层加热,和

[0027] f) 使步骤e)中获得的层硬化,从而获得光学可变层(x30)。

[0028] 本文还记载的是安全文档、安全物品或装饰性物品的制造方法,其包括a)提供安全文档、安全物品或装饰性物品,和b)提供本文记载的一个或多个显性安全特征,使得其包含在安全文档、安全物品或装饰性物品上或由其包含。

附图说明

[0029] 图1A-1E和图2A-2B示意性地示出本发明的数个实施方案。

[0030] 图3A示意性地示出具有其主轴X和其主轴Y的片状磁性或可磁化颜料颗粒。

[0031] 图3B示意性地示出单轴取向的片状颗粒,其中相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的片状矢量(平行于颗粒的主轴X的矢量)基本上彼此平行。图3C示意性地示出双轴取向的片状颗粒,其中相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的片状矢量(平行于颗粒的主轴X的矢量)彼此平行,并且相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的第二片状矢量(平行于颗粒的主轴Y的矢量)基本上彼此平行。

[0032] 图4示意性地示出承载包括磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒的颜色恒定层(420)的基材(410)的截面,其中片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 $|\alpha|$ (即, $+\alpha$ 和 $-\alpha$ 的绝对值在各自的颜色恒定层(x20)中相同)。

[0033] 图5A1-5A2示意性地示出用于使包含在基材上的层中的片状磁性或可磁化颜料颗

粒双轴取向的合适的磁场产生装置。该磁场产生装置包括九个南北磁方向交替排列成一行的磁体子组件(M1-M9),其中承载包括片状磁性或可磁化颜料颗粒的层的基材以仰角 γ 平铺,并且将颗粒暴露于磁场产生装置的磁场。

[0034] 图6示出本发明的显性安全特征的截面,所述安全特征包括基材(610)和任选的吸光背景(640)(在不由一种以上的吸光材料制成基材(610)的情况下),其中光学可变层(630)在颜色恒定层(620)之上,并且示出通过改变观看/观察角度 β 验证所述特征的方法。

[0035] 图7示出本发明的显性安全特征的俯视图,所述安全特征包括基材(710),其中光学可变层(730)部分地在颜色恒定层(720)之上,并且示出通过改变观看/观察角度 β 验证所述特征的方法。

具体实施方式

[0036] 定义

[0037] 以下定义用于阐明说明书中讨论和权利要求书中列举的术语的意义。

[0038] 如本文使用的,不定冠词“一(a)”表示一以及大于一,并且不必然限定其指定名词为单一的。

[0039] 如本文使用的,术语“至少一个(种)”意欲定义一个(种)或大于一个(种),例如一或二或三个(种)。

[0040] 如本文使用的,术语“约”和“基本上”意指讨论中的量或值可以是指定的一定值或其附近的一些其它值。通常,表示特定值的术语“约”和“基本上”意欲表示在该值的 $\pm 5\%$ 内的范围。作为一个实例,短语“约100”表示 100 ± 5 的范围,即,从95至105的范围。通常,当使用术语“约”时,可以预期的是,在指定值的 $\pm 5\%$ 的范围内可以获得根据本发明的相似的结果或效果。

[0041] 术语“基本上平行”是指至少 1mm^2 的涂层表面上或在至少约100个颗粒上平均偏离平行排列不大于 2° 。

[0042] 如本文使用的,术语“和/或”意指所述组的要素的全部或仅之一可以存在。例如,“A和/或B”意指“仅A、或仅B、或A和B二者”。在“仅A”的情况下,该术语也涵盖B不存在的可能,即“仅A,但没有B”。

[0043] 本文使用的术语“包含”意欲为非排他性的和开放式的。因而,例如,包含化合物A的涂布组合物可以包括除了A以外的其它化合物。然而,作为其特定实施方案,术语“包含”也涵盖“基本上由……组成”和“由……组成”的更限制性的含义,以致例如,“包含A、B和任选的C的混合物”也可以(基本上)由A和B组成或者(基本上)由A、B和C组成。

[0044] 术语“可见光谱范围”是指从400nm到700nm的范围。

[0045] 术语“涂布组合物”是指能够在固体基材上形成层且可以优选地但不唯一地通过印刷方法施加的任意组合物。涂布组合物包括本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒和本文记载的粘结剂。

[0046] 如本文使用的,术语“润湿”是指尚未至少部分固化的涂层,例如其中片状磁性或可磁化颜料颗粒在作用于其上的外力影响下仍能改变其位置和取向的涂层。

[0047] 术语“安全文档”是指通常由至少一个安全特征保护免于伪造或诈骗的文档。安全文档的实例包括而不限于有价文档和有价商业货物。

[0048] 术语“安全特征”用于表示可以用于鉴定(authentication)目的的图像、图案或图形要素。

[0049] 在本说明书涉及“优选的”实施方案/特征的情况下,这些“优选的”实施方案/特征的组合也应该视为公开,只要“优选的”实施方案/特征的该组合是技术上有意义的。

[0050] 本文记载的显性安全特征包括本文记载的基材(x10)、本文记载的包括磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒的颜色恒定层(x20)、和本文记载的包括选择性反射可见光谱范围内的光的胆甾醇型液晶聚合物(CLCP)的光学可变层(x30)。

[0051] 颜色恒定层(x20)表示包括磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂层,其中所述颗粒通过磁场取向,并且其中取向的颗粒固定/冻结在它们的取向和位置上(即在固化之后)从而形成磁性感应层。

[0052] 光学可变层(x30)在由光学可变层(x30)和颜色恒定层(x20)的叠加物构成的第一区域中在颜色恒定层(x20)之上。选择性地,本文记载的显性安全特征可以进一步包括仅由光学可变层(x30)制成的第二区域,其中当通过光学可变层(x20)观察时,所述第二区域优选围绕本文记载的第一区域。图7示出了包括由标记“A”组成的第一区域和由围绕“A”标记的区域组成的第二区域的显性安全特征的实例。

[0053] 本文记载的引人注目的显性安全特征允许观察者容易且方便地鉴别其,因为所述显性安全特征的第一区域在用裸眼通过光学可变层(x20)(如图中的眼睛所示)以不同的观看/观察角度观察时显示出至少三种不同的颜色,其中其中所述角度中的一个为掠射角(例如,10°、20°、30°等),另一个为面角(约90°),前提是当基材为透明时,必须将显性安全特征设置在永久吸光背景上。

[0054] 包括胆甾醇型液晶聚合物的显性安全特征的色移特性被认为是对于公众来说容易察觉的显性安全特征。有利地,任何人都能够利用独立的人类感官容易地检测、识别和/或区分所述安全特征或包括所述安全特征的安全文档或物品与其可能的伪造品,例如,此类特征可以是可见的和/或可检测的,但仍然难以生产和/或复制。此外,胆甾醇型液晶聚合物的反射圆偏振光的特性可以用作半隐性特征,其在光偏振滤光器的帮助下是可见的或可检测的。换言之,胆甾醇型液晶聚合物的反射圆偏振光的特性可以用作鉴别工具,用于识别包括胆甾醇型液晶聚合物的安全特征或包括所述安全特征的安全文档、安全物品、装饰性物品。

[0055] 本文记载的显性安全特征包括选自由透明材料、吸光材料及其组合组成的组中的材料的基材(x10)。

[0056] 优选的由一种以上的透明材料制成的基材包括而不限于如聚乙烯(PE)和包括双轴取向聚丙烯(BOPP)的聚丙烯(PP)等透明聚烯烃、透明聚酰胺、如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)(PBT)、聚(2,6-萘甲酸乙二醇酯)(PEN)等透明聚酯、和透明聚氯乙烯(PVC),更优选如PET等透明聚酯。

[0057] “吸光基材”是指吸收电磁光谱(可见光谱)的可见部分的一个或多个部分的强度的至少50%、优选至少60%的基材。所述吸光基材可以为连续层,或者可以为标记或图案形式的不连续层。优选地,吸光基材为暗基材,更优选为黑色基材。若本文记载的基材为吸光基材,则不需要进一步的另外的层或涂层,就可以在没有任何机器或设备的情况下容易地观察到显性安全特征的色移特性。若基材不是吸光基材,则可以存在另外的吸光背景

(x40), 优选为暗背景 (x40), 更优选为黑色背景 (x40), 其中所述暗背景 (x40) 可以永久地或非永久地存在。

[0058] 优选的由一种以上的吸光材料制成的基材包括而不限于选自由纸或其它纤维材料(包括织造和非织造纤维材料), 如纤维素、含纸的材料、玻璃、金属、陶瓷、塑料和聚合物、金属化塑料或聚合物、复合材料及其两种以上的混合物或组合组成的组中的那些。典型的纸、类纸或其它纤维材料由各种纤维制成, 所述纤维包括而不限于马尼拉麻、棉、亚麻、木浆及其共混物。如本领域技术人员公知的, 棉和棉/亚麻共混物优选用于纸币, 而木浆通常用于非纸币的安全文档。

[0059] 吸光基材可以由透明基材组成, 所述透明基材包括由一种以上的吸光材料制成的层(例如打印机层)。

[0060] 若基材 (x10) 由一种以上的透明材料制成, 则通过将其置于本文记载的非永久光吸收背景上, 观察到显性安全特征的明显色移特性。

[0061] 需要指出的是, 这些基材材料仅用于举例说明的目的, 而不限制本发明的范围。通常, 其表面不溶于或仅微溶于胆甾醇型液晶聚合物前体组合物中所用的溶剂中的任何基材(其可以不必是平坦的并且可以是不均匀的) 为用于本发明目的的合适的基材。

[0062] 根据图1A和1B所示的一个实施方案, 本文记载的显性安全特征包括透明基材 (x10), 其中颜色恒定层 (x20) 和光学可变层 (x30) 放置在所述透明基材 (x10) 的相同侧(见图1A) 或放置在相对侧(见图1B)。如本文记载的, 非永久吸光背景可以用于通过将所述非永久吸光背景放置在光学可变层 (x30) 的相对侧上来观察安全特征的色移特性。

[0063] 根据图1C、1D和1E所示的另一个实施方案, 本文记载的显性安全特征包括透明基材 (x10) 和永久吸光背景 (x40), 其中颜色恒定层 (x20) 和光学可变层 (x30) 放置在所述透明基材 (x10) 的相同侧(见图1C和1D) 或放置在相对侧(见图1E)。

[0064] 根据图2A所示的另一个实施方案, 本文记载的显性安全特征包括吸光基材 (x10), 其中颜色恒定层 (x20) 和光学可变层 (x30) 放置在所述吸光基材 (x10) 的相同侧。

[0065] 根据图2B所示的另一个实施方案, 本文记载的显性安全特征包括吸光基材 (x10) 和永久吸光背景 (x40), 其中颜色恒定层 (x20) 和光学可变层 (x30) 放置在所述吸光基材 (x10) 的相同侧。

[0066] 光学可变层 (x30) 在颜色恒定层 (x20) 之上, 从而形成本文记载的第一区域。根据一个实施方案, 光学可变层 (x30) 至少部分地在颜色恒定层 (x20) 之上并且包括两个区域: 第一区域, 其中光学可变层 (x30) 在颜色恒定层 (x20) 之上(两层的叠加物), 以及仅由光学可变层 (x30) 制成的第二区域。“在…之上”不限于直接接触; 例如并且如图1B所示, 光学可变层 (x30) 至少部分地在颜色恒定层 (x20) 之上, 但不直接接触, 因为基材 (x10) 存在于所述两个层 (x20和x30) 之间。

[0067] 根据例如图1A、1C、1D、2A和2B所示的一个实施方案, 光学可变层 (x30) 至少部分地与颜色恒定层 (x20) 直接接触, 并且两个层都位于基材 (x10) 的相同侧。根据例如图1B和1E所示的另一个实施方案, 光学可变层 (x30) 至少部分不与颜色恒定层 (x20) 直接接触, 并且两个层都位于基材 (x10) 的相对侧。

[0068] 光学可变层 (x30) 和颜色恒定层 (x20) 可以独立地为连续的层或不连续的层。颜色恒定层 (x20) 和/或光学可变层 (x30) 可以独立地为一个以上的标记的形式, 其中所述由颜

色恒定层 (x20) 制成的标记和由光学可变层 (x30) 制成的标记可以具有相同的形状或具有不同的形状。如本文使用的,术语“标记(indicium)”/“标记(indicia)”应该意指由区别标记或标志或图案组成的连续和不连续的层。标记的实例包括代码、编码标记(例如编码的字母数字数据、一维条形码、二维条形码、二维码(QR-code)、数据矩阵(datamatrix)和IR读取码)、符号、字母数字符号、图形、几何图案(例如,圆形、三角形、和规则或不规则多边)、字母、词语、数字、标识语、图画、肖像及其组合。

[0069] 本文记载的显性安全特征包括颜色恒定层(x20),其中片状磁性或可磁化颜料颗粒根据特定的取向图案进行取向。

[0070] 本文记载的颜色恒定层(x20)的厚度优选在约 $5\mu\text{m}$ ~约 $30\mu\text{m}$ 之间,优选在约 $5\mu\text{m}$ ~约 $20\mu\text{m}$ 之间,并且更优选在约 $5\mu\text{m}$ ~约 $15\mu\text{m}$ 之间(通过使用ExtrameSS Inductive Digital Comparator 2001测量(由Mahr提供))。

[0071] 如本文所述,本文记载的显性安全特征的制造方法包括至少部分地将包含具有颗粒的辐射固化性涂布组合物的层固化至第二状态的步骤c),其中片状磁性或可磁化颜料颗粒固定在它们目前的位置和取向,并且不能在所述层内移动或旋转。根据一个实施方案,所述步骤c)通过用UV-Vis发光二极管(LED)固化单元将所述层暴露于约 365nm ~约 470nm ,优选约 365nm ~约 405nm 的一个或多个波长下来进行。

[0072] 如本文使用的,“将层至少部分地固化”是指片状磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们采用的位置和取向上,并且不能再移动和旋转(本领域中也称为颗粒的“钉住(pinning)”)。

[0073] 如其中所述,颜色恒定层包括在至少部分固化的层中的磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒。优选地,本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒以约 $2\text{wt}\%$ ~约 $25\text{wt}\%$ 、优选约 $3\text{wt}\%$ ~约 $20\text{wt}\%$ 、更优选约 $4\text{wt}\%$ ~约 $15\text{wt}\%$ 、并且还更优选约 $4\text{wt}\%$ ~约 $10\text{wt}\%$ 的量存在,重量百分比基于至少部分固化的颜色恒定层的总重量。优选地,本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒以约 $2\text{wt}\%$ ~约 $25\text{wt}\%$ 、优选约 $3\text{wt}\%$ ~约 $20\text{wt}\%$ 、更优选约 $4\text{wt}\%$ ~约 $15\text{wt}\%$ 、并且还更优选约 $4\text{wt}\%$ ~约 $10\text{wt}\%$ 的量存在,重量百分比基于本文记载的辐射固化性涂层的总重量。

[0074] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒定义为由于它们的非球状形状而具有对于入射的电磁辐射的非各向同性反射率(non-isotropic reflectivity),其中固化的粘结剂材料至少部分地透明。粘结剂材料至少处于其固化的或固体的状态(本文中也称为第二状态),对于在 200nm 与 2500nm 之间所包括的波长范围,即对于在典型地称为“光谱”且包括电磁波谱的红外、可见和UV部分的波长范围内的电磁辐射是至少部分透明的。因此,包含于处于其硬化的或固体的状态的粘结剂材料中的非球状磁性或可磁化颜料颗粒和它们的取向依赖性反射率(orientation-dependent reflectivity)可以在该范围内的一些波长下透过粘结剂材料而被感知到。优选地,固化的粘结剂材料对于在 200nm 与 800nm 之间所包括的、更优选在 400nm 与 700nm 之间所包括的波长范围内的电磁辐射是至少部分透明的。这里,术语“透明的”表示,在所关注的波长下,电磁辐射的穿过存在于OEL中的固化的粘结剂材料(不包括片状磁性或可磁化颜料颗粒,但在这样的组分存在的情况下,包括OEL的全部其它任选组分)的 $20\mu\text{m}$ 的层的透过率为至少 50% ,更优选至少 60% ,甚至更优选至少 70% 。这可以例如通过依照良好建立的试验方法例如DIN 5036-3(1979-11)来测量硬化的粘结剂材料

(不包括片状磁性或可磁化颜料颗粒)的试验片的透过率而确定。如本文使用的,术语“非各向同性反射性”表示,来自第一角度的入射辐射由颗粒反射至特定(观看/观察)方向(第二角度)的比例是颗粒的取向的函数,即颗粒相对于第一角度的取向的改变可以导致向观看/观察方向的不同量级(magnitude)的反射。与可以被认为是一维颗粒的针状颜料颗粒相反,片状颜料颗粒具有限定颗粒的主要延伸平面的X轴和Y轴(图3A)。换言之,并且如图3A所示,片状颜料颗粒由于它们尺寸的大纵横比而可以被认为是二维颗粒,其中尺寸X和Y基本上大于尺寸Z。片状颜料颗粒在本领域中也称为扁平颗粒或薄片(flakes)。此类颜料颗粒可以记载为:主轴X对应于横跨颜料颗粒的最长尺寸,并且第二主轴Y垂直于X,也位于所述颜料颗粒内。

[0075] 本文记载的颜色恒定层包括在本文记载的至少部分固化的层中的磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒,其中所述片状磁性或可磁化颜料颗粒在颜色恒定层(x20)内具有对应于仰角 $|\alpha|$ 的特定取向角。至少部分固化的颜色恒定层(x20)中的片状磁性或可磁化颜料颗粒如本文记载的以本文记载并且如图4所示的的仰角 $|\alpha|$ 取向,其中 $|\alpha|$ 表示 $+\alpha$ 和 $-\alpha$ 的绝对值。换言之,并且如图4所示,至少部分固化的颜色恒定层(x20)中的片状磁性或可磁化颜料颗粒具有相同的角度 $+\alpha$ 或具有相同的角度 $-\alpha$ 。

[0076] 颜色恒定层(x20)的片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 $|\alpha|$,所述仰角 $|\alpha|$ 的值在约 $10^\circ \sim$ 约 45° 之间($10^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 45^\circ$),优选在约 $15^\circ \sim$ 约 40° 之间($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 40^\circ$);并且更优选在约 $15^\circ \sim$ 约 35° 之间($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 35^\circ$)。如本文记载的,本文提供的仰角 $|\alpha|$ 由平均值组成,所述平均值i)用如下所述的锥光散射仪获得,其中所述值在至少约1000个片状磁性或可磁化颜料颗粒上进行平均,或者ii)用如下所述的显微镜获得,其中所述值在至少10个、特别是10~20个片状磁性或可磁化颜料颗粒上进行平均。

[0077] 例如图4所示,片状磁性或可磁化颜料颗粒如上文记载以本文记载的仰角 α 取向。换言之,仰角 α 由片状磁性或可磁化颜料颗粒的主轴X和基材(410)的二维表面形成,其中所述仰角 $|\alpha|$ 具有本文记载的值。

[0078] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的取向在本文记载的步骤b)中获得,其中进行所述取向以使本文记载的所述颗粒单轴或双轴取向。与其中颗粒以仅其主轴受磁场约束(constrain)的方式取向的单轴取向相反(图3B),进行双轴取向意味着使颗粒以它们的两个主轴X和Y受约束的方式取向(图3C)。即,可以认为各个片状磁性或可磁化颜料颗粒具有在颜料颗粒的平面上的长轴和在颜料颗粒的平面上的正交的短轴。使片状磁性或可磁化颜料颗粒的轴Y和Y各自根据磁场而取向。有效地,这导致在空间上彼此接近的相邻的片状磁性颜料颗粒基本上彼此平行。换言之,双轴取向使片状磁性或可磁化颜料颗粒的平面排列,使得所述颜料颗粒的平面相对于相邻的(在所有方向上)片状磁性或可磁化颜料颗粒平面基本上平行地取向。

[0079] 对于其中片状磁性或可磁化颜料颗粒例如图3B所示进行单轴取向的实施方案,片状颜料颗粒的取向由片状矢量定义,所述片状矢量为平行于颗粒的主轴X的矢量,其中相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的片状矢量基本上彼此平行;即,只有相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的主轴X基本上彼此平行(换言之,相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 α)。

[0080] 对于其中片状磁性或可磁化颜料颗粒例如图3C所示进行双轴取向的实施方案,片

状颜料颗粒的取向由片状矢量定义,所述片状矢量为平行于颗粒的主轴X的矢量,其中相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的片状矢量彼此平行并且进一步由第二片状矢量定义,所述第二片状矢量为平行于颗粒的第二轴Y的矢量,其中相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的片状矢量彼此平行,并且所述相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的第二片状矢量彼此平行。对于其中片状磁性或可磁化颜料颗粒例如图3C所示进行双轴取向的实施方案,相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的片状矢量彼此平行,并且不仅相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的主轴X基本上彼此平行,而且相邻的片状磁性或可磁化颜料颗粒的第二轴Y也基本上彼此平行。对于其中片状磁性或可磁化颜料颗粒例如图3C所示进行双轴取向的实施方案,片状磁性或可磁化颗粒基本上彼此平行。

[0081] 根据例如图1、2、4和5所示的一个实施方案,本文记载的显性安全特征包括在其中结合有磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒的颜色恒定层(x20),其中片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 $|\alpha|$ 。

[0082] 选择性地,本文记载的显性安全特征可以包括两个以上的包括片状磁性或可磁化颜料颗粒的区域,其中一个区域中的片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的仰角 $|\alpha|$ (至少部分固化的颜色恒定层(x20)中的片状磁性或可磁化颜料颗粒具有相同的角度 $+\alpha$ 或具有相同的角度 $-\alpha$),并且第二区域中的片状磁性或可磁化颜料颗粒具有基本上相同的另外的仰角 $|\alpha'|$ (至少部分固化的颜色恒定层(x20)中的片状磁性或可磁化颜料颗粒具有相同的角度 $+\alpha'$ 或具有相同的角度 $-\alpha'$),所述仰角 $|\alpha|$ 和所述另外的仰角 $|\alpha'|$ 彼此不同和/或不共面。两个以上的区域可以由单个颜色恒定层(x20)组成,或者可以由两个以上的独立的颜色恒定层(x20、x20'等)组成。

[0083] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的适当实例包括而不限于包含以下的颜色恒定颜料颗粒:选自由钴(Co)、铁(Fe)和镍(Ni)组成的组的磁性金属;铁、锰、钴、镍或其两种以上的混合物的磁性合金;铬、锰、钴、铁、镍或其两种以上的混合物的磁性氧化物;或其两种以上的混合物。与金属、合金和氧化物相关的术语“磁性”是指铁磁性(ferromagnetic)或亚铁磁性(ferrimagnetic)的金属、合金和氧化物。铬、锰、钴、铁、镍或其两种以上的混合物的磁性氧化物可以是纯的(pure)或混合的(mixed)氧化物。磁性氧化物的实例包括而不限于如赤铁矿(Fe_2O_3)、磁铁矿(Fe_3O_4)等铁氧化物,二氧化铬(CrO_2),磁性铁氧体(MFe_2O_4),磁性尖晶石(MR_2O_4),磁性六角铁氧体($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$),磁性正铁氧体(RFeO_3),磁性石榴石 $\text{M}_3\text{R}_2(\text{AO}_4)_3$,其中M表示二价金属,R表示三价金属,并且A表示四价金属。

[0084] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的实例包括而不限于包括由以下物质的一种以上制成的磁性层M的颜色恒定颜料颗粒:磁性金属例如钴(Co)、铁(Fe)或镍(Ni);和铁、钴或镍的磁性合金,其中所述磁性或可磁化颜料颗粒可以是包括一层以上的另外的层的多层结构。优选地,一层以上的另外的层为:层A,其独立地由以下制成:选自由例如氟化镁(MgF_2)等金属氟化物、氧化硅(SiO)、二氧化硅(SiO_2)、氧化钛(TiO_2)和氧化铝(Al_2O_3)组成的组的一种以上的化合物;或层B,其独立地由以下制成:选自由金属和金属合金组成的组,优选选自由反射性金属和反射性金属合金组成的组,并且更优选选自由铝(Al)、铬(Cr)和镍(Ni)组成的组的一种以上化合物,并且还更优选铝(Al);或一层以上的如上述那些等的层A和一层以上的如上述那些等的层B的组合。为上述多层结构的片状磁性或可磁化颜料颗粒的典型实例包括而不限于A/M多层结构、A/M/A多层结构、A/M/B多层结构、A/B/M/A多层结

构、A/B/M/B多层结构、A/B/M/B/A多层结构、B/M多层结构、B/M/B多层结构、B/A/M/A多层结构、B/A/M/B多层结构、B/A/M/B/A/多层结构、B/A/B/M/B/A/B多层结构,其中层A、磁性层M和层B选自上述那些,优选B/M/B多层结构和A/B/M/B/A多层结构,其中A为本文记载的那些的层。

[0085] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒优选呈现金属色,更优选银色。

[0086] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的尺寸d50优选在约 $2\mu\text{m}$ ~约 $50\mu\text{m}$ 之间,优选在约 $5\mu\text{m}$ ~约 $30\mu\text{m}$ 之间(通过直接光学粒度测定法测量)。

[0087] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒可以被表面处理以保护它们以防在辐射固化性组合物和层中会发生的任何劣化和/或促进它们并入所述组合物和层中;典型地,可以使用腐蚀抑制材料和/或润湿剂。

[0088] 本文记载的方法包括制备本文记载的颜色恒定层(x20)的步骤。所述方法包括在本文记载的基材(x10)表面上施加包括本文记载的片状磁性或可磁化颗粒的辐射固化性涂布组合物的步骤a),所述辐射固化性涂布组合物处于第一、液体状态,该状态允许其作为层施加且处于尚未至少部分固化(即,润湿)的状态,其中颜料颗粒可以在所述层内移动和旋转。由于本文记载的辐射固化性涂布组合物将提供在基材(x10)表面上,因此辐射固化性涂布组合物至少包括粘结剂材料和磁性或可磁化颜料颗粒,其中所述组合物处于允许其在所需印刷或涂布设备上加工的形式。优选地,所述步骤a)通过印刷方法来进行,所述印刷方法更优选自由丝网印刷、轮转凹版印刷和柔性版印刷组成的组。

[0089] 根据选择制备本文记载的显性安全特征的颜色恒定层(x20)和光学可变层(x30)的印刷方法,使用包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物的合适粘度值:丝网印刷墨在 25°C 下的粘度在约 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间,柔性版印刷墨在 25°C 下的粘度在约 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间,轮转凹版印刷墨在 25°C 下的粘度在约 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $1000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间,其中用Brookfield粘度计(型号“RVDV-IPrime”)对粘度值在 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~ $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间的安全墨进行粘度测量,其中转子和转速(rpm)根据以下粘度范围进行调整:对于在 $100\sim 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间的粘度值,在 100rpm 下,转子21;对于在 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~ $2500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间的粘度值,在 100rpm 下,转子27;以及对于在 $2500\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~ $3000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间的粘度值,在 50rpm 下,转子27,并且其中用来自TA Instruments的旋转粘度计DHR-2(具有锥面几何形状和 40mm 直径)在 25°C 和 1000s^{-1} 下,或者用DIN 4”杯在 25°C 下,对粘度值在 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~ $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间的安全墨进行粘度测量。

[0090] 本文记载的方法进一步包括将步骤a)中获得的层暴露于磁场产生装置的磁场线的步骤b),其中所述磁场线与基材(x10)表面形成仰角 $|\gamma|$,所述仰角 $|\gamma|$ 的值在约 10° ~约 45° ($10^{\circ}\leq|\gamma|\leq 45^{\circ}$)之间,优选在约 15° ~约 40° 之间 ($15^{\circ}\leq|\gamma|\leq 40^{\circ}$);并且更优选在约 15° ~约 35° 之间 ($15^{\circ}\leq|\gamma|\leq 35^{\circ}$),从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒取向(例如通过在磁场中平铺承载包括颗粒的层的基材(x10),如图5A1所示)。进行本文记载的步骤b),以使本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒单轴或双轴取向。

[0091] 根据一个实施方案,进行步骤b),以使本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的至少一部分单轴取向。用于使本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒单轴取向的合适的磁场产生装置没有限制。

[0092] 用于使颗粒单轴取向的合适的磁场产生装置的实例公开于US 7,047,883和共同

待决的申请PCT/EP2021/073863中。

[0093] US 7,047,883的图5A-B公开了一种磁场产生装置,其由两个间隔开的磁体84组成,所述磁体84放置在磁性底座62,它们的北极面向基材。US 7,047,883的图9B公开了一种磁场产生装置,其由磁体140组成,并且物品以相对于磁体轴偏移的位置放置。US 7,047,883的图9C公开了一种磁场产生装置,其由两个磁体142和一个具有菱形截面的磁体142'组成,其中两个磁体142的北极面向基材,而中间的磁体142'的南极面向基材。US 7,047,883的图9D公开了一种磁场产生装置,其由两个磁体144和一个具有屋顶形、六边形、圆形、梯形或其它截面的磁体144'组成,其中两个磁体144的北极面向基材,而中间的磁体144'的南极面向基材。US 7,047,883的图9E公开了一种磁场产生装置,其由五个磁体组成,第一磁体142为其北极面向基材的菱形磁体,第二磁性146为其南极面向基材的矩形磁体,第三磁体148为其北极面向基材的具有圆形顶部的磁体,第四磁体150为屋顶形且其南极面向基材,并且第五磁体152也为屋顶形磁体并且其北极面向基材。

[0094] 共同待决的申请PCT/EP2021/073863的图4A1公开了一种磁场产生装置由棒状偶极磁体组成,并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A)中暴露于本文的磁场产生装置的磁场的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。共同待决的申请PCT/EP2021/073863的图4A2公开了一种磁场产生装置,其由包括具有相同的磁方向的两个棒状偶极磁体(M1,M2)和铁轭(Y)的组件组成,并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A)中暴露于磁场产生装置的磁场的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。共同待决的申请PCT/EP2021/073863的图6A-B公开了一种磁场产生装置,其由包括两个棒状偶极磁体(M1,M2)和两个极片(P1,P2)的矩形组件组成,并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A)中暴露于磁场产生装置的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述区域中基本上彼此平行。

[0095] 根据一个实施方案,进行步骤b),以使本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向。用于使本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向的合适的磁场产生装置没有限制。

[0096] 用于使颗粒单轴取向的合适的磁场产生装置的实例公开于共同待决的申请PCT/EP2021073983、WO 2018/019594 A1、WO 2016/083259 A1、WO 2021/239607A1和共同待决的申请EP2178995.3中。

[0097] PCT/EP2021073983的图4B1(另见WO 2018/019594 A1)公开了一种磁场产生装置,其由至少四个磁体(M1-M4)的线性排列组成,所述至少四个磁体(M1-M4)以交错方式或以之字形(zigzag)形式定位,并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A、A')中暴露于磁场产生装置的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。EP 2 157 141 A1在图5中公开了一种类似的合适的磁场产生装置,其中磁场产生装置由至少三个、优选至少四个磁体的线性排列组成,所述磁体以交错方式或以之字形形式定位。PCT/EP2021073983的图4B2(另见WO 2018/019594 A1)公开了一种磁场产生装置,其由具有相反的磁方向的两个偶极磁体(M1,M2)组成,并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A、A')中暴露于磁场

产生装置的磁场的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。PCT/EP2021073983的图4B3(另见W0 2018/019594 A1)公开了一种磁场产生装置,其由具有相同的磁方向的两个偶极磁体(M1,M2)组成。如图4B3所示,将基材(420)上的涂层(410)中的片状磁性或可磁化颜料颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A)中暴露于磁场产生装置(430)的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行,并且其中承载涂层(410)的基材(420)以本文记载的角度 α 设置在所述一个以上的区域中。PCT/EP2021073983的图4B4(另见W0 2018/019594 A1)公开了一种磁场产生装置,其由包括五个偶极磁体(M1-M5)的海尔贝克(Halbach)阵列组成,并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线平行六面体A)中暴露于磁场产生装置的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。PCT/EP2021073983的图4B5(另见W0 2016/083259 A1)公开了一种磁场产生装置,其由包括四个结构体的海尔贝克圆筒组件组成,各结构体包括由磁线圈(未示出)围绕的磁棒(M1-M4),并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A)中暴露于磁场产生装置的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。PCT/EP2021073983的图4B6(另见W0 2021/239607 A1)公开了一种磁场产生装置,其由八个棒状偶极磁体(M1-M8)的组件组成,所述组件包括:包含第一棒状偶极磁体(M4)和两个第二棒状偶极磁体(M1,M6)的第一组,包含第一棒状偶极磁体(M5)和两个第二棒状偶极磁体(M3,M8)的第二组,以及第一对的第三棒状偶极磁体(M2,M7),并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线矩形A)中暴露于磁场产生装置的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。PCT/EP2021073983的图5A1-3公开了一种磁场产生装置,其由包括具有交替的南北磁方向并且布置成行的九个棒状偶极磁体(M1-M5)的组件组成,并且将颗粒在一个以上的区域(显示为虚线平行六面体A)中暴露于磁场产生装置的磁场(磁场线显示为带有从北极指向南极的箭头的线),其中磁场是基本上均匀的,并且其中磁场线在所述一个以上的区域中基本上彼此平行。

[0098] 本文记载的方法进一步包括步骤c):与步骤b)部分同时地或在步骤b)之后,优选与步骤b)部分同时地,用固化单元使层至少部分地固化的步骤,从而至少部分地固定颗粒的位置和取向,使得颗粒具有相同的仰角 $|\alpha|$,所述仰角 $|\alpha|$ 在约 $10^\circ \sim$ 约 45° 之间($10^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 45^\circ$),优选在约 $15^\circ \sim$ 约 40° 之间($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 40^\circ$);并且更优选在约 $15^\circ \sim$ 约 35° 之间($15^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 35^\circ$),从而形成本文记载的颜色恒定层(x20)。通过“部分同时地”,意味的是,两个步骤部分同时地进行,即,进行各个步骤的时间部分地重叠。在本文记载的上下文中,当固化与取向步骤b)部分同时地进行时,必须理解的是,在取向之后固化变得有效,使得颗粒在颜色恒定层(x20)完全或部分固化之前有时间取向。若步骤c)在本文记载的步骤b)之后进行,则所述步骤之间的时间优选在约0.1秒~约1.5秒之间,更优选在约0.1~0.5秒之间。

[0099] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,本文记载的辐射涂布组合物为UV-Vis-固化性涂布组合物。UV-Vis固化有利地允许非常快速的固化过程,并且因此显著减少本文

记载的颜色恒定层(x20)的制备时间。优选地,UV-Vis-固化性涂布组合物包括选自自由辐射固化性化合物和阳离子固化性化合物组成的组中的一种以上的化合物。本文记载的UV-Vis-固化性涂布组合物可以为混合体系并且包括一种以上的阳离子固化性化合物和一种以上的辐射固化性化合物的混合物。阳离子固化性化合物通过阳离子机理而固化,所述阳离子机理典型地包括通过一种以上的光引发剂的辐射而活化,所述光引发剂释放出阳离子物种,例如酸,接着引发固化从而使单体和/低聚物反应和/或交联,由此使涂布组合物硬化。辐射固化性化合物通过自由基机理而固化,所述自由基机理典型地包括通过一种以上的光引发剂的辐射而活化,从而生成自由基,接着引发聚合,由此使涂布组合物硬化。根据用于制备包含在本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物中的粘结剂的单体、低聚物或预聚物,可以使用不同的光引发剂。自由基光引发剂的适当实例对于本领域技术人员是已知的,并且包括而限于苯乙酮、二苯甲酮、苝基二甲基缩酮、 α -氨基酮、 α -羟基酮、氧化膦和氧化膦衍生物,以及其两种以上的混合物。阳离子光引发剂的适当实例对于本领域技术人员是已知的,并且包括而限于鎗盐例如有机碘鎗盐(例如,二芳基碘鎗盐)、氧鎗(例如,三芳基氧鎗盐)和铊盐(例如,三芳基铊盐),以及其两种以上的混合物。可用的光引发剂的其它实例可以在标准教科书例如“Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings,Inks&Paints”,第III卷,“Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerization”,第2版,J.V.Crivello&K.Dietliker,由G.Bradley编辑并且在1998由John Wiley&Sons与SITA Technology Limited联合出版中查询到。也会有利的是包括敏化剂连同一种以上的光引发剂一起以实现有效的固化。适当的光敏剂的典型实例包括而限于异丙基-噻吨酮(ITX)、1-氯-2-丙氧基-噻吨酮(CPTX)、2-氯-噻吨酮(CTX)和2,4-二乙基-噻吨酮(DETX)和其两种以上的混合物。包含于UV-Vis固化性涂布组合物中的一种以上的光引发剂优选地以约0.1wt-%~约20wt-%、更优选约约1wt-%~约15wt-%的总量存在,重量百分比基于UV-Vis固化性涂布组合物的总重量。

[0100] 根据一个实施方案,本文记载的辐射固化性组合物为UV-Vis LED固化性组合物,即,能够在暴露于约365nm~约470nm之间的一个或多个波长下,更优选通过暴露于由UV-LED光源发射的365nm和/或385nm和/或395nm的UV光下固化的组合物。若UV-Vis LED固化性组合物仅包括辐射固化性单体/低聚物,则所述组合物典型地包括一种以上的在所述波长范围内吸收的辐射固化性光引发剂和/或一种以上的能够通过光敏剂而活化的光引发剂。优选地,在所述范围内吸收的光引发剂选自自由氧化膦、氧化膦衍生物、噻吨酮及其混合物组成的组。若存在光敏剂,则所述光敏剂优选选自上文所述的噻吨酮(如本领域技术人员所知,其可以作为光引发剂和光敏剂)组成的组,并且一种以上的光引发剂优选选自自由氧化膦、氧化膦衍生物、 α -氨基酮、二苯甲酮及其混合物组成的组。当使用Norrish II型光引发剂如噻吨酮和/或二苯甲酮时,辐射固化性组合物可以另外地包括含胺化合物,如Esacure A198(IGM Resins,CAS1793103-51-1)、Speedcure 7040(Lambson,CAS1182751-31-0)或胺改性的聚醚丙烯酸酯,如Ebecryl®80(Allnex,CAS143748-77-0)。当UV-LED固化性组合物包括阳离子固化性单体(部分或全部为辐射固化性单体/低聚物)时,所述组合物优选包括一种以上的碘鎗盐和一种以上的噻吨酮,例如上文所述的那些。

[0101] 本文记载的辐射固化性涂布组合物可以进一步包括一种以上的标记物质或示踪物(tangant)和/或一种以上的机器可读材料,条件是它们的存在不会有意义地影响本文记

载的显性安全特征的色移特性的观察。所述材料可以选自由磁性材料(不同于本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒)、发光材料、导电性材料和红外线吸收材料组成的组。如本文使用的,术语“机器可读材料”是指展示至少一种由裸眼不可辨认的区别特性且可以包含在层中以提供通过使用特定的仪器来鉴定所述层或包含所述层的制品的方法的材料。

[0102] 本文记载的辐射固化性涂布组合物可以进一步包括一种以上的添加剂,条件是它们的存在不会有意义地影响本文记载的显性安全特征的色移特性的观察。所述添加剂包括但不限于用于调节涂布组合物的物理、流变和化学参数的化合物和材料,例如粘度(例如溶剂、增稠剂和表面活性剂)、均匀性(例如防沉剂、填料和增塑剂)、发泡性(例如消泡剂)、润滑性(蜡、油)、UV稳定性(光稳定剂)、粘合性、抗静电性、贮存稳定性(聚合抑制剂)等。本文记载的添加剂可以以包括其中添加剂的尺寸的至少之一在1~1000nm的范围内的所谓的纳米材料的本技术领域已知的量和形式存在于涂布组合物中。

[0103] 本文记载的显性安全特征包括本文记载的光学可变层(x30)。

[0104] 根据一个实施方案,本文记载的光学可变层(x30)的厚度在约1 μ m~约10 μ m之间,优选在约2 μ m~约8 μ m之间,并且更优选在约2 μ m~约6 μ m之间(通过使用Extrames Inductive Digital Comparator 2001测量(由Mahr提供))。

[0105] 优选地,光学可变层(x30)由包括至少一种向列化合物、至少一种手性掺杂剂、至少一种光引发剂和一种以上的溶剂的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物获得。

[0106] 胆甾醇型液晶前体组合物包括(i)一种以上的向列化合物A和(ii)一种以上手性掺杂剂化合物B,其能够在加热时产生胆甾醇型液晶前体组合物的胆甾醇状态。可获得的胆甾醇状态的螺距取决于向列化合物和手性掺杂剂化合物的相对比例。用于本发明的胆甾醇型液晶前体组合物中的一种以上的向列化合物A的(总)浓度是一种以上的手性掺杂剂化合物B的(总)浓度的约4~约30倍,优选约4~约25倍。上述一种以上的手性掺杂剂化合物B优选以约0.1wt-%~约30wt-%、更优选约0.1wt-%~约20wt-%、还更优选约3wt-%~约10wt-%的量存在,重量百分比基于胆甾醇型液晶前体组合物的总重量。上述一种以上的向列化合物A优选以约20wt-%~约50wt-%的量、更优选以约30wt-%~约45wt-%的量存在,重量百分比基于胆甾醇型液晶前体组合物的总重量。

[0107] 一种以上的向列化合物A和一种以上的手性掺杂剂化合物B均可以包括至少一种含有至少一个聚合性基团的化合物。例如,所有的一种以上的向列化合物A和所有的一种以上的手性掺杂剂化合物B可以包括至少一个聚合性基团。至少一个聚合性基团可以例如包括能够参与自由基聚合的基团,特别是(优选活化的)不饱和碳-碳键,例如具有式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ 的丙烯酸酯。

[0108] 适用于胆甾醇型液晶前体组合物的向列(前体)化合物A是本领域已知的;当单独使用时(即,没有手性掺杂剂化合物),它们自身以其双折射为特征的状态排列。适用于本发明的向列化合物A的非限制性实例描述于例如WO 93/22397A1、WO 95/22586A1、EP 0 847 432 B1、US 6,589,445、US 2007/0224341中。这些文献的全部公开内容在此引入作为参考。

[0109] 用于本发明的向列化合物A的优选类别在每个分子中包括一个以上的彼此相同或不同的聚合性基团。聚合性基团的实例包括能够参与自由基聚合的基团,特别是包含碳-碳双键或三键的基团,例如丙烯酸酯部分、乙烯基部分或炔属部分。特别优选的聚合性基团为丙烯酸酯部分。

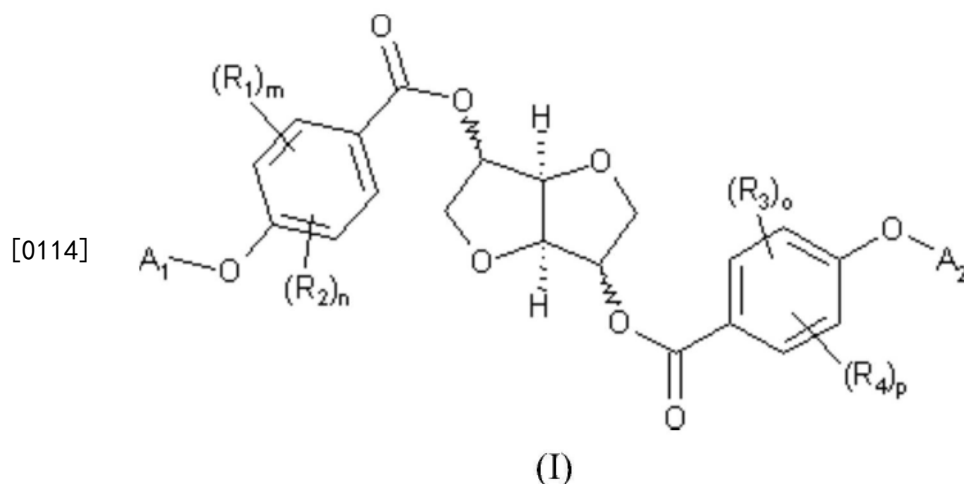
[0110] 用于本发明的向列化合物A进一步可以包括一种以上的任选地取代的芳香族基团,优选苯基。芳香族基团的任选取代基的实例包括本文作为式(I)的手性掺杂剂化合物的苯环上的取代基的实例所述的那些,例如烷基和烷氧基。

[0111] 可以任选地存在以连接向列化合物A中的聚合性基团和芳基(例如,苯基)的基团的实例包括在本文中为式(I)的手性掺杂剂化合物B(包括下述的式(IA)和式(IB)的那些)例举的那些。例如,向列化合物A可以包括一个以上的式(i)~(vi)的基团,其在下面作为式(I)(以及式(IA)和(IB))中的A₁和A₂的实例指出,通常键合到任选取代的苯基上。

[0112] 适用于本发明的向列化合物的非限制性具体实例包括但不限于以下化合物:2-甲氧基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)苯甲酸酯];4-{[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯基4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-2-甲基苯甲酸酯;2-甲氧基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-2-甲基-苯甲酸酯];2-甲基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-2-甲基-苯甲酸酯];4-{[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)苯甲酰基]氧}-2-甲基苯基4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3-甲氧基苯甲酸酯;2-甲基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)苯甲酸酯];2-甲基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3-甲氧基-苯甲酸酯];4-{[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3-甲氧基-苯甲酰基]氧}-2-甲基苯基4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3,5-二甲氧基苯甲酸酯;2-甲基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3,5-二甲氧基-苯甲酸酯];2-甲氧基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3,5-二甲氧基苯甲酸酯];4-{[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3-甲氧基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯基4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)-3,5-二甲氧基苯甲酸酯;4-({[4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酰基]氧)-3-甲基苯基4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯;4-({[4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酰基]氧)-3-甲基苯基4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3-甲基苯甲酸酯;2-甲基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯};4-({[4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酰基]氧)-3-甲基苯基4-[4-(丙烯酰基-氧)丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯;2-甲基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯}2-甲基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酸酯};4-({[4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3,5-二甲基苯甲酰基]氧)-3-甲基苯基4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯;2-甲基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3,5-二甲基苯甲酸酯};2-甲氧基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3,5-二甲氧基苯甲酸酯};4-({[4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3-甲基苯甲酰基]氧)-2-甲氧基苯基4-[4-(丙烯酰基-氧)丁氧基]-3,5-二甲氧基苯甲酸酯;2-甲氧基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3-甲基苯甲酸酯};4-({[4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酰基]氧)-3-甲氧基苯基4-[4-(丙烯酰氧基)-丁氧基]-3-甲基苯甲酸酯;4-({[4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酰基]氧)-3-甲氧基苯基4-[4-(丙烯酰氧基)-丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯;2-甲氧基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2-甲氧基苯甲酸酯};2-甲氧基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3,5-二甲氧基苯甲酸酯};2-甲氧基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3-甲氧基苯甲酸酯};2-乙氧基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸

酯}; 2-(丙-2-基氧)苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酸酯}; 4-({4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酰基}氧)-2-(丙-2-基氧)苯基4-[4-(丙烯酰基-氧)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯; 2-(丙-2-基氧)苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯}; 2-(丙-2-基氧)苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-2,5-二甲基-苯甲酸酯}; 2-(丙-2-基氧)苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3,5-二甲基-苯甲酸酯}; 和2-(丙-2-基氧)苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]-3,5-二甲氧基-苯甲酸酯}。

[0113] 用于本发明的一种以上的手性掺杂剂化合物B优选包括至少一个聚合性基团。一种以上的手性掺杂剂化合物B的适当实例包括式(I)的那些:



[0115] 其中:

[0116] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基;

[0117] A_1 和 A_2 各自独立地表示式(i)~(vi)的基团:

[0118] (i) $-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0119] (ii) $-C(O)-D_1-O-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;

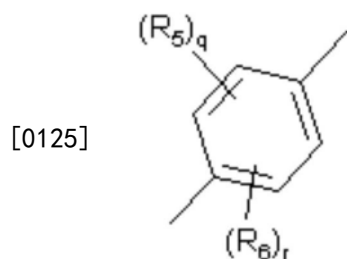
[0120] (iii) $-C(O)-D_2-O-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0121] (iv) $-[C(O)-O-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0122] (v) $-C(O)-D_1-O-[C(O)-O-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;

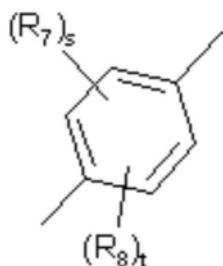
[0123] (vi) $-C(O)-D_2-O-[C(O)-O-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0124] D_1 表示下式的基团



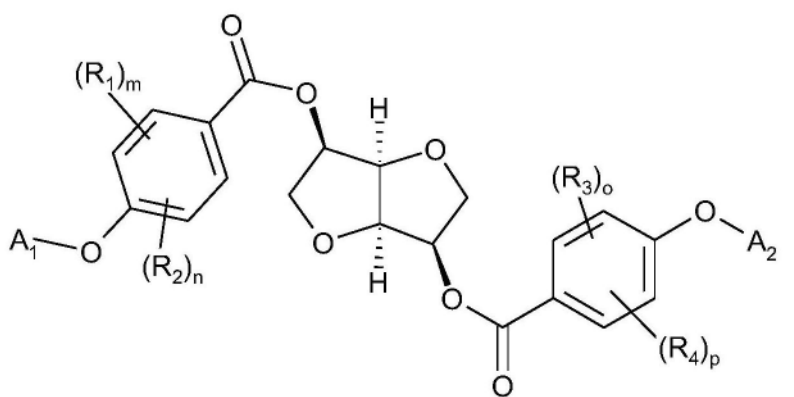
[0126] D_2 表示下式的基团

[0127]

[0128] m, n, o, p, q, r, s 和 t 各自独立地表示 0、1、或 2；[0129] y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6；[0130] 如果 y 等于 0, 则 z 等于 0, 如果 y 等于 1 ~ 6, 则 z 等于 1。

[0131] 在一个实施方案中, 一种以上的手性掺杂剂化合物 B 可以包括一个以上的式 (IA) 的异甘露糖醇衍生物:

[0132]

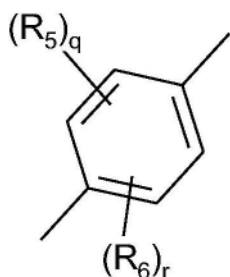


(IA)

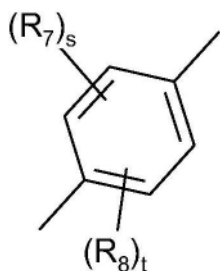
[0133] 其中:

[0134] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 和 R_8 各自独立地表示 C_1-C_6 烷基和 C_1-C_6 烷氧基;[0135] A_1 和 A_2 各自独立地表示式 (i) ~ (vi) 的基团:[0136] (i) $-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;[0137] (ii) $-C(O)-D_1-O-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;[0138] (iii) $-C(O)-D_2-O-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;[0139] (iv) $-[C(OO)-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;[0140] (v) $-C(O)-D_1-O-[C(OO)-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;[0141] (vi) $-C(O)-D_2-O-[C(OO)-(CH_2)_y-O)_z-C(O)-CH=CH_2$;[0142] D_1 表示下式的基团

[0143]

[0144] D_2 表示下式的基团

[0145]



[0146] m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、和 t 各自独立地表示 0、1、或 2；

[0147] y 表示 0、1、2、3、4、5、或 6；

[0148] 如果 y 等于 0，则 z 等于 0，并且如果 y 等于 1~6，则 z 等于 1。

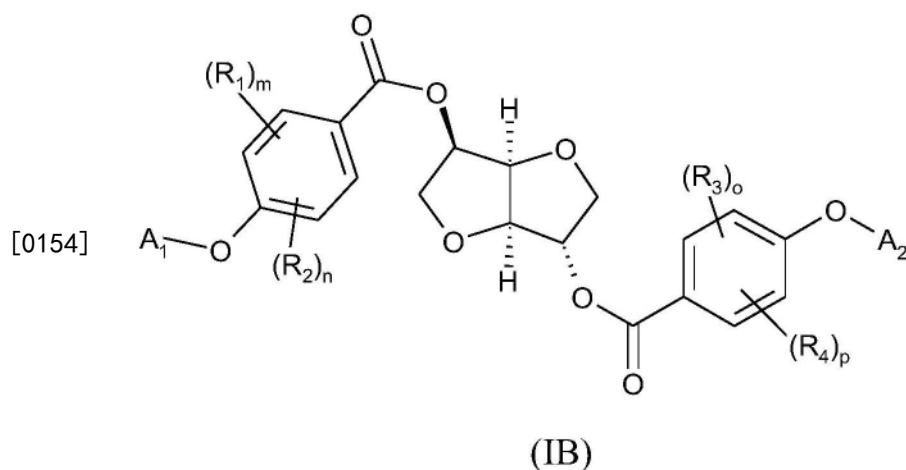
[0149] 在式 (IA) 的化合物 (和式 (I) 的化合物) 的一个示例性实施方案中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷基。在另一实施方案中，式 (IA) 中 (和式 (I) 中) 的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷氧基。

[0150] 在式 (I) 和式 (IA) 的化合物的另一示例性实施方案中， A_1 和 A_2 各自独立地表示式 $-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷基；并且 m 、 n 、 o 、和 p 各自独立地表示 0、1、或 2。在又一实施方案中，式 (I) 和式 (IA) 中的 A_1 和 A_2 各自独立地表示式 $-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团； R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷氧基；并且 m 、 n 、 o 、和 p 各自独立地表示 0、1、或 2。

[0151] 在式 (IA) (和式 (I)) 的化合物的另一实施方案中， A_1 和 A_2 各自独立地表示式 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团和/或式 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团；并且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷基。在另一实施方案中，式 (IA) 中 (和式 (I) 中) 的 A_1 和 A_2 各自独立地表示式 $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团和/或式 $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团；并且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷氧基。

[0152] 在式 (IA) (和式 (I)) 的化合物的另一实施方案中， A_1 和 A_2 各自独立地表示式 $-C(O)-D_1-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团和/或式 $-C(O)-D_2-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团；并且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷基。在另一实施方案中，式 (IA) 中 (和式 (I) 中) 的 A_1 和 A_2 各自独立地表示式 $-C(O)-D_1-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团和/或式 $-C(O)-D_2-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ 的基团；并且 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷氧基。

[0153] 在另一实施方案中，一种以上的手性掺杂剂化合物 B 可以包括一种以上的由式 (IB) 表示的异山梨醇衍生物：



[0155] 其中:

[0156] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_6 烷氧基;

[0157] A_1 和 A_2 各自独立地表示式(i)~(vi)的基团:

[0158] (i) $-(CH_2)_y-O-]_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0159] (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

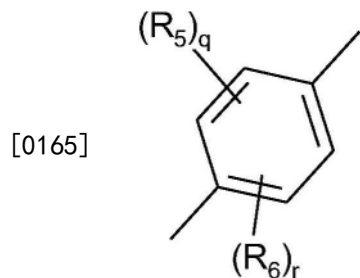
[0160] (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0161] (iv) $-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

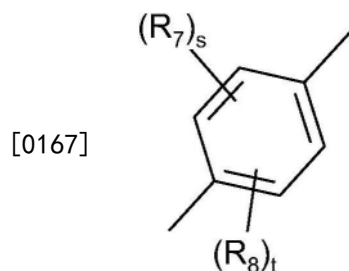
[0162] (v) $-C(O)-D_1-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0163] (vi) $-C(O)-D_2-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

[0164] D_1 表示下式的基团



[0166] D_2 表示下式的基团



[0168] m 、 n 、 o 、 p 、 q 、 r 、 s 、和 t 各自独立地表示0、1、或2;

[0169] y 表示0、1、2、3、4、5、或6;

[0170] 如果 y 等于0,则 z 等于0,并且如果 y 等于1~6,则 z 等于1。

[0171] 在式(IB)的化合物的一个实施方案中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 各自独立地表示 C_1 - C_6 烷基;并且 m 、 n 、 o 、和 p 各自独立地表示0、1、或2。在另一实施方案中,式(IB)中的 R_1 、 R_2 、

基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-甲基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲氧基-5-甲基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-甲基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲氧基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-甲基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲氧基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲氧基苯甲酰基]氧}苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]氧}苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)苯甲酰基]氧}-3-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲氧基苯甲酰基]氧}-2,5-二甲基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]氧}-3-甲基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲氧基-5-甲基苯甲酰基]氧}-2-甲基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-5-甲氧基-2-甲基苯甲酰基]氧}-3-甲基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)苯甲酰基]氧}-2-乙氧基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-乙氧基苯甲酰基]氧}苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)苯甲酰基]氧}-2-乙氧基-5-甲基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-乙氧基苯甲酰基]氧}苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-5-乙氧基-2-甲基苯甲酰基]氧}苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲基苯甲酰基]氧}-2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2,5-二甲基苯甲酰基]氧}-2-乙氧基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲基苯甲酰基]氧}-2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2,5-二甲基苯甲酰基]氧}-2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-乙氧基苯甲酰基]氧}-2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-甲氧基苯甲酰基]氧}-2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-乙氧基苯甲酰基]氧}-3-甲基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-2-乙氧基苯甲酰基]氧}-3-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]氧}-3-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;D-葡萄糖醇1,4:3,6-二脱水-双[4-[[4-[[[4-[(1-氧代-2-丙烯基)氧]丁氧基]羰基]氧]苯甲酰基]氧]苯甲酸酯;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰基]氧}-3-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-5-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰基]氧}-3-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)苯甲酰基]氧}-2-甲氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡

[illegible]

酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-[4-(丙烯酰氧基)苯甲酰基]-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-[4-(丙烯酰氧基)苯甲酰基]-1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇;2,5-双-0-(4-{[4-({[4-(丙烯酰氧基)-丁氧基]羰基}氧)苯甲酰基]氧}-苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4-{[4-({[4-(丙烯酰氧基)-丁氧基]羰基}氧)-3-甲氧基苯甲酰基]氧}-苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4-{[4-({[6-(丙烯酰氧基)-己氧基]羰基}氧)苯甲酰基]氧}-苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;和2,5-双-0-[4-({[4-(丙烯酰氧基)-丁氧基]羰基}氧)苯甲酰基]-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇。

[0176] 胆甾醇型液晶前体组合物包括一种以上的溶剂。适当的溶剂对于本领域技术人员是已知的,并且包括而不限于低粘度、弱极性和非质子有机溶剂,例如甲乙酮(MEK)、丙酮、环戊酮、环己酮、乙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯及其两种以上的混合物。当存在时,包括在胆甾醇型液晶前体组合物中的一种以上的溶剂优选以约30wt-%~约70wt-%、更优选约40~约60wt-%的量存在,重量百分比基于胆甾醇型液晶前体组合物的总重量。

[0177] 根据一个实施方案,本文记载的胆甾醇型液晶前体组合物可以进一步包括一种以上的光引发剂,并且所述胆甾醇型液晶前体组合物在步骤f)期间通过UV-可见光辐射而硬化。用于本文记载的胆甾醇型液晶前体组合物的许多合适的光引发剂的非限制性实例包括 α -羟基酮如1-羟基-环己基-苯基-酮和1-羟基-环己基-苯基-酮与一种以上的二苯甲酮的混合物(例如,约1:1)、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮和2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮(例如由IGM Resins以名称ESACURE KIP 160出售);苯基乙醛酸酯如苯甲酰甲酸甲酯和氧-苯基-乙酸2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙酯与氧-苯基-乙酸2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯的混合物;苄基二甲基缩酮,如 α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮; α -氨基酮如2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-丁-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮和2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮;氧化膦和氧化膦衍生物如二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦;苯基-双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-氧化膦以及噻吨酮衍生物,例如本文记载的那些。当存在时,包括在胆甾醇型液晶前体组合物中的一种以上的光引发剂优选以约0.01wt-%~约10wt-%、更优选约0.05wt-%~约7wt-%的量存在,重量百分比基于胆甾醇型液晶前体组合物的总重量。

[0178] 本文记载的胆甾醇型液晶前体组合物可以进一步包括一种以上的添加剂,条件是所述一种以上的添加剂不会不利地干扰或妨碍螺旋的形成和/或聚合物的形成,所述一种以上的添加剂包括而不限于用于调节组合物的物理、流变和化学参数的化合物和材料,例如均匀性(例如防沉剂和增塑剂)、发泡性(例如消泡剂和脱气剂)、润滑性(蜡)、放射线增减物质、UV稳定性(光稳定剂)、粘合性、表面特性(润湿剂、疏油疏水剂)等。本文记载的添加剂可以包括其中添加剂的尺寸的至少之一在1~1000nm的范围内的所谓的纳米材料的本技术领域已知的量和形式存在于本文记载的一种以上的墨中。当存在时,包括在胆甾醇型液晶前体组合物中的一种以上的添加剂优选以约0.01wt-%~约5wt-%的量存在,重量百分比基于胆甾醇型液晶前体组合物的总重量。

[0179] 本文记载的方法包括用于制备本文记载的光学可变层(x30)的步骤。所述方法包括在颜色恒定层(x20)之上和/或在基材(x10)表面之上施加本文记载的胆甾醇型液晶聚合

物前体组合物从而形成层的步骤d)。优选地,所述步骤d)通过优选自由丝网印刷、轮转凹版印刷和柔性版印刷组成的组,并且更优选自由柔性版印刷和轮转凹版印刷组成的组中的印刷方法进行。

[0180] 若本文记载的显性安全特征包括仅由本文记载的光学可变层(x30)制成的第二区域,则步骤d)包括在颜色恒定层(x20)之上和至少部分地在基材(x10)表面之上施加本文记载的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物,从而形成层。

[0181] 在施加本文记载的胆甾醇型液晶前体组合物从而形成本文记载的层的步骤d)之后,所述方法包括加热所述组合物的步骤e)。在所述步骤e)中,加热所施加的组合物/层,以使其成为具有特定光学特性的胆甾醇型液晶状态。术语“特定光学特性”应理解为具有特定螺距的液晶态,其选择性地反射特定波长范围(选择性反射带)。为此,加热胆甾醇型液晶前体组合物,蒸发所述组合物中所含的一种以上的溶剂,并且促进所需的胆甾醇型液晶态。用于蒸发溶剂和促进液晶态形成的温度取决于胆甾醇型液晶前体组合物的组分,并且优选为约45°C~约150°C,更优选约45°C~约120°C,还更优选约50°C~约115°C。典型地,本文记载的加热步骤使用合适的加热源,包括但不限于常规加热装置,例如热板、烘箱、热空气流和辐射源。所需的加热时间取决于数个因素,例如本文记载的胆甾醇型液晶前体组合物的成分、加热装置的种类和加热强度(加热装置的能量输出)。典型地,将施加的胆甾醇型液晶前体组合物加热约1秒~约45秒的时间。

[0182] 在本文记载的加热的步骤e)之后,所述方法包括使步骤d)中获得的层硬化,从而获得本文记载的光学可变层(x30)的步骤f)。优选地,硬化步骤f)通过包括红外辐射、UV-可见光辐射、电子束(电子束(E-beam))辐射、X射线、 γ 射线和超声波辐射的辐射进行。更优选地,硬化步骤f)通过UV-可见(UV/VIS)光辐射进行。UV-可见光辐射可以在本文记载的胆甾醇型液晶前体组合物中包含的一种以上的光引发剂的存在下进行。

[0183] 本文记载的显性安全特征可以进一步包括改变光学可变层的选择性反射带的位置的不连续层,其中所述层设置在光学可变层之下。本文记载的不连续层可以为一个以上的标记的形式,并且可以由包含一种以上的聚合性单体的组合物制成,所述聚合性单体中的每一个在每个聚合性基团上包含一个以上的醚官能团(-C-O-C-)。WO 2015/067683 A1公开了合适的树脂,包括有机树脂(如聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醚、聚乙烯酯、聚酯、聚醚、聚酰胺、聚氨酯、聚碳酸酯、聚砜、酚醛树脂、环氧树脂和这些树脂的混合形式)、混合的无机/有机树脂如有机硅(例如,聚有机硅氧烷)和水性树脂。若改变光学可变层的选择性反射带的位置的所述不连续层存在于本文记载的显性安全特征中,则所述特征通过在施加本文记载的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物之前施加和硬化/固化所述不连续层来制备。

[0184] 本文还记载的是包含一个以上的本文记载的显性安全特征的安全文档、安全物品和装饰性物品。

[0185] 装饰性物品的典型实例包括而不限于奢侈品、化妆品包装、汽车部件、电子/电气制品、家具和指甲制品。选择性地,本文记载的显性安全特征可以包含在辅助基材例如标签上,由此在分离步骤中转印至装饰性物品上。

[0186] 安全文档包括而不限于有价文档和有价商业货物。有价文档的典型实例包括而不限于,纸币、契约、票据、支票、抵用券、印花税票和税收标签、协议等,身份证件例如护照、身

份证、签证、驾驶执照、银行卡、信用卡、交易卡(transactions card)、通行证件(access document)或卡、入场券、公共交通票、学历文凭或学位(titles)等,优选纸币、身份证件、授权文件、驾驶执照、和信用卡。术语“有价商业货物”是指特别是用于化妆品、功能食品、医药品、酒类、烟草制品、饮料或食品、电气/电子制品、织物或珠宝,即应该受保护以防伪造和/或违法复制以担保包装的内容物,例如正版的药物的制品的包装材料。这些包装材料的实例包括而不限于如鉴定品牌标签等标签、防篡改标签和密封物。指出的是,所公开的基材、安全文档和装饰性物品仅出于列举的目的而给出,而不限制本发明的范围。

[0187] 选择性地,本文记载的显性安全特征可以包括在辅助基材例如防伪安全线、防伪安全条、箔、贴标、窗或标签上,由此在分离步骤中转印至安全文档或物品上。

[0188] 本文还记载的是安全文档、安全物品或装饰性物品的制造方法,以及由此获得的安全文档、安全物品和装饰性物品,所述方法包括a)提供安全文档、安全物品或装饰性物品,和b)提供一个以上的显性安全特征如本文记载的那些,使得其包含在安全文档、安全物品或装饰性物品上或由其包含。例如,所述方法包括以下步骤:提供包括如本文记载的那些的基材的安全文档、安全物品或装饰性物品;在安全文档、安全物品或装饰性物品的基材(x10)表面上施加包括本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物,从而形成层;将该层暴露于磁场产生装置的磁场线,从而使如本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒取向;与取向步骤部分同时地或在取向步骤之后,用固化单元使所述层至少部分地固化的,从而至少部分地固定片状磁性或可磁化颜料颗粒的位置和取向,使得片状磁性或可磁化颜料颗粒具有相同的仰角 $|\alpha|$,所述仰角 $|\alpha|$ 具有如本文记载的值,从而形成本文记载的颜色恒定层(x20);施加如本文记载的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物;如本文记载加热层;以及使所述层硬化,从而获得如本文记载的光学可变层(x30)。

[0189] 本文记载的基材(x10)可以进一步包括另外的安全元件,例如有机和/或无机颜料、染料、薄片、光学可变元件、磁性颜料等。

[0190] 为了通过耐污或耐化学品性和清洁度(cleanliness)来增加耐久性并由此增加本文记载的显性安全特征的循环寿命,或者为了修改它们的美学外观(例如光学光泽),一个以上的保护层可以施加在光学可变层(x30)之上。当存在时,一个以上的保护层典型地由保护性清漆来制成。保护性清漆可以为辐射固化性组合物、热干燥性组合物或其任意组合。优选地,一个以上的保护层为辐射固化性组合物,更优选地UV-Vis固化性组合物。保护层典型地在形成显性安全特征之后施加。

[0191] 本文记载的显性安全特征可以直接设置在基材(x10)上,在所述基材(x10)上其应该永久保持。选择性地,出于生产目的,显性安全特征也可以设置在临时基材上,接着从其移除显性安全特征。

[0192] 选择性地,可以存在一个以上的粘合层,所述一个以上的粘合层在显性安全特征的和光学可变层(x30)的一侧相反的一侧上。因此,可以施加一个以上的粘合层,所述一个以上的粘合层在硬化步骤f)完成之后施加。此类制品可以附加至各种各样的文档或其它制品或物品而无需涉及机器以及相当高的努力的印刷或其它方法。选择性地,本文记载的显性安全特征可以是转印箔的形式,其可以在单独的转印步骤中施加至文档或制品。出于该目的,显性安全特征设置有分离涂层(release coating)。

[0193] 由于本文记载的光学可变层(x30)和颜色恒定层(x20)与本文记载的磁性取向的

片状磁性或可磁化颜料颗粒的特定取向图案的组合,本文记载的显性安全特征允许普通人通过倾斜所述特征并观察由本文记载的光学可变层(x30)和颜色恒定层(x20)的叠加物构成的第一区域,用肉眼容易并且方便地对其进行鉴别,而不需要任何装置,当通过光学可变层(x30)观察所述特征时,其在不同的观看/观察角度具有至少三种不同的颜色,条件是当基材为透明时,显性安全特征必须设置在永久吸光背景上。

[0194] 至少一个观看/观察角度、优选两个观看/观察角度为掠射角,并且需要允许容易和方便的认证。图6和7示出了不同的观看/观察角度以及如何倾斜和旋转(参见步骤i)~至iii))承载光学可变层(x30)、颜色恒定层(x20)和任选的吸光背景(x40)的基材(x10),以用于鉴别本文记载的显性安全特征,其中所述特征通过光学可变层(x30)观察到(如眼睛所示)。图7示出了包括本文记载的第一区域(参见标记“A”)和第二区域(围绕标记“A”)的显性安全特征,其中颜色恒定层(720,字母“A”)的形状不同于光学可变层(730,矩形)的形状,以更好地示出步骤ii)期间进行的特征的旋转。

[0195] 在普通照明条件(即,日常照明包括源自光漫射或多次反射的非定向光和来自太阳或人造光源的定向光)下,可以方便地通过其光学特性对本文记载的显性安全特征进行鉴别。最好避免直接照明(即,来自点光源的照明以给定角度照射安全特征,并以相同角度反射到观察者的眼睛),因为它会产生镜面反射并且使颜色难以/不可能观察到。观察优选根据以下四种情况进行(例如参见图7):

[0196] 情况A:显性安全特征以臂长水平放置并且以掠射角 $|\beta|$ 观察,所述掠射角 $|\beta|$ 大致对应于颜色恒定层(x20)中的磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒的仰角 $|\alpha|$ 。在该角度下,由显性安全特征的颜色恒定层(x20)和光学可变层(x30)的叠加物构成的第一区域(图7中的“A”)呈现第一颜色(例如对于下述实施例E1-E4为蓝色),并且仅由光学可变层(x30)制成的第二区域(图7中的围绕“A”)的区域)呈现相同的颜色;

[0197] 然后,普通人倾斜承载两个层(x20和x30)的基材(x10),使得垂直地保持显性安全特征,以便面对观察者的眼睛(参见图6-7中的步骤i));

[0198] 情况B:垂直地保持显性安全特征,以便面对观察者的眼睛,并且观察角度 β' 现在约为 90° 。在该角度下,第一区域呈现第二颜色(例如对于下述实施例E1-E4为银色),并且第二区域呈现第三颜色(例如对于下述实施例E1-E4为绿色);

[0199] 然后,普通人倾斜旋转承载两个层(x20和x30)的基材(x10),并且在垂直于基材(x10)的轴上进行 180° 旋转,使得垂直地保持显性安全特征,以便面对观察者的眼睛(参见图6-7中的步骤ii)),并且图7中由颜色恒定层(x20)构成的标记“A”由于旋转而上下颠倒,

[0200] 情况C:在该角度 β' 下,第一区域呈现第三颜色(例如对于下述实施例E1-E4为绿色),并且第二区域呈现相同颜色;

[0201] 然后,普通人倾斜旋转承载两个层(x20和x30)的基材(x10),使得水平地保持显性安全特征(参见图6-7中的步骤iii)),

[0202] 情况D:水平地保持显性安全特征并且再次以掠射角 β 观察。在该角度下,第一区域呈现第二颜色(例如对于下述实施例E1-E4为银色),并且第二区域呈现第一颜色(例如对于下述实施例E1-E4为蓝色)。

[0203] 如上所述,由于对于由光学可变层(x30)和颜色恒定层(x20)的叠加物构成的第一区域(图6中的标记“A”)可以观察到至少三种不同的颜色(对于下述实施例E1-E4为蓝色、银

色、绿色),因此普通人能够通过两个不同的观看/观察角度(β 和 90°)观察来容易和方便地鉴定显性安全特征。

[0204] 选择性地,可以从每个位置和每个方向(即,顺时针或逆时针)开始目视观察。然而,本文记载的情况A特别容易观察到,因为在观察角度 β (掠射角)下,用裸眼并且在没有任何装置的情况下看到颜色恒定层(x20)的颜色与光学可变层(x30)的颜色基本上相同(即,颜色恒定层(x20)中的磁性颜色颗粒的影响非常有限)。

[0205] 实施例

[0206] 现在参考非限制性实施例更详细地描述本发明。实施例E1-E4和C1-C2已经通过使用包含表1中提供的片状磁性或可磁化颜料颗粒固化性组合物和表2中提供的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物的涂布组合物来进行。

[0207] 表1

成分	C1	C2
	E1-E3	E4
HDDA (Allnex), 六亚甲基二丙烯酸酯(CAS 13048-33-4)	12.3wt-%	
ACMO (RAHN), 4-(1-氧代-2-丙烯基)-吗啉(CAS 5117-12-4)	9.8wt-%	
PETIA (Allnex), 2- 丙 烯 酸 , 与 季 戊 四 醇 的 反 应 产 物 (CAS 1245638-61-2)	8.2wt-%	
Ebecryl [®] 140 (Allnex), 双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(CAS 94108-97-1)	6.6wt-%	
Photocryl DP143 (Miwon), 77wt-%胺改性丙烯酸酯(CAS 不可得, 15wt-%丙氧基化甘油三丙烯酸酯(CAS 52408-84-1)和 8wt-%三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(CAS 15625-89-5)的混合物	39.4wt-%	
[0208] Esacure KIP 160 (IGM Resins), 1,1-(氧二-4,1-亚苯基)双[2-羟基-2-甲基-1-丙酮](CAS 71868-15-0)	7.6wt-%	
Speedcure TPO-L (Lambson), (均三甲苯基羰基)苯基次膦酸乙酯(CAS 84434-11-7)	8.1wt-%	
Speedcure CPTX (Arkema), 1-氯-2-丙氧基噻吨酮 (CAS 142770-42-1)	3.0wt-%	
磁性颜料颗粒(VIAVI Solutions, Santa Rosa CA)		
呈现金属银色的 5 层片状磁性颜料颗粒, 其具有直径 d ₅₀ 约 20μm 和厚度约 1μm 的薄片形状	5wt-%	
呈现金属银色的 5 层片状磁性颜料颗粒, 其具有直径 d ₅₀ 约 12μm 和厚度约 1μm 的薄片形状(*)		5wt-%
粘度(**)	280mPas	

[0209] (*) 对于实施例E4和比较例C2, 选择具有更小 d_{50} 值的颜料颗粒, 以确保颗粒的取向不受墨层厚度(约25 μm)的限制。

[0210] (**) 在25°C下, 在Brookfield粘度计(型号“DV-IPrime”, 转子S21, 100rpm)上测量组合物的粘度。

[0211] 通过首先混合除表1中提供的磁性颗粒之外的表1中描述的所有成分, 并在室温下使用Dispermat(型号LC-2)在1500rpm下将它们分散20分钟, 制备包含磁性颗粒的涂布组合物。然后添加片状磁性颜料颗粒, 并进一步在室温下以1500rpm分散15分钟, 以获得100g涂布组合物。包含表1的磁性颗粒的涂布组合物具有使其适合于丝网印刷、轮转凹版印刷和柔性版印刷的粘度, 因此其中使用的涂布方法模仿丝网印刷、轮转凹版印刷和柔性版印刷方法。

[0212] 表2

成分	
环己酮(Brenntag), (CAS 108-94-1)	58.78wt-%
Lumogen S250 (BASF), (CAS 187585-64-4)	38.2wt-%
2-甲基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧)苯甲酸酯]	
Lumogen S750 (BASF) (CAS 223572-88-1)	1.8wt-%
D-葡萄糖醇 1,4:3,6-二脱水-双[4-[[[4-[(1-氧代-2-丙烯基)氧]丁氧基]羰基]氧]苯甲酰基]氧]苯甲酸酯]	
Esacure KIP 160 (IGM Resins), (CAS 71868-15-0) 1,1-(氧二-4,1-亚苯基)双[2-羟基-2-甲基-1-丙酮]	1.2wt-%
BYK 361N, 聚丙烯酸酯系表面添加剂(CAS 不可得)	0.02wt-%
粘度(*)	60mPas s

[0214] (*) 使用DIN 4”杯在25℃下测量粘度,使用Saint Clair Systems (Washington, USA) 提供的粘度转换表将该值转换为mPas。

[0215] 通过将溶剂(环己酮)、LC单体(Lumogen S250)和手性掺杂剂(Lumogen S750)倾倒在200ml瓶中,并且在40℃下放入超声浴中约30分钟,以将成分溶解在溶剂中,从而制备胆甾醇型液晶聚合物前体组合物。然后将混合物倒入Dispermat (型号LC-2) 中,添加光引发剂并且在2000rpm下分散20分钟。最后,添加表面活性剂(BYK 361N)并且在1500rpm下混合5分钟。

[0216] 表2的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物具有使其适合于柔性版印刷和轮转凹版印刷的粘度,因此其中使用的涂布方法模拟柔性版印刷和轮转凹版印刷方法。

[0217] 在加热和固化表2的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物时,由其制成的层在倾斜时呈现蓝色至绿色的色移。换言之,不存在颜色恒定层(x20)的光学可变层(x30)在倾斜和在掠射角和面角之间观察时呈现蓝色至绿色的色移。

[0218] 对于各样品,使用以下方法制备实施例E1-E4和C1-C2:

[0219] a) 将包含表1中提供的磁性颗粒的涂布组合物施加在一片透明PET基材(Hostaphan, 20cm×7.5cm, 厚度:50μm) (x10) 上,从而形成层(尺寸18cm×4cm),其中所述步

骤用半自动实验室涂布机(K101 Control Coater,RK Print),使用涂布棒HC4(标称厚度36 μm)进行;

[0220] b) 将在步骤a)中获得的层(x10)暴露于下述的磁场产生装置的磁场中,从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向;如本文记载的和图5A1所示,承载层(x20)的基材(x10)相对于磁场线倾斜至仰角 γ ;

[0221] 在步骤b)、c)之后,将步骤b)中获得的层至少部分地固化,从而固定颗粒的位置和取向,使得所述颗粒具有相同的仰角 γ ,所述仰角 γ 在表3中提供的约 $0^\circ \sim$ 约 50° 之间,从而形成颜色恒定层(x20),其中所述层在暴露于放置在该层1cm处的UV-LED灯(Phoseon Firefly,395nm,4W/cm²)约2秒时与磁场产生装置接触的同时被第一次固化,并且在用水银UV干燥器(Technigraf Aktiprint Mini 18-2,两个中压汞灯,总功率80W/cm,以90mm/s恒定速度一次通过,对应于约0.5秒的曝光时间)从磁场产生装置移除的同时被第二次固化;由此获得的颜色恒定层(x20)的厚度为约25 μm ;

[0222] d) 使用与上文步骤a)中所述相同的手动涂布机和涂布棒HC1,在颜色恒定层(x20)上施加表2的胆甾醇型液晶聚合物前体组合物(理论湿厚度8 μm),从而形成层(尺寸18cm $\times$ 4cm);

[0223] e) 使用热空气干燥器在50 $^\circ\text{C}$ 的温度下加热在步骤d)中获得的层30秒,从而蒸发溶剂并生成胆甾醇型液晶态;和

[0224] f) 通过在与上文步骤d)所述相同的汞UV干燥器下以相同的参数移动所述基材(x10)来固化承载颜色恒定层(x20)和在步骤e)中获得的层的基材(x10),从而获得光学可变层(x30);由此获得的光学可变层(x30)的厚度为约4 μm 。

[0225] 选择25 μm 厚度的颜色恒定层(x20),以确保在所选的颜料颗粒的d50值(分别为20 μm 和12 μm)下,颜料颗粒取向不受限制,从而允许对结果进行比较。然而,所述值不是最终用途应用的优选值。

[0226] 实施例E1-E4和比较例C1-C2包括由颜色恒定层(x20)和光学可变层(x30)的叠加物构成的第一区域。

[0227] 磁场产生装置(图5A1-A2)

[0228] 图5A1-A2中所示的磁性组件用于使颜料颗粒双轴取向。磁性组件包括九个磁体子组件(M1-M9),其中各磁体组件由18个相同磁体(NdFeB N45)制成,所述磁体具有高度L4(40mm)、宽度L3(10mm)和厚度L5(3mm)(参见图5A2)。各组件(M1-M9)通过垂直堆叠三组六个磁体(即,各组件(M1-M9)的高度 $L1=3 \times L4$ (120mm),宽度 $L2=6 \times L5$ (18mm),并且厚度 $L3=10\text{mm}$)来构建。各相同磁体的磁轴平行于其厚度(L5),并且磁体以这样的方式放置在一起,即各组件(M1-M9)的磁轴平行于其宽度(L2)并且垂直于由尺寸L1和L3形成的平面。

[0229] 磁体组件(M1-M9)嵌入由聚甲醛(POM)制成的非磁性支架(未示出)中,并且以20mm的固定间隔L6设置,其磁轴垂直于由磁场产生装置的尺寸L1(120mm) $\times$ L7(250mm)形成的平面,并且交替指向相反的方向,如图5A1所示。所产生的磁场线基本上垂直于磁场产生装置的平面L1 $\times$ L7,从而产生基本上均匀的磁场,只要承载包括颗粒的层的基材在磁场产生装置的约一半高度处移动即可。

[0230] 将承载包括颗粒的尚未固化的层的基材放置在可旋转的支架上,该支架包括指示磁场线和支架之间的仰角 γ 的极坐标尺,然后以大约10cm/秒的速度在磁场产生装置的一

半高度 ($L_8 = 1/2L_1$) 处移动, 磁场产生装置的平面 $L_1 \times L_7$ 与包括颗粒的层的最近边缘之间的距离 L_9 为大约 1cm, 从而使颗粒双轴取向, 使其基本上彼此平行并且在所产生的磁场线的平面内。通过旋转支架并使用极坐标尺精确测量角度来设定仰角 γ (在表3中提供)。

[0231] 颜色恒定层 (x20) 和光学可变层 (x30) 的厚度已经通过使用 Extramess Inductive Digital Comparator 2001 (由 Mahr 提供) 来测量。

[0232] 表3

[0233]

	与磁场线的仰角 γ	通过锥光散射仪测量的颗粒的仰角 α	使用光学显微镜图像测量的颗粒的仰角 α
C1	0°	3°±1.4	3°±2.5
E1	10°	8°±0.7	10°±3.1
E2	20°	17°±2	20°±3.3
E3	30°	27°±3	28°±2.9
E4	40°	NA ^{a)}	39°±4.1
C2	50°	NA ^{a)}	48°±5.4

[0234] ^{a)} 仰角值太高而无法通过锥光散射仪测量 (总视场限制为 40°, 散射仪不允许使用 100% 的视场)。

[0235] 使用如 W0 2019/038371 A1 的图 4A 中所述的锥光散射仪 (由 Eckhardt Optics LLC 获得, 5430 Jefferson Ct, White Bear Lake, MN 55110; <http://eckop.com>), 独立地获得颜色恒定层 (x20) 中的磁性颜料颗粒的测量的仰角 α 。在步骤 d) 之后, 在约 1mm² 的层表面上, 直接测量颜色恒定层 (x20) 中的片状磁性或可磁化颜料颗粒的仰角 α , 即, 对应于约 1000 个颗粒的平均值的报告值。表 3 中提供的测量的仰角 α 为在颜色恒定层 (x20) 的不同位置处的约十次测量的平均值。

[0236] 通过在样品的切片机切片 (切片平面垂直于基材表面和涂层厚度, 并垂直于倾斜轴) 上使用双目显微镜 (Olympus BX51, 放大倍率 $\times 100$, 使用 Olympus TH4-200 照明设备通过镜头照明, 相机: Nikon D7100) 获得光学显微镜图像。首先将承载颜色恒定层 (x20) 的基材 (x10) 独立地嵌入环氧树脂 (Technicol 9461), 在室温下干燥 24 小时, 然后切割并且抛光切片机切片以制造具有以下尺寸的样品: 10mm $\times$ 10mm $\times$ 30mm。使用软件 Adobe Illustrator CC (版本 23.0.2) 进行磁性颜料颗粒的仰角 α 的确定。对于各仰角, 表 3 中报告的仰角 α 的值在约 10 ~ 20 个颗粒上进行平均。

[0237] 由此获得的实施例E1-E4和C1-C2的光学特性已经用裸眼而不用任何其它装置来评价,并且提供在表4中(图6和7说明如何进行观察)。实施例E1-E4和C1-C2在如上所述的常见照明条件下观察,特别是在由四个矩形霓虹灯照明的房间中。将非永久黑色背景(x40)(Leneta N2A-2, Leneta Company Inc. Mahwah, USA)放置在基材(x10)下。视觉观察(在图中用眼睛表示)通过光学可变层(x30)进行。

[0238] 如上文所述,评估了四种情况A-D,并且在图6-7中显示为情况A-D:

[0239] -情况A:水平地保持所观察的安全特征并且以第一观察角度 β (掠射角)进行视觉观察,所述角度 β 大致对应于颜色恒定层(x20)中的片状磁性或可磁化颜料颗粒相对于基材(x10)的平面的仰角 α ;

[0240] -情况B:垂直地倾斜显性安全特征,使其现在直接面对观察者的眼睛,以与基材表面成约90的观察角 β' (面角)进行视觉观察;;

[0241] -情况C:将显性安全特征旋转180°,同时保持在相同的垂直位置,旋转轴垂直于基材(x10),其中观察角度 β' 与情况B(面角)相同;和

[0242] -情况D:再次水平放置显性安全特征,并且以角度 β (掠射角)观察。

[0243] 选择性地,可以从每个位置和每个方向开始视觉观察。然而,情况A特别容易观察到,因为在掠射角下,第一区域的颜色与第二区域的颜色近似匹配(即,在颜色恒定层(x20)存在来自磁性颜料颗粒的非常有限的贡献)。因此,更容易从情况A开始。

[0244] 对于实施例E1-E4和比较例C1-C2,表4中的各情况报告了观察到的由颜色恒定层(x20)和光学可变层(x30)的叠加物构成的第一区域的颜色。

[0245] 表4

[0246]

	C1	E1	E2	E3	E4	C2
仰角 γ	0°	10°	20°	30°	40°	50°
情况 A						
观看/观察角度 β	掠射角					
观察到的颜色	银色 (略带 粉色)	暗蓝色	蓝色	蓝色	蓝色	蓝色
情况 B						
观看/观察角度 β'	面角(约 90°)					
观察到的颜色	灰色	银色 (略带粉 色) ¹	银色 (略带粉 色) ¹	银色 (略带粉 色) ¹	银色(呈绿 色)	绿色
情况 C						
观看/观察角度 β'	面角(约 90°)					
观察到的颜色	灰色	暗绿色	绿色	绿色	绿色	绿色
情况 D						
观看/观察角度 β	掠射角					
观察到的颜色	银色 (略带 粉色)	银色	银色	银色	银色	银色

[0247] ¹由于光学可变层(x30)的二次色的反射,实施例E1-E3的情况B中的银色呈现出略带粉色。

[0248] 在不同观看/观察角度下观察时(当在不同观看/观察角度下通过光学可变层(x30)观察时),比较例C1没有呈现至少三种不同的颜色。

[0249] 而在不同观看/观察角度下观察时(当在不同观看/观察角度下通过光学可变层(x30)观察时),比较例C2呈现至少三种不同的颜色,观看/观察角度 β (掠射角)太高,因此使得特征不适用于其简单方便的身份验证。此外,情况B中的在面角(90°)下的颜色不是预期的银色(实施例E1-E4),而是情况C中观察到的绿色。

[0250] 与比较例C1-C2相反,当在两个观看/观察角度下观察时,包括其中片状磁性或可磁化颜料颗粒的仰角 $|\alpha|$ 在约10°~约45°之间($10^\circ \leq \text{角度}|\alpha| \leq 45^\circ$),优选在约15°~约40°

之间 ($15^{\circ} \leq \text{角度}|\alpha| \leq 40^{\circ}$) ; 并且更优选在约 $15^{\circ} \sim$ 约 35° 之间 ($15^{\circ} \leq \text{角度}|\alpha| \leq 35^{\circ}$) 的颜色恒定层的实施例 E1-E4 呈现至少三种不同的颜色 (蓝色、银色和绿色), 其中观看/观察角度 β (掠射角) 足够小, 以允许在没有任何装置的情况下用裸眼容易和方便地鉴别显性安全特征。

[0251] 在将上述非永久黑色背景 (x40) 放置在光学可变层 (x30) 之下的同时, 还从颜色恒定层 (x20) 侧观察实施例 E1-E4。在通过颜色恒定层 (20) 和在表 4 中提供的相同的不同观看/观察角度观察时, 仅观察到单一颜色 (灰色)。

[0252] 除了光学可变层 (x30) 的尺寸 (尺寸 $18\text{cm} \times 6\text{cm}$) 大于颜色恒定层 (x20) 的尺寸 (尺寸 $18\text{cm} \times 4\text{cm}$) 之外, 按上述制备类似的实施例 E1' -E4' 和比较例 C1' -C2' ; 从而形成包括第一区域 (尺寸: $18 \times 4\text{cm}$) 和第二区域的特征, 所述第一区域由颜色恒定层 (x20) 和光学可变层 (x30) 的叠加物构成, 并且大致集中在基材 (x10) 的长度上, 所述第二区域包括在第一区域的每一侧上的大约 $18 \times 1\text{cm}$ 的两个区。在对上述实施例进行视觉观察时, 在四种情况 A-D 中观察到的第一区域的颜色与表 4 中所述的相同, 并且观察到的第二区域的颜色是: 情况 A 和 D 为蓝色, 情况 B 和 C 为绿色。在不存在颜色恒定层 (x20) 的情况下, 在实施例 E1-E4 和比较例 C1-C2 中, 光学可变层 (x30) 在面角下呈现绿色, 二次色为红色。

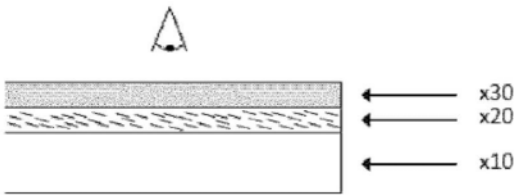


图1A

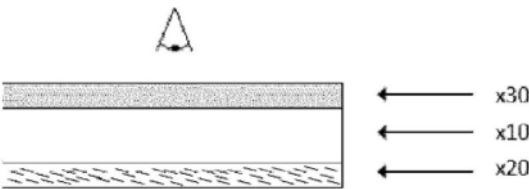


图1B

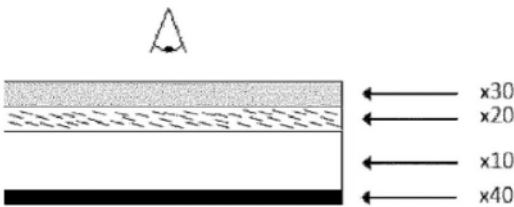


图1C

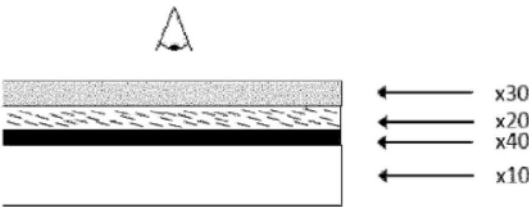


图1D

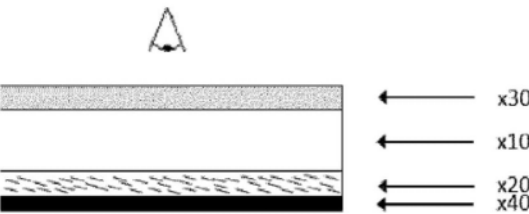


图1E

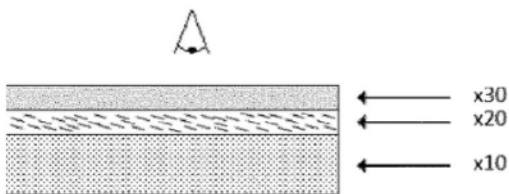


图2A

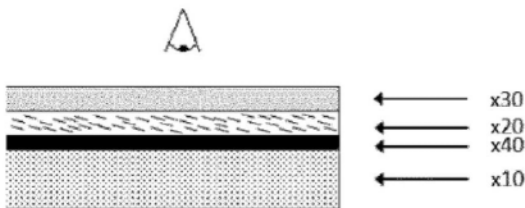


图2B

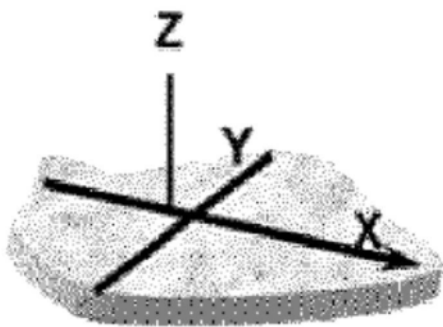


图3A

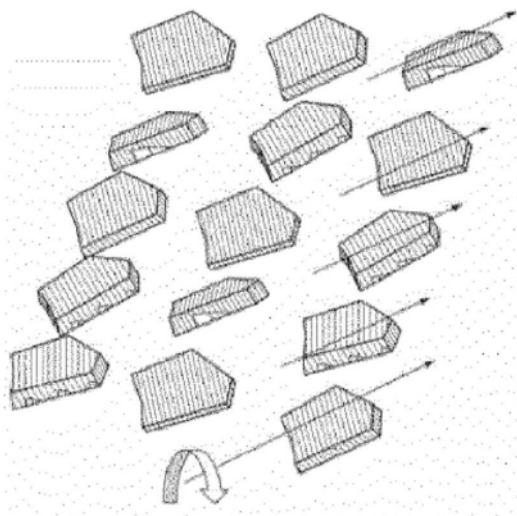


图3B

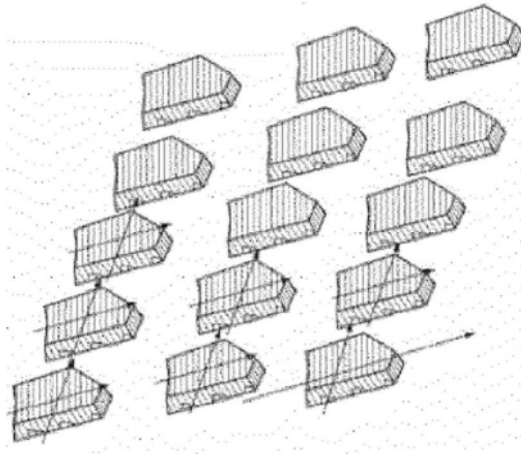


图3C

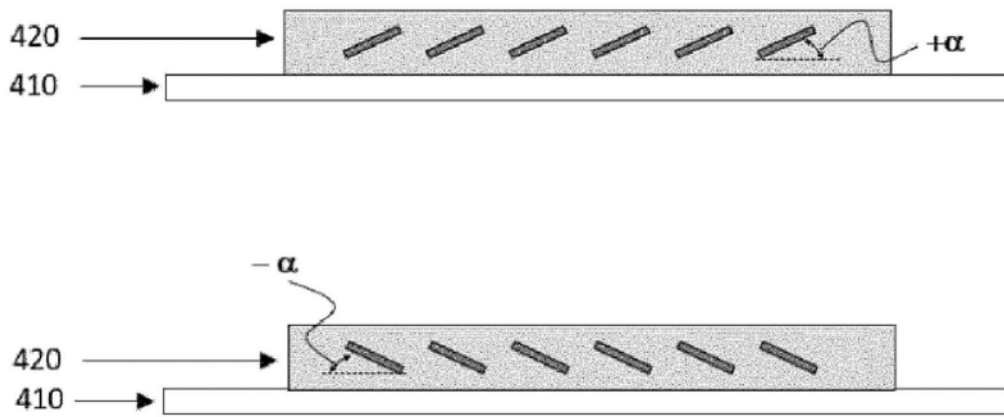


图4

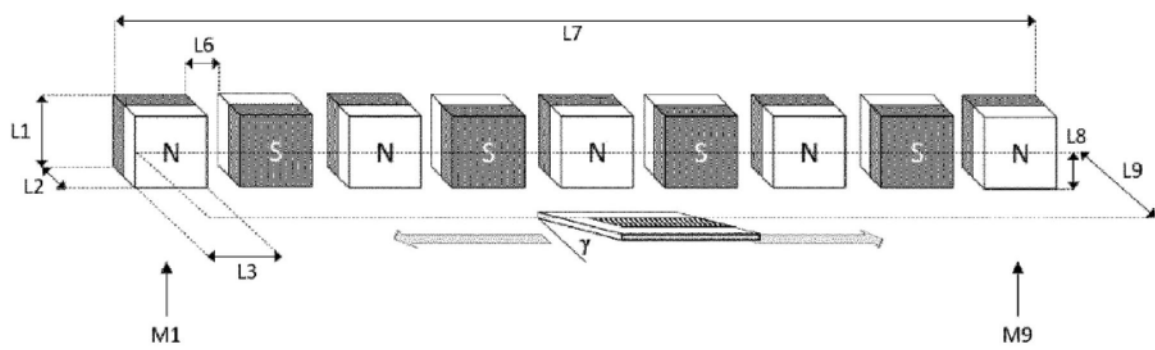


图5A1

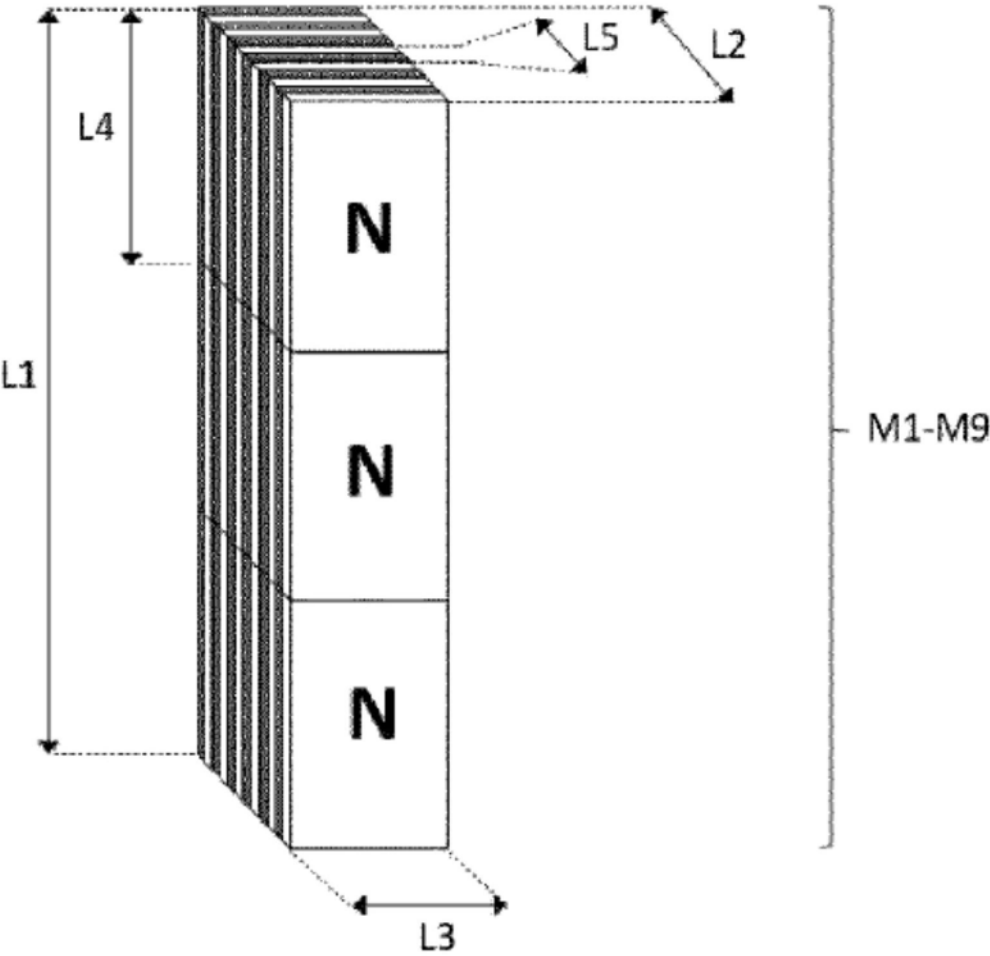


图5A2

