



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105636794 B

(45)授权公告日 2019.05.03

(21)申请号 201480056898.2

(73)专利权人 锡克拜控股有限公司

(22)申请日 2014.10.09

地址 瑞士普里利

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 C·加尼耶 L·维利尤米尔  
C·巴斯吉耶

申请公布号 CN 105636794 A

(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

(43)申请公布日 2016.06.01

(51)Int.CI.

B41M 3/14(2006.01)

B41M 1/10(2006.01)

(30)优先权数据

13189087.3 2013.10.17 EP

(56)对比文件

US 2009/0174914 A1, 2009.07.09,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.15

审查员 周玲艳

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/071665 2014.10.09

权利要求书3页 说明书21页 附图1页

(87)PCT国际申请的公布数据

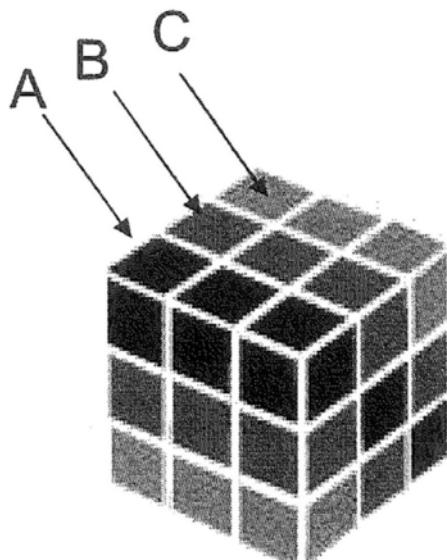
W02015/055504 EN 2015.04.23

(54)发明名称

用于生产光学可变安全特征的轮转凹版印  
刷方法

(57)摘要

本发明涉及光学可变元件领域,所述光  
学可变元件包括基于包含胆甾型液晶聚合  
物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有在至  
少一个视角呈现不同的CIE(1976)颜色指数参数  
和/或选择性反射带的不同位置的至少两种、优  
选至少三种图案,以保护安全文件免遭伪造和/  
或非法复制。特别地,本发明涉及用于制造所述  
特征的方法,其中所述方法包括以下步骤:a)通  
过轮转凹版印刷方法,使用具有至少两种、优  
选至少三种不同的雕花的凹版滚筒,在基材上施用  
单个胆甾型液晶前体组合物;b)加热所施用的  
组合物以将所述组合物带至胆甾型液晶态,和c)  
固化所述组合物以形成基于包含胆甾型液晶聚合  
物的单一固化的油墨的区域。



1. 一种用于在使用单个胆甾型液晶前体组合物的单一印刷步骤中制造光学可变安全特征的方法, 所述光学可变安全特征由基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域构成, 所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种图案, 所述方法包括以下步骤:

a. 通过轮转凹版印刷方法, 使用具有至少两种不同的雕花的凹版滚筒, 在基材上施用所述单个胆甾型液晶前体组合物,

b. 加热所施用的组合物以将所述组合物带至胆甾型液晶态, 和

c. 固化所述组合物以形成基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述的基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少三种图案, 并且在步骤a中使用的凹版滚筒具有至少三种不同的雕花。

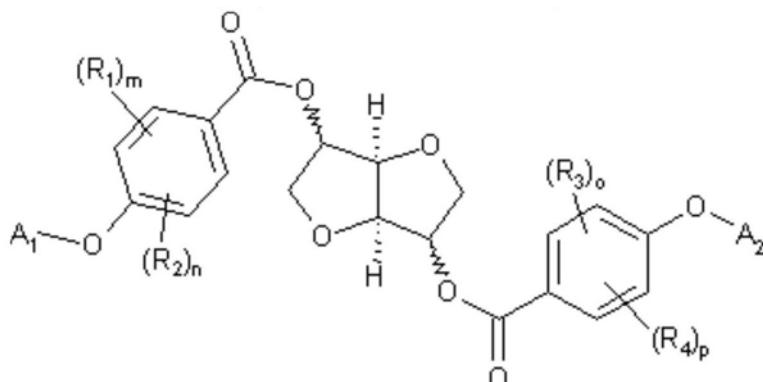
3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中该至少两种图案或至少三种图案在至少一个视角呈现至少5纳米的选择性反射带的差异  $\Delta \lambda_{\text{最大反射率}}$ , 和/或至少3的总色差  $\Delta E^*_{A-B}$ 。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中该至少两种图案或至少三种图案在至少一个视角呈现至少10纳米的选择性反射带的差异  $\Delta \lambda_{\text{最大反射率}}$ , 和至少3的总色差  $\Delta E^*_{A-B}$ 。

5. 根据权利要求3所述的方法, 其中该至少两种图案或至少三种图案在至少一个视角呈现至少4的总色差  $\Delta E^*_{A-B}$ 。

6. 根据权利要求3所述的方法, 其中该至少两种图案或至少三种图案在至少一个视角呈现至少10纳米的选择性反射带的差异  $\Delta \lambda_{\text{最大反射率}}$ , 和至少4的总色差  $\Delta E^*_{A-B}$ 。

7. 根据权利要求1所述的方法, 其中单个胆甾型液晶前体组合物包括 (i) 一种或多种向列型化合物A, 以20重量%至50重量%的量; 和 (ii) 一种或多种式 (I) 的手性掺杂剂化合物B, 以0.1重量%至30重量%的量; 重量百分比基于单个胆甾型液晶前体组合物的总重量:



(I)

其中:

A<sub>1</sub>和A<sub>2</sub>各自独立地表示式 (i) 至 (vi) 之一的基团:

-[ (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C (0)-CH=CH<sub>2</sub> (i);

-C (0)-D<sub>1</sub>-O-[ (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C (0)-CH=CH<sub>2</sub> (ii);

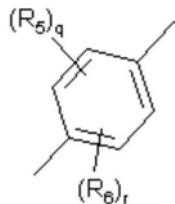
-C (0)-D<sub>2</sub>-O-[ (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C (0)-CH=CH<sub>2</sub> (iii);

-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C (0)-CH=CH<sub>2</sub> (iv);

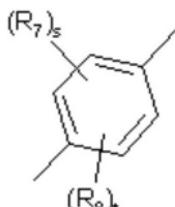
-C (0)-D<sub>1</sub>-O-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C (0)-CH=CH<sub>2</sub> (v);

$-\text{C}(0)-\text{D}_2-\text{O}-[\text{COO}-\text{(CH}_2\text{)}_y-\text{O}]_z-\text{C}(0)-\text{CH}=\text{CH}_2$  (vi) ;

$\text{D}_1$  表示下式的基团



$\text{D}_2$  表示下式的基团



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{R}_7$  和  $\text{R}_8$  各自独立地表示  $\text{C}_1\text{--C}_6$  烷基或  $\text{C}_1\text{--C}_6$  烷氧基；

$\text{m}, \text{n}, \text{o}, \text{p}, \text{q}, \text{r}, \text{s}$  和  $\text{t}$  各自独立地表示 0、1 或 2；

$\text{y}$  表示 0、1、2、3、4、5 或 6；

如果  $\text{y}$  等于 0 则  $\text{z}$  等于 0，如果  $\text{y}$  等于 1 至 6 则  $\text{z}$  等于 1。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在  $55^\circ\text{C}$  至  $150^\circ\text{C}$  的温度下加热所施用的组合物。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中固化步骤 c) 通过辐射进行。

10. 具有至少两种不同的雕花的轮转凹版印刷方法用滚筒在使用单个胆甾型液晶前体组合物的单一印刷步骤中用于生产光学可变安全元件的用途，所述光学可变安全元件由基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域构成，所述区域具有在至少一个视角呈现不同的 CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种图案。

11. 一种通过如权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法获得的光学可变安全特征，所述光学可变安全特征由基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域构成，所述区域具有在至少一个视角呈现不同的 CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种图案。

12. 根据权利要求 11 所述的光学可变安全特征，其中所述的基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域具有在至少一个视角呈现不同的 CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少三种图案。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的光学可变安全特征，其中该至少两种或至少三种图案在至少一个视角呈现至少 5 纳米的选择性反射带的差异  $\Delta \lambda_{\text{最大反射率}}$ ，和/或至少 3 的总色差  $\Delta E^*_{\text{A-B}}$ 。

14. 根据权利要求 13 所述的光学可变安全特征，其中该至少三种图案在至少一个视角呈现至少 10 纳米的选择性反射带的差异  $\Delta \lambda_{\text{最大反射率}}$ 。

15. 根据权利要求 13 所述的光学可变安全特征，其中该至少三种图案在至少一个视角呈现至少 4 的总色差  $\Delta E^*_{\text{A-B}}$ 。

16. 根据权利要求 13 所述的光学可变安全特征，其中该至少三种图案在至少一个视角呈现至少 10 纳米的选择性反射带的差异  $\Delta \lambda_{\text{最大反射率}}$ ，和至少 4 的总色差  $\Delta E^*_{\text{A-B}}$ 。

17. 根据权利要求 11 所述的光学可变安全特征，其中所述光学可变安全特征为安全线

或转印箔。

18. 根据权利要求11至17中任一项所述的光学可变安全特征在保护安全文件的防伪造或欺诈中的用途。

19. 根据权利要求18所述的用途,其中,所述安全文件选自纸钞、身份证明文件、支票、代金券、交易卡、邮票和税标签。

20. 一种安全文件,其包括根据权利要求11至17中任一项所述的光学可变安全特征。

21. 一种用于制造安全文件的方法,其包括为安全文件提供根据权利要求11至17中任一项所述的光学可变安全特征的步骤。

22. 根据权利要求21所述的方法,其包括如下步骤:

a. 通过轮转凹版印刷方法,使用具有至少两种不同的雕花的凹版滚筒,在安全文件上施用单个胆甾型液晶前体组合物,

b. 加热所施用的组合物以将所述组合物带至胆甾型液晶态,和

c. 固化所述组合物以在安全文件上形成基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种图案。

23. 根据权利要求21所述的方法,其中光学可变安全特征作为单独的安全特性提供,并随后被施用到安全文件上或插入到安全文件中。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述光学可变安全特征作为转印箔或安全线提供。

## 用于生产光学可变安全特征的轮转凹版印刷方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于保护安全文件免遭伪造和/或非法复制的由胆甾型液晶材料制成的光学可变安全元件领域。特别地,本发明涉及,为获得特定的安全元件,待用于轮转凹版印刷方法中以印刷安全文件的胆甾型液晶材料。

### 背景技术

[0002] 随着彩色复印和印刷的不断提高质量,以及保护不具有可复制的效果以免遭伪造、篡改或非法复制的安全文件(如纸钞、有价值的文件或卡片、交通票或卡片、税票和产品标签)的尝试,在这些文件中掺入各种安全元件已经成为常规的做法。安全元件的典型例子包括安全线、窗、纤维、乩板(planchettes)、箔、贴花、全息图、水印、防伪油墨,其包含光学可变颜料、磁性或可磁化的薄膜干涉颜料、干涉涂布的颗粒、热致变色颜料、光致变色颜料、发光性、红外线吸收性、紫外线吸收性或磁性的化合物。

[0003] 色移元件(在本领域中也称为光学可变元件或角异色性元件)显示出视角或入射角依赖性颜色,并用于保护纸钞或其他安全文件免遭通过通常可获得的彩色扫描、打印和复印办公设备进行的伪造和/或非法复制。

[0004] 具有带手性相的液晶结构的材料,也称为胆甾型液晶材料,是已知的并用作光学可变元件。

[0005] 胆甾型液晶聚合物呈现垂直于其分子的纵轴的螺旋超结构形式的分子序。螺旋超结构提供遍及整个液晶材料的周期折射率调制,其反过来导致对光的确定波长的选择性透射/反射(干涉滤光效应)。胆甾型液晶聚合物可以通过使一种或多种具有手性相的可交联物质(向列型化合物)排列和取向而获得。螺旋分子排列的特定情况导致胆甾型液晶材料在所确定的波长范围内呈现反射圆偏振光组分的性质,其中,所述圆偏振光可为左手性的或右手性的,这取决于分子螺旋的旋转。由胆甾型液晶聚合物反射的波长范围由其周期折射率调制的几何形状(即,分子螺旋的螺距)确定,如本领域技术人员公知。螺距(即,螺旋形排列完成一个完整的360°旋转的距离)可特别地通过改变可选择的因素(包括温度和溶剂浓度)、通过改变手性组分的性质以及向列和手性化合物的比例来调节。可通过交联(聚合)反应最终冻结材料的螺距,使得所得胆甾型液晶聚合物的颜色不再取决于外部因素如温度。

[0006] 可用于安全文件的胆甾型液晶聚合物的色移的范围可能是有限的,并且为了增加胆甾型液晶聚合物的色域的目的,改进反射特性和由此增大可用的颜色的范围可为有利的。

[0007] 如上所述,来自胆甾型液晶聚合物的反射光取决于其螺旋结构的螺距并因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当量的手性组分,导致向更短的波长的色移改进。然而,对于在针对每个特定的应用和每个所需的色移效果的制造过程中定制胆甾型液晶材料,这既不是直接的,也不是经济有效的。此外,胆甾型液晶聚合物的色移性质的微调是精细的步骤,通常导致时间和/或材料的重大的浪费。

[0008] US2007/0224341公开了一种方法,其中通过涂布或印刷方法,使得手性液晶层与

提取介质(萃取剂)以使得物质扩散出液晶层进入萃取剂发生的方式接触。所公开的方法包括以下步骤:i)向支撑体施用可聚合的或可固化的手性液晶材料的第一层,ii)将可聚合的手性液晶材料的第一层部分或完全聚合或固化,iii)向部分或完全聚合的或固化的第一液晶层施用至少一个一种或多种提取介质的另外的层,和iv)在适当情况下,完全聚合或固化第一液晶层和/或一个或多个所述另外的层。

[0009] WO2007/138255A1公开了形成可定制的安全装置的方法,其包括如下步骤:在基材上形成液晶层、与液晶层的一侧的至少一部分重叠的至少部分吸收性的层,且在选定的区域内至少一个定制区域与液晶层的相对侧的至少一部分重叠。所述定制区域改进了液晶层的色移性质,并且这种改进对于观察者是明显的,因为随着视角的变化,观察到不同的颜色。

[0010] US7,033,653公开了一种双折射标记,其包括具有不同厚度的离散区域的液晶材料,所述标记通过向基材施用液晶材料的溶液的液滴并使得溶剂蒸发而制备。然而,所公开的方法可能重复性差,因为液晶层的厚度可能容易改变。

[0011] WO2012/076533A1公开了改变由固化态的手性液晶前体组合物显示的选择性反射带的位置的方法。所公开的方法包括向前体组合物中掺入至少一种盐的步骤,所述盐能够改变由固化态的前体组合物显示的选择性反射带的位置。

[0012] WO2012/076534A1公开了改变由固化的手性液晶前体组合物显示的选择性反射带的位置的方法,所述手性液晶前体组合物包含(i)一种或多种向列型化合物,(ii)能够引发固化的组合物的胆甾态的一种或多种手性掺杂剂化合物,和(iii)至少一种盐,与由不含所述至少一种盐的固化的组合物显示的选择性反射带的位置相比,所述至少一种盐改变由固化的组合物显示的选择性反射带的位置。所公开的方法包括使得组合物与改性树脂接触的步骤,所述改性树脂由一种或多种可聚合的单体制得(单体中的至少一种包含选自O、N和S的杂原子),并能够改变由包含至少一种盐的固化的手性液晶前体组合物显示的选择性反射带的位置。

[0013] US2013/0029169公开了使用两种不同的液晶涂料组合物在基材上产生多色涂层的方法,所述多色涂层显示出至少三种不同的颜色。所公开的方法包括在基材上涂布含有第一可聚合向列型液晶材料的第一涂料组合物,并随后在基材上涂布含有第二可聚合向列型液晶材料的第二涂料组合物(而此时第一涂料组合物仍处于未聚合状态),其中第一和第二涂料组合物在至少一个限定区中重叠,然后聚合所得的涂层。

[0014] 因此,仍然需要一种用于以简单的、经济的、改进的、可预测的、可重复的和受控的方式制造基于胆甾型液晶聚合物的多色光学可变安全特征的方法。

## 发明内容

[0015] 因此,本发明的一个目的是克服上述现有技术的缺陷。该目的通过提供一种用于制造光学可变安全特征的方法和其所述的光学可变安全特征实现,所述光学可变安全特征包括基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE(1976)颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种、优选至少三种图案,所述方法包括以下步骤:

[0016] a) 通过轮转凹版印刷方法,使用具有至少两种、优选至少三种不同的雕花的凹版

滚筒,在基材上施用单个胆甾型液晶前体组合物,

[0017] b) 加热所施用的组合物以将所述组合物带至胆甾型液晶态,和

[0018] c) 固化所述组合物以形成基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域。

[0019] 本文公开并要求保护具有至少两种、优选至少三种不同的雕花的轮转凹版印刷方法用滚筒用于本文所述的生产光学可变安全文件的用途。

[0020] 本文公开并要求保护本文所述的光学可变安全特征用于保护包含所述光学可变安全特征的一个或多个安全文件的用途。

[0021] 本文公开并要求保护一种用于制造安全文件的方法,包括为安全文件提供本文所述的光学可变安全特征的步骤。

[0022] 本发明给出的方法的一个特别有利的特性在于提供使用单个胆甾型液晶前体组合物在单一的印刷步骤中印刷多色光学可变安全特征的容易调节和可预测的方式的能力,从而降低传统印刷方法的复杂性。包括胆甾型液晶聚合物的图案的颜色和/或色移性质的定制得益于设计灵活性,因为可由在单一步骤中施用的单一组合物生产具有不同的光学性质的多种图案。这使得能够提前生产胆甾型液晶材料,并随后在将其施用到包含所述光学可变安全特征的安全文件上的过程中定制和/或精修胆甾型液晶材料。

[0023] 附图简述

[0024] 图1表示由根据本发明的方法生产的光学可变安全特征的一个例子,其包括基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和选择性反射带的不同位置的三个图案(A,B和C)。

## 具体实施方式

[0025] 下面的定义待用于解释在说明书中讨论的和在权利要求中描述的术语的含义。

[0026] 如本文所使用的,不定冠词“a”指示一个以及一个以上,并不必须限制其指涉名词为单数。

[0027] 如本文所使用的,术语“约”是指所讨论的量或值可以是所指定的值或在其附近的一些其它值。该短语意指,在所示值的±5%范围以内的类似值得到根据本发明的类似的结果或效果。

[0028] 如本文所使用的,术语“和/或”或“或/和”是指可以存在全部或仅一个所述组中的元素。例如,“A和/或B”应指“仅有A,或仅有B,或有A和B两者”。

[0029] 如本文所使用的,术语“至少”是指限定一个或一个以上,例如一个或两个或三个。

[0030] 如本文所使用的,术语“包括”或变体如“包括 (comprises)”或“包括 (comprising)”将被理解为暗示包括所述的特征、整体、步骤或组分,或包括特征、整体、步骤或组分的群组,但不排除存在或还有一个或多个其他特征、整体、步骤或组分。

[0031] 如本文所使用的,术语“组合物”是指能够形成在固体基材上的涂层的任何组合物。

[0032] 如本文所使用的,术语“多色安全特征”是指包括两个或更多个印刷图案的任何安全特征,所述印刷图案在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置。

[0033] 如本文所使用的,术语“选择性反射带”是指波长,在该波长下由包含所述胆甾型

液晶聚合物的所述单一固化的油墨制得的图案显示出最大反射率 ( $\lambda_{\text{最大反射率}}$ )。

[0034] 通过如下方法生产包括基于包含胆甾型液晶聚合物的单一色移油墨的区域的光学可变安全特征,所述区域具有厚度不同的至少两种、优选至少三种图案,所述至少两种、优选至少三种图案在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置 ( $\lambda_{\text{最大反射率}}$ ),所述方法包括通过轮转凹版印刷方法,使用具有至少两种、优选至少三种不同的雕花的凹版滚筒,在基材上施用单个胆甾型液晶前体组合物的步骤。当该区域具有至少两种图案时,使用具有至少两种不同的雕花的凹版滚筒。当该区域具有至少三种图案时,使用具有至少三种不同的雕花的凹版滚筒。本文所描述的区域的至少两种图案可以彼此相邻,或者可以间隔开。当本文所描述的区域包括至少三种图案时,所述三种图案可以是彼此相邻的,可以间隔开,或者可以以组合的方式布置(例如两种图案是彼此相邻的,且第三种图案是与所述两种图案中的一种间隔开的、或者是与所述两种图案间隔开的)。

[0035] 如本文所使用的,术语“不同的雕花”是指具有不同雕花参数的雕花,所述雕花参数例如为如归因于如本文所述所使用的制造方法的格特征和构造(包括例如对角线的)、雕花的体积和形式。雕花的格特征和构造必须是如此不同,使得可能用其制造所需的光学可变安全特征,所述光学可变安全特征包括基于胆甾型液晶聚合物的区域,所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种、优选至少三种图案。

[0036] 光学可变安全特征(优选通过上述方法获得)包括基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种、优选至少三种图案。如本文所使用的,术语“基于”是指光学可变安全特征的区域由一个单一固化的油墨制得,即,其在整个区域中具有相同的化学组成。由于其使用不同印刷滚筒的雕花在基材上的施用,区域内的图案在具体的光学特性上不同。

[0037] 如本领域公知的,染料、颜料、涂料和层可通过其CIE (1976) 颜色指数参数a\*、b\*和L\*来表征。CIELab色空间是由Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) 于1976年定义的,并且表示三维、直角坐标系。术语“CIE (1976) 参数”根据ISO11664-4:2008理解。一些例子可以在标准教科书(例如“Coloristik für Lackanwendungen”,Tasso **Bäurle**等人,Farbe und Lack Edition,2012,ISBN 978-3-86630-869-5)中找到。垂直坐标L指定颜色的亮度,2个水平坐标a和b表示分别在红/绿和蓝/黄轴上的色相和饱和度。根据一个实施方案,本文所述的至少两种、优选至少三种图案在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数。第一图案A和第二图案B的不同的CIE (1976) 颜色指数参数由它们的总色差 $\Delta E^*_{A-B}$ 表征。所述 $\Delta E^*_{A-B}$ 值根据下列公式计算:

$$[0038] \Delta E^*_{A-B} = ((L^*_{B-A})^2 + (a^*_{B-A})^2 + (b^*_{B-A})^2)^{1/2}$$

[0039] 其中参数

[0040]  $L^*_{A-B}$ 表示组分A的CIE (1976) L\*值

[0041]  $L^*_{B-A}$ 表示组分B的CIE (1976) L\*值

[0042]  $a^*_{A-B}$ 表示组分A的CIE (1976) a\*值

[0043]  $a^*_{B-A}$ 表示组分B的CIE (1976) a\*值

[0044]  $b^*_A$ 表示组分A的CIE (1976)  $b^*$ 值

[0045]  $b^*_B$ 表示组分B的CIE (1976)  $b^*$ 值

[0046] 优选地,本文所述的区域包括至少两种图案、优选至少三种图案,所述图案在至少一个视角具有至少5纳米、更优选至少10纳米的 $\Delta \lambda_{\text{最大反射率}}$ (即,选择性反射带的差异),和/或至少约3、更优选至少约4的 $\Delta E^*_{A-B}$ (总色差)。上文定义的 $\Delta E^*_{A-B}$ 值使用来自Datacolor的分光光度计SF300测得。测量使用具有几何漫射照明器/在8°检测(球直径:67毫米;BaSO<sub>4</sub>涂布的,光源:脉冲氙,过滤至约D65(标准观察者10°))的双光束分光光度计进行。

[0047] 色移元件(在本领域中也称为角异色性元件或光学可变元件)显示出视角或入射角依赖性颜色,并用于保护纸钞或其他安全文件免遭通过通常可获得的彩色扫描、打印和复印办公设备进行的伪造和/或非法复制。例如,色移涂层或层在视角变化(例如,从相对于所述涂层或层的平面约90的视角变化至相对于所述涂层或层的平面约22.5°的视角)时表现出色移,从色彩印象CI1(例如,绿色)至色彩印象CI2(例如,蓝色)。除了由色移性质提供的显性安全(它允许使用无辅助的人体感觉从它们可能的仿冒品中容易地检测、识别和/或辨别安全元件或包含所述元件的安全文件),色移性质还可用作用于识别所述安全元件或安全文件的机器可读的工具。

[0048] 也可以理解的是,本发明并不限于电磁谱的可见范围内。例如,本文所描述的至少两种、优选至少三种图案中的一种或多种可在至少一个视角呈现选择性反射带的不同位置,和/或在可见光、IR(红外线)或UV(紫外线)范围内不同的CIE (1976) 颜色指数参数,和/或从可见光范围至IR范围、或从UV范围至可见光范围、或从UV范围至IR范围的色移性质;其中电磁谱的IR、可见光和UV部分分别大致对应于在700–2500nm、400–700nm、和200–400nm之间的波长。

[0049] 如本领域技术人员公知的,术语轮转凹版印刷是指例如在“Handbook of print media”,Helmut Kipphan, Springer Edition, 360–394页中描述的印刷方法。轮转凹版印刷为其中图像或图案元素被雕刻入凹版滚筒的表面中的印刷方法。印刷组件还包括压印辊。术语“轮转凹版印刷”不包括凹版印刷工艺(在本领域中也被称为雕刻钢模或铜板印刷工艺),其依赖于例如不同类型的油墨。非图像区处于恒定的初始水平面。在印刷之前,使用油墨使得整个印刷版(非印刷和印刷元件)被油墨浸没。将由格(或着墨孔)构成的图像或图案雕刻入凹版滚筒,即雕花。在印刷前通过擦拭器或刮刀将非图像区中的多余油墨除去,从而使得油墨仅保持在嵌入式格中。通过典型地在1至4巴范围内的压力、毛细作用的组合并通过基材与油墨之间的粘合力,将图案或图像从嵌入式格转移至基材。通常,凹版滚筒具有可覆盖有铬的薄层的铜表面,铜负载图像,铬保护图像。铜的基本功能是可雕刻性、稳定性和可复制性。铬用作针对刮刀和基材的摩擦的保护层,从而增加所述凹版滚筒的使用寿命和生命周期。

[0050] 本文所述的区域的至少两种、优选至少三种图案在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置,所述不同参数和/或性质通过使用具有至少两种、优选三种不同格特征和构造的不同雕花的凹版滚筒而获得。通过改进滚筒雕花,能够局部地改变油墨沉积,并因而在至少一个视角在固化所述油墨之后获得不同的光学性质。

[0051] 如本领域技术人员公知的,凹版滚筒的嵌入式格(雕花)可通过几种不同的方法来

制造。那些方法包括但不限于化学蚀刻、机电雕刻和激光雕刻。

[0052] 在化学蚀刻之前,所有的非印刷部分通常覆盖有耐酸沥青清漆。化学蚀刻方法通常使用涂布有敏化的(即使其光敏的)明胶层的着色纸。十字线网目板和成像膜暴露于着色纸上,然后将所述着色纸层压在凹版滚筒上。在显影步骤之后,具有不同厚度的明胶层的浮雕(对应于经蚀刻的滚筒的)在凸起的格壁(cell wall)之间形成。在化学蚀刻方法的过程中,滚筒或者沐浴于氯化亚铁溶液中或者用氯化亚铁溶液喷洒,直至获得所需的蚀刻深度。化学蚀刻提供可变深度的凹版滚筒。合适用于本发明的凹版滚筒包括由化学蚀刻制备的通常具有下列特征的嵌入式格:约301/cm至约1201/cm,优选约501/cm至约901/cm的网目板规格,约10微米至约100微米,优选约60微米至约90微米的雕花。

[0053] 机电雕刻使用电子控制的钻石触针以将格刻入凹版滚筒的表面,即,嵌入式格的大小由电子和钻石触针的尺寸来控制。将原件扫描入计算机并数字化。将数字数据如待印刷的图像、深度、网目板、滚筒参数传送至振荡的钻石头(称为触针);通常,触针具有类似倒金字塔的形状。将每个经扫描并数字化的图像转换为网目状点(halftone-like dots),每一个具有电子信号,强度在0到100%的范围内,取决于图像的暗度或亮度。然后将图像转换回成模拟信号,所述模拟信号然后驱动雕刻头在滚筒上雕刻格。通过改变电子流,该信号移动钻石触针组件,从而雕刻嵌入式格至与信号电压成比例的深度,即,计算机从而控制横跨并围绕滚筒移动的雕刻头,从而通过改变雕刻头的滚筒穿透而雕刻不同深度的格。钻石触针穿透滚筒越深,所得的格越大,或换而言之,当钻石触针穿透滚筒至最小程度时获得最小尺寸的格。格壁的厚度也可以变化;在100%深度,菱形格与在其任何一侧上的行的那些互锁,只有微小的格壁。然而,在10%,格的尺寸明显减小,在它们之间具有很大的空间。最后,滚筒的最后生产步骤包括镀铬和最后的抛光。适用于本发明的凹版滚筒包括通常具有以下特征的由机电雕刻制备的嵌入式格:约401/cm至约1401/cm的网目板规格,约110°至约150°、典型地为120°的逆金字塔钻石触针角度,以及约10%至约100%的穿透。如本领域技术人员公知的,上文描述的特征可以进行微调以便获得所需的图案。为了制造本文所描述的区域的至少两种、优选至少三种图案,其中所述至少两种、优选至少三种图案具有不同厚度,并在至少一个视角呈现不同的CIE(1976)颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置,具有嵌入式格的合适的凹版滚筒通过机电雕刻制备并具有为至少约10%的钻石触针穿透的差异。

[0054] 适用于本发明的凹版滚筒包括通常具有以下特征的通过激光雕刻制备的嵌入式格:约401/cm至约1401/cm的网目板规格,以及约10%至约100%的穿透。如本领域技术人员公知的,上文描述的特征可以进行微调以便获得所需的图案。为了制造本文所描述的区域的至少两种、优选至少三种图案,具有嵌入式格的合适的凹版滚筒通过激光雕刻制备并具有为至少约10%的激光穿透的差异,其中所述至少两种、优选至少三种图案具有不同厚度,并在至少一个视角呈现不同的CIE(1976)颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置。

[0055] 上文描述的雕刻方法进一步描述于例如“Rotogravure and flexographic printing presses,Herbert L.Weiss,Converting Technology Corp.,1985,48-52页。

[0056] 本文所述的单个胆甾型液晶前体组合物如上所述施用到基材上,并随后固化为单一固化的油墨。本文所述的基材可以是透明基材或者非透明基材。适用于本发明的基材包括但不限于纸或其他纤维材料,如,纤维素、含纸材料、塑料或聚合物基材、复合材料、金属

或金属化材料、玻璃、陶瓷及其组合。塑料或聚合物基材的典型例子为由聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制得的基材。复合材料的典型的实例包括但不限于纸和由塑料或聚合物材料制得的至少一个层的多层结构或层压物。

[0057] 为了进一步提高本文所描述的光学可变安全特征的安全级别和防伪造和防非法复制性,在本文中所述的基材可另外包含印刷、涂布、激光标记或激光穿孔的标志、水印、安全线、纤维、乩板(planchettes)、发光化合物、窗、箔、贴花以及其两种或更多种的组合。同样为了进一步提高本文所描述的光学可变安全特征的安全级别和防伪造和防非法复制性,基材可包括一个或多个标记物质或标记物和/或机器可读的物质(例如,发光物质,紫外/可见光/IR吸收物质,磁性物质以及它们的组合)。

[0058] 为了产生或显示色干涉效应和强色移效果,包含胆甾型液晶聚合物的层或涂层优选直接或间接地存在于吸光表面上,优选足够深色的表面甚至优选黑色表面。术语“吸光表面”是指吸收电磁谱的可见部分(可见光谱)中的一个或多个部分的强度的至少50%,优选至少60%的表面。所述吸光表面可以是连续的层或可以是标志或图案形式(包括但不限于符号、字母数字符号、基本花纹、字母、单词、数字、标识和图形)的不连续层。术语“吸光层”是指吸收光的可见光谱中的一个或多个部分的强度的至少部分、优选至少50%、更优选至少60%的层,优选深色层,最优选黑色层。

[0059] 如果本文所述的安全元件的基材为吸光表面,则无需其他附加层或涂层,无需任何机器或装置即可容易地观察到胆甾型液晶聚合物的色移性质。如果本文所述的安全元件的基材不为吸光层,则可将附加的足够深色(优选黑色)背景(优选为层)永久施用在基材和单个胆甾型液晶前体组合物之间;可选地,附加的足够深色的背景或基材可施用在面向基材的一侧(即,在单个胆甾型液晶前体组合物的相对侧),所述深色背景永久或非永久地存在。如果待施用深色背景,在施用单个胆甾型液晶前体组合物之前,将深色背景施用至基材。因此,根据本发明的方法可还包括在基材上施加深色背景的步骤,所述步骤在步骤a)之前发生。用于施加深色背景的典型方法包括但不限于喷墨、胶版印刷、丝网印刷、柔版印刷和轮转凹版印刷。

[0060] 包含胆甾型液晶聚合物的安全元件的色移性质被认为是公众易于检测的显性安全特征。有利的是,任何人都能够使用无辅助的人体感觉从它们可能的仿冒品中容易地检测、识别和/或辨别出所述安全元件或包括所述安全元件的安全文件,例如,这样的特征可以是可见的和/或可检测的,同时仍然难以制造和/或复制。此外,胆甾型液晶聚合物的反射圆偏振光的性质可用作半隐蔽的安全特征,其在光偏振滤光器的辅助下是可见的或可检测的。换而言之,胆甾型液晶聚合物的反射圆偏振光的性质可用作识别包含胆甾型液晶聚合物的安全元件或包含所述安全元件的安全文件的鉴别工具。

[0061] 单个胆甾型液晶前体组合物包括(i)一种或多种向列型化合物A和(ii)在加热时能够引发单个胆甾型液晶前体组合物的胆甾态的一种或多种手性掺杂剂化合物B。可获得的胆甾态的螺距取决于向列型和手性掺杂剂化合物的相对比例。在用于本发明中的单个胆甾型液晶前体组合物中一种或多种向列型化合物A的(总)浓度为一种或多种手性掺杂剂化合物B的(总)浓度的约4至约30倍,优选约4至约25倍。上文所述的一种或多种手性掺杂剂化合物B优选以约0.1重量%至约30重量%,更优选约0.1重量%至约20重量%,还更优选约3

重量%至约10重量%的量存在,所述重量百分比基于单个胆甾型液晶前体组合物的总重量。上文所述的一种或多种向列型化合物A优选以约20重量%至约50重量%的量,更优选以约30重量%至约45重量%的量存在,所述重量百分比基于单个胆甾型液晶前体组合物的总重量。

[0062] 一种或多种向列型化合物A与一种或多种手性掺杂剂化合物B两者可包括包含至少一个可聚合基团的至少一种化合物。例如,所有的一种或多种向列型化合物A与所有的一种或多种手性掺杂剂化合物B可以包括至少一个可聚合基团。所述至少一个可聚合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)的不饱和碳-碳键,例如式  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$  的丙烯酸酯。

[0063] 适用于胆甾型液晶前体组合物中的向列型(前体)化合物A是本领域公知的,当单独使用时(即,没有手性掺杂剂化合物),它们以特征在于其双折射的状态排列它们自己。适用于本发明中的向列型化合物A的非限制性的例子描述于例如W093/22397A1、W095/22586A1、EP0847432B1、US6,589,445、US2007/0224341中。这些文件的全部公开内容通过引用并入本文。

[0064] 用于本发明中的优选类别的向列型化合物A每分子包括彼此相同或不同的一个或多个可聚合基团。可聚合基团的例子包括能够参与自由基聚合的基团,特别是包括碳-碳双键或三键的基团,例如,丙烯酸酯结构部分、乙烯基结构部分或炔结构部分。特别优选作为可聚合基团的是丙烯酸酯结构部分。

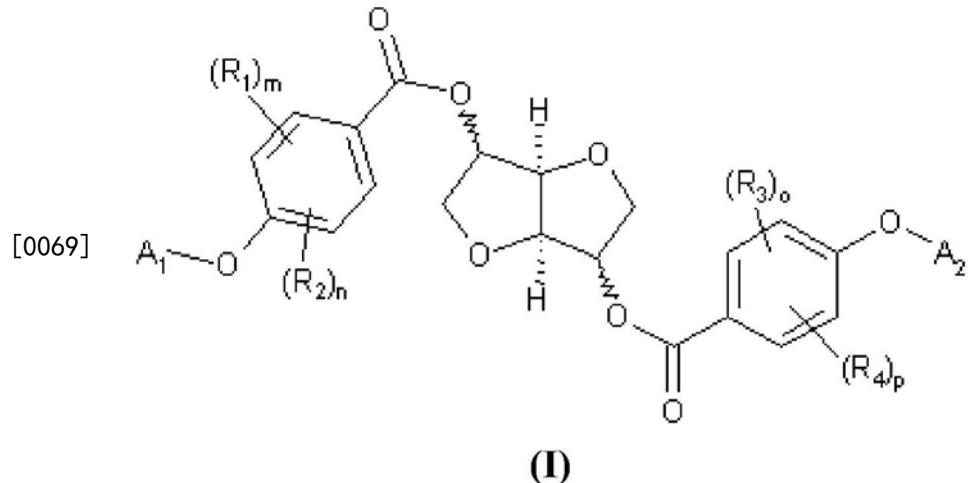
[0065] 用于本发明中的向列型化合物A还可以包含一个或多个任选取代的芳族基团,优选苯基。芳族基团的任选取代基的例子包括本发明中作为在式(I)的手性掺杂剂化合物的苯环上的取代基的例子列出的那些,例如烷基和烷氧基基团。

[0066] 在向列型化合物A中可任选地存在以连接可聚合基团和芳基基团(例如,苯基)的基团的例子包括本文中为式(I)(包括如下列出的式(IA)和式(IB)的那些)的手性掺杂剂化合物B举例说明的那些。例如,向列型化合物A可以包括式(i)至(vi)的一个或多个基团,其如下示出为式(I)(以及式(IA)和(IB))中的A<sub>1</sub>和A<sub>2</sub>的例子,通常键合至任选取代的苯基。

[0067] 适用于本发明中的向列型化合物的非限制性的具体例子包括但不限于下列化合物:2-甲氧基苯-1,4-二基双[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)苯甲酸酯];4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)苯甲酰基]氧基}-2-甲氧基苯基4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)-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}氧基)-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}氧基)-2-甲基-苯甲酸酯];4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)苯甲酰基]氧基}-2-甲基苯基4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)-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}氧基)-3-甲氧基-苯甲酸酯];4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]氧基}-2-甲基苯基4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)-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]羰基}氧基)-3,5-二-甲氧基苯甲酸酯];4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]氧基}-2-甲氧基苯基4- {[4-({[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]羰基}氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]氧基}

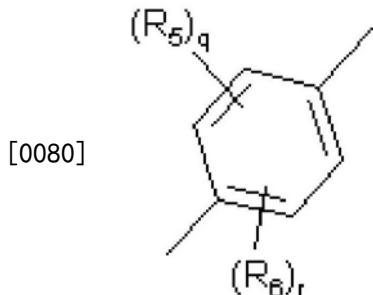
基]羧基} 氧基)-3,5-二甲氧基苯甲酸酯;4-( {4-[4-(丙烯酰氧基) 丁氧基] 苯甲酰基} 氧基)-3-甲基苯基4-[4-(丙烯酰氧基) 丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯;4-( {4-[4-(丙烯酰氧基) 丁氧基] 苯甲酰基} 氧基)-3-甲基苯基4-[4-(丙烯酰氧基) 丁氧基]-3-甲基苯甲酸酯;2-甲基苯-1,4-二基双 {4-[4-(丙烯酰氧基) 丁氧基]-2-甲基苯甲酸酯};4-( {4-[4-(丙烯酰氧基) 丁氧基]-2-甲基苯甲酰基} 氧基)-3-甲基苯基4-[4-(丙烯酰氧基) 丁氧基]-2,5-二甲基苯甲酸酯;2-甲基苯-1,4-二基双 {4-[4-(丙烯酰氧基) 丁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

[0068] 用于本发明中的一种或多种手性掺杂剂化合物B优选包含至少一个可聚合基团。所述一种或多种手性掺杂剂化合物B的合适的例子包括式(I)的那些:

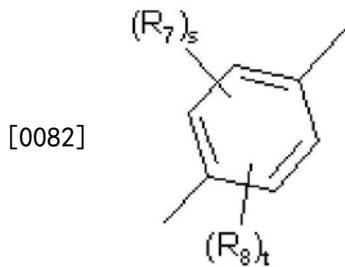


[0070] 其中:

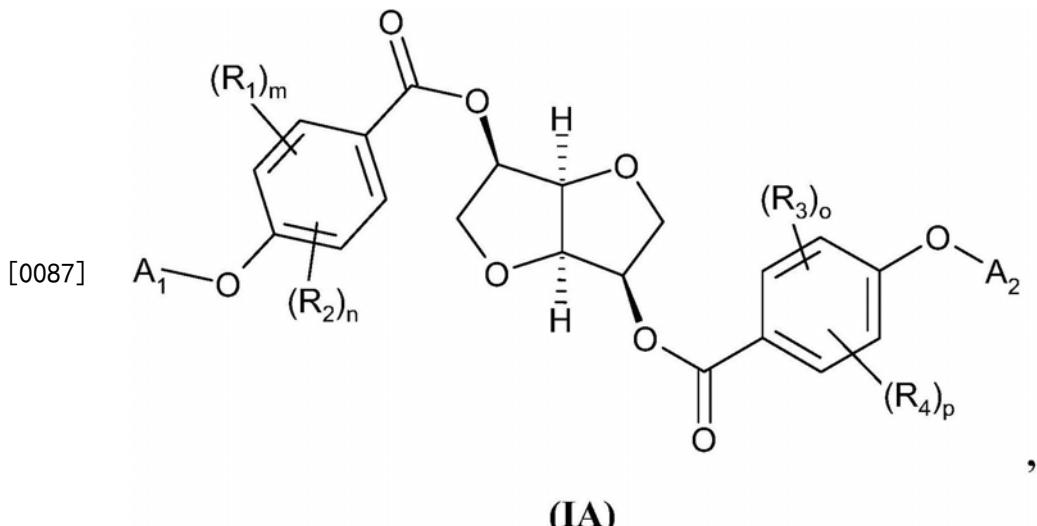
- [0071]  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  和  $R_8$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷基和  $C_1-C_6$  烷氧基；  
 [0072]  $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式 (i) 至 (vi) 的基团：  
 [0073] (i)  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；  
 [0074] (ii)  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；  
 [0075] (iii)  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；  
 [0076] (iv)  $-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；  
 [0077] (v)  $-C(O)-D_1-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；  
 [0078] (vi)  $-C(O)-D_2-O-[COO-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ；  
 [0079]  $D_1$  表示下式的基团



- [0081]  $D_2$  表示下式的基团



- [0083]  $m, n, o, p, q, r, s$  和  $t$  各自独立地表示 0, 1 或 2；  
 [0084]  $y$  表示 0, 1, 2, 3, 4, 5 或 6；  
 [0085] 如果  $y$  等于 0 则  $z$  等于 0, 如果  $y$  等于 1 至 6 则  $z$  等于 1。  
 [0086] 在一个实施方案中, 该一种或多种手性掺杂剂化合物 B 可以包括一种或多种式 (IA) 的异二缩甘露醇衍生物：



[0088] 其中：

[0089]  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  和  $R_8$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷基和  $C_1-C_6$  烷氧基；

[0090]  $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式 (i) 至 (vi) 的基团：

[0091] (i)  $-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$ ；

[0092] (ii)  $-C(0)-D_1-0-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$ ；

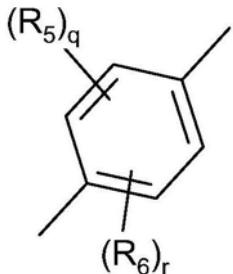
[0093] (iii)  $-C(0)-D_2-0-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$ ；

[0094] (iv)  $-[COO-(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$ ；

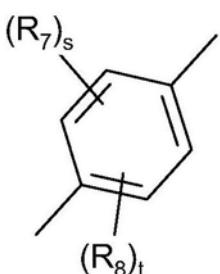
[0095] (v)  $-C(0)-D_1-0-[COO-(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$ ；

[0096] (vi)  $-C(0)-D_2-0-[COO-(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$ ；

[0097]  $D_1$  表示下式的基团



[0098]  $D_2$  表示下式的基团



[0101]  $m, n, o, p, q, r, s$  和  $t$  各自独立地表示 0、1 或 2；

[0102]  $y$  表示 0、1、2、3、4、5 或 6；

[0103] 如果  $y$  等于 0 则  $z$  等于 0，如果  $y$  等于 1 至 6 则  $z$  等于 1。

[0104] 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。在可选的实施方案中，式 (IA) 中的 (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。

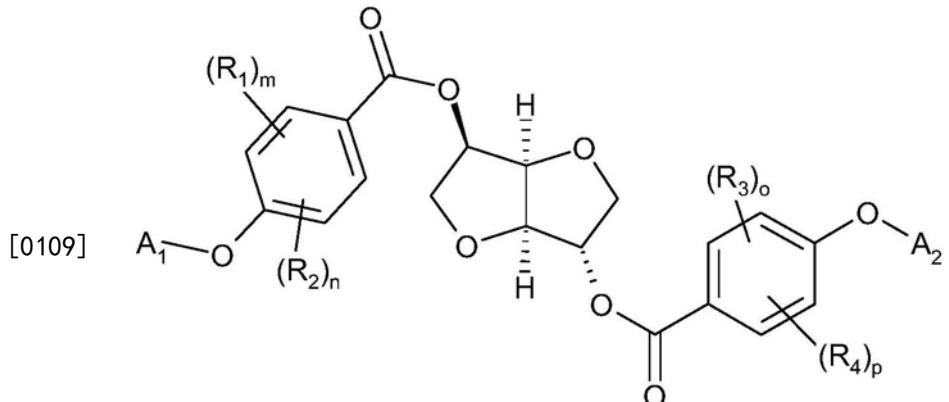
[0105] 在式 (I) 和式 (IA) 的化合物的另一示例性实施方案中， $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式  $-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团； $R_1, R_2, R_3$  和  $R_4$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷基； $m, n, o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。在另一实施方案中，式 (I) 和式 (IA) 中的  $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式  $-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团； $R_1, R_2, R_3$  和  $R_4$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷氧基； $m, n, o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。

[0106] 在式 (IA) 的 (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  $-C(0)-D_1-0-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  和 / 或式  $-C(0)-D_2-0-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团； $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  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) 中的 (和式 (I) 中的)  $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式  $-C(0)-D_1-0-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团和 / 或式  $-C(0)-D_2-0-[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团； $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  和  $R_8$  各自独立地

表示C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷氧基。

[0107] 在式(IA)的(和式(I)的)化合物的另一实施方案中,A<sub>1</sub>和A<sub>2</sub>各自独立地表示式-C(0)-D<sub>1</sub>-O-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>和/或式-C(0)-D<sub>2</sub>-O-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>的基团;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷基。在另一实施方案中,式(IA)中的(和式(I)中的)A<sub>1</sub>和A<sub>2</sub>各自独立地表示式-C(0)-D<sub>1</sub>-O-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>和/或式-C(0)-D<sub>2</sub>-O-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>的基团;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷氧基。

[0108] 在另一实施方案中,该一种或多种手性掺杂剂化合物B可以包括一种或多种式(IB)所代表的异山梨醇衍生物:



**(IB)**

[0110] 其中:

[0111] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>和R<sub>8</sub>各自独立地表示C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷基和C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>烷氧基;

[0112] A<sub>1</sub>和A<sub>2</sub>各自独立地表示式(i)至(vi)的基团:

[0113] (i)-[ (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>;

[0114] (ii)-C(0)-D<sub>1</sub>-O-[ (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>;

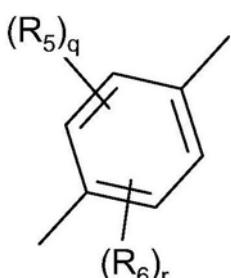
[0115] (iii)-C(0)-D<sub>2</sub>-O-[ (CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>;

[0116] (iv)-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>;

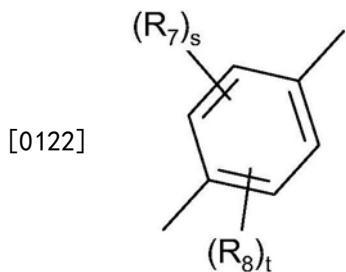
[0117] (v)-C(0)-D<sub>1</sub>-O-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>;

[0118] (vi)-C(0)-D<sub>2</sub>-O-[COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(0)-CH=CH<sub>2</sub>;

[0119] D<sub>1</sub>表示下式的基团



[0121] D<sub>2</sub>表示下式的基团



[0123] m,n,o,p,q,r,s和t各自独立地表示0,1或2;

[0124] y表示0、1、2、3、4、5或6；

[0125] 如果y等于0则z等于0,如果y等于1至6则z等于1。

[0126] 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;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。在可选的实施方案中, 式 (IB) 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;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。

[0127] 在式 (IB) 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- $[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  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;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  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  $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式- $[(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  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;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。

[0128] 在式 (IB) 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  $-C(0)-D_1-0-[CH_2]_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  和/或式  $-C(0)-D_2-0-[CH_2]_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  和  $R_8$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷基;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。在可选的实施方案中, 式 (IB) 中的  $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式  $-C(0)-D_1-0-[CH_2]_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团和/或式  $-C(0)-D_2-0-[CH_2]_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  和  $R_8$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷氧基;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。

[0129] 在式 (IB) 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  $-C(0)-D_1-0-[COO-(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  和/或式  $-C(0)-D_2-0-[COO-(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  和  $R_8$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷基;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。在可选的实施方案中, 式 (IB) 中的  $A_1$  和  $A_2$  各自独立地表示式  $-C(0)-D_1-0-[COO-(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团和/或式  $-C(0)-D_2-0-[COO-(CH_2)_y-0]_z-C(0)-CH=CH_2$  的基团;  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  和  $R_8$  各自独立地表示  $C_1-C_6$  烷氧基;  $m$ 、 $n$ 、 $o$  和  $p$  各自独立地表示 0、1 或 2。





(4- {[4-(丙烯酰氧基)-3-乙氧基苯甲酰基]氧基} 苯甲酰基)-5-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2-甲基苯甲酰基]氧基} -2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2,5-二甲基苯甲酰基]氧基} -2-乙氧基苯甲酰基)-5-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2-甲基苯甲酰基]氧基} -2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2,5-二甲基苯甲酰基]氧基} -2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2-乙氧基苯甲酰基]氧基} -2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2-乙氧基苯甲酰基]氧基} -2-乙氧基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2-乙氧基苯甲酰基]氧基} -3-甲基苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇;2,5-双-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-2-乙氧基苯甲酰基]氧基} -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-(丙烯酰氧基) 苯甲酰基]-1,4:3,6-二脱水-D-甘露糖醇;2,5-双-0-(4- {[4-(丙烯酰氧基)-丁氧基]羰基} 氧基) 苯甲酰基]-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)-丁氧基]羰基} 氧基)-3-甲氧基苯甲酰基]-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)-己氧基]羰基} 氧基) 苯甲酰基]-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} 氧基) 苯甲酰基]-1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇。

[0131] 本文所述的单个胆甾型液晶前体组合物可进一步包括一种或多种着色组分,前提是所述一种或多种机器可读的材料不负面影响或妨碍螺旋的形成和/或聚合物的形成,所述一种或多种着色组分选自有机和无机颜料、染料和它们的混合物,所述着色组分在电磁谱的可见或不可见区吸收。当存在时,包含在单个胆甾型液晶前体组合物中的该一种或多种着色组分优选以约0.01至约5重量%的量存在,所述重量百分数基于单个胆甾型液晶前体组合物的总重量。

[0132] 单个胆甾型液晶前体组合物可以进一步包含一种或多种机器可读材料,前提是所述一种或多种机器可读的材料不负面影响或妨碍螺旋的形成和/或聚合物的形成。当存在时,所述一个或多个机器可读材料优选选自磁性材料、发光材料、导电材料、红外线吸收材料及其混合物。如本文所使用的,术语“机器可读材料”是指显示出至少一种可由设备或机器检测的独特性质的材料,所述设备或机器例如磁性检测器(当机器可读安全材料为具有磁性性质的材料时)、或IR相机(当机器可读安全材料为具有红外线吸收性质的材料时),并且其可以被包含在层中,从而赋予一种通过使用用于其检测和/或鉴别的特定装置来鉴别所述层或包含所述层的制品的方法。当存在时,包含在单个胆甾型液晶前体组合物中的该一种或多种机器可读的材料优选以约0.01至约5重量%的量存在,所述重量百分数基于单个胆甾型液晶前体组合物的总重量。

[0133] 本文所述的单个胆甾型液晶前体组合物可以进一步包含一种或多种添加剂,前提是所述一种或多种添加剂不负面影响或妨碍螺旋的形成和/或聚合物的形成,所述一种或多种添加剂包括但不限于用于调节组合物的物理、流变学和化学参数的化合物和材料,所述参数如稠度(例如,抗沉降剂和增塑剂),发泡性(例如,消泡剂和除气剂),润滑性(蜡),辐

射敏化剂,UV稳定性(光稳定剂),粘附性能,表面性质(润湿剂、疏油剂和疏水剂)等。本文所述的添加剂可以本领域公知的量和形式存在于本文所述的一种或多种油墨中,包括所谓的纳米材料的形式,其中,添加剂的尺寸中的至少一个在1至1000纳米范围内。当存在时,包含在单个胆甾型液晶前体组合物中的该一种或多种添加剂优选以约0.01至约5重量%的量存在,所述重量百分数基于单个胆甾型液晶前体组合物的总重量。

[0134] 因为本文描述的单个胆甾型液晶前体组合物是通过轮转凹版印刷方法(如本文所述的)施用的,所述组合物还包含一种或多种溶剂,以便将其粘度调整到适合用于轮转凹版印刷的值,即,在室温下根据DIN53211-4mm在约15至约110s范围内的粘度。合适的溶剂是本领域技术人员公知的,包括但不限于:低粘度、弱极性和非质子有机溶剂,例如甲基乙基酮(MEK),丙酮,环己酮,乙酸乙酯,3-乙氧基丙酸乙酯,以及它们中的两种或更多种的混合物。

[0135] 在通过轮转凹版印刷将本文所述的单个胆甾型液晶前体组合物施用到基材上之后,将所施用的组合物加热以将所述组合物带至具有特定光学性质的胆甾型液晶态。术语“特定光学性质”应被理解为具有反射特定波长范围(选择性反射带)的特定螺距的液晶态。为此,加热单个胆甾型液晶前体组合物,将包含在所述组合物内的溶剂(如果存在)蒸发,并发生所需的胆甾型液晶态的促进。用以蒸发溶剂,并促进液晶态形成的温度取决于单个胆甾型液晶前体组合物的组分,并且优选为约55°C至约150°C,更优选为约55°C至约120°C,还更优选为约55°C至约115°C。通常,本文所述的加热步骤使用合适的加热源,包括但不限于传统的加热手段如加热板、烘箱、热空气流和辐射源例如红外灯。所需的加热时间取决于几个因素,例如本文所述的单个胆甾型液晶前体组合物的成分,加热装置的类型和加热强度(加热装置的能量输出)。通常,将所施用的单个胆甾型液晶前体组合物加热为约1s(秒)至30s的一段时间,优选例如,不超过约20秒,或不超过约10秒也将足够。

[0136] 在本文所述的加热步骤之后,将所施用的单个胆甾型液晶前体组合物固化以形成基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域。优选地,固化步骤通过辐射进行,所述辐射包括红外辐射、紫外-可见光辐射,电子束(E-束)辐射,X-射线,γ-射线和超声辐射。更优选地,固化步骤通过紫外-可见(UV/VIS)光辐射进行。紫外-可见光辐射可以在包含在单个胆甾型液晶前体组合物中的一种或多种光引发剂的存在下进行。许多合适的光引发剂的非限制性的例子包括α-羟基酮,如1-羟基环己基-苯基-酮及1-羟基环己基-苯基-酮与一种或多种二苯甲酮(例如,约1:1)的混合物,2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮,和2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮;苯基乙醛酸酯如甲基苯甲酰基甲酸酯以及氨基-苯基-乙酸2-[2-氧化-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙基酯与氨基-苯基-乙酸2-[2-羟基-乙氧基]-乙基酯的混合物;苯基二甲基缩酮,如α,α-二甲氧基-α-苯基苯乙酮;α-氨基酮,如2-苯基-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-苯基)-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;氧化膦和氧化膦的衍生物,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,如Speedcure ITX(CAS 142770-42-1)、Speedcure DETX(CAS 82799-44-8)、Speedcure CPTX(CAS 5495-84-1-2或CAS 83846-86-0)。当存在时,包含在单个胆甾型液晶前体组合物中的该一种或多种光引发剂优选以约0.01至约10重量%的量存在,更优选约0.05至约7重量%,所述重量百分数基于单个胆甾型液晶前体组合物的总重量。

[0137] 可替代地,也可以使用双重固化机制。通过双重固化机制固化的组合物结合了热干燥和辐射固化机制。通常,适合双重固化机制的组合物类似于辐射固化组合物,但包括由水和/或由溶剂构成的挥发性部分。首先使用热空气和/或红外干燥器将这些包含在单个胆甾型液晶前体组合物中的挥发性组分蒸发,然后使用辐射干燥(优选UV-Vis干燥)完成固化过程。

[0138] 所施用的包含胆甾型液晶聚合物的固化的油墨的至少两种、优选至少三种图案的各自厚度独立地优选为约0.1至约12μm(微米),更优选约1至约7μm(微米),前提是所述至少两种、优选至少三种图案具有不同的厚度。“不同的厚度”是指所述至少两种、优选至少三种图案具有差别为至少10%或20%的厚度,这取决于本文所述的区域所需的设计,即,取决于本文所述的至少两种、优选至少三种图案的所需的颜色和/或色移性质。

[0139] 光学可变安全特征特别适用于保护安全文件免遭欺诈或非法复制,所述光学可变安全特征包含基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有本文所述的至少两种、优选至少三种图案,所述至少两种、优选至少三种图案在至少一个视角呈现不同的CIE(1976)颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置。术语“安全文件”是指通常由至少一个安全特征保护以免遭仿冒或欺诈的文件。安全文件的例子包括但不限于有价值的文件和有价值的商品。有价值的文件的典型例子包括但不限于纸钞,契约,票据,支票,代金券,印花税票和税标签,协议等,身份证明文件,如护照,身份证,签证,银行卡,信用卡,交易卡,门禁文件,门票等。优选,本文所述的安全文件选自纸钞,身份证明文件,支票,代金券,交易卡,邮票和税标签,更优选本文所述的安全文件为纸钞或身份证明文件。术语“有价值的商品”指的是包装材料,特别是用于保健品药品、化妆品、电子或饮料和食品工业的包装材料,其可包括一个或多个安全特征以保证包装的内容物比如例如真正的药物。这些包装材料的例子包括但不限于标签,如认证品牌标签,防篡改标签和封条。本文所述的光学可变安全特征可以直接应用到本文所述的安全文件。可替代地,本文所述的光学可变安全特征的安全性可为安全线或转印箔的形式。当本文所述的光学可变安全特征的安全性为转印箔的形式时,所述转印箔包括基材和任选的剥离层(release layer),其中所述箔可在单独的转印步骤中被应用到安全文件。例如,包括在透明基材(例如由PET制成的基材)上的本文所述的光学可变安全特征的转印箔可在单独的转印步骤中被应用到安全文件,例如安全文件的足够深色和优选黑色的基材。如果安全文件和光学可变安全特征之间的粘附性低,可将一个或多个粘合剂层、热密封漆和/或冷密封漆施用在安全文件上和/或施用至光学可变安全特征。

[0140] 本文还描述了用于保护安全文件的方法,所述方法包括通过轮转凹版印刷方法使用本文所述的凹版滚筒将本文所述的胆甾型液晶前体组合物施用在如上所述的安全文件上的步骤,所述安全文件优选选自纸钞、身份证明文件、支票、代金券、交易卡、邮票和税收标签,防止伪造或欺诈。本文还描述了用于保护安全文件防止伪造或欺诈的方法,所述方法包括通过轮转凹版印刷方法使用本文所述的凹版滚筒将本文所述的胆甾型液晶前体组合物施用在辅助基材上的步骤,所述辅助基材例如,安全线,安全条,箔,贴花,窗口或标签,所述辅助基材任选包含剥离层和/或粘合剂层,并在单独的转印步骤中将其应用于或将其插入如上文所述的那些安全文件。

[0141] 本文还描述了用于制造安全文件的方法,所述方法包括提供具有本文所述的光学

可变安全特征的本文所述的安全文件的步骤。根据一个实施方案,用于制造安全文件的方法包括以下步骤:a) 通过轮转凹版印刷方法,使用本文所述的具有至少两种、优选至少三种不同的雕花的凹版滚筒,在本文所述的安全文件上施用本文所述的单个胆甾型液晶前体组合物;b) 加热所施用的组合物以将所述组合物带至胆甾型液晶态,和c) 固化所述组合物以形成安全文件,基于包含胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种、优选至少三种图案。可选地,本文所述的光学可变安全特征作为单独的安全特性提供,优选作为转印箔或安全线提供,并随后被施用到安全文件上或插入到安全文件中。

[0142] 本文中还公开了用于制造光学可变安全特征的方法,所述光学可变安全特征包括基于包含本文所述的胆甾型液晶聚合物的单一固化的油墨的区域,所述区域具有在至少一个视角呈现不同的CIE (1976) 颜色指数参数和/或选择性反射带的不同位置的至少两种、优选至少三种图案,所述方法包括以下步骤:a) 通过轮转凹版印刷方法,使用本文所述的具有至少两种、优选至少三种不同的雕花的滚筒,在本文所述的基材上施用本文所述的单个胆甾型液晶前体组合物;b) 如本文所述加热所施用的组合物以将所述组合物带至胆甾型液晶态,和c) 如本文所述固化所述组合物以形成光学可变安全特征。

[0143] 本发明给出的轮转凹版印刷方法的一个特别有利的特性在于,提供使用单个胆甾型液晶前体组合物在单一的印刷步骤中印刷多色光学可变安全特征或图案的容易调节、可控和可预测的方式的能力,从而降低传统印刷方法的复杂性。

[0144] 实施例

[0145] 基于如下非限制性的实施例将更详细地描述本发明。

[0146] 单个胆甾型液晶前体组合物的制备

[0147] 如下制备胆甾型液晶前体组合物:将如上所示的式 (I) 的手性掺杂剂化合物B1,即,2,5-双-0-(4-{[4-(丙烯酰氧基)-苯甲酰基]氧基}-苯甲酰基)-1,4:3,6-二脱水-D-甘露糖醇(6.00重量%)和向列型化合物A,即,2-甲基苯-1,4-二基双{4-[4-(丙烯酰氧基)丁氧基]苯甲酸酯}(39.00重量%),甲基乙基酮(MEK,26.25重量%),环己酮(26.25重量%),光引发剂(2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮,1.50重量%)和十二烷基乙烯基醚(1.00重量%)称重到烧瓶中,用小勺手动搅拌,并随后在约50°C在烘箱中加热约1小时,直至完全溶解。将这样获得的混合物冷却到室温并过滤(**TITAN2**<sup>®</sup>30毫米过滤器,5.0μm,尼龙膜,45025-NN)。

[0148] 单个胆甾型液晶前体组合物在基材上的印刷

[0149] 通过轮转凹版印刷(由Norbert **Schläfli** Engler Maschinen售出的TESTACOLOR FTM-145),以15±2m/min的速度,将如上文所述得到的单个胆甾型液晶前体组合物独立地施用在a) PET基材(**Hostaphan**<sup>®</sup> RN,具有约50μm的厚度,由Pütz GmbH+Co. Folien KG提供)上和b) 纸基材(P4/51936,得自Gascogne Laminates)上,所述纸基材包括已经通过柔版印刷施加到所述纸上的黑色背景(紫外线固化型油墨,其包含黑色颜料,网纹辊8.0cc,120升/厘米,60°)(以下简称为黑纸基材)。

[0150] 通过使用滚筒(已经以包括三种图案(图1,A,B和C)的区域的形式被机电雕刻)得到光学可变安全特征,所述滚筒具有带有三种不同的格特征的雕花:雕花A,具有601/cm的

网目板,为120°的逆金字塔钻石触针角度,以及100%的穿透(这些参数导致为约58μm的格深度);雕花B,具有601/cm的网目板,为120°的钻石触针角度,以及80%的穿透(这些参数导致为约50μm的格深度);雕花C,具有601/cm的网目板,为120°的钻石触针角度,以及60%的穿透(这些参数导致为约40μm的格深度)。

[0151] 如此施加的层在线使用热空气干燥系统(隧道长80厘米,约60°C的温度)加热约3秒钟,以蒸发溶剂,并产生胆甾型液晶相。在离开热空气干燥系统时,这样施加的层的基材具有约50°C的温度。

[0152] 此后,将单个胆甾型液晶前体组合物通过使用包括标准汞UV灯(160瓦)的紫外线干燥器(VCP-20-1,由GEW提供)辐照而在线固化,以冻结胆甾型液晶聚合物的螺距,从而使得所得胆甾型液晶聚合物的光学性质不再取决于外部因素如温度。如上所述获得的光学可变安全特征的图案A,B和C的厚度分别为约6,约3和约2μm,所述厚度使用Extramess Inductive Digital Comparator 2001 (Mahr提供)测得。

[0153] 根据CIELAB(1976)的ΔE测量方法

[0154] 测量三种图案A,B和C之间的色差,并表示为ΔE CIELAB(1976)。用来自Datacolor的分光光度计SF 300测量λ<sub>最大反射率</sub>和ΔE值。测量如下进行:a)在包含如上所述的光学可变安全特征的三个样品上,在还包括面向PET的外部和非永久固定的黑色基材(Black mat Antalis Argovia 80g/m<sup>2</sup>)的上述PET基材上,和b)在包含如上所述的光学可变安全特征的三个样品上,在如上所述的黑纸基材上,使用双光束分光光度计(具有几何漫射照明器/在8°检测(球直径:66毫米;BaSO<sub>4</sub>涂布的,光源:脉冲氙,过滤至约D65(标准观察者10°))。如上所述计算ΔE\*<sub>X-Y</sub>:

$$[0155] \Delta E^*_{X-Y} = ((L^*Y - L^*X)^2 + (a^*Y - a^*X)^2 + (b^*Y - b^*X)^2)^{1/2}$$

[0156] 较大的ΔE表示两个图案之间更强的偏差。

[0157] 表1.光学可变安全特征的光学特性

[0158]

	ΔE* <sub>A-B</sub>	ΔE* <sub>A-C</sub>	ΔE* <sub>B-C</sub>	Δλ <sub>最大反射率 A-B</sub> [nm]	Δλ <sub>最大反射率 A-C</sub> [nm]	Δλ <sub>最大反射率 B-C</sub> [nm]
样品 a)	>10	>10	>4	>60	>90	>30
样品 b)	>10	>10	>4	>60	>90	>30

[0159] 样品a)对应于包含PET与外部和非永久固定的黑色基材的样品,样品b)对应于包含黑纸基材(即,黑色背景设置在纸基材和光学可变安全特征之间)的样品,公开的值对应于从三个样品所获得的平均值。

[0160] 如上所述得到的光学可变特征呈现以下颜色性质:

[0161] 图案A:从相对于安全特征的平面约90°的视角变化至相对于安全特征的平面约22.5°的视角时色移,从红色至黄色;

[0162] 图案B:从相对于安全特征的平面约90°的视角变化至相对于安全特征的平面约22.5°的视角时色移,从黄色至绿色;和

[0163] 图案C:从相对于安全特征的平面约90°的视角变化至相对于安全特征的平面约22.5°的视角时色移,从绿色至蓝色。

[0164] 可选地,除了所使用的滚筒已经以包含三种图案(图1,A,B和C)的区域的形式激光雕刻以外,如上所述获得光学可变安全特征,所述滚筒具有三种不同的格特征:A,具有701/cm的网目板和约33 $\mu\text{m}$ 的深度;B,具有701/cm的网目板和约15 $\mu\text{m}$ 的深度;和C,具有701/cm的网目板和约10 $\mu\text{m}$ 的深度。如此获得的安全特征的光学性质类似于表1中所公开的值。

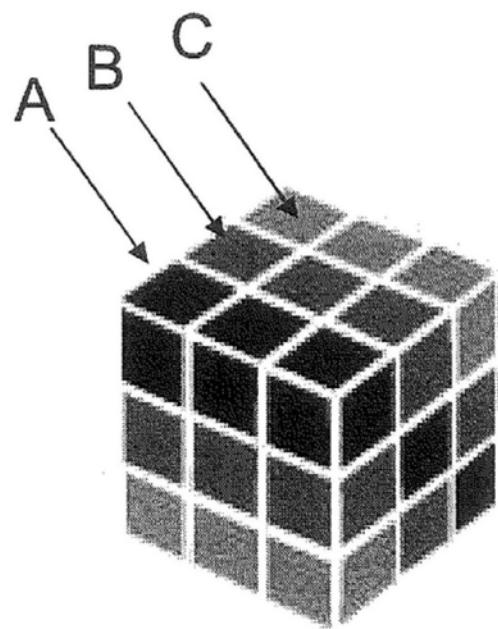


图1