



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106660066 B

(45)授权公告日 2020.08.04

(21)申请号 201580040240.7

(22)申请日 2015.07.20

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106660066 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(30)优先权数据  
14179119.4 2014.07.30 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.01.22

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2015/066526 2015.07.20

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/016028 EN 2016.02.04

(73)专利权人 锡克拜控股有限公司

地址 瑞士普里利

(72)发明人 M·施密德 C-A·德斯普兰  
X·李 P·德格特

(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

代理人 刘新宇

(51)Int.Cl.  
B05D 3/00(2006.01)  
B05D 5/06(2006.01)  
B41M 3/00(2006.01)

审查员 彭晓冬

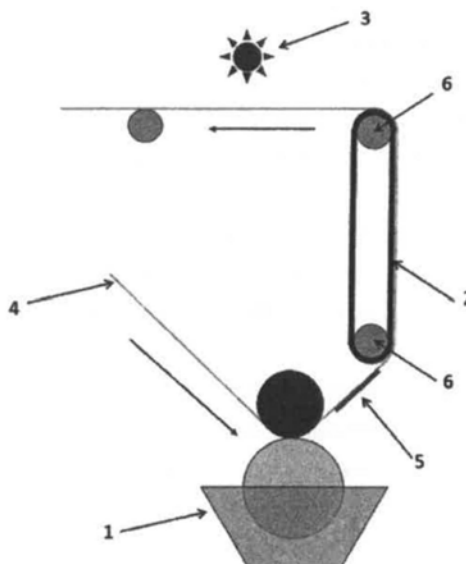
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

### (54)发明名称

用于制造光学效应层的皮带驱动装置、皮带  
驱动方法和皮带驱动装置的用途

### (57)摘要

本发明涉及有价文件和有价商品的保护领域。本发明特别涉及用于制造包含磁取向的磁性或可磁化颜料粒子的光学效应层(OEL)的印刷装置和方法。本发明特别提供制造作为安全文件或安全制品上的防伪手段或用于装饰用途的所述OEL的方法。该印刷装置包含a)包含取向工具的取向装置,所述取向工具是磁场发生带或包含磁场发生元件的非磁性带,所述带由至少两个辊驱动,和b)硬化单元。



1. 一种用于在基底上制造光学效应层的印刷装置,所述印刷装置包含:
  - a) 用于使所述基底上的涂料组合物中的磁性或可磁化颜料粒子取向的取向装置,所述取向装置包含取向工具,所述取向工具是磁场发生带或包含磁场发生元件的非磁性带,并且,所述磁场发生元件包围在所述非磁性带内,  
所述磁场发生带或包含磁场发生元件的非磁性带由至少两个辊驱动;和
  - b) 硬化单元。
2. 根据权利要求1的印刷装置,其进一步包含布置成在基底上施加在流体粘合剂中包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物的印刷单元。
3. 根据权利要求2的印刷装置,其中所述印刷单元是丝网印刷单元、轮转凹版印刷单元、柔版印刷单元或雕刻凹版印刷单元。
4. 根据前述权利要求任一项的印刷装置,其中所述硬化单元包含一个或多个辐射源和/或一个或多个加热器。
5. 根据前述权利要求1~3任一项的印刷装置,其中布置所述硬化单元以在所述基底接触取向工具的同时硬化所述基底上的涂料组合物。
6. 前述权利要求1~3任一项的印刷装置,其中所述磁场发生带或包含磁场发生元件的非磁性带形成环,其包含各自在辊之间延伸的第一和第二直段,布置所述印刷装置以将所述基底布置在第一和第二直段的至少一个上,同时所述磁场发生带或包含磁场发生元件的非磁性带生成的磁场使磁性或可磁化颜料粒子取向以制造光学效应层。
7. 根据权利要求6所述的印刷装置,其中所述环是细长环,并且由在所述细长环的相反纵向末端通过辊形成的第一和第二180°转弯和在相反转弯之间延伸的第一和第二直段构成,所述直段之一紧邻所述基底布置。
8. 权利要求1至7任一项中所述的印刷装置用于在基底上制造磁感应光学效应层的用途。
9. 一种用于在基底上制造光学效应层的方法,所述方法包含以下步骤:
  - a) 用权利要求2或3任一项中所述的印刷单元在基底上施加包含磁性或可磁化颜料粒子和流体粘合剂的涂料组合物,所述涂料组合物处于第一状态;
  - b) 使在第一状态下的所述涂料组合物暴露在权利要求1至5任一项中所述的取向工具的磁场下,由此使至少一部分所述磁性或可磁化颜料粒子取向;和
  - c) 通过权利要求1至7任一项中所述的硬化单元将所述涂料组合物硬化到第二状态以将所述磁性或可磁化颜料粒子固定在它们的获得的位置和取向。
10. 根据权利要求9的方法,其中至少一部分所述磁性或可磁化颜料粒子由光学可变磁性或可磁化颜料粒子构成。
11. 根据权利要求9的方法,其中至少一部分所述磁性或可磁化颜料粒子选自磁性薄膜干涉颜料粒子、磁性胆甾型液晶颜料粒子、包含磁性材料的干涉涂布颜料粒子和其中两种或更多种的混合物。
12. 根据权利要求9~11任一项所述的方法,其中所述步骤c) 通过施加热和/或辐射进行。
13. 根据权利要求9至11任一项的方法,其中所述步骤c) 与步骤b) 部分同时或同时进行。

14. 根据权利要求9至11任一项的方法, 其中所述基底选自纸或其它纤维材料、玻璃、金属、陶瓷、聚合物、复合材料和它们的混合物或组合。

15. 根据权利要求9至11任一项的方法, 其中所述基底选自含纸材料、金属化聚合物和它们的混合物或组合。

## 用于制造光学效应层的皮带驱动装置、皮带驱动方法和皮带驱动装置的用途

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于制造包含磁取向的磁性或可磁化颜料粒子的光学效应层(OEL)的印刷装置和方法的领域。本发明特别提供制造作为安全文件或安全制品上的防伪手段或用于装饰用途的所述OEL的方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 本领域中已知使用包含可磁取向的磁性或可磁化颜料粒子,特别也是光学可变磁性或可磁化颜料粒子的墨水或组合物制造安全元素,例如在安全文件的领域中。例如在US 2,570,856;US 3,676,273;US 3,791,864;US 5,630,877和US 5,364,689中公开了包含取向磁性或可磁化颜料粒子的涂料或层。在WO 2002/090002 A2和WO 2005/002866 A1中公开了可用于保护安全文件的包含取向磁性变色颜料粒子以产生特别吸引人的光学效应的涂料或层。

[0004] 例如用于安全文件的安全特征通常可分类为一方面“隐性”安全特征,和另一方面“显性”安全特征。由隐性安全特征提供的保护依赖于这样的特征难以检测(通常需要专门的设备和知识进行检测)的概念,而“显性”安全特征依赖于容易借助无辅助的人类知觉检测的概念,例如这样的特征可见和/或可经触觉检测,同时仍难制造和/或复制。但是,显性安全特征的效力在很大程度上取决于它们容易被识别为安全特征,因为大多数使用者,特别是事先不了解受保护的文件或物品的安全特征的使用者,只有在实际知道安全特征的存在和性质时才会实际进行基于所述安全特征的安全检查。

[0005] 印刷墨水或涂料中的磁性或可磁化颜料粒子能够通过施加相应的磁场以使该磁性或可磁化颜料粒子在涂层中局部取向、接着硬化该涂层来制造磁感应图像、设计和/或图案。结果产生定型的磁感应图像、设计或图案。在US 2,418,479;US 2,570,856;US 3,791,864、DE 2006848-A、US 3,676,273、US 5,364,689、US 6,103,361、EP 0 406 667B1;US 2002/0160194;US 2004/70062297;US 2004/0009308;EP 0 710 508 A1;WO 2002/09002 A2;WO 2003/000801 A2;WO 2005/002866 A1;WO 2006/061301 A1中公开了用于使涂料组合物中的磁性或可磁化颜料粒子取向的材料和技术;这些文献经此引用并入本文。由此可以制造高度防伪的磁感应图像。只有既获得磁性或可磁化颜料粒子或相应墨水的来源又获得用于印刷所述墨水和使印刷墨水中的所述颜料取向的特定技术才能制造所涉安全元素。

[0006] WO 2005/000585 A1公开了包含用于使磁性或可磁化颜料粒子取向的磁性元件的印刷机。所公开的磁性元件包含在压印滚筒中。或者,US 2005/000585 A1公开了可在印刷过程后使用的独立旋转磁取向装置,例如作为其后的附加处理站以在硬化(干燥、固化)所述墨水之前赋予新印刷的墨水中包含的磁性或可磁化颜料粒子特定取向。

[0007] EP 1 810 756 A2公开了用于例如在涂布或印刷过程中使磁性薄片取向以获得错觉光学效应的装置。所公开的装置包含可旋转滚筒,其包含具有在其中形成的空腔的非磁性圆柱体和用于形成该滚筒的磁化部分的置于所述空腔内的永磁体,所述一个或多个永磁体成型为用于产生预定配置的磁场。或者,EP 1 810 756 A2公开了被选择性磁化以提供滚

筒的磁化部分的磁性材料的挠性片材包围的圆柱体。

[0008] WO 2010/066838 A1公开了用于在一片基底材料上制造在墨水或涂料组合物中包含磁取向的磁性或可磁化粒子的标记的装置。所公开的装置包含用于接收所述片材的平板丝网印刷(flat-bed screen-printing)和印刷台板(printing platen),所述印刷台板具有面向印刷丝网的上表面和沿其上表面的第一方向(所述片材可沿该方向卸载),和包含多个磁体组装件的磁取向单元。将磁取向单元安置在印刷台板的上表面下方并且所有的所述磁体组装件可同时从远离印刷台板的上表面的第一位置移动到接近印刷台板的上表面的第二位置。

[0009] 需要用于高速制造磁感应光学效应层的印刷装置,所述装置增加磁性元件和包含磁性或可磁化颜料粒子的尚未硬化的涂层组合物之间的接触时间而没有具有容纳磁性元件的空腔的传统圆柱体的尺寸限制,同时允许自由选择印刷方法和包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物。

[0010] 发明概述

[0011] 因此,本发明的一个目的是克服如上所述的现有技术的缺点。这通过提供用于在基底上制造磁感应光学效应层的印刷装置实现,所述印刷装置包含:

[0012] a) 用于使所述基底上的涂料组合物中的磁性或可磁化颜料粒子取向的取向装置,所述取向装置包含取向工具,所述取向工具是磁场发生带或包含磁场发生元件的非磁性带,所述带由至少两个辊驱动;和

[0013] b) 硬化单元。所述硬化单元用于硬化所述涂料组合物以固定所述磁性或可磁化颜料粒子的取向。

[0014] 在本文中描述和要求保护本文所述的印刷装置用于在基底上制造磁感应光学效应层的用途。

[0015] 在本文中描述和要求保护用于在基底上制造磁感应光学效应层的方法和由其获得的磁感应光学效应层,所述方法包含以下步骤:

[0016] a) 在基底上施加包含磁性或可磁化颜料粒子和流体粘合剂的涂料组合物,所述涂料组合物处于第一状态;

[0017] b) 使在第一状态下的所述涂料组合物暴露在本文所述的取向工具的磁场下,由此使至少一部分所述磁性或可磁化颜料粒子取向;和

[0018] c) 通过本文所述的硬化单元将所述涂料组合物硬化到第二状态以将所述磁性或可磁化颜料粒子固定在它们的获得的(adopted)位置和取向。

[0019] 本发明有利地在保持制成的光学效应层的高质量的同时和在保持印刷装置的合适或恰当尺寸的同时提供用于制造磁感应光学效应层的涂料组合物在印刷方法、涂料组合物的粘度和硬化机制方面的灵活性。

[0020] 无论用于制造磁感应光学效应层的包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物的粘度和/或硬化机制如何,使用本文所述的印刷装置都提高所述磁感应光学效应层的质量。

[0021] 当使用高粘涂料组合物,例如雕刻凹版涂料组合物(在本领域中也称作雕刻钢模或铜版涂料组合物)制造磁感应光学效应层时,本文所述的印刷装置可以有利地增加磁性或可磁化颜料粒子在取向工具下的暴露时间而不会不利地影响该印刷装置的尺寸。提高传统印刷装置的滚筒的直径可能增加该暴露时间,但这会不利地产生大体积印刷装置。

[0022] 当使用需要长硬化时间的组合物,例如溶剂基低粘度涂料组合物和水基低粘度组合物制造磁感应光学效应层时,本发明的印刷装置可以有利地增加包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物在硬化单元下的暴露时间以确保保持颜料粒子的磁取向直至实现硬化。

[0023] 附图简述

[0024] 现在参照附图和具体实施方案更详细描述根据本发明的印刷装置和制造OEL的方法,其中

[0025] 图1示意性图解根据本发明的一个实施方案用于在基底上制造光学效应层的印刷装置。

[0026] 图2示意性图解根据本发明的一个实施方案用于在基底上制造光学效应层的印刷装置的另一实施方案。

[0027] 详述

[0028] 定义

[0029] 使用下列定义解释说明书中论述和权利要求书中列举的术语的含义。

[0030] 使用下列定义解释说明书中论述和权利要求书中列举的术语的含义。

[0031] 本文所用的不定冠词“一”是指一个及多于一个并且不一定将其所指名词限于单数。

[0032] 本文所用的术语“大约”是指所涉量、数值或界限可能是指定的具体数值或其附近的另一数值。通常,指示特定数值的术语“大约”意在表示该数值的 $\pm 5\%$ 内的范围。作为一个实例,短语“大约100”是指 $100 \pm 5$ 的范围,即95至105的范围。通常,当使用术语“大约”时,预计可以在所示数值的 $\pm 5\%$ 的范围内获得根据本发明的类似结果或效果。但是,补充了术语“大约”的具体量、数值或界限在本文中意在也公开该量、数值或界限本身,即没有补充“大约”。

[0033] 本文所用的术语“和/或”是指可能存在所述组的所有或仅一个要素。例如,“A和/或B”应是指“仅A或仅B,或A和B”。在“仅A”的情况下,该术语还涵盖不存在B的可能性,即“仅A,但没有B”。

[0034] 术语“至少部分”意在表示在一定程度上或完全满足后述性质。该术语优选是指至少50%或更大程度地满足后述性质。

[0035] 术语“基本”用于表示完全(全部)实现或满足或在不会不利地影响预期结果的很大程度上实现或满足后述特征、性质或参数。因此,术语“基本”优选是指至少80%。

[0036] 本文所用的术语“包含”意为非排他的和开放式的。因此,例如,包含化合物A的涂料组合物可包括除A外的其它化合物。但是,术语“包含”还涵盖“基本由...构成”和“由...构成”的更限制性含义作为其特定实施方案,因此例如“包含化合物A的涂料组合物”也可能(基本)由化合物A构成。

[0037] 术语“涂料组合物”是指能在固体基底上形成光学效应层并可优选但不限于通过印刷法施加的任何组合物。该涂料组合物包含至少本文所述的磁性或可磁化颜料粒子和粘合剂。

[0038] 本文所用的术语“光学效应层(OEL)”是指包含磁取向的磁性或可磁化颜料粒子和粘合剂的层,其中将该磁性或可磁化颜料粒子的取向固定在粘合剂内以形成磁感应图像。

[0039] 本文所用的术语“光学效应涂覆基底(OEC)”用于表示在基底上提供OEL而得的产

品。OEC可以由基底和OEL构成,但也可包含除OEL外的其它材料和/或层。

[0040] 术语“安全元素”或“安全特征”用于表示可用于认证用途的图像或图形元素。该安全元素或安全特征可以是显性和/或隐性安全元素。

[0041] 本文所用的术语“部分同时”是指两个步骤部分同时进行,即进行各步骤的时间部分重叠。

[0042] 如图1-2中所示,本发明涉及用于制造光学效应层的印刷装置,所述装置除硬化单元3外还包含适用于使分散在流体粘合剂中的磁性或可磁化颜料粒子取向的含取向工具2的取向装置,所述取向工具是磁场发生带2或包含磁场发生元件的非磁性带2,其中所述带由至少两个辊6驱动。如图1-2中所示,本文所述的印刷装置可进一步包含印刷单元1,所述印刷单元适用于在基底4上施加在流体粘合剂中包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物5。

[0043] 本文所述的涂料组合物包含本文所述的磁性或可磁化颜料粒子和本文所述的流体粘合剂。本文所述的涂料组合物优选通过优选选自丝网印刷(screen printing)、轮转凹版印刷(rotogravure printing)、柔版印刷(flexography printing)和雕刻凹版印刷(intaglio printing)的印刷法施加在本文所述的基底上。因此,本文所述的印刷装置可进一步包含布置成在基底上施加在流体粘合剂中包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物5的印刷单元1。该印刷单元优选选自丝网印刷单元、轮转凹版印刷单元、柔版印刷单元和雕刻凹版印刷单元。

[0044] 通过使用本文所述的包含取向工具的取向装置,对由此获得的包含本文所述的涂料组合物的基底施以磁场,由此使磁性或可磁化颜料粒子沿该取向装置生成的磁场的场线对齐。

[0045] 在磁性或可磁化颜料粒子的磁取向之后、部分同时或同时,固定或冻结该磁性或可磁化颜料粒子的取向。

[0046] 本文所述的印刷装置包含用于使磁性或可磁化颜料粒子取向的取向装置,所述取向装置包含取向工具2,其是磁场发生带2或包含磁场发生元件的非磁性带2,所述带2由至少两个辊6驱动。换言之,该带围绕至少两个辊弯曲。本文所述的磁场发生带和本文所述的非磁性带可以被描述为具有大于1,优选大于1.5,再更优选等于或大于2.0的比率(驱动该带的两个最外侧辊的中心之间的距离)/(具有最大半径的辊的半径)。

[0047] 活动带2的外表面基本平整以提供表面接触并因此能够定位包含含有磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物5的基底4。带2可面向基底4(见图1)或可面向涂料组合物5(见图2),条件是涂料组合物5不与带2直接接触并能够建立预定配置的磁场以使磁性或可磁化颜料粒子取向。

[0048] 根据本发明的一个实施方案,本文所述的磁性带是连续带,即挠性单件带。本文所述的磁性连续带优选由磁性挠性材料(即由粘结在弹性体或热塑性聚合物中的强磁性材料粒子制成的材料)制成。合适的强磁性材料是具有至少 $20\text{kJ}/\text{m}^3$ ,优选至少 $50\text{kJ}/\text{m}^3$ ,更优选至少 $100\text{kJ}/\text{m}^3$ ,再更优选至少 $200\text{kJ}/\text{m}^3$ 的能量乘积最大值( $\text{energy product, BH}_{\max}$ )的材料。它们选自Alnicos,例如Alnico 5(R1-1-1)、Alnico 5DG(R1-1-2)、Alnico 5-7(R1-1-3)、Alnico 6(R1-1-4)、Alnico 8(R1-1-5)、Alnico 8HC(R1-1-7)和Alnico 9(R1-1-6);铁氧体,例如锶六角铁氧体(strontium hexaferrite,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、钡六角铁氧体( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、式

MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的硬铁氧体(例如钴铁氧体(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)或磁铁矿(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)),其中M是二价金属离子,陶瓷5(SI-1-6)、陶瓷7(SI-1-2)、陶瓷8(SI-1-5);选自RECo<sub>5</sub>(其中RE=Sm或Pr)、RE<sub>2</sub>TM<sub>17</sub>(其中RE=Sm, TM=Fe、Cu、Co、Zr、Hf)、RE<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B(其中RE=Nd、Pr、Dy, TM=Fe、Co)的稀土磁体材料;FeCrCo的各向异性合金;选自PtCo、MnAlC、RE钴5/16、RE钴14的材料。优选的是锶六角铁氧体、钡六角铁氧体、SmCo<sub>5</sub>和Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B(缩写为NdFeB)。

[0049] 合适的弹性体或热塑性聚合物包括天然橡胶、合成橡胶如SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(腈-丁二烯橡胶)、氯丁橡胶(氯丁二烯橡胶)、聚氯乙烯(PVC)、PTFE(**Teflon®**)、聚丙烯(PP)、聚酰胺(**Nylon®**)、共聚醚酯以及它们的共混物。

[0050] 本文所述的磁性连续带可以与附加支承带结合,所述支承带是连续(即挠性支承带)或不连续的(即包含多于一件的组装件)。在一个实施方案中,该支承带是连续的。在这种情况下,本文所述的磁性带是两件式(2-part)连续带,其包含下部、挠性、非磁性支承带和由如上所述的磁性材料制成的上部带。本文所用的术语“下部”是指该两件式带的与辊接触的部分,即旨在传送来自辊的机械力并耐受长期使用中的磨损的部分,而术语“上部”是指该两件式带的包含如上所述的强磁性材料粒子的部分。

[0051] 该连续支承带可以是如本领域技术人员已知的旨在传送强机械力并耐受长期使用的任何种类的带。该支承带优选包含用纵向(即沿该带的长度)和/或横向(即沿该带的宽度横放)布置在该挠性材料内的线或纱增强的挠性材料。该线或纱旨在提高该两件式连续带的耐磨损和撕裂性并增强其纵向稳定性(即能够稳定传送来自辊的机械力)。该挠性材料包含选自弹性体和热塑性聚合物(如上述那些)的一种或多种聚合物。合适的弹性体聚合物包括例如天然橡胶、氯丁橡胶、NBR(腈丁二烯橡胶)、SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、有机硅橡胶和EPDM(乙烯-丙烯-二烯单体)。合适的热塑性聚合物包括例如聚氨酯、聚酰胺(**Nylon®**)、聚氯乙烯(PVC)和PTFE(**Teflon®**)。任选地,该挠性材料进一步包含添加剂,如填料、表面活性剂、颜料、增塑剂、UV吸收剂、稳定剂等。该增强线或纱由本领域技术人员已知的任何可成线(threadable)或可挤出材料,如棉、钢、玻璃纤维、聚酯(**Mylar®**)、聚酰胺(**Nylon®**)、芳族聚酰胺(**Kevlar®**)和人造丝(再生纤维素纤维)制成。在本文所述的本发明的范围内,Aramide(**Kevlar®**)、玻璃纤维和聚酰胺(**Nylon®**)是优选的。

[0052] 该支承带优选包含许多旨在改进横向定位并防止突发和完全的带故障风险的梯形或V形元件。

[0053] 该两件式连续带的上部由与上文对连续单件带描述的相同材料制成。该带的两个部分通过本领域技术人员已知的任何方式连接在一起,包括胶合、铆接、螺丝接合、缝合等。或者,当该两件式连续带的上部包含一种或多种弹性体热塑性聚合物时,其可以直接以流体形式涂布到支承带上(合适的温度高于所述一种或多种热塑性聚合物的熔融温度但低于所述强磁性材料的居里温度)并随后冷却到所述一种或多种热塑性聚合物的熔融温度以下。

[0054] 根据本发明的另一实施方案,本文所述的磁性带是不连续带或链状磁性带,即包含多于一个零件,例如链节的组装件。本文所述的不连续带优选包含多于一个链节,所述链节由一种或多种工程聚合物或塑料,包括但不限于聚酰胺、聚酯、共聚醚酯、高密度聚乙烯、



聚苯乙烯、聚碳酸酯和液晶聚合物,优选一种或多种低摩擦材料,例如聚四氟乙烯树脂(PTFE)和聚缩醛树脂(也称作聚甲醛,POM)和分散在其中的一种或多种磁性材料制成,其中所述一种或多种磁性材料优选是高矫顽性永磁材料,更优选选自式 $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ 的六角铁氧体(例如锶六角铁氧体( $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ )或钡六角铁氧体( $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ))、式 $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 的硬铁氧体(例如钴铁氧体( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )或磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )),其中M是二价金属离子,钐-钴合金、稀土-铁-硼合金( $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,例如 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ),其中RE是三价稀土离子或三价稀土离子的混合物,及其混合物。本文所述的不连续带可以是上述链节和非磁性链节的组合。

[0055] 在一个实施方案中,该带形成环,其包含各自在辊之间延伸的第一和第二直段,布置印刷装置以将所述基底布置在第一和第二直段的至少一个上,同时该带生成的磁场使磁性或可磁化颜料粒子取向以制造光学效应层。在一个实施方案中,该环是细长的并且由在该细长环的相反纵向末端通过辊形成的第一和第二 $180^\circ$ 转弯和在所述相反转弯之间延伸的第一和第二直段构成,直段之一紧邻所述基底布置。

[0056] 辊6用于界定带2依循的环或路径,以及使带2保持张紧。在所示实施方案中,该带依循具有在围绕位于带2的路径的相反纵向末端的辊6的相反 $180^\circ$ 转弯之间延伸的直段的路径。紧邻所述基底的带2的直段可以合适地以设计方便的方式确定尺寸以确保带2生成的磁场与涂料组合物5之间的接触时间足以使磁性或可磁化颜料粒子充分取向以产生反差足够的光学效应层。

[0057] 或者,本文所述的印刷装置的取向工具是包含一个或多个磁场发生元件的非磁性带,所述磁场发生元件包围在所述非磁性带内,其中所述磁场发生元件相对于所述非磁性带的外表面凹进以确保该活动带的外表面基本平整以将基底定位。该非磁性带可以是非磁性连续带(即挠性单件带)或可以是非磁性不连续带(包含多于一件的带)。本文所述的非磁性连续带可以与附加支承带结合,所述支承带是连续(即挠性支承带)或不连续的(即包含多于一件的组装件)。当该非磁性带是非磁性连续带时,所述带优选由选自弹性体和热塑性聚合物(如上述那些)的一种或多种材料制成。该非磁性连续带优选进一步用如上文对支承带所述的线或纱增强。该非磁性连续带优选包含许多梯形或V形元件。该非磁性连续带还优选是正时带(或齿形或同步带),其能够非常精密传递辊的运动。在这种情况下,通过经计算机或任何其它电机控制单元控制的步进电机驱动该辊,并且至少一个辊的至少一个圆周边缘配有在与电机控制单元的反馈回路中工作的检测器阵列。或者,通过与基底进给器连接的齿形带或齿轮驱动该辊。在包含包围在非磁性带内的磁场发生元件的所有实施方案中,配置辊和带以产生磁场发生元件和承载包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物的一部分基底之间的完美配准(register)。

[0058] 当该非磁性带是包含多于一零件的非磁性不连续带或链状带时,所述零件优选由i)一种或多种工程聚合物或塑料,包括但不限于聚芳基醚酮、聚缩醛、聚酰胺、聚酯、聚醚、共聚醚酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、高密度聚乙烯(HDPE)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚丙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)共聚物、氟化和全氟化聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯硫醚(PPS)和液晶聚合物,更优选低摩擦材料,如POM(聚甲醛)、PEEK(聚醚醚酮)、PTFE(聚四氟乙烯)、**Nylon®**(聚酰胺)和PPS,或ii)一种或多种选自铝、不锈钢和钛的非磁性金属制成。

[0059] 磁场发生元件由磁体构成。根据为光学效应层选择的设计,该磁体可以是永磁体、

非永磁体或其组合,永磁体是优选的。永磁体的典型实例包括但不限于由烧结或聚合物粘结的磁性材料制成的磁体,该磁性材料选自Alnicos,例如Alnico 5 (R1-1-1)、Alnico 5DG (R1-1-2)、Alnico 5-7 (R1-1-3)、Alnico 6 (R1-1-4)、Alnico 8 (R1-1-5)、Alnico 8HC (R1-1-7) 和Alnico 9 (R1-1-6);铁氧体,例如锶六角铁氧体( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、钡六角铁氧体、陶瓷5 (SI-1-6)、陶瓷7 (SI-1-2)、陶瓷8 (SI-1-5);选自 $\text{RECo}_5$  (其中 $\text{RE}=\text{Sm}$ 或 $\text{Pr}$ )、 $\text{RE}_2\text{TM}_{17}$  (其中 $\text{RE}=\text{Sm}$ ,  $\text{TM}=\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$ )、 $\text{RE}_2\text{TM}_{14}\text{B}$  (其中 $\text{RE}=\text{Nd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Dy}$ ,  $\text{TM}=\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ ) 的稀土磁体材料; $\text{Fe-Cr-Co}$ 的各向异性合金;选自 $\text{PtCo}$ 、 $\text{MnAlC}$ 、 $\text{RE}$ 钴5/16、 $\text{RE}$ 钴14的材料。

[0060] 配置该取向工具以产生所需光学效应层动态、三维、错觉和/或运动图像。可以通过例如US 6,759,097、EP 2 165 774 A1和EP 1 878 773 B1中公开的各种方法制造用于装饰和安全用途的多种光学效应。可以制造被称作flip-flop效应(在本领域中也称作开关效应)的光学效应。Flip-flop效应包括被过渡区隔开的第一印刷部分和第二印刷部分,其中颜料粒子在第一部分中平行于第一平面排列,且第二部分中的颜料粒子平行于第二平面排列。例如在EP 1 819 525 B1和EP 1 819 525 B1中公开了用于制造flip-flop效应的方法。也可以制造被称作滚动条效应的光学效应。滚动条效应表现出在图像相对于视角倾斜时看起来运动(“滚动”)的一个或多个对比条带,所述光学效应基于磁性或可磁化颜料粒子的特定取向,所述颜料粒子以弯曲方式排列,依循凸曲率(在本领域中也称作负弯曲取向)或凹曲率(在本领域中也称作正弯曲取向)。例如在EP 2 263 806 A1、EP 1 674 282 B1、EP 2 263 807 A1、WO 2004/007095 A2和WO 2012/104098 A1中公开了用于制造滚动条效应的方法。也可以制造被称作百叶窗效应的光学效应。百叶窗效应包括取向使得沿特定观察方向赋予下方基底表面可见性以使该基底表面上或中存在的标记或其它特征为观察者可见(同时阻止沿另一观察方向的可见性)的颜料粒子。例如在US 8,025,952和EP 1 819 525 B1中公开了用于制造百叶窗效应的方法。也可以制造被称作活动环效应的光学效应。活动环效应由看起来根据所述光学效应层的倾斜角在任何x-y方向上活动的物体如漏斗、锥体、碗、圆、椭圆和半球的视错觉图像构成。例如在EP 1 710 756 A1、US 8,343,615、EP 2 306 222 A1、EP 2 325 677 A2、WO 2011/092502 A2和US 2013/084411中公开了用于制造活动环效应的方法。

[0061] 与磁性或可磁化颜料粒子的取向部分同时、同时或随后,将该涂料组合物硬化(即变成固体或类固体状态)以固定粒子的取向。“部分同时”是指两个步骤部分同时进行,即进行各步骤的时间部分重叠。因此,本文所述的印刷装置可包含这样的硬化单元3,即其布置成在所述基底接触取向工具或以其它方式布置在取向工具上的同时硬化所述基底上的涂料组合物(部分同时或同时的磁取向和硬化),或可包含这样的硬化单元,即其布置成在所述基底不再与取向工具接触的同时硬化所述基底上的涂料组合物(在磁取向后硬化)。

[0062] 硬化包括提高该涂料组合物的粘度以形成附着在基底上的基本固体材料的步骤。硬化可涉及基于挥发性组分,如溶剂的蒸发和/或水蒸发的物理过程(即物理或热干燥)。在此,可以使用热空气、红外线或热空气和红外线的组合。或者,硬化可包括化学反应,如该涂料组合物中包含的粘合剂和任选引发剂化合物和/或任选交联化合物的固化、聚合或交联。可以通过如上文对物理硬化过程概述的热或红外辐射引发这样的化学反应,但优选包括通过辐射机制引发化学反应,包括但不限于紫外线-可见光辐射固化(下文称作UV-Vis固化)和电子束辐射固化(E-beam固化);氧化聚合(氧化成网(oxidative reticulation),通常通

过氧气和优选选自含钴催化剂、含钒催化剂、含锆催化剂、含铋催化剂和含锰催化剂的一种或多种催化剂的联合作用引发)；交联反应或它们的任何组合。(i) 在其施加在基底上之后和(ii) 在磁性或可磁化颜料粒子取向之后或同时，通常通过对该涂料组合物施加外部刺激引发这样的固化。因此，该涂料组合物优选是选自可辐射固化组合物、热干燥组合物、氧化干燥组合物及其组合的墨水或涂料组合物。辐射固化，特别是UV-Vis固化，有利地实现极快固化过程并因此由于该涂料组合物暴露在固化辐射下后的瞬时粘度提高而极大降低包含本文所述的OEL的任何制品的制备时间，因此防止在磁取向步骤后颜料粒子的任何进一步活动和因此造成的任何信息损失。

[0063] 该硬化单元优选包含一个或多个辐射源和/或一个或多个加热器(例如热空气加热器、红外加热器或包含热空气和红外的组合的加热器)。该硬化单元可用于完全固化包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物，或用于将该涂料组合物部分固化到在将基底从磁场中移除的过程中和/或之后防止磁性或可磁化颜料粒子完全或部分损失其取向的粘度。在该涂料组合物仅部分固化的情况下，在基底从磁场中移除后通过进行该涂料组合物的附加加热和/或光化学处理完成固化。

[0064] 本文所述的一个或多个辐射源优选是UV灯。所述一个或多个UV灯优选选自发光二极管(LED) UV灯、电弧放电灯(如中压汞弧(MPMA) 或金属蒸汽弧灯)、汞灯及其组合。所述一个或多个汞灯可配有至少一个配置成将与UV光谱波长对应的辐射导向涂覆基底并从涂覆基底上导出与IR光谱波长对应的辐射的分色反射器。或者，所述一个或多个汞灯可作为配有将辐射能量导向涂覆基底的波导管的UV灯使用。点源、线源和阵列(“灯幕”)是该硬化单元的合适辐射源。实例是碳弧灯、氙弧灯、中压、超高压、高压和低压汞灯(可能被卤化物掺杂)(金属卤化物灯)、微波激发的金属蒸气灯、准分子灯、super-actinic荧光灯管、荧光灯、氙气白炽灯、电子闪光灯、摄影泛光灯和激光器。

[0065] 根据本发明的一个实施方案、本文所述的印刷装置包含布置成在所述基底不再与取向工具接触的同时硬化所述基底上的涂料组合物(在磁取向后硬化)的硬化单元3。

[0066] 根据本发明的另一实施方案，本文所述的印刷装置包含布置成在所述基底接触取向工具或以其它方式布置在取向工具上的同时硬化所述基底上的涂料组合物(部分同时或同时的磁取向和硬化)的硬化单元3，其中将取向工具置于炉状(oven-like)结构内。这一实施方案可有利地用于制造基于需要长硬化时间的组合物，例如溶剂基低粘度涂料组合物和水基低粘度组合物的OEL，因为其可以增加包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物在硬化单元下的暴露时间以确保保持颜料粒子的磁取向直至实现硬化。这一实施方案可有利地用于制造基于高粘涂料组合物，例如雕刻凹版涂料组合物、聚合热塑性组合物或热固性组合物的OEL，因为其可以在磁性或可磁化颜料粒子的取向过程中临时降低所述涂料组合物的粘度。

[0067] 如本领域技术人员公知，本文所述的涂料组合物中所含的粘合剂的选择不仅取决于印刷法，还取决于硬化机制。

[0068] 根据一个实施方案，本文所述的涂料组合物是可辐射固化的涂料组合物。可辐射固化的涂料组合物包括可通过紫外-可见光辐射(下文称作可UV-Vis固化)或通过电子束辐射(下文称作EB)硬化的组合物。可辐射固化组合物是本领域中已知的并可见于标准教科书，如丛书“Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&

Paints”,第IV卷,Formulation,C.Lowe、G.Webster、S.Kessel和I.McDonald著,1996年,John Wiley&Sons与SITA Technology Limited联合出版。根据本发明的一个特别优选的实施方案,本文所述的涂料组合物是可UV-Vis固化的涂料组合物。UV-Vis固化有利地实现极快固化过程并因此极大降低本文所述的OEL、本文所述的OEC和包含所述OEL的制品和文件的制备时间。该可UV-Vis固化的涂料组合物优选包含选自可自由基固化化合物、可阳离子固化化合物及其混合物的一种或多种化合物。

[0069] 根据一个实施方案,本文所述的涂料组合物是溶剂基涂料组合物。溶剂基涂料组合物包括可通过挥发性组分,如溶剂的蒸发和/或水蒸发硬化的组合物。在此,可以使用热空气、红外或热空气和红外的组合。

[0070] 或者,可以使用聚合热塑性粘合剂材料或热固性材料。不同于热固性材料,热塑性树脂可通过加热和冷却反复熔融和凝固而不引起任何重要的性质改变。热塑性树脂或聚合物的典型实例包括但不限于聚酰胺、聚酯、聚缩醛、聚烯烃、苯乙烯聚合物、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚酰亚胺、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚亚苯基树脂(例如聚苯醚、聚苯撑氧(polyphenylene oxide)、聚苯硫醚)、聚砜和这些的混合物。

[0071] 本文所述的涂料组合物包含磁性或可磁化颜料粒子,优选非球形磁性或可磁化颜料粒子。

[0072] 本文所述的非球形磁性或可磁化颜料粒子被定义为由于它们的非球形而对硬化的粘合剂材料对其至少部分可透的入射电磁辐射具有非各向同性反射率。本文所用的术语“非各向同性反射率”是指来自第一角度的入射辐射被粒子朝某一(视角)方向(第二角度)反射的比例随该粒子的取向而变,即粒子相对于第一角度的取向改变会导致朝视角方向反射的量级不同。该非球形磁性或可磁化颜料粒子优选是长椭球或扁椭球形、片晶形或针形粒子或其中两种或更多种的混合物,更优选片晶形粒子。

[0073] 本文所述的磁性或可磁化颜料粒子,特别是非球形磁性或可磁化颜料粒子的合适实例包括但不限于包含选自钴(Co)、铁(Fe)、钆(Gd)和镍(Ni)的磁性金属;铁、锰、钴、镍或其中两种或更多种的混合物的磁性合金;铬、锰、钴、铁、镍或其中两种或更多种的混合物的磁性氧化物;或其中两种或更多种的混合物的颜料粒子。关于金属、合金和氧化物的术语“磁性”涉及铁磁(ferromagnetic)或亚铁磁(ferrimagnetic)金属、合金和氧化物。铬、锰、钴、铁、镍或其中两种或更多种的混合物的磁性氧化物可以是纯氧化物或混合氧化物。磁性氧化物的实例包括但不限于铁氧化物,如赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、二氧化铬( $\text{CrO}_2$ )、磁性铁氧体( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ )、磁性尖晶石( $\text{MR}_2\text{O}_4$ )、磁性六角铁氧体( $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ )、磁性正铁氧体( $\text{RFeO}_3$ )、磁性石榴石 $\text{M}_3\text{R}_2(\text{AO}_4)_3$ ,其中M代表二价金属,R代表三价金属,且A代表四价金属。

[0074] 本文所述的磁性或可磁化颜料粒子,特别是非球形磁性或可磁化颜料粒子的实例包括但不限于包含由一种或多种磁性金属,如钴(Co)、铁(Fe)、钆(Gd)或镍(Ni);和铁、钴或镍的磁性合金制成的磁性层M的颜料粒子,其中所述磁性或可磁化颜料粒子可以是包含一个或多个附加层的多层结构。所述一个或多个附加层优选是独立地由选自金属氟化物如氟化镁( $\text{MgF}_2$ )、氧化硅( $\text{SiO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化钛( $\text{TiO}_2$ )和氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),更优选二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的一种或多种材料制成的层A;或独立地由选自金属和金属合金,优选选自反射金属和反射金属合金,更优选选自铝(Al)、铬(Cr)和镍(Ni),再更优选铝(Al)的一种或多种材料制成的层B;或一个或多个层A(如上述那些)和一个或多个层B(如上述那些)的组合。具有

上述多层结构的磁性或可磁化颜料粒子的典型实例包括但不限于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,其中层A、磁性层M和层B选自上述那些。

[0075] 本文所述的涂料组合物可包含光学可变磁性或可磁化颜料粒子,特别是非球形光学可变磁性或可磁化颜料粒子,和/或没有光学可变性质的非球形磁性或可磁化颜料粒子,特别是非球形。优选地,本文所述的磁性或可磁化颜料粒子的至少一部分由光学可变磁性或可磁化颜料粒子,特别是非球形光学可变磁性或可磁化颜料粒子构成。除由光学可变磁性或可磁化颜料粒子的色移性质提供的显性安全(其允许在无辅助的人类知觉下容易地检测、识别和/或区分带有包含本文所述的光学可变磁性或可磁化颜料粒子的墨水、涂料组合物、涂层或层的制品或安全文件与它们的可能伪造品)外,该光学可变磁性或可磁化颜料粒子的光学性质还可用于识别OEL的可机读工具。因此,该光学可变磁性或可磁化颜料粒子的光学性质可同时用作认证法中的隐性或半隐性安全特征,其中分析该颜料粒子的光学(例如光谱)性质。

[0076] 非球形光学可变磁性或可磁化颜料粒子在用于制造OEL的涂料组合物中的应用提高该OEL作为安全文件用途中的安全特征的意义,因为这样的材料(即非球形光学可变磁性或可磁化颜料粒子)仅供安全文件印刷工业使用而非公众可购得。

[0077] 如上文提到,优选至少一部分磁性或可磁化颜料粒子由光学可变磁性或可磁化颜料粒子,特别是非球形光学可变磁性或可磁化颜料粒子构成。这些可更优选选自磁性薄膜干涉颜料粒子、磁性胆甾型液晶颜料粒子、包含磁性材料的干涉涂布颜料粒子和其中两种或更多种的混合物。本文所述的磁性薄膜干涉颜料粒子、磁性胆甾型液晶颜料粒子和包含磁性材料的干涉涂布颜料粒子优选是长椭球或扁椭球形、片晶形或针形粒子或其中两种或更多种的混合物,更优选片晶形粒子。

[0078] 磁性薄膜干涉颜料粒子是本领域技术人员已知的并例如公开在US 4,838,648;WO 2002/073250 A2;EP 0 686 675 B1;WO 2003/000801 A2;US 6,838,166;WO 2007/131833 A1;EP 2 402 401 A1和其中引用的文献中。该磁性薄膜干涉颜料粒子优选包含具有五层Fabry-Perot多层结构的颜料粒子和/或具有六层Fabry-Perot多层结构的颜料粒子和/或具有七层Fabry-Perot多层结构的颜料粒子。

[0079] 优选的五层Fabry-Perot多层结构由吸收层/介电层/反射层/介电层/吸收层多层结构构成,其中反射层和/或吸收层也是磁性层,反射层和/或吸收层优选是包含镍、铁和/或钴,和/或含镍、铁和/或钴的磁性合金和/或含镍(Ni)、铁(Fe)和/或钴(Co)的磁性氧化物的磁性层。

[0080] 优选的六层Fabry-Perot多层结构由吸收层/介电层/反射层/磁性层/介电层/吸收层多层结构构成。

[0081] 优选的七层Fabry Perot多层结构由如US 4,838,648中公开的吸收层/介电层/反射层/磁性层/反射层/介电层/吸收层多层结构构成。

[0082] 本文所述的反射层优选独立地由选自金属和金属合金,优选选自反射金属和反射金属合金,更优选选自铝(Al)、银(Ag)、铜(Cu)、金(Au)、铂(Pt)、锡(Sn)、钛(Ti)、钯(Pd)、铑(Rh)、铌(Nb)、铬(Cr)、镍(Ni)及其合金,再更优选选自铝(Al)、铬(Cr)、镍(Ni)及其合金的

一种或多种材料,再更优选铝(Al)制成。该介电层优选独立地选自金属氟化物,如氟化镁( $\text{MgF}_2$ )、氟化铝( $\text{AlF}_3$ )、氟化铈( $\text{CeF}_3$ )、氟化镧( $\text{LaF}_3$ )、氟化铝钠(例如 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )、氟化钕( $\text{NdF}_3$ )、氟化钐( $\text{SmF}_3$ )、氟化钡( $\text{BaF}_2$ )、氟化钙( $\text{CaF}_2$ )、氟化锂( $\text{LiF}$ )和金属氧化物,如氧化硅( $\text{SiO}$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),更优选选自氟化镁( $\text{MgF}_2$ )和二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的一种或多种材料,再更优选氟化镁( $\text{MgF}_2$ )制成。该吸收层优选独立地由选自铝(Al)、银(Ag)、铜(Cu)、钯(Pd)、铂(Pt)、钛(Ti)、钒(V)、铁(Fe)、锡(Sn)、钨(W)、钼(Mo)、铑(Rh)、铌(Nb)、铬(Cr)、镍(Ni)、它们的金属氧化物、它们的金属硫化物、它们的金属碳化物和它们的金属合金,更优选选自铬(Cr)、镍(Ni)、它们的金属氧化物和它们的金属合金,再更优选选自铬(Cr)、镍(Ni)和它们的金属合金的一种或多种材料制成。该磁性层优选包含镍(Ni)、铁(Fe)和/或钴(Co);和/或含镍(Ni)、铁(Fe)和/或钴(Co)的磁性合金;和/或含镍(Ni)、铁(Fe)和/或钴(Co)的磁性氧化物。当包含七层Fabry-Perot结构的磁性薄膜干涉颜料粒子优选时,该磁性薄膜干涉颜料粒子特别优选包含由Cr/ $\text{MgF}_2$ /Al/Ni/Al/ $\text{MgF}_2$ /Cr多层结构构成的七层Fabry-Perot吸收层/介电层/反射层/磁性层/反射层/介电层/吸收层多层结构。

[0083] 本文所述的磁性薄膜干涉颜料粒子是可以被认为对人类健康和环境安全并且例如基于五层Fabry-Perot多层结构、六层Fabry-Perot多层结构和七层Fabry-Perot多层结构的多层颜料粒子,其中所述颜料粒子包括一个或多个包含具有包括大约40重量%至大约90重量%铁、大约10重量%至大约50重量%铬和大约0重量%至大约30重量%铝的基本无镍组成的磁性合金的磁性层。被认为对人类健康和环境安全的多层颜料粒子的典型实例可见于EP 2 402 401 A1,其全文经此引用并入本文。

[0084] 本文所述的磁性薄膜干涉颜料粒子通常通过将不同的所需层沉积到网幅上的传统沉积技术制造。在例如通过物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)或电解沉积法沉积所需层数后,通过在合适的溶剂中溶解防粘层或通过从网幅上剥离该材料,从网幅上移除该叠层。然后使由此获得的材料碎裂成薄片,其必须通过碾磨、研磨(例如喷射研磨法)或任何合适的方法进一步加工以获得所需尺寸的颜料粒子。所得产物由具有断边、不规则形状和不同纵横比的平坦薄片构成。关于合适的磁性薄膜干涉颜料粒子的制备的进一步信息可见于例如EP 1 710 756 A1和EP 1 666 546 A1,其经此引用并入本文。

[0085] 表现出光学可变特征的合适的磁性胆甾型液晶颜料粒子包括但不限于磁性单层胆甾型液晶颜料粒子和磁性多层胆甾型液晶颜料粒子。例如在WO 2006/063926 A1、US 6,582,781和US 6,531,221中公开了这样的颜料粒子。WO 2006/063926 A1公开了单层和由其获得的具有高亮度和色移性质以及附加特定性质,如可磁化性的颜料粒子。所公开的单层和由其通过研碎所述单层获得的颜料粒子包括三维交联的胆甾型液晶混合物和磁性纳米粒子。US 6,582,781和US 6,410,130公开了片晶形胆甾型多层颜料粒子,其包含序列 $A^1/B/A^2$ ,其中 $A^1$ 和 $A^2$ 可以相同或不同并各自包含至少一个胆甾层,且B是吸收层 $A^1$ 和 $A^2$ 透射的所有或部分光的中间层,并赋予所述中间层磁性。US 6,531,221公开了片晶形胆甾型多层颜料粒子,其包含序列A/B和任选C,其中A和C是包含提供磁性的颜料粒子的吸收层,且B是胆甾层。

[0086] 合适的包含一种或多种磁性材料的干涉涂布颜料包括但不限于由选自被一个或多个层涂布的核的基底构成的结构,其中所述核或所述一个或多个层的至少一个具有磁

性。例如,合适的干涉涂布颜料包含由磁性材料如上述那些制成的核,所述核被一个或多个由一种或多种金属氧化物制成的层涂布,或它们具有由合成或天然云母、层状硅酸盐(例如滑石、高岭土和绢云母)、玻璃(例如硼硅酸盐)、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、石墨和其中两种或更多种的混合物制成的核构成的结构。此外,可能存在一个或多个附加层,如着色层。

[0087] 本文所述的磁性或可磁化颜料粒子可以被表面处理以防止它们发生在所述涂料组合物中可能发生的任何劣化和/或利于它们并入所述涂料组合物中;通常可以使用缓蚀材料和/或润湿剂。

[0088] 本文所述的涂料组合物优选包含分散在粘合剂材料中的本文所述的磁性或可磁化颜料粒子。该磁性或可磁化颜料粒子优选以大约1重量%至大约40重量%,更优选大约4重量%至大约30重量%的量存在,所述重量百分比基于包含粘合剂材料、磁性或可磁化颜料粒子和该涂料组合物的其它任选组分的涂料组合物总重量计。

[0089] 本发明进一步提供在本文所述的基底上制造本文所述的光学效应层的方法,所述方法包含步骤a) 优选本文所述的印刷单元,在本文所述的基底上施加本文所述的涂料组合物,所述涂料组合物处于第一状态,b) 使在第一状态下的所述涂料组合物暴露在本文所述的取向工具的磁场下,由此使至少一部分所述磁性或可磁化颜料粒子取向;和c) 通过本文所述的硬化单元将所述涂料组合物硬化到第二状态以将所述磁性或可磁化颜料粒子固定在它们的获得的位置和取向。

[0090] 施加步骤a) 优选通过选自丝网印刷、轮转凹版印刷、柔版印刷和雕刻凹版印刷的印刷法进行。

[0091] 网印(screen printing,在本领域中也称作丝网印刷)是一种模版法,其中经过由绷紧在例如由木材或金属(例如铝或不锈钢)制成的框架上的丝线、合成纤维(例如聚酰胺或聚酯)单丝或复丝或金属线的细织物网支承的模版将墨水转印到表面上。或者,该丝网印刷网可以是化学蚀刻、激光蚀刻或电成形(galvanically formed)的多孔金属箔,例如不锈钢箔。该网的孔隙在非图像区中堵塞并在图像区中保持开放,该图像载体被称作丝网。丝网印刷可以是平板或旋转的。例如在The Printing ink manual,R.H.Leach和R.J.Pierce, Springer Edition,第5版,第58-62页和Printing Technology,J.M.Adams和P.A.Dolin, Delmar Thomson Learning,第5版,第293-328页中进一步描述了丝网印刷。

[0092] 轮转凹版印刷(在本领域中也称作凹版印刷(gravure))是将图像元素雕刻到滚筒表面中的印刷法。非图像区处于恒定的原始水平。在印刷前,将整个印刷板(非印刷和印刷元素)加墨并被墨水淹没。在印刷前用擦拭器或刮刀从非图像区中除去墨水,以使墨水仅留在凹孔(cells)中。通过通常2至4巴的压力和通过基底与墨水之间的粘合力将图像从凹孔转移到基底上。术语轮转凹版印刷不包括依赖于例如不同类型的墨水的雕刻凹版印刷法(在本领域中也称作雕刻钢模(engraved steel die)或铜版印刷法)。在“Handbook of print media”,Helmut Kipphan, Springer Edition,第48页和The Printing ink manual, R.H.Leach和R.J.Pierce, Springer Edition,第5版,第42-51页中提供更多细节。

[0093] 柔版印刷优选使用具有刮刀,优选腔式刮刀,网纹辊和印版滚筒的单元。该网纹辊有利地具有小凹孔,其体积和/或密度决定墨水施加速率。刮刀抵着网纹辊并同时刮去过剩墨水。网纹辊将墨水转移到印版滚筒上,其最后将墨水转移到基底上。可以使用设计好的光



聚合物印版实现特定设计。印版滚筒可以由聚合物或弹性体材料制成。聚合物主要用作印版中的光聚合物,有时用作套筒上的无缝涂层。光聚合物印版由通过紫外线(UV)硬化的光敏聚合物制成。将光聚合物印版切割成所需尺寸并置于紫外线曝光装置中。该印版的一面完全暴露在紫外线下以硬化或固化该印版的底部。然后将该印版翻面,在未固化面上安装该作业(job)的负片并使该印版进一步暴露在紫外线下。这使该印版的图像区硬化。然后加工该印版以从非图像区中除去未硬化的光聚合物,这降低这些非图像区中的印版表面。在加工后,干燥该印版并施以后曝光剂量的紫外线以固化整个版。在Printing Technology, J.M.Adams和P.A.Dolin, Delmar Thomson Learning, 第5版, 第359-360页和The Printing ink manual, R.H.Leach和R.J.Pierce, Springer Edition, 第5版, 第33-42页中描述了用于柔版印刷的印版滚筒的制备。

[0094] 雕刻凹版印刷(intaglio printing)在本领域中被称作雕刻铜版印刷和雕刻钢模(engraved steel die)印刷。在雕刻凹版印刷过程中,向承载刻有要印刷的图案或图像的印版的雕刻钢筒供应墨筒(或chablon cylinder)的墨水,各墨筒以至少一个相应的颜色加墨以形成安全特征。在加墨后,通过旋转擦拭筒(wiping cylinder)或通过纸擦拭或纸巾擦拭("calico")擦去雕刻凹版印刷版的表面上的任何过量墨水。该印刷筒的雕花中的剩余墨水在压力下转移到要印刷的基底上,同时通过擦拭溶液清洁该擦拭筒。在擦拭步骤后,使加墨的凹版与基底接触并在压力下将墨水从该雕刻凹版印刷版的雕花转移到要印刷的基底上以在基底上形成厚印刷图案。雕刻凹版印刷法的特征之一在于,可以利用雕刻凹版印刷版的相应浅或深的凹槽从几微米至几十微米改变转移到基底上的墨水的膜厚度,通过基底的压花强化由雕刻凹版墨层厚度产生的intaglio relief,所述压花通过墨水转移过程中的压力产生。由雕刻凹版印刷带来的触感赋予纸币其典型和可识别的触感。与需要液体墨水的丝网印刷、轮转凹版印刷和柔版印刷相比,雕刻凹版印刷依赖于具有在40℃和1000s<sup>-1</sup>下5至40Pa.s的粘度的油性糊状(高粘)墨水。雕刻凹版印刷进一步描述在例如The Printing ink manual, R.H.Leach和R.J.Pierce, Springer Edition, 第5版, 第74页和Optical Document Security, R.L.van Renesse, 2005, 第3版, 第115-117页中。

[0095] 使用用于使其根据所需取向图案取向的本文所述的包含取向工具的取向装置使本文所述的涂料组合物中所含的磁性或可磁化颜料粒子取向。由此,使永磁性颜料粒子取向以使其磁轴与该颜料粒子位置的外磁场线的方向对齐。通过外磁场使没有固有永磁场的可磁化颜料粒子取向以使其最长维度的方向与该颜料粒子位置的磁场线对齐。在该颜料粒子具有包括具有磁性或可磁化性质的层的层结构的情况下,上述内容类似地适用。在这种情况下,磁性层的最长轴或可磁化层的最长轴与磁场的方向对齐。

[0096] 在本文所述的包含磁性或可磁化颜料粒子的涂料组合物在尚未硬化状态下的同时,即在其仍足够湿或软以使其内的磁性或可磁化颜料粒子可运动和旋转的同时(即在该涂料组合物在第一状态下的同时),对该涂料组合物施以磁场以实现粒子的取向。使磁性或可磁化颜料粒子磁取向的步骤包括使施加的涂料组合物在“湿”(即仍为液体并且不太粘,即在第一状态下)的同时暴露在本文所述的取向装置生成的指定磁场下由此使磁性或可磁化颜料粒子沿该磁场的场线取向以形成取向图案的步骤。

[0097] 制造本文所述的OEL的方法包含将该涂料组合物硬化到第二状态以将磁性或可磁化粒子以所需图案固定在它们的获得的位置和取向以形成OEL的硬化步骤(步骤c)),由



此将该涂料组合物转化成第二状态。通过这种固定,形成固体涂层或层。该硬化步骤可通过上述方法进行。该硬化步骤(步骤c))可以与步骤b)同时进行或在步骤b)之后进行。但是,从步骤b)结束到步骤c)开始的时间优选相对较短以避免任何去取向(de-orientation)和信息损失。通常,步骤b)结束与步骤c)开始之间的时间小于1分钟,优选小于20秒,更优选小于5秒。特别优选在取向步骤b)结束和硬化步骤c)开始之间基本没有时间间隙,即步骤c)紧随在步骤b)后或在步骤b)仍在继续的同时已开始。

[0098] 如果需要,可以在步骤a)之前在基底上施加打底层。这可以增强本文所述的OEL的品质或促进粘合。这样的打底层的实例可见于W02010/058026A2。

[0099] 本文所述的基底优选选自纸或其它纤维材料,如纤维素、含纸材料、玻璃、金属、陶瓷、塑料和聚合物、金属化塑料或聚合物、复合材料和它们的混合物或组合。典型的纸、纸类或其它纤维材料由各种纤维,包括但不限于马尼拉麻、棉、亚麻、木浆及其混合物制成。如本领域技术人员公知,棉和棉/亚麻共混物优选用于纸币,而木浆常用于非纸币型安全文件。塑料和聚合物的典型实例包括聚烯烃,如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP),聚酰胺、聚酯,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)和聚氯乙烯(PVC)。纺粘烯烃纤维,如以商标 **Tyvek®** 出售的那些也可用作基底。金属化塑料或聚合物的典型实例包括具有连续或不连续布置在其表面上的金属的上述塑料或聚合物材料。金属的典型实例包括但不限于铝(Al)、铬(Cr)、铜(Cu)、金(Au)、铁(Fe)、镍(Ni)、银(Ag)、它们的组合或两种或更多种上述金属的合金。可以通过电沉积法、高真空涂布法或溅射法进行上述塑料或聚合物材料的金属化。复合材料的典型实例包括但不限于纸和至少一种塑料或聚合物材料(如上述那些)以及并入纸类或纤维材料(如上述那些)中的塑料和/或聚合物纤维的多层结构或层压材料。当然,该基底可包含技术人员已知的附加添加剂,如施胶剂、增白剂、加工助剂、增强剂或湿增强剂等。本文所述的基底可以是卷筒纸(web)形状(例如上述材料的连续片材)或单片形状。

[0100] 可以直接在其应永久停留在其上的基底上提供本文所述的OEL(如用于纸币用途)。或者,也可以在用于制造用途的临时基底上提供OEL,随后从其上移除该OEL。这可以例如有利于OEL的制造,特别在粘合剂材料仍处于其流化态的同时。此后,在用于制造OEL的涂料组合物硬化后,可以从OEL上除去临时基底。或者,也可以在用于制造转印箔的临时基底上提供本文所述的OEL,其可以在单独转印步骤中施加到文件或制品上。为此,为该基底提供防粘涂层,如本文所述在其上制造一个或多个OEL。当本文所述的OEL要在临时基底上提供时,该涂料组合物在硬化步骤后必须是在物理上为一个整体的形式,例如在通过硬化形成塑性或片状材料的情况下。由此,可以提供由OEL本身构成(即基本由取向磁性或可磁化颜料粒子、用于将颜料粒子固定在它们的取向并下并形成薄膜状材料,如塑料膜的硬化粘合剂组分和附加任选组分构成)的薄膜状透明和/或半透明材料。

[0101] 本文还描述了在本文所述并进一步包含一个或多个粘合剂层的基底上制造本文所述的OEL的方法。可以在包含本文所述的OEL的基底上施加所述一个或多个粘合剂层。优选可以在硬化步骤完成后在包含OEL的基底上施加所述一个或多个粘合剂层。在这样的情况下,形成包含一个或多个粘合剂层、OEL和基底的粘性标签。可以将这样的标签粘贴到所有种类的文件或其它制品或物品上,而无需印刷或涉及机械并且相当费力的其它过程。

[0102] 根据本发明的一个实施方案、本文所述的基底在本文所述的基底上包含多于一个

OEL, 例如其可包含两个、三个等OEL。该基底可包含第一OEL和第二OEL, 其中两者都存在于基底的同一面上或其中一个存在于基底的一面上且另一个存在于基底的另一面上。如果在基底的同一面上提供, 第一和第二OEL可以彼此相邻或不相邻。另外或者, OEL之一可以部分或完全重叠在另一OEL上。用于制造第一OEL的磁性或可磁化颜料粒子和用于制造第二OEL的磁性或可磁化颜料粒子的磁取向可以同时或依次进行, 进行或不进行粘合剂材料的中间硬化或部分硬化。

[0103] 本文所述的OEL可用于装饰用途以及用于保护和认证安全文件。本发明还包括包含本文所述的OEL的制品和装饰物。该制品和装饰物可包含多于一个本文所述的光学效应层。制品和装饰物的典型实例包括但不限于奢侈品、化妆品包装、汽车部件、电子/电气设备、家具等。

[0104] 本发明的一个重要方面涉及包含本文所述的OEL的安全文件。该安全文件可包含多于一个本文所述的OEL。

[0105] 安全文件包括但不限于有价文件和有价商品。有价文件的典型实例包括但不限于纸币、契据、票据、支票、收据、印花税票和税签、合同等、身份证件如护照、身份证、签证、驾照、银行卡、信用卡、交易卡、进出证件或卡、门票、公共交通票或titles等, 优选纸币、身份证件、授权文件、驾照和信用卡。术语“有价商品”是指包装材料, 特别是化妆品、营养保健品、药品、酒、饮料或食品、电气/电子制品、织物或珠宝, 即应防止伪造和/或非法复制以保证该包装的内容物, 例如真药的制品。这些包装材料的实例包括但不限于标签, 如认证品牌标签、篡改标志标签和封条。要指出, 所公开的基底、有价文件和有价商品仅用于举例说明, 而非限制本发明的范围。为了进一步提高安全文件的安全水平和防伪造和非法复制性, 该基底可包含印刷、涂布或激光打标或激光穿孔的标记、水印、安全线、纤维、圆片、发光化合物、窗口、箔、贴花及其组合。同样为了进一步提高安全文件的安全水平和防伪造和非法复制性, 该基底可包含一种或多种标记物或示踪剂和/或可机读物质(例如发光物质、UV/可见光/IR吸收物质、磁性物质及其组合)。

[0106] 或者, 该OEL可以制造到辅助基底, 例如安全线、安全条、箔、贴花、窗口或标签上, 随后在单独步骤中转移到安全文件上。

[0107] 技术人员可以设想出对上述具体实施方案的若干修改而不背离本发明的精神。本发明包括这样的修改。

[0108] 此外, 本说明书通篇提到的所有文献全文经此引用并入本文, 就像充分阐述在本文中一样。

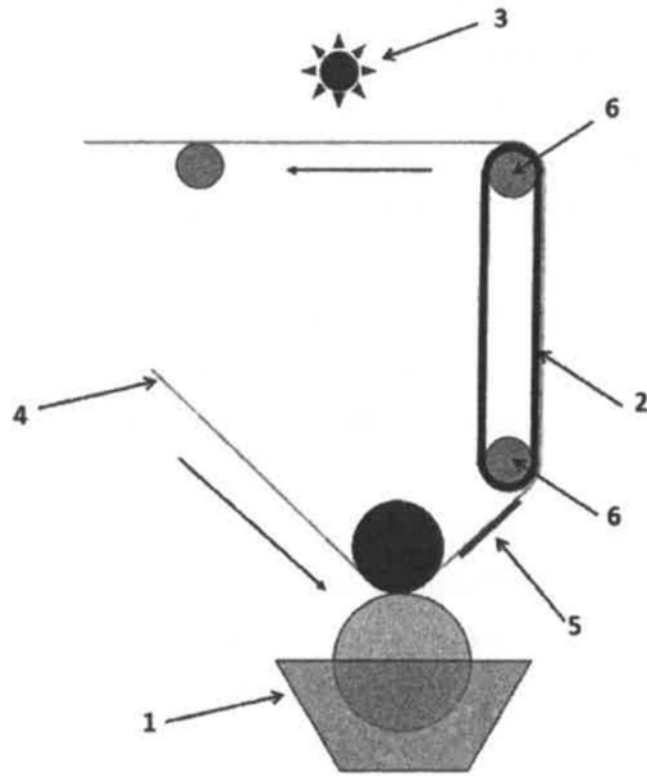


图1

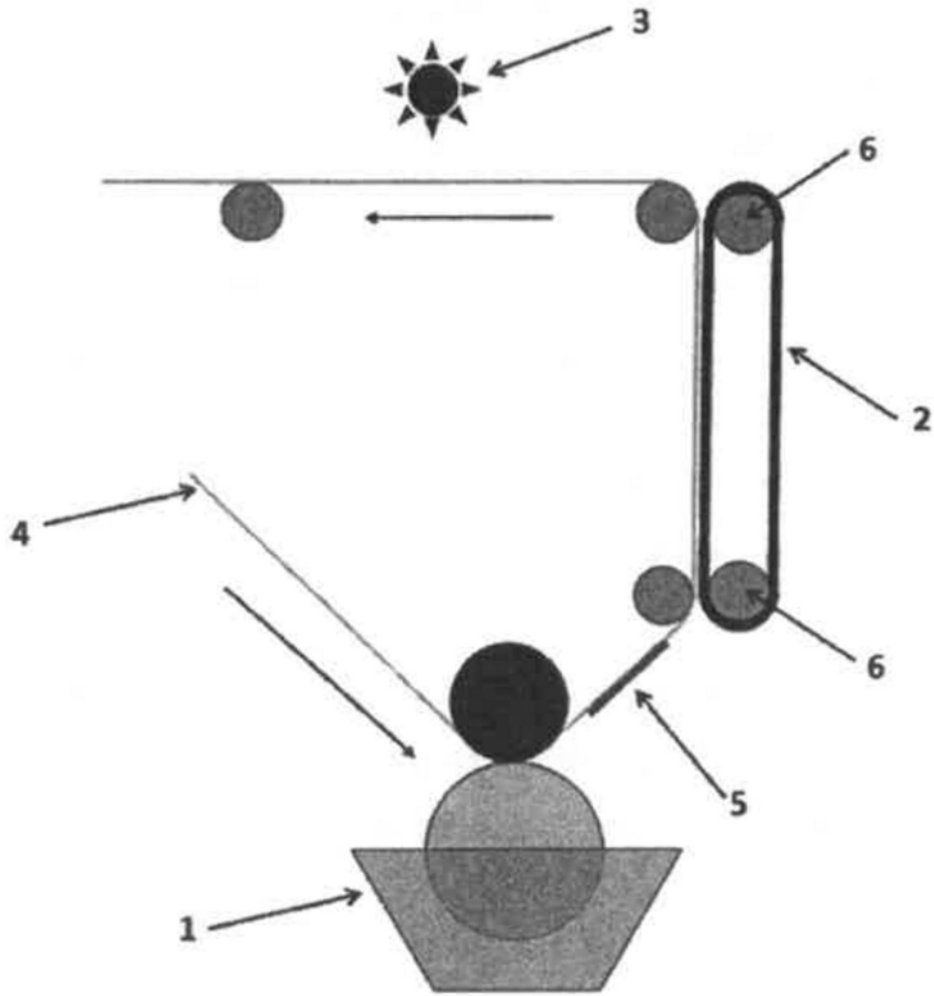


图2