



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107710075 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201680032263.8

C-A·德斯普兰德 P·德戈特

(22)申请日 2016.05.31

(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

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107710075 A

代理人 刘新宇 李茂家

(43)申请公布日 2018.02.16

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

15170246.1 2015.06.02 EP

G03F 7/20(2006.01)

B42D 25/00(2014.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.01

G06K 19/16(2006.01)

B41M 3/14(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/062245 2016.05.31

(56)对比文件

EP 2484455 A1,2012.08.08,

CN 102883891 A,2013.01.16,

WO 02090002 A3,2004.02.26,

CN 104284738 A,2015.01.14,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/193252 EN 2016.12.08

审查员 朱雅琛

(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 E·洛吉诺夫 M·施密德

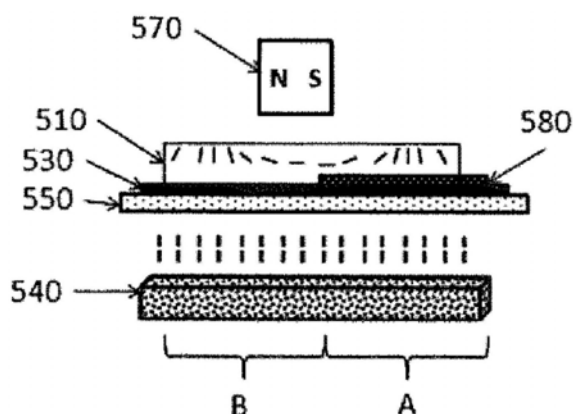
权利要求书2页 说明书36页 附图15页

(54)发明名称

光学效应层的制造方法

(57)摘要

本发明涉及保护例如纸币和身份证件等安全文档以防伪造和违法复制的领域。特别地,本发明涉及在包括光掩膜的基材上的光学效应层(OELs)的生产方法,所述光学效应层包括由以下制成的图形:由单一硬化层制成的至少两个区域。



1. 一种在包括光掩膜的基材上的光学效应层OEL的生产方法,所述OEL包括由以下制成的图形:由单一硬化层制成的至少两个区域,所述方法包括以下步骤:

a) 在所述包括光掩膜的基材上施加包含一种以上的光引发剂和多个磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物以形成涂布层,所述涂布层处于第一状态并且所述涂布层至少部分地面对所述光掩膜;

b)

b1) 隔着所述基材将承载所述涂布层的一个以上的第一基材区域硬化为第二状态以使所述磁性或可磁化颜料颗粒固定或冻结在它们的位置和取向上,所述硬化通过用UV-Vis照射源照射来进行;和

c)

c1) 至少将承载由于所述基材的光掩膜的存在而处于第一状态的涂布层的一个以上的第二基材区域暴露于磁场产生装置的磁场,由此使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向并且以追随与所述第一基材区域的磁性或可磁化颜料颗粒不同的取向图案的方式取向;和

c2) 同时地、部分同时地或接着地,通过用UV-Vis照射源照射至少使承载所述涂布层的一个以上的第二基材区域硬化为第二状态以使所述磁性或可磁化颜料颗粒固定或冻结在它们采用的位置和取向上,

其中所述光掩膜的光密度 D_M 等于或大于1.0。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述步骤b) 包括以下步骤:

b0) 将承载所述涂布层的一个以上的第一基材区域暴露于第一磁场产生装置的磁场,由此使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向,所述磁性或可磁化颜料颗粒取向图案为除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向图案;和

b1) 同时地或部分同时地或接着地,隔着所述基材将承载所述涂布层的一个以上的第一基材区域硬化为第二状态以使所述磁性或可磁化颜料颗粒固定或冻结在它们采用的位置和取向上,所述硬化通过用UV-Vis照射源照射来进行,

其中步骤b0) 的取向图案不同于步骤c1) 的取向图案。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第一磁场产生装置位于所述基材的承载涂布层的一侧。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述第一磁场产生装置使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随从承载涂布层的一侧观察时凹面弯曲的方式取向。

5. 根据权利要求2至4任一项所述的方法,其中步骤b1) 与步骤b0) 部分同时地或同时地进行。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中步骤c1) 用第二磁场产生装置来进行,由此使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随从承载涂布层的一侧观察时凸面弯曲的方式取向。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述磁性或可磁化颜料颗粒为非球状的磁性或可磁化颜料颗粒。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述多个磁性或可磁化颜料颗粒的至少一部分由磁性薄膜干涉颜料、磁性胆甾相液晶颜料、包括一种以上的磁性材料的干涉涂覆颜料和

其混合物构成。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述光掩膜为由包括粘结剂和一种以上的UV吸收材料的UV吸收光掩膜组合物制成的印刷的UV吸收光掩膜。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述一种以上的UV吸收材料选自由染料、有机颜料、无机颜料、光学可变颜料、填料、UV吸收剂、矿物氧化物纳米颗粒和其混合物组成的组。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中通过用UV-Vis照射源照射至少使承载所述涂布层的一个以上的第二基材区域硬化的所述步骤c2)与至少将所述一个以上的第二基材区域暴露于第二磁场产生装置的磁场的所述步骤c1)同时地或部分同时地进行。

12. 一种光学效应层OEL,其通过根据权利要求1至11任一项所述的方法来制备。

13. 一种根据权利要求12所述的光学效应层OEL用于保护安全文档以防伪造或诈骗或用于装饰性应用的用途。

14. 一种安全文档,其包括一个以上的根据权利要求12所述的光学效应层OEL。

15. 一种光学效应层OEL,其中所述OEL配置在包括光掩膜的基材上,所述OEL包括由以下制成的图形:由单一硬化层制成的至少两个区域,所述OEL包括包含通过辐射固化形成涂布层而在涂布组合物中固定或冻结的多个磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化的涂布组合物,所述涂布层与所述光掩膜至少部分地重叠从而提供其掩盖区域和未掩盖区域;

其中所述涂布层的掩盖区域的磁性或可磁化颜料颗粒以追随除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向;和

其中所述涂布层的未掩盖区域的磁性或可磁化颜料颗粒追随无规图案或者以追随与所述掩盖区域的磁性或可磁化颜料颗粒不同的取向图案的方式取向,从而提供可由人眼确定的视觉区别光学印痕。

光学效应层的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及保护有价值文档和有价值商业货物以防伪造和违法复制的领域。特别地，本发明涉及包括磁力取向的磁性或可磁化颜料颗粒的光学效应层 (OEL) 的制造方法。

背景技术

[0002] 在本技术领域已知例如在安全文档的领域中使用包含磁性或可磁化颗粒或颜料、特别是还有磁性光学可变颜料的墨、组合物或层来生产安全要素。包括取向的磁性或可磁化颗粒的涂膜或层公开于例如US 2,570,856;US 3,676,273;US 3,791,864;US 5,630,877和US 5,364,689中。用于保护安全文档的导致特别吸引人的光学效果的包括取向的磁性变色颜料颗粒的涂膜或层已经公开于WO 2002/090002A2和WO 2005/002866A1中。

[0003] 例如用于安全文档的安全特征可以通常分类为一方面的“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，典型地要求检测用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) 人类感官容易地检测，例如，此类特征可以是视觉可见的和/或借由触觉可检测、但依然难以生产和/或复制的观念。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容易识别，这是因为大多数使用者，特别是不具有由其保护的文档或物品的安全特征的现有知识的使用者如果他们具有这些安全特征的存在和性质的实际知识实际上将会仅基于所述安全特征来进行安全检验。

[0004] 如果安全特征随着观察条件例如视角改变而改变其视觉外观，则特别显著的光学效果可以实现。如EP 1 710 756 A1中所公开，此类效果可以例如通过动态外观改变光学装置 (DACODs)，例如依赖于硬化的涂布层中的取向颜料颗粒的凹面或凸面菲涅尔型反射面来获得。该文献记载了通过在磁场中排列颜料颗粒来获得包含具有磁性的颜料颗粒或薄片 (flakes) 的印刷图像的一种方法。颜料颗粒或薄片在它们在磁场中排列之后示出菲涅尔 (Fresnel) 结构配置，例如菲涅尔反射体。通过倾斜图像并由此改变朝向观察者的反射方向，示出对观察者的最大反射的区域根据薄片或颜料颗粒的排列而移动 (图1)。

[0005] 在菲涅尔型反射面为平面时，可以使它们提供凹面或凸面反射曲面的外观，例如圆筒或半球。如EP 1 710 756 A1的图7B中表明为了得到凸面取向，所述菲涅尔型反射面可以通过将包括非各向同性反射的磁性或可磁化颜料颗粒的湿润的涂布层暴露于单一偶极磁体的磁场来生产，其中后者配置在涂布层的平面以上以得到凹面效果 (图2B和2C下部)、或者在涂布层的平面以下以得到凸面效果 (图2A和2C上部)。如此取向的颜料颗粒因此通过使涂布层硬化而固定/冻结在位置和取向上。

[0006] 如US 2005/0106367中公开，此类结构的一个实例是所谓的“滚动棒 (rolling bar)”效果。“滚动棒”效果基于模仿横穿涂膜的曲面的颜料颗粒取向。观察者看到随着倾斜图像而远离或朝向观察者移动的镜面反射区。所谓的正滚动棒包括以凹面样式 (图2B) 取向的颜料颗粒并且追随正曲面；正滚动棒随着倾斜的旋转感觉来移动。所谓的负滚动棒包括以凸面样式 (图1和2A) 取向的颜料颗粒并且追随负曲面；负滚动棒与倾斜的旋转感觉相反

地移动。包括具有追随凹面弯曲的取向(正曲面取向)的颜料颗粒的硬化涂膜示出特征在于在将支承体向后倾斜时滚动棒(正滚动棒)向上移动的视觉效果。凹面弯曲是指从支承体承载硬化涂膜的一侧观察硬化涂膜由观察者看到的弯曲(图2B)。包括具有追随凸面弯曲的取向(负曲面取向,图2A)的颜料颗粒的硬化涂膜示出特征在于在承载硬化涂膜的支承体向后倾斜(即支承体的上部远离观察者移动而支承体的下部朝向观察者移动)时滚动棒(负滚动棒)向下移动的视觉效果(图1)。该效果现在用于纸币上的大量安全要素,例如5或10欧元纸币的“5”和“10”上、或南非的100兰特纸币上的“100”上。

[0007] 对于印刷在基材上的光学效应层,负滚动棒效果(颜料颗粒(220)以凸面样式取向,图2A的曲线)通过将湿润的涂布层暴露于配置在基板的与涂布层相反的一侧(图2C上部)的磁体的磁场来产生,而正滚动棒效果(颜料颗粒(220)以凹面样式取向,图2B的曲线)通过将湿润的涂布层暴露于配置在基板的与涂布层相同的一侧(图2C下部)的磁体的磁场来产生。正滚动棒效果和负滚动棒效果和其组合的实例已经公开于US 2005/0106367中和WO 2012/104098A1中。对于正滚动棒,面对静止的湿润的涂布层的磁体的位置防止用面对涂布层的UV照射源的涂布层的同时固化。

[0008] US 2,829,862教导了用于防止在除去外部磁体之后磁性颗粒再取向的承载材料的粘弹性的重要性。在硬化过程期间将包括磁性或可磁化颜料颗粒或薄片的涂布组合物保持在磁场内可以维持磁性或可磁化颜料颗粒或薄片的取向。此类过程(如图3A表明)的实例公开于例如WO 2012/038531、EP 2433798 A1或US 2005/0106367A1中。在全部这些实例中,外部磁性装置位于基材的与承载涂布组合物一侧相反的一侧,并且硬化过程由位于基材的承载涂布组合物的一侧的照射源来引起。

[0009] 待审的共同申请EP 14178901.6公开了通过使用磁性颜料生产图像覆盖制品的方法。该方法包括以下步骤:i)向基材施加包括多个磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物,ii)将涂布层暴露于磁场产生装置的磁场,和iii)同时地或部分同时地,隔着承载涂布层的基材将涂布层用UV-Vis照射源来硬化。公开于EP 14178901.6中的磁场产生装置位于基材的承载涂布层的一侧,并且硬化过程通过位于基材的与承载涂膜的一侧相反的一侧的UV-Vis照射源来引发,即,硬化隔着基材来进行。

[0010] WO 02/090002 A2公开了在涂布制品上生产图像的方法。该方法(如图4中表明)包括以下步骤:i)将液体形式的可磁化颜料涂膜的层施加在基材上,其中所述可磁化颜料涂膜包含多个磁性非球状颗粒或薄片;ii)将颜料涂膜暴露于磁场;和iii)将颜料涂膜通过暴露于电磁辐射来固体化。在固体化步骤中,具有空隙的外部光掩膜可以位于颜料涂膜与电磁辐射源之间。公开于WO 02/090002 A2中的光掩膜能够仅使颜料涂膜的面对光掩膜的空隙的暴露区域固体化,由此使仅在那些区域中的薄片的取向固定/冻结。在接着的步骤中,分散于颜料涂膜的未暴露部分中的薄片可以使用第二磁场来再取向。通过用光掩膜选择性地固体化形成的图案能够得到与可以借由使用图案化磁场得到的图像相比分辨率更高的图像或者不能用单一磁场实现的图案。在该方法中,在固体化步骤中强制地使涂布的基材与光掩膜的相对位置保持不变。结果,涂布的基材不会在固定的光掩膜和电磁辐射源之前以连续平移移动。

[0011] 因此,对于涉及会以与包含磁性或可磁化颜料颗粒的施加涂膜绝对共存的模式移动的光掩膜的光学效应层的制造方法,存在需要。特别地,对于以有效的方式生产包括具有

高分辨率和准确的登记的由具有不同的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的至少两种区域制成的图形的光学效应层,存在需要。

发明内容

[0012] 因此,本发明的目的是克服如上所述的现有技术的缺陷。

[0013] [在第一方面中,本发明提供了一种在包括光掩膜的基材上的光学效应层(OEL)的生产方法,所述OEL包括由以下制成的图形:由单一硬化层制成的至少两个区域、优选至少两个相邻区域,所述方法包括以下步骤:

[0014] a) 在所述包括光掩膜的基材上施加包含一种以上的光引发剂和多个磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物以形成涂布层,所述涂布层处于第一状态并且所述涂布层至少部分地面对所述光掩膜;

[0015] b)

[0016] b1) 隔着所述基材将承载所述涂布层的一个以上的第一基材区域硬化为第二状态以使所述磁性或可磁化颜料颗粒固定或冻结在它们的位置和取向上,所述硬化通过用UV-Vis照射源照射来进行;和

[0017] c)

[0018] c1) 至少将承载由于所述基材的光掩膜的存在而处于第一状态的涂布层的一个以上的第二基材区域暴露于磁场产生装置的磁场,由此使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向;和

[0019] c2) 同时地、部分同时地或接着地,通过用UV-Vis照射源照射至少使承载所述涂布层的一个以上的第二基材区域硬化为第二状态以使所述磁性或可磁化颜料颗粒固定或冻结在它们采用的位置和取向上,

[0020] 在一个实施方案中可以任选地包括的是,所述光掩膜的光密度DM等于或大于1.0、优选等于或大于1.1并且更优选等于或大于1.2。

[0021] 在另一个实施方案中,步骤c2)的UV-Vis照射源位于基材的承载所述涂布层的一侧。

[0022] 在本发明的进一步方面中,提供了一种光学效应层(OEL),通过上述方法来制备。

[0023] 在进一步的方面中,提供了光学效应层(OEL)用于保护安全文档以防伪造或诈骗或用于装饰性应用的用途。

[0024] 在进一步的方面中,提供了一种安全文档,其包括一个以上的上述光学效应层(OEL)。

[0025] 在进一步的方面中,提供了一种光学效应层(OEL),其中所述OEL配置在包括光掩膜的基材上,所述OEL包括由以下制成的图形:由单一硬化层制成的至少两个区域、优选至少两个相邻区域,所述OEL包括包含通过辐射固化形成涂布层而在涂布组合物中固定或冻结的多个磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化的涂布组合物,所述涂布层与所述光掩膜至少部分地重叠从而提供其掩盖区域和未掩盖区域;

[0026] 其中所述涂布层的掩盖区域的磁性或可磁化颜料颗粒以追随除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向;和

[0027] 其中所述涂布层的未掩盖区域的磁性或可磁化颜料颗粒追随无规图案或者以追

随与所述未掩盖区域的磁性或可磁化颜料颗粒不同的取向图案的方式取向,从而提供可由人眼确定的视觉区别光学印痕。

[0028] 在一个实施方案中,掩盖区域中的磁性或可磁化颜料颗粒以追随当从承载涂布层的一侧观察时的凹面弯曲或凸面弯曲中之一的方式取向,并且未掩盖区域中的磁性或可磁化颜料颗粒以当从承载涂布层的一侧观察时的凹面弯曲或凸面弯曲中的另一个的方式取向。

[0029] 在一个实施方案中,所述光掩膜印刷在所述基材上。

[0030] 在一个实施方案中,所述光掩膜配置在基材的面对远离涂布层的一侧上或者光掩膜配置在基材的承载涂布层的一侧上并且配置在涂布层与基材之间。

[0031] 在一个实施方案中,所述光掩膜由UV吸收光掩膜组合物制成。

附图说明

[0032] 图1示例地表明具有凸面弯曲(负的)的光学“滚动棒”效果。

[0033] 图2A-B示例地表明以凸面样式追随与负曲线磁场线的切线(2A)的颜料颗粒和以凹面样式追随与正曲线磁场线的切线(2B)的颜料颗粒。

[0034] 图2C示例地表明根据现有技术起其位置的作用而适用于以凸面样式(上部)或凹面样式(下部)产生磁场的磁场产生装置。

[0035] 图3A-B示例地表明使用磁场产生装置和照射源的方法的实例,所述磁场产生装置和照射源适用于同时地或部分同时地,将包含磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层硬化以产生根据现有技术以凸面样式追随负曲线磁场线(图3A)或以凹面样式追随正曲线磁场线(图3B)(待审的共同申请EP 14178901.6)的光学效应层。

[0036] 图4表明使用产生第一磁场B1的第一磁性装置、装配有光掩膜(460)的照射源(440)、产生第二磁场B2的第二磁性装置和根据现有技术的照射源(441)来生产光学效应层的方法的实例。

[0037] 图5A示例地表明使用包括于基材(530)上并且位于涂布层(510)与基材(530)之间的光掩膜(580)、适用于同时地或部分同时地将包含多个磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层(510)以产生以凹面样式追随正曲线磁场线的光学效果的方式硬化的磁场产生装置(570)和UV-Vis照射源(540)的方法的实例。

[0038] 图5B示例地表明使用包括于基材(530)上并且位于基材(530)的与承载包含多个磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层(510)的一侧相反的一侧的光掩膜(580)、适用于同时地或部分同时地将包含多个磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层(510)以产生以凹面样式追随正曲线磁场线的光学效果的方式硬化的磁场产生装置(570)和UV-Vis照射源(540)的方法的实例。

[0039] 图5C示例地表明使用包括于基材(530)中的光掩膜(580)、适用于同时地或部分同时地将包含多个磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层(510)以产生以凹面样式追随正曲线磁场线的光学效果的方式硬化的磁场产生装置(570)和UV-Vis照射源(540)的方法的实例。

[0040] 图6A-B示例地表明在基材(630)上生产光学效应层的方法的实例,其中所述基材包括涂布层(610)和存在于面对涂布层(610)的面上的光掩膜(680),其中涂布层(610)在光掩膜(680)之上;光学效应层通过以下来生产:在第一步骤(图6A)中使用UV-Vis照射源

(640) 从而将涂布层 (610) 通过隔着基材 (630) 和光掩膜 (680) 照射而硬化, 并且在第二步骤 (图6B) 中使用产生凸面磁场的磁性装置 (671) 和配置在基材的承载涂布层 (610) 的一侧的 UV-Vis 照射源从而同时地或部分同时地硬化。

[0041] 图6C-D 示例地表明 (图6C) 并且示出通过图6A-B 的方法获得的 OEL 的照片 (图6D)。

[0042] 图7A-C 示例地表明在基材 (730) 上生产光学效应层的方法的实例, 其中所述基材包括涂布层 (710) 和存在于面对涂布层 (710) 的面上的光掩膜 (780), 其中涂布层 (710) 在光掩膜 (780) 之上; 光学效应层通过以下来生产: 在第一步骤 (图7A) 中使用产生第一磁场的磁性装置 (770)、UV-Vis 照射源 (740) 从而同时地、部分同时地或接着地将涂布层 (710) 通过隔着基材 (730) 和光掩膜 (780) 照射而硬化 (图7B), 并且使用产生第二磁场的第二磁性装置 (771) (图7C) 和配置在基材的承载涂布层 (710) 的一侧上的 UV-Vis 照射源从而同时地、部分同时地或接着地将涂布层 (710) 硬化。

[0043] 图7D-E 示例地表明 (图7D) 并且示出通过图7A-C 的方法获得的 OEL 的照片 (图7E)。

[0044] 图8A-B 示例地表明在基材 (830) 上生产光学效应层的方法的实例, 其中所述基材包括涂布层 (810) 和存在于面对涂布层 (810) 的面上的光掩膜 (880), 其中涂布层 (810) 在光掩膜 (880) 之上; 光学效应层通过以下来生产: 在第一步骤 (图8A) 中使用产生凹面磁场的磁性装置 (870)、UV-Vis 照射源 (840) 从而同时地或部分同时地硬化, 在基材的平面中将基材旋转 90° 并且将其颠倒地转动, 并且在第二步骤 (图8B) 中使用产生凸面磁场的第二磁性装置 (871) 和配置在基材的承载涂布层的一侧上的 UV-Vis 照射源从而同时地或部分同时地硬化。

[0045] 图8C 示例地表明通过图8A 的方法 (第一步骤) 获得的 OEL。

[0046] 图8D-1, 8D-2 示例地表明在图8B 的方法的第二步骤之后获得的 OEL。图8D-2 通过在基材 (830) 的平面中图8D-1 旋转 90° 来获得。

[0047] 图9A-C 示出根据图8A 和 8B 中表明的方法制备的 OEL 的照片, 其中光掩膜为胶印的 UV 吸收光掩膜。

[0048] 图10A-C, 11A-C, 12A-C 示出根据图8A 和 8B 中表明的方法制备的 OEL 的照片, 其中光掩膜为溶剂系丝网印刷的包含各种 UV 吸收材料的 UV 吸收光掩膜。

[0049] 图13A-C 示出根据图8A 和 8B 中表明的方法制备的 OEL 的照片, 其中光掩膜为 UV 固化性丝网印刷的 UV 吸收光掩膜。

具体实施方式

[0050] 定义

[0051] 以下定义用于阐明说明书中讨论和权利要求中列举的术语的意义。

[0052] 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。

[0053] 如本文使用的, 术语“约”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”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。

[0054] 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”应该意指“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”。

[0055] 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的组合物可以包括除了A以外的其它化合物。然而,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,“包含化合物A的组合物”也可以(基本上)由化合物A组成。

[0056] 术语“涂布组合物”是指能够在固体基材上形成本文使用的光学效应层(OEL)且可以优先地但不唯一地通过印刷方法施加的任意组合物。

[0057] 术语“涂布层”是指由本文记载的涂布组合物制成的任意层。

[0058] 术语“硬化(harden)”和“使……硬化(hardening)”是指包括以下的方法:以在对刺激物的反应中产生涂布组合物的粘度的增加的此类方式,将施涂的组合物固化、干燥或固体化、反应或聚合。

[0059] 术语“硬化的(hardened)”用于表示在对刺激物的反应中涂布组合物的粘度增加以使材料转化为以下的状态,即,其中磁性或可磁化颜料颗粒固定或冻结(固定/冻结)在它们当前的位置和取向上并且不再能够移动或旋转的硬化或固体状态。

[0060] 本文使用的术语“光学效应层(OEL)”表示包含多个取向的磁性或可磁化颜料颗粒和粘结剂的涂布层,其中磁性或可磁化颜料颗粒的非无规取向固定/冻结在粘结剂中。

[0061] 术语“滚动棒”或“滚动棒效果”表示提供在OEL内横向设置的圆柱棒形状的光学效果或光学印痕的在OEL内的区域,其中圆柱棒的轴设置为与OEL的平面平行并且圆柱棒的曲面部分在OEL的平面上方。“滚动棒”,即圆柱棒形状可以是对称或非对称的,即,圆柱棒的半径可以是常数或不是常数;当圆柱棒的半径不是常数时,滚动棒具有圆锥形式。

[0062] 术语“凸面样式”或“凸面弯曲”和术语“凹面样式”或“凹面弯曲”是指提供滚动棒的光学效果或光学印痕的横穿OEL的菲涅尔面的弯曲。菲涅尔面为包括为近似地再产生较大的固体材料的弯曲的具有变化的倾斜角的一系列截面的形式的结构的基本上平或薄的面,例如镜头或镜子。在其中生产了OEL的位置处,磁场产生装置使磁性或可磁化颜料颗粒追随与曲面的切线来取向。术语“凸面样式”或“凸面弯曲”和术语“凹面样式”或“凹面弯曲”是指从光学效果覆盖的基材(OEC)的承载OEL的一侧观察光学效应层OEL由观察者看到的曲面的表观弯曲。在其中生产了OEL的位置处,曲面的弯曲追随由磁场产生装置产生的磁场线。“凸面弯曲”是指负曲线磁场线(如图2A中示出);“凹面弯曲”是指正曲线磁场线(如图2B中示出)。

[0063] 术语“安全要素”用于表示可以用于鉴定目的的图像或图形要素。安全要素可以是显性和/或隐性安全要素。

[0064] 本发明的详细说明

[0065] 本发明提供了一种在包括光掩膜的基材上生产光学效应层(OEL)的方法,其中所述OEL包括由以下制成的图形:由单一硬化层制成的至少两个区域、优选至少两个相邻区域,并且其中所述至少两个区域具有不同的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案。至少两个区域中的一个区域包括以追随第一磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向的多个磁性或可磁化颜料颗粒,所述取向图案可以为无规取向图案或除了无规取向图案以外的任意取向图案、优选其中多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随当从承载OEL的一侧观察时凹面弯曲

的方式取向的取向图案;并且所述至少两个区域中的另一个区域包括以以下方式取向的多个磁性或可磁化颜料:追随除了无规取向以外的任意磁性或可磁化颜料颗粒取向、优选其中多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随当从承载OEL的一侧观察时凸面弯曲的方式取向的取向图案;其中所述至少两个区域的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案为肉眼可区分的。

[0066] 根据一个实施方案,本文记载的至少两个区域的至少之一、优选至少两个相邻区域的至少之一包括多个取向的磁性或可磁化颜料颗粒,其中所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随当从承载OEL的一侧观察时凹面弯曲的方式取向,特别地其中所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以OEL展现正滚动棒特征的方式取向。

[0067] 如现有技术例如在US 7,047,888、US 7,517,578和WO 2012/104098 A1中记载并且如图1、2A和2C上部中表明,用于产生追随负曲线(当从承载涂布层(210),即包含磁性或可磁化颜料颗粒(220)的施加的辐射固化性涂布组合物的一侧观察时凸面弯曲,如图2A中由肉眼表明的)的磁性或可磁化颜料颗粒的取向的已知方法包括使用磁场产生装置来使磁性或可磁化颜料颗粒(220)取向,所述装置放置在基材(230)下方(参见图2C,上部)。为了在基材(230)上产生追随正曲线(当承载涂布层(210)的一侧观察时凹面弯曲,如图2B中由肉眼表明的)的磁性或可磁化颜料颗粒(220)的取向,用于使磁性或可磁化颜料颗粒(220)取向的磁场产生装置放置在基材上方(图2C,下部),即该装置面对包含磁性或可磁化颜料颗粒(220)的涂布层(210)。

[0068] 图3A表明适用于生产包含追随负弯曲(颜料颗粒以凸面样式取向(如图2A中))的多个磁性或可磁化颜料颗粒的光学效应层(OEL)的组件的实例,所述光学效应层(OEL)通过将湿润的(即尚未硬化的)涂布层(310)暴露于配置在基材(330)的与涂布层(310)的相反侧上的磁场产生装置(370)的磁场而产生。该组件包括:UV-Vis照射源(340);优选由厚度在0.1-25mm之间、优选在0.5-5mm的非磁性材料制成的光学支承板(350);和磁场产生装置(370)。如图3A中表明,将涂布层硬化以使颜料颗粒的取向固定/冻结通过使用面对基材(330)的承载涂布层(310)的一侧的UV-Vis照射源(340)来进行并且通过与借由使用磁场产生装置(370)使磁性或可磁化颜料颗粒取向同时地或部分同时地进行。同时硬化方法的实例已经公开于例如WO 2012/038531 A1中。

[0069] 图3B表明适用于生产包含追随正弯曲(颜料颗粒以凹面样式取向,如图2B中示出)的多个磁性或可磁化颜料颗粒的光学效应层(OEL)的组件的实例,所述光学效应层(OEL)通过将湿润的(即尚未硬化的)涂布层(310)暴露于配置在基材(330)的承载涂布层(310)的一侧上的磁场产生装置(370)的磁场来生产。该组件包括:UV-Vis照射源(340);优选由厚度在0.1-25mm之间、优选在0.5-5mm的非磁性材料制成的光学支承板(350);和磁场产生装置(370)。如图3B中表明,将涂布层硬化以使颜料颗粒的取向固定/冻结通过使用面对光学支承板(350)的UV-Vis照射源(340)来进行并且通过与借由使用磁场产生装置(370)使磁性或可磁化颜料颗粒取向同时地或至少部分同时地进行。在本实例中,基材(330)和光学支承板(350)必须对于用于使涂布层(310)硬化的辐射为透明或至少部分透明的。穿过基材的同时硬化或至少部分同时硬化的方法的实例已经公开于待审的共同申请EP 14178901.6中。

[0070] 本发明进一步提供了通过本文记载的方法获得的光学效应层(OEL)。

[0071] 单一硬化层通过以下来获得:在包括光掩膜的基材上施加包含一种以上的光引发剂和多个磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物以形成涂布层,所述涂布层处于

第一状态并且所述涂布层至少部分地面对光掩膜;将涂布层任选地暴露于第一磁场产生装置的磁场;和将所述辐射固化性涂布组合物用UV-Vis照射源硬化为第二状态以使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。本文记载的第一和第二状态可以通过使用在暴露于UV-Vis照射的反应中显示粘度充分增加的粘结剂材料来提供。即,当将涂布层硬化时,所述层转化为第二状态,即高粘性或硬化或固体状态,其中磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们当前的位置和取向上并且不再能够在层内移动或旋转。

[0072] 本文记载的方法包括由以下构成的第一步骤:在本文记载的包括光掩膜的基材上施加包括一种以上的光引发剂和多个磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物以形成涂布层,所述涂布层处于第一状态并且所述涂布层至少部分地面对光掩膜。优选地,所述步骤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的印刷方法来进行。

[0073] 丝网印刷(screen printing)(本技术领域中也称为丝网印刷(silkscreen printing))为模板方法(stencil process)由此组合物或墨经由由丝织物、如下单丝或复丝的细织物网支承的模板转印至表面:所述单丝或复丝由合成纤维例如聚酰胺或聚酯或者在由例如木材或金属(例如铝或不锈钢)制成的框架上紧紧拉伸的金属线制成。选择性地,丝网印刷网可以是化学地蚀刻、激光蚀刻或电镀形成的多孔金属箔,例如不锈钢箔。网的孔在非图像区域中阻塞并且在图像区域中留有开口,图像载体称为丝网。丝网印刷可以为平台或旋转的。丝网印刷进一步记载于例如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。

[0074] 轮转凹版印刷(本技术领域中也称为凹版印刷)为其中将图像要素雕刻入圆柱的表面的印刷方法。非图像区域处于恒定原始水平。在印刷之前,将整个印刷板(非印刷和印刷要素)用组合物或墨上墨和充满(flood)。将组合物或墨在印刷之前由擦拭物或刮板从非图像区域除去,以致组合物或墨仅残留在小室(cell)中。将图像通过典型的在2-4bars的范围内的压力和通过基材与墨之间的粘合力从小室转印至基材。术语轮转凹版印刷不涵盖依赖于例如不同种类的墨的凹版印刷方法(intaglio printing processes)(本技术领域中也称为雕刻钢模具或铜板印刷方法)。更多的细节在“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。

[0075] 柔性版印刷优选地使用具有刮胶刀(doctor blade)、优选收纳的(chambered)刮胶刀、网纹传墨辊(anilox roller)和印版滚筒(plate cylinder)的单元。网纹传墨辊有利地具有小室,其容积和/或密度确定组合物或墨施加速度。刮胶刀抵至网纹传墨辊并且刮除过剩的墨。网纹传墨辊将组合物或墨转印至印版滚筒,所述印版滚筒将组合物或墨最终转印至基材。特定的设计可以使用设计的光聚合物板来实现。印版滚筒可以由聚合的或弹性体的材料制成。用于柔性版印刷的印版滚筒的制备记载于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。

[0076] 本文记载的方法进一步包括:步骤b1),隔着基材将承载涂布层的一个以上的第一基材区域硬化为第二状态以使磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们的位置和取向上,

所述硬化通过用UV-Vis照射源照射来进行;和步骤c1),至少将承载由于基材的光掩膜的存在而处于第一状态的涂布层的一个以上的第二基材区域暴露于磁场产生装置的磁场,由此使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向,优选由此使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随当从承载OEL的一侧观察时凸面弯曲的方式取向,更优选地使所述多个磁性或可磁化颜料颗粒以OEL展现负滚动棒特征的方式取向;和步骤c2),同时地、部分同时地或接着地,通过用UV-Vis照射源照射至少使承载所述涂布层的一个以上的第二基材区域硬化为第二状态以使所述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。

[0077] 图4表明适用于生产包括由三个区域制成的图形的OEL的比较方法的实例,所述方法使用两个磁场产生装置和外部光掩膜。两个磁场产生装置能够使磁性或可磁化颜料颗粒(420)沿着第一磁场B1的线和沿着第二磁场B2的线取向。磁性或可磁化颜料颗粒(420)包括于施加在基材(430)上的辐射固化性涂布组合物(410)中,其中所述基材可以配置在光学支承板(450)上。在使磁性或可磁化颜料颗粒(420)沿着第一磁场B1的线取向之后,辐射固化性涂布组合物(410)的一个区域(W)用装配有光掩膜(460)的UV-Vis照射源(440)硬化。作为使用光掩膜(460)的结果,辐射固化性涂布组合物(410)的面对光掩膜的区域(U)保持未暴露于照射,由此保持在第一状态和未硬化。在未暴露区域(U)中,辐射固化性涂布组合物(410)保持在第一状态,即液体,因此磁性或可磁化颜料颗粒(420)保持为可取向的。在接着的步骤中,尚未硬化区域(U)中的磁性或可磁化颜料颗粒(420)沿着第二磁场B2的线取向。最终,辐射固化性涂布组合物通过用UV-Vis照射源(441)照射而完全硬化,由此将区域U和W中的磁性或可磁化颜料颗粒(420)的取向固定/冻结从而生产OEL。WO 02/090002A2公开了此类方法。

[0078] 辐射固化性涂布组合物由可以通过UV-可见光照射(下文中称为UV-Vis固化性)或通过E束照射(下文中称为EB)来硬化的组合物组成。辐射固化性组合物在本技术领域是已知的并且可以在标准教科书例如系列“Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings,Inks&Paints”,由John Wiley&Sons与SITA Technology Limited联合公开在1997-1998年第7卷中查询到。根据本发明的一个实施方案,本文记载的辐射固化性涂布组合物由UV-Vis固化性涂布组合物组成。UV-Vis固化有利地导致非常迅速的固化过程,因此大幅度地减少光学效应层的制备时间。优选地,本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物的粘结剂由选自由自由基固化性化合物、阳离子固化性化合物和其混合物组成的组的低聚物(本技术领域中也称为预聚物)制备。

[0079] 阳离子固化性化合物通过阳离子性机理来固化,所述阳离子性机理包括由释放阳离子物种例如酸的一种以上的光引发剂的能量活化,所述阳离子物种接着引发聚合以形成粘结剂。自由基固化性化合物通过自由基机理来固化,所述自由基机理包括由释放自由基的一种以上的光引发剂活化,所述自由基接着引发聚合以形成粘结剂。优选地,本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物的粘结剂由选自由以下组成的组的低聚物制备:低聚(甲基)丙烯酸酯,乙烯基醚,丙烯基醚,如环氧化合物、氧杂环丁烷、四氢呋喃、内酯、环状硫醚、乙烯基和丙烯基硫醚等环状醚,含羟基化合物和其混合物。更优选地,本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物的粘结剂由选自以下组成的组的低聚物制备:低聚(甲基)丙烯酸酯,乙烯基醚,丙烯基醚,如环氧化合物、氧杂环丁烷、四氢呋喃、内酯等环状醚,和其混合物。环氧化合物的

典型实例包括而但不限于缩水甘油醚、脂肪族或环状脂肪族二醇或多醇的 β -甲基缩水甘油醚、二酚和多酚的缩水甘油醚、多羟基酚的缩水甘油醚、苯酚甲醛化物酚醛清漆的1,4-丁二醇二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、烷基缩水甘油醚、包括丙烯酸酯的共聚物的缩水甘油醚(例如,苯乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯)、多官能液体和固体酚醛清漆缩水甘油醚树脂、聚缩水甘油醚和聚(β -甲基缩水甘油基)醚、聚(N-缩水甘油基)化合物、聚(S-缩水甘油基)化合物、其中缩水甘油基或 β -甲基缩水甘油基结合至不同种类的杂原子的环氧树脂、羧酸和聚羧酸的缩水甘油酯、柠檬烯一氧化物、环氧化大豆油、双酚-A和双酚-F环氧树脂。适当的环氧化合物的实例公开于EP-B 2 125 713中。芳香族、脂肪族或环状脂肪族乙烯基醚的实例包括而但不限于在分子中具有至少一个、优选至少两个乙烯基醚基团的化合物。乙烯基醚的实例包括而但不限于三甘醇二乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、碳酸丙二酯的丙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、叔戊基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、丁二醇单乙烯基醚、己二醇单乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、丁烷-1,4-二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、三甘醇甲基乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚、pluriol-E-200二乙烯基醚、聚四氢呋喃二乙烯基醚-290、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、二丙二醇二乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、(4-环己基-亚甲基氧乙烯)-戊二酸甲酯和(4-丁氧基乙烯)-间苯二甲酸酯。含羟基化合物的实例包括而但不限于聚酯多元醇例如聚己内酯或聚酯己二酸酯多元醇、乙二醇和聚醚多元醇、蓖麻油、羟基官能化乙烯基和丙烯酸系树脂、纤维素酯例如纤维素乙酸酯丁酸酯、和苯氧基树脂。适当的阳离子固化性化合物的进一步实例公开于EP 2 125 713 B1和EP 0 119 425 B1中。

[0080] 根据本发明的一个实施方案,本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物的粘结剂由自由基固化性化合物低聚物来制备,所述自由基固化性化合物低聚物选自(甲基)丙烯酸酯,优选选自由环氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯化油、聚酯(甲基)丙烯酸酯、脂肪族或芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯、硅酮(甲基)丙烯酸酯、氨基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸系(甲基)丙烯酸酯和其混合物组成的组。在本发明的上下文中的术语“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯以及对应的甲基丙烯酸酯。本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物的粘结剂可以用另外的乙烯基醚和/或单分子结构的(monomeric)丙烯酸酯例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、季戊四醇三丙烯酸酯(PTA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)、己二醇二丙烯酸酯(HDDA),和它们的多乙氧基化等同物例如多乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、多乙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯、多乙氧基化三丙二醇二丙烯酸酯、多乙氧基化二丙二醇二丙烯酸酯和多乙氧基化己二醇二丙烯酸酯来制备。

[0081] 选择性地,本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物的粘结剂为混合粘结剂(hybrid binder)并且可以由自由基固化性化合物和阳离子固化性化合物例如本文记载的那些的混合物来制备。

[0082] 单体、低聚物或预聚物的UV-Vis固化会需要一种以上的光引发剂的存在并且可以以很多种方式进行。如本文提及并且如本领域技术人员已知,要在基材上硬化的辐射固化性涂布组合物包括一种以上的光引发剂,任选地与一种以上的光敏剂一起,所述一种以上的光引发剂和任选的一种以上的光敏剂根据与照射源的发射光谱相关的它/它们的吸收光

谱来选择。根据电磁辐射穿过基板的传输程度,涂布层的硬化可以通过增加照射时间来获得。然而,根据基材材料,照射时间通过基材材料和对由照射源产生的热的敏感度来限制。

[0083] 如本领域技术人员已知,一种以上的光引发剂根据它们的吸收光谱来选择并且选择以适合照射源的发射光谱。根据用于制备包含于本文记载的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,并且包括而不限于苯乙酮、二苯甲酮、 α -氨基酮类、 α -羟基酮类、氧化膦和氧化膦衍生物、和苄基二甲基缩酮。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,并且包括而不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)和铈盐(例如,三芳基铈盐)。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年由John Wiley&Sons与SITA Technology Limited联合出版中。也会有利的是包括敏化剂与一种以上的光引发剂结合以实现有效的固化。适当的光敏剂的典型实例包括而不限于异丙基-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)和其混合物。包含于UV-Vis固化性光学可变组合物中的一种以上的光引发剂优选地以约0.1-约20重量百分比、更优选约1-约15重量百分比的量存在,所述重量百分比为相对于UV-Vis固化性光学可变组合物的总重量。

[0084] 包含多个磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物在优选地通过印刷方法例如本文记载的那些施加在本文记载的包括光掩膜的基材上时形成涂布层,其中所述涂布层处于第一状态并且所述涂布层至少部分地面对光掩膜。

[0085] 本文记载的辐射固化性涂布组合物以及本文记载的涂布层包含多个磁性或可磁化颜料颗粒、优选光学可变磁性或可磁化颜料颗粒。优选地,本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒以约5重量%-约40重量%、更优选约10重量%-约30重量%的量存在,所述重量百分比为相对于辐射固化性涂布组合物的总重量。

[0086] 本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒、优选光学可变磁性或可磁化颜料颗粒特别合在用于生产光学效应层,即用于生产磁力感应的图像的粘结剂材料的辐射固化性涂布组合物中。优选地,磁性或可磁化颜料颗粒为非球状的磁性或可磁化颜料颗粒。

[0087] 本文记载的非球状的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),其中硬化的粘结剂材料至少部分地透明。如本文使用的,术语“非各向同性反射率”表示,来自第一角度的入射辐射由颗粒反射至特定(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察方向的不同量级(magnitude)的反射。优选地,本文记载的非球状的磁性或可磁化颜料颗粒在约200-约2500nm、更优选约400-约700nm的波长范围的一部分或全部中具有对于入射的电磁辐射的非各向同性反射率,以致颗粒的取向的改变导致由颗粒向特定方向的反射的改变。如本领域技术人员已知,本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒不同于传统颜料,所述传统颜料颗粒对于全部视角显示相同的颜色,而本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒展现如上所述的非各向同性反射率。

[0088] 非球状的磁性或可磁化颜料颗粒优选为扁长或扁圆的椭球体状、薄片状

(platelet-shaped) 或针状颗粒或其两种以上的混合物, 并且更优选薄片状颗粒。

[0089] 本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒、特别是非球状的磁性或可磁化颜料颗粒的适当实例包括而限于包含以下的颜料颗粒: 选自由钴 (Co)、铁 (Fe)、钆 (Gd) 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粹或混合的氧化物。磁性氧化物的实例包括而限于例如赤铁矿 (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。

[0090] 本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒、特别是非球状的磁性或可磁化颜料颗粒的实例包括而限于包括由以下物质的一种以上制成的磁性层 M 的颜料颗粒: 磁性金属例如钴 (Co)、铁 (Fe)、钆 (Gd) 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, 更优选二氧化硅 (SiO_2); 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, 并且又更优选铝 (Al); 或一个以上的例如上述那些等的层 A 和一个以上的例如上述那些的层 B 的组合。为上述多层结构的磁性或可磁化颜料颗粒的典型实例包括而限于 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。

[0091] 本文记载的辐射固化性涂布组合物可以包括多个光学可变磁性或可磁化颜料颗粒、优选非球状的光学可变磁性或可磁化颜料颗粒。本文记载的辐射固化性涂布组合物可以包括多个光学可变磁性或可磁化颜料颗粒、优选非球状的光学可变磁性或可磁化颜料颗粒和磁性或可磁化颜料颗粒、优选不具有光学可变性能的非球状的磁性或可磁化颜料颗粒。除了允许容易地使用独立的人类感官来检测、确认和/或识别承载包含本文记载的光学可变磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物或涂布层的制品或安全文档以防它们可能的伪造的、由光学可变磁性或可磁化颜料颗粒的变色性能提供的显性安全特征以外, 光学可变磁性或可磁化颜料颗粒的光学性能也可以用作用于确认 OEL 的机器可读工具。因而, 光学可变磁性或可磁化颜料颗粒的光学性能可以同时地用作在其中分析颜料颗粒的光学 (例如, 光谱) 性能的鉴定过程中的隐性或半隐性安全特征。此外, 在用于生产 OEL 的涂布层中使用光学可变磁性或可磁化颜料颗粒、特别是非球状的光学可变磁性或可磁化颜料颗粒提高了安全文档用途中作为安全特征的 OEL 的显著性, 这是因为此类材料预留予安全文档印刷工业并且对于公众不是商业可得的。

[0092] 如上所述, 优选地, 多个磁性或可磁化颜料颗粒的至少一部分由光学可变磁性或可磁化颜料颗粒、优选非球状的光学可变磁性或可磁化颜料颗粒构成。这些可以更优选地选自由磁性薄膜干涉颜料颗粒、磁性胆甾相液晶颜料颗粒、包含磁性材料的干涉涂覆颜料

颗粒和其两种以上的混合物组成的组。本文记载的磁性薄膜干涉颜料颗粒、磁性胆甾相液晶颜料颗粒和包含磁性材料的干涉涂覆颜料颗粒优选为扁长或扁圆的椭球体状、薄片状或针状颗粒或其两种以上的混合物,并且更优选薄片状颗粒。

[0093] 磁性薄膜干涉颜料颗粒对于本领域技术人员是已知的并且公开于例如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和本文引用的文献中。优选地,磁性薄膜干涉颜料颗粒包括具有五层法布里-珀罗 (Fabry-Perot) 多层结构的颜料颗粒和/或具有六层法布里-珀罗多层结构的颜料颗粒和/或具有七层法布里-珀罗多层结构的颜料颗粒。

[0094] 优选的五层法布里-珀罗多层结构包括吸收体 (absorber) /电介质 (dielectric) /反射体 (reflector) /电介质/吸收体多层结构,其中反射体和/或吸收体也为磁性层,优选地反射体和/或吸收体为包括镍、铁和/或钴,和/或含有镍、铁和/或钴的磁性合金,和/或含有镍 (Ni)、铁 (Fe) 和/或钴 (Co) 的磁性氧化物的磁性层。

[0095] 优选的六层法布里-珀罗多层结构包括吸收体/电介质/反射体/磁性体 (magnetic) /电介质/吸收体多层结构。

[0096] 优选的七层法布里-珀罗多层结构包括吸收体/电介质/反射体/磁性体/反射体/电介质/吸收体多层结构例如公开于US 4,838,648中的那些。

[0097] 优选地,本文记载的反射体层独立地由以下制成: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,更优选选自由铝 (Al)、银 (Ag)、铜 (Cu)、金 (Au)、铂 (Pt)、锡 (Sn)、钛 (Ti)、钯 (Pd)、铑 (Rh)、铌 (Nb)、铬 (Cr)、镍 (Ni) 和其合金组成的组,甚至更优选选自由铝 (Al)、铬 (Cr)、镍 (Ni) 和其合金组成的组的一种以上,并且又更优选铝 (Al)。优选地,电介质层独立地由以下制成:选自由如氟化镁 (MgF_2)、氟化铝 (AlF_3)、氟化铈 (CeF_3)、氟化镧 (LaF_3)、氟化钠铝 (例如 Na_3AlF_6)、氟化钕 (NdF_3)、氟化钐 (SmF_3)、氟化钡 (BaF_2)、氟化钙 (CaF_2)、氟化锂 (LiF) 等金属氟化物和如氧化硅 (SiO_2)、二氧化硅 (SiO_2)、氧化钛 (TiO_2)、氧化铝 (Al_2O_3) 等金属氧化物组成的组,更优选选自由氟化镁 (MgF_2) 和二氧化硅 (SiO_2) 组成的组的一种以上,并且又更优选氟化镁 (MgF_2)。优选地,吸收体层独立地由以下制成:选自由铝 (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)、其金属氧化物、其金属硫化物、其金属碳化物和其金属合金组成的组,更优选选自由铬 (Cr)、镍 (Ni)、其金属氧化物、和其金属合金组成的组,并且又更优选选自由铬 (Cr)、镍 (Ni) 和其金属合金组成的组的一种以上。优选地,磁性层包含镍 (Ni)、铁 (Fe) 和/或钴 (Co);和/或含有镍 (Ni)、铁 (Fe) 和/或钴 (Co) 的磁性合金;和/或含有镍 (Ni)、铁 (Fe) 和/或钴 (Co) 的磁性氧化物。当优选包括七层法布里-珀罗结构的磁性薄膜干涉颜料颗粒时,特别优选的是,磁性薄膜干涉颜料颗粒包括由Cr/MgF₂/Al/Ni/Al/MgF₂/Cr多层结构组成的七层法布里-珀罗吸收体/电介质/反射体/磁性体/反射体/电介质/吸收体多层结构。

[0098] 本文记载的磁性薄膜干涉颜料颗粒可以是被认为是对人类健康和环境安全且基于例如五层法布里-珀罗多层结构、六层法布里-珀罗多层结构和七层法布里-珀罗多层结构的多层颜料颗粒,其中所述颜料颗粒包括一层以上的包含磁性合金的磁性层,所述磁性合金具有基本上无镍的组成,其包括约40重量%-约90重量%的铁、约10重量%-约50重量%的铬和约0重量%-约30重量%的铝。被认为是对人类健康和环境安全的多层颜料颗粒

的典型实例可以在以整体作为参考并入本文中的EP 2 402 401 A1中查询到。

[0099] 本文记载的磁性薄膜干涉颜料颗粒典型地通过不同的所需的层沉积到网上的传统沉积技术来制造。在例如,通过物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)或电解沉积,沉积期望的数目的层之后,通过将剥离层溶解在适当的溶剂中,或通过从网提取(strip)材料,从网上除去层的堆叠体。由此所得的材料然后破碎为薄片,所述薄片必须进一步通过研磨(grinding)、研磨(milling)(例如喷射研磨方法)或任何适当的方法来处理以获得所需尺寸的颜料颗粒。所得产品由具有破碎的边缘、不规则的形状和不同的长宽比的扁平的薄片构成。制备适当的磁性薄膜干涉颜料颗粒的进一步的信息可以在例如作为参考并入本文中的EP 1 710 756 A1和EP 1 666 546 A1查询到。

[0100] 展现光学可变特性的适当的磁性胆甾相液晶颜料颗粒包括而不限于磁性单层胆甾相液晶颜料颗粒和磁性多层胆甾相液晶颜料颗粒。此类颜料颗粒公开于例如WO 2006/063926 A1、US 6,582,781和US 6,531,221中。WO 2006/063926 A1公开了具有高亮度和变色性能的具有另外的特定性能例如可磁化性的单层和由其获得的颜料颗粒。公开的单层和通过粉碎(commminute)所述单层由其获得的颜料颗粒包括三维交联的胆甾相液晶混合物和磁性纳米颗粒。US 6,582,781和US 6,410,130公开了薄片状胆甾相多层颜料颗粒,其包括序列 $A^1/B/A^2$,其中 A^1 和 A^2 可以相同或不同并且各自包括至少一层胆甾相层,并且B是中间层,所述中间层吸收由层 A^1 和 A^2 传输的光的全部或一部分且将磁性赋予至所述中间层。US 6,531,221公开了薄片状胆甾相多层颜料颗粒,其包括序列A/B和任选的C,其中A和C是包含赋予磁性的颜料颗粒的吸收层,并且B是胆甾相层。

[0101] 包含一种以上的磁性材料的适当的干涉涂覆颜料包括而不限于:包括选自由用一层以上的层涂覆的芯制成的组的基材的结构,其中至少一个芯或一层以上的层具有磁性。例如,适当的干涉涂覆颜料包括:由磁性材料例如上述那些制成的芯,所述芯涂覆有由一种以上的金属氧化物制成的一层以上的层,或它们具有包括由合成或天然云母、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(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、石墨和其两种以上的混合物制成的芯的结构。另外,一层以上的另外的层例如着色层可以存在。

[0102] 本文记载的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涂布组合物和涂布层中会发生的任何劣化和/或促进它们并入所述辐射固化性涂布组合物和涂布层中;典型地,可以使用腐蚀抑制材料和/或润湿剂。

[0103] 本文记载的辐射固化性涂布组合体可以进一步包含一种以上的添加剂,所述添加剂包括而不限于用于调节组合体的物理、流变和化学参数的化合物和材料,例如粘性(例如溶剂和表面活性剂)、均匀性(consistency)(例如防沉剂、填料和增塑剂)、发泡性(例如消泡剂)、润滑性(蜡)、UV稳定性(光敏剂和光稳定剂)和粘合性等。本文记载的添加剂可以以本技术领域已知的量和形式、包括以其中颗粒的尺寸的至少之一在1-1000nm的范围内的所谓的纳米材料的形式存在于本文记载的辐射固化性涂布组合体中。

[0104] 本文记载的辐射固化性涂布组合体可以进一步包含一种以上的标记物质或示踪物(tangant)和/或选自由磁性材料(不同于本文记载的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的一种以上的机器可读材料。如本文使用的,术语“机器可读材料”是指展示至少一种由肉眼不可辨认的区别特性且可以包含在层中以提

供通过使用特定的鉴定仪器来鉴定所述层或包含所述层的制品的方法的材料。

[0105] 本文记载的辐射固化性涂布组合物可以通过将本文记载的粘结剂和存在时的一种以上的添加剂在本文记载的粘结剂的存在下分散或混合来制备。一种以上的光引发剂可以在全部其它成分的分散或混合步骤期间添加至组合物,或可以在稍后的阶段添加。

[0106] 根据本发明的一个方面,本文记载的基材包括光掩膜,其中所述光掩膜在基材上(如图5A-B中表明)或在基材中(如图5C中表明)。

[0107] 本文记载的光掩膜可以是连续的或可以是非连续的。优选地,本文记载的光掩膜非连续地存在于基材上或基材中。优选地,本文记载的光掩膜为标记的形式或包括作为标记形式的一个以上的缺口(即本文记载的光掩膜包括一个以上的无材料的区域)。如本文使用的,术语“标记”应该意指非连续的层例如图案,其包括而限于符号、文数符号(alphanumeric symbol)、图形(motif)、字母、词语、数字、标识语和图画。

[0108] 本文记载的光掩膜的存在有利地能够使本文记载的涂布层选择性地硬化以形成由包含具有不同的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的磁性或可磁化颜料颗粒的至少两个区域、优选至少两个相邻区域制成的图形。

[0109] 本文记载的光掩膜由辐射阻隔层,优选具有充分的辐射吸收性、辐射漫射性或辐射反射性的UV吸收层、辐射漫射(irradiation diffusion)层或辐射反射层组成,以防止在面所述光掩膜的一个以上的区域中涂布层的硬化。

[0110] 代替使用例如图4中记载的固定在照射源上的光掩膜,使用施加在本文记载的基材上或本文记载的基材中的本文记载的光掩膜提供了在印刷机上移动或与要硬化的涂布层同时地或附随地加压的光掩膜,以致可以使用连续印刷方法。另外,所述光掩膜的使用导致在涂布层内精准标识具有磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的施加的光掩膜。这对于制作易于辨别和鉴定包括例如OEL和可见的光掩膜的显性安全特征是特别有用的:OEL和可见的光掩膜的形状和位置可以以可以核实(verify)可见的光掩膜和磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的完美标识(registration)的方式来选择。

[0111] 如图5A中示出,本文记载的光掩膜(580)可以施加在基材的与涂布层(510)相同的一侧,即,光掩膜(580)为包括于基材(530)与涂布层(510)之间的中间层。选择性地和如图5B中示出,本文记载的光掩膜(580)可以施加在基材(530)的与涂布层(510)相反的一侧,即,光掩膜(580)面对环境。选择性地和如图5C中示出,本文记载的光掩膜(580)可以包含于基材(530)中。

[0112] 光掩膜和本文记载的包含磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层在基材的相同侧或相反侧至少部分地彼此面对;或选择性地,光掩膜和本文记载的包含磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层至少部分地彼此面对,所述光掩膜在基材内并且所述涂布层在基材上。因此,涂布层至少部分地施加在在基材的相同侧的光掩膜上,或涂布层和光掩膜各自印刷在基材的一侧的区域中,这些区域当基材在传输中可见时至少部分地重叠。

[0113] 根据本发明的其它方面,本文记载的基材可以包含大于一个光掩膜,即,本文记载的基材可以包含一个以上的光掩膜例如本文记载的那些。当基材包括大于一个光掩膜时,所述大于一个光掩膜可以在基材上、在基材中,或选择性地,可以在基材上和基材中。根据本发明的其它方面,本文记载的基材包括大于一个光掩膜,其中所述大于一个光掩膜之一存在于基材中并且所述大于一个光掩膜的其它存在于基材上。

[0114] 根据本发明的其它方面,当基材包括大于一个光掩膜时,所述大于一个光掩膜可以分别位于基材的相同侧、在基材的不同侧、或选择性地在基材上和在基材中。选择性地,大于一个光掩膜可以在基材的相同侧、在基材的不同侧、或选择性地在基材上和在基材中部分地或完全地重叠。

[0115] 根据本发明的其它方面,所述大于一个光掩膜中之一可以生产到辅助基材例如防伪安全线、防伪安全条、箔、贴标、窗口或标签上,由此在分离步骤中通过转印方法转印至基材。

[0116] 当大于一个光掩膜存在于基材上、基材中、或基材上和基材中时,所述大于一个光掩膜可以由不同的层,即例如UV吸收层和辐射反射层组成。换言之,在基材的一个以上的区域上本文记载的光掩膜或大于一个光掩膜的存在阻隔或限制电磁辐射,特别是UV辐射穿过施加的光掩膜;特别地,它以通过穿过基材和光掩膜的辐射而选择性地使涂布层的不面对光掩膜的区域(如图5A和5B中表明)硬化的方式来阻隔或限制在用于使包含磁性或可磁化颜料颗粒的涂布层硬化的曝光的波长下的电磁辐射。

[0117] 通过印刷方法,通过转印方法或通过金属化方法,优选通过印刷方法,本文记载的光掩膜可以施加在本文记载的基材上和/或在本文记载的基材内。本文记载的光掩膜可以在制造所述基材的过程中或在稍后的阶段中施加在本文记载的基材上和/或在本文记载的基材内。

[0118] 例如通过选自由箔冲压(foil stamp)、包括防伪安全线、水印形成、施加乳浊(opacify)层组成的组的方法,本文记载的光掩膜可以在制造所述基材的过程中施加在本文记载的基材中。

[0119] 本文记载的选择性地硬化的进行和效率依赖于光掩膜,特别地,其依赖于包括光掩膜化学组成、用于施加所述光掩膜的方法、光掩膜厚度和光密度的各种参数;依赖于基材,特别地,其依赖于包括基材光密度的各种参数;依赖于包含磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化性涂布组合物,特别地,其依赖于涂布层的化学反应性、包含于涂布层中的光引发剂的种类;并且依赖于硬化方法,特别地,其依赖于照射源发射光谱和其功率以及电磁辐射暴露时间。

[0120] 光掩膜有利地以电磁辐射穿过光掩膜的传输被完全阻隔或非常低以致面对光掩膜,即掩盖区域(参见图5A和5B中的“A”区域)的涂布层隔着基材和光掩膜而在硬化步骤(步骤b1))中不硬化的方式来选择。因此,本文记载的选择性地硬化的进行和效率依赖于光掩膜和基材的组合(下文中称为“组合的光掩膜和基材”)的光密度。一个以上的缺少光掩膜的区域、即未掩盖区域(参见图5A和5B中的“B”区域)中的电磁辐射穿过基材的传输必须足够高以致辐射固化性涂布组合物硬化步骤(步骤b1))的硬化通过穿过所述基材的照射来进行。换言之,基材光密度有利地以辐射固化性涂布组合物的硬化能够使在一个以上的缺少光掩膜的区域(参见图5A和5B中标记为“B”的区域)中经由所述基材的磁性或可磁化颜料颗粒取向的取向固定/冻结的方式来选择。。

[0121] 根据电磁辐射穿过基材的传输程度,涂布层的硬化可以通过增加照射时间来获得。然而,根据基材材料,照射时间通过基材材料和对由照射源产生的热的敏感度来限制。

[0122] 本文记载的基材优选地选自由以下组成的组:纸或如纤维素等其它纤维材料、含纸的材料、玻璃、陶瓷、塑料和聚合物、复合材料和其混合物或组合。典型的纸、纸类或其它

纤维材料由各种纤维制成,所述各种纤维包括而但不限于马尼拉麻、棉、亚麻、木浆和其共混物。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。塑料和聚合物的典型实例包括如聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)等聚烯烃,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)等聚酯和聚氯乙烯(PVC)。纺粘型织物(spunbond)烯烃纤维例如在商品名Tyvek[®]下销售的那些也可以用作基材。复合材料的典型实例包括而但不限于:纸和至少一种塑料或聚合物材料例如上述那些以及引入纸类或纤维材料例如上述那些中的塑料和/或聚合物纤维的多层结构或层叠体。如本领域技术人员已知,基材可以进一步包含传统添加剂例如施胶剂、增白剂、加工助剂、增强或增湿剂等。

[0123] 如本文使用的,下文中表示为 D_M 的光掩膜光密度定义为基材的平均传输率 $\langle T_S \rangle$ 与组合的光掩膜和基材的平均传输率 $\langle T_{SM} \rangle$ 的比的十进制对数:

$$[0124] \quad D_M = \log_{10} \left(\frac{\langle T_S \rangle}{\langle T_{SM} \rangle} \right)$$

[0125] 基材的平均传输率 $\langle T_S \rangle$ 计算为a)测得的基材的传输光谱 $T_S(\lambda)$ 和测得的照射源的发射光谱 $S(\lambda)$ 的乘积的积分值(在 λ_1 与 λ_2 之间计算)与b)测得的照射源的发射光谱 $S(\lambda)$ 的积分值(在 λ_1 与 λ_2 之间计算)的比:

$$[0126] \quad \langle T_S \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) T_S(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) d\lambda}$$

[0127] λ_1 至 λ_2 的积分区间以以下的方式来选择:其对应于其中照射源的发射光谱与用于涂布层的光引发剂的吸收光谱重叠,因而引起导致光引发剂的化学反应并且因此导致涂布层的硬化的相互作用的电磁辐射区域。因此, λ_1 至 λ_2 的积分区间是指其中光掩膜必须吸收电磁辐射从而防止光引发剂的光诱导化学反应并且因而抑制印刷在光掩膜或面对光掩膜的涂布层的硬化的电磁辐射的区域。

[0128] 传输率 $T_{SM}(\lambda)$ 是指从组合的光掩膜和基材的传输率:

$$[0129] \quad T_{SM}(\lambda) = T_S(\lambda) T_M(\lambda)$$

[0130] 其中 $T_S(\lambda)$ 为在波长 λ 下的基材的传输率,并且 $T_M(\lambda)$ 为在波长 λ 下的光掩膜的传输率。

[0131] 组合的光掩膜和基材的平均传输率 $\langle T_{SM} \rangle$ 计算为a)测得的组合的光掩膜和基材的传输光谱 $T_{SM}(\lambda)$ 和测得的照射源的发射光谱 $S(\lambda)$ 的乘积的积分值(在 λ_1 与 λ_2 之间计算)与b)测得的照射源的发射光谱 $S(\lambda)$ 的积分值(在 λ_1 与 λ_2 之间计算)的比:

$$[0132] \quad \langle T_{SM} \rangle = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) T_{SM}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) d\lambda} = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) T_M(\lambda) T_S(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S(\lambda) d\lambda}$$

[0133] 因而,本文记载的光掩膜光密度 D_M 可以用于比较各种光掩膜。特征为 D_M 值较高的光掩膜将会更有效地吸收电磁辐射,因而提供与 D_M 值相对较低的光掩膜相比更有效的光掩膜。

[0134] 用于本文记载的方法的适当的光掩膜的如上所述计算的光密度 D_M 等于或高于约1.0、优选等于或高于约1.1并且更优选等于或高于约1.2。

[0135] 本文记载的光掩膜可以为UV吸收光掩膜、辐射漫射或辐射反射光掩膜。当光掩膜

施加在基材上时,所述光掩膜可以通过以下来制备:借由选自由印刷和涂布方法组成的组的方法,将UV吸收或辐射漫射或辐射反射光掩膜组合物或材料分别施加至本文记载的基材。当将光掩膜施加在辅助基材例如防伪安全线、防伪安全条、箔、贴标、窗口或标签上,由此在分离步骤中通过转印方法转印至基材时,所述光掩膜可以通过以下来制备:通过选自由印刷方法、涂布方法、化学气相沉积方法(CVP)和物理气相沉积方法(PVD)组成的组的方法,将UV吸收或辐射漫射或辐射反射光掩膜组合物或材料施加至本文记载的辅助基材。

[0136] 根据优选的实施方案,本文记载的光掩膜由作为金属化层的辐射反射光掩膜(下文中描述为金属化光掩膜)组成。本文记载的金属化光掩膜可以直接施加在基材上,或选择性地,金属化光掩膜可以施加在接着施加至基材上的转印基材例如箔或条上。

[0137] 适用于金属化光掩膜的金属的典型实例包括而不限于铝(Al)、铬(Cr)、铜(Cu)、金(Au)、铁(Fe)、镍(Ni)、银(Ag)、其组合或前述金属的两种以上的合金。金属化转印基材的典型实例包括而不限于金属例如上述那些连续地或非连续地沉积在它们的表面上的塑料或聚合物材料。上述材料的金属化可以通过电沉积方法、高真空涂布方法或通过溅射方法来完成,并且可以为连续或非连续的。典型地,金属的厚度在约1与约100nm之间。选择性地,转印基材可以为由层叠在一起的两层组成且任选地在两层之间包括安全要素和/或金属化的层叠结构。

[0138] 本文记载的金属化光掩膜可以包括压花衍射(embossed diffraction)结构形式的表面凹凸(relief)。本文记载的金属化光掩膜可以包括在负书写(本技术领域中也称为明文(clear text))或正书写中作为标记形式的去金属化的一个以上的部分或区域。去金属化部分可以通过对于本领域技术人员为已知的方法例如化学蚀刻、激光蚀刻或洗涤方法来生产。

[0139] 根据其它优选实施方案,本文记载的光掩膜由辐射漫射光掩膜组成。本文记载的辐射漫射光掩膜可以通过用于印刷的UV吸收光掩膜的如上所述的印刷方法而印刷在基材上;或选择性地,辐射漫射光掩膜可以在其制造过程中作为层或材料而引入基材内。辐射漫射光掩膜由包含一种以上的辐射漫射材料和任选的粘结剂的辐射漫射光掩膜组合物制成。

[0140] 将辐射漫射光掩膜设计为展示电磁辐射的适当的光漫射,从而阻隔电磁辐射的传输率或将电磁辐射的传输率限制为非常低的水平,以致面对光掩膜即掩盖区域(参见图5A和5B中的“A”区域)的涂布层在硬化步骤(步骤b1)中不硬化。

[0141] 本文记载的辐射漫射光掩膜包含一种以上的辐射漫射材料,其中所述辐射漫射材料优选选自由有机颜料、无机颜料、填料、聚合物颗粒或纳米颗粒和其混合物组成的组。辐射漫射材料特别地选自由以下组成的组:二氧化钛(titan dioxide)(例如,金红石型和锐钛矿)、氧化锌、硫化锌、碳酸钙;由SiO₂、硅、PMMA、PET或聚碳酸酯制成的颗粒和纳米颗粒;和其混合物。用作漫射材料的材料的实例已经公开于例如US 2013/0229824A1中。

[0142] 如本领域技术人员已知,包含于要通过印刷方法施加至基材上的组合物中的成分和所述组合物的物性通过用于将组合物转印至基材的印刷方法的性质(nature)并且通过用于使所述组合物固体化的硬化方法的性质来确认。

[0143] 根据其它优选实施方案,本文记载的光掩膜由UV吸收光掩膜、优选印刷的UV吸收光掩膜组成。本文记载的印刷的UV吸收光掩膜由包含粘结剂和一种以上的UV吸收材料的UV吸收光掩膜组合物制成。印刷的UV吸收光掩膜通过将UV吸收光掩膜组合物印刷在本文记载

的基材上并且使所述组合物硬化来获得。

[0144] 本文记载的印刷的UV吸收光掩膜通过以下来制备：借由优选自由胶印法、轮转凹版印刷法、丝网印刷法、铜版凹版印刷法、凸版印刷法、辊涂法、和喷墨印刷法组成的组的印刷方法；更优选胶印法、丝网印刷法、铜版凹版印刷法、和喷墨印刷，并且又更优选胶印法、丝网印刷和喷墨印刷法，将本文记载的UV吸收光掩膜组合物施加至本文记载的基材。

[0145] 胶印是由以下组成的方法：将墨从印刷板转印至橡皮布滚筒 (blanket cylinder)，然后将所述墨转印至制品或基材上。在传统的胶印法中，将印刷板在上墨之前通常用水或润版液润湿。在此类传统方法中，水在印刷板的亲水性区域 (即非图像区域) 上形成膜，但是在拒水性区域 (即图像区域) 上收缩为微小液滴。当上墨的辊经过润湿的印刷板时，不能使由水膜覆盖的区域上墨，但将拒水性区域上的液滴向旁边推并且这些上墨。本技术领域中也称为胶版凸版 (letterpress) 或活版 (letterset) 印刷的干法胶印组合了凸版和平版印刷 (lithographic printing) 二者的特征。在此类方法中，图像如在凸版印刷中升高，但在印刷在基材上之前胶印在橡皮布滚筒上。

[0146] 凹版印刷 (Intaglio printing) 在本技术领域称为雕刻铜板印刷和雕刻钢模具印刷。在凹版印刷方法期间，承载雕刻有要印刷的图案或图像的板的雕刻钢筒用上墨滚筒 (或模版滚筒 (chablon cylinder)) 的墨供给，各个上墨滚筒上墨为用于形成安全特征的至少一种对应颜色。上墨之后，将凹版印刷板的表面上任何过量的墨通过旋转擦拭筒来擦拭掉。在印刷滚筒的雕刻中的残留墨在压力下转印至要印刷的基材上，而擦拭滚筒通过擦拭溶液来清洁。也可以使用其它擦拭技术，例如纸擦拭或织物擦拭 (tissue wiping) (“印花棉布 (calico)”)。擦拭步骤之后，使上墨的凹版印板与基材接触并且将墨在压力下从凹版印刷板的雕刻 (engraving) 转印至要印刷的基材上，从而在基材上形成厚的印刷图案。凹版印刷法的区别特征之一在于，通过使用凹版印刷板的相应浅或分别深的凹部，转印至基材的墨的膜厚度可以从几微米变化至数十微米。从凹版墨层厚度产生的凹版凹凸通过将基材压花来着重，所述压花通过在墨转印期间的压力来生产。在与需要液体墨的丝网印刷、轮转凹版印刷、柔性版印刷的比较中，凹版印刷依赖于在40℃和1000s⁻¹下的粘度在5-40Pa.s的范围内的油腻 (greasy) 和糊状 (高粘性) 的墨。凹版印刷进一步记载于例如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。

[0147] 也称为活版凸版印刷的凸版印刷是包括从包含升高的要素例如字母、数字、符号、线或点的硬质金属印刷板转印墨的方法。升高的印刷要素通过施加辊用恒定厚度的墨的层覆盖。然后将墨转印至制品或基材。使用具有印刷系统例如书本印刷、柔性版印刷和活版印刷的凸版印刷技术。

[0148] 喷墨印刷是包括将墨的液滴推进至基材上的方法。喷墨印刷受电脑控制，因而允许各种各样的灵活设计的印刷的图案。喷墨印刷法分类为连续喷墨 (Continuous Ink-jet) (CID) 和按需滴定 (Drop-on-Demand) (DOD) 法。DOD法进一步分类为热和压电DOD。在热DOD喷墨法中，热激发用于移动墨的小液滴，并且将它们经由墨收纳盒的一些盒喷嘴喷射。称为盒的墨收纳盒由各自包含加热器的一系列小室组成。为了从各小室喷射液滴，电流脉冲经过加热元件，导致小室内的墨的迅速蒸发且形成气泡，这导致压力大幅增加，从而将墨的液滴推进至基材上。墨的表面张力以及蒸发气泡的凝聚和所造成的收缩推动墨经由附加于墨收

纳盒的窄通道进一步填充至小室中。在热压电喷墨法中,电压施加至改变形状的压电材料,从而在墨流体中产生压力脉冲,这促使墨的液滴经过喷嘴。

[0149] 根据用于生产本文记载的印刷的UV吸收光掩膜的硬化方法,UV吸收光掩膜组合物可以为辐射固化性组合物、热干燥组合物、氧化干燥组合物或其任意组合。

[0150] 将印刷的UV吸收光掩膜设计为展示电磁辐射的适当的覆盖率和光吸收,从而阻隔电磁辐射的传输率或将电磁辐射的传输率限制为非常低的水平,以致面对光掩膜即掩盖区域(参见图5A和5B中的“A”区域)的涂布层在硬化步骤(步骤b1)中不硬化。覆盖率可以由印刷的UV吸收光掩膜的一种以上的UV吸收材料的每单位面积的重量表示。例如,根据朗伯-比尔定律(Lambert-Beer law),具有低浓度的一种以上的UV吸收材料的厚的印刷的UV吸收光掩膜可以与具有高浓度的一种以上的UV吸收材料的薄的印刷的UV吸收光掩膜在每单位面积的重量方面相似。典型地,印刷的UV吸收光掩膜的厚度在约0.1-约500微米、优选约1-约100微米、并且更优选约2-约20微米的范围内。

[0151] 本文记载的印刷的UV吸收光掩膜组合物包含一种以上的UV吸收材料,其中所述材料优选在约200nm-约500nm的范围内吸收。本文记载的一种以上的UV吸收材料优选选自由染料、有机颜料、无机颜料、光学可变颜料、填料、UV吸收剂(UVA,本技术领域中也已知为用于有机材料的UV光稳定剂)、矿物氧化物纳米颗粒和其混合物组成的组。

[0152] 用于本发明的适当的染料选自包括活性染料(reactive dyes)、直接染料、阴离子染料、阳离子染料、酸性染料、碱性染料、食品染料、金属络合物染料、溶剂染料和其混合物的组。适当的染料的典型实例包括而不限于香豆素类、花菁素类(cyanines)、噁嗪素类、荧光素钠素类、酞花菁素类(phthalocyanines)、吡啶花菁素类(indolinocyanine)、三苯基甲烷素类、萘酞花菁素类(naphthalocyanine)、吡啶萘酞-金属染料、蒽醌、蒽吡啶酮、偶氮染料、若丹明类、方酸类(squarilium)染料、克酮酸类(croconium)染料。适用于本发明的染料的典型实例包括而不限于C.I.酸性黄1、3、5、7、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、54、59、61、70、72、73、75、76、78、79、98、99、110、111、121、127、131、135、142、157、162、164、165、194、204、236、245;C.I.直接黄1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、58、85、86、87、88、89、98、106、107、110、132、142、144;C.I.碱性黄13、28、65;C.I.活性黄1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42;C.I.食品黄3、4;C.I.酸性橙1、3、7、10、20、76、142、144;C.I.碱性橙1、2、59;C.I.食品橙2;C.I.橙B;C.I.酸性红1、4、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、73、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、221、249、252、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、357、359;C.I.碱性红1、2、14、28;C.I.直接红1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、253;C.I.活性红1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、108、180;C.I.食品红1、7、9、14;C.I.酸性蓝1、7、9、15、20、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、193、199、203、204、205、229、234、236、249、254、285;C.I.

碱性蓝1、3、5、7、8、9、11、55、81;C.I.直接蓝1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249;C.I.活性蓝1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、77;C.I.食品蓝1、2;C.I.酸性绿1、3、5、16、26、104;C.I.碱性绿1、4;C.I.食品绿3;C.I.酸性紫9、17、90、102、121;C.I.碱性紫2、3、10、11、21;C.I.酸性棕101、103、165、266、268、355、357、365、384;C.I.碱性棕1;C.I.酸性黑1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、77、94、107、108、109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、194;C.I.直接黑17、19、22、32、39、51、56、62、71、74、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168;C.I.活性黑1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、31;C.I.食品黑2;C.I.溶剂黄19、C.I.溶剂橙45、C.I.溶剂红8、C.I.溶剂绿7、C.I.溶剂蓝7、C.I.溶剂黑7;C.I.分散黄3、C.I.分散红4、60、C.I.分散蓝3、和公开于US 5,074,914、US 5,997,622、US 6,001,161、JP 02-080470、JP 62-190272、JP 63-218766中的金属偶氮染料。

[0153] 用于本发明的适当的颜料选自包括有机颜料、无机颜料和其混合物的组。适用于本发明的颜料的典型实例包括而不限于C.I.颜料黄12、C.I.颜料黄42、C.I.颜料黄93、109、C.I.颜料黄110、C.I.颜料黄147、C.I.颜料黄173、C.I.颜料橙34、C.I.颜料橙48、C.I.颜料橙49、C.I.颜料橙61、C.I.颜料橙71、C.I.颜料橙73、C.I.颜料红9、C.I.颜料红22、C.I.颜料红23、C.I.颜料红67、C.I.颜料红122、C.I.颜料红144、C.I.颜料红146、C.I.颜料红170、C.I.颜料红177、C.I.颜料红179、C.I.颜料红185、C.I.颜料红202、C.I.颜料红224、C.I.颜料红242、C.I.颜料红254、C.I.颜料红264、C.I.颜料棕23、C.I.颜料蓝15、C.I.颜料蓝15:3、C.I.颜料蓝60、C.I.颜料紫19、C.I.颜料紫23、C.I.颜料紫32、C.I.颜料紫37、C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料黑7、C.I.颜料黑11、C.I.颜料白4、C.I.颜料白6、C.I.颜料白7、C.I.颜料白21、C.I.颜料白22、锑黄、铬酸铅、铬酸硫酸铅、钼酸铅、群青、钴蓝、锰蓝、氧化铬绿、氧化铬水合物绿、钴绿、和如硫化铈或硫化镉等金属硫化物、碘化硒化镉、铁酸锌、钒酸铋、普鲁士蓝、 Fe_3O_4 、炭黑、混合金属氧化物、偶氮染料、偶氮甲碱、次甲基、葱醌、酞菁、紫环酮(perinone)、花、二酮基吡咯并吡咯、硫靛、噻嗪靛(thiazinindigo)、二噁嗪、亚氨基异吲哚啉、亚氨基异吲哚啉酮、喹吖啶酮、黄烷士酮(flavanthrone)、阴丹酮(indanthrone)、葱素嘧啶(anthrapyrimidine)和喹啉并酞酮(quinophthalone)颜料以及其混合物、固溶体和混合晶体。

[0154] 当存在时,本文记载的UV吸收染料、UV吸收有机颜料、UV吸收无机颜料或其混合物优选地以适用于生产在200nm-500nm的范围内的如上所述计算的光密度 D_M 等于或大于约1.0、优选等于或大于约1.1并且更优选等于或大于约1.2的光掩膜的量存在。当存在时,本文记载的UV吸收染料、UV吸收有机颜料、UV吸收无机颜料或其混合物优选地以约1-约80重量%、更优选约10-约60重量%并且又更优选约10-约20重量%的量存在,所述重量百分比为相对于UV吸收光掩膜组合物的总重量。

[0155] 用于本发明的适当的UV吸收剂(UVA)选自由羟基苯基苯并三唑、二苯甲酮、苯并噁酮(benzoxazone)、 α -氰基丙烯酸酯、草酰二苯胺(oxanilide)、三芳基-s-三嗪、甲脒、肉桂酸酯、丙二酸酯、亚苄基(benzilidene)、水杨酸酯、苯甲酸酯UVA和其混合物组成的组。本文

记载的UVA优选地以约0.5-约60重量%、更优选约1-约30重量%并且又更优选约1-约10重量%的量存在,所述重量百分比为相对于UV吸收光掩膜组合物的总重量。UVA的实例已经公开于例如WO 02/28854A1、EP 1 844 049 B1、EP 0 717 313、WO 2004/099302 A1 (EP 1 620 500 B1)、WO 2008/00646 A1 (EP 2 032 577 B1)、WO 2006/131466 A1 (EP 1 888 539 B1)、US 5354794、US 5476937、US 5556973和WO 2008/049755A2中。

[0156] 用于本发明的适当的矿物氧化物纳米颗粒选自金属氧化物纳米颗粒组成的组。适用于本发明的金属氧化物纳米颗粒的典型实例包括而但不限于二氧化钛、氧化锌、二氧化铈、氧化铜。金属氧化物纳米颗粒的实例已经公开于例如US 2008/0031832 A1、US 2011/0245392 A1、US 8546484 B2中。

[0157] 根据本发明的一个方面,本文记载的UV吸收光掩膜组合物由氧化干燥组合物组成。氧化干燥组合物在氧的存在下、特别在大气的氧的存在下通过氧化而干燥。在干燥过程中,氧与组合物的一种以上的组分组合,使其转化为半固体或固体状态。干燥过程可以通过使用一种以上的催化剂或干燥剂例如金属盐和/或通过施加热处理来促进。干燥剂的典型实例包括而但不限于金属的无机或有机盐、有机酸的金属皂、金属络合物和金属络合物盐。已知的干燥剂包括如钴、铜、锰、铈、锆、钡、锶、锂、铋、钙、钒、锌、铁等金属和其混合物。特别地,钴盐广泛地用作墨和涂料的干燥剂,这是由于它们的高的氧化效率和它们的稳定性(robustness),即,它们的效率不依赖于涂料组成而保持高。当存在时,一种以上的干燥剂优选地以约0.001-约10重量%的量存在,所述重量百分比为相对于氧化干燥组合物的总重量。氧化干燥组合物典型地包括至少一种氧化干燥清漆。如本技术领域通常已知,氧化干燥清漆典型地为包含不饱和脂肪酸残基、饱和脂肪酸残基或其混合物的聚合物。饱和和不饱和脂肪酸化合物可以从天然和/或人造来源获得。优选地,本文记载的氧化干燥清漆包含不饱和脂肪酸残基以确保空气干燥特性。适当的脂肪酸是烯属不饱和共轭或非共轭C2-C24羧酸,例如十四碳烯酸(myristoleic)、棕榈油酸、花生四烯酸、芥酸、二十碳烯酸、二十二碳五烯酸(clupanadonic)、油酸、蓖麻油酸、亚油酸、亚麻酸、十八碳三烯-4-酮酸(licanic)、二十四碳六烯酸(nisinic acid)和桐酸或其混合物。那些脂肪酸典型地以源自天然或合成油的脂肪酸的混合物的形式使用。特别优选的氧化干燥清漆是包含不饱和酸基团的树脂,甚至更优选的是包含不饱和羧酸基团的树脂。然而,所述树脂也可以包含饱和脂肪酸残基。优选地,本文记载的氧化干燥清漆包含酸基团,即,氧化干燥清漆选自酸改性的树脂。本文记载的氧化干燥清漆可以选自以下组成的组:醇酸树脂、乙烯基聚合物、聚氨酯树脂、超支化树脂、松香改性的马来树脂、松香改性的酚醛树脂、松香酯、石油树脂改性的松香酯、石油树脂改性的醇酸树脂、醇酸树脂改性的松香/酚醛树脂、醇酸树脂改性的松香酯、丙烯酸系改性的松香/酚醛树脂、丙烯酸系改性的松香酯、聚氨酯改性的松香/酚醛树脂、聚氨酯改性的松香酯、聚氨酯改性的醇酸树脂、环氧改性的松香/酚醛树脂、环氧改性的醇酸树脂、蒽烯树脂、硝化纤维素树脂、聚烯烃、聚酰胺、丙烯酸系树脂和其组合或混合物。聚合物和树脂在本文中可互换地使用。

[0158] 根据本发明的一个方面,本文记载的UV吸收光掩膜组合物由热干燥组合物组成。热干燥组合物由通过热风、红外线或者热风和红外的组合来干燥的水性组合物或溶剂系组合物的任意种类的组合物组成。热干燥组合物的典型实例包括以下组分,所述组分包括而但不限于例如聚酯树脂、聚醚树脂、氯乙烯聚合物和氯乙烯系共聚物、硝化纤维素树脂、纤

纤维素乙酰丁酸酯或乙酰丙酸酯树脂、马来树脂、聚酰胺、聚烯烃、聚氨酯树脂、官能化聚氨酯树脂(例如,羧基化聚氨酯树脂)、聚氨酯醇酸树脂、聚氨酯-(甲基)丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯-(甲基)丙烯酸系树脂、苯乙烯(甲基)丙烯酸酯树脂等树脂或其混合物。本发明的上下文中的术语“(甲基)丙烯酸酯”或“(甲基)丙烯酸系”是指丙烯酸酯以及对应的甲基丙烯酸酯或者是指丙烯酸系以及对应的甲基丙烯酸系。如本文使用的,树脂“溶剂系组合物”是指其液体介质或载体基本上由一种以上的有机溶剂组成的组合物。此类溶剂的实例包括而不限于醇类(例如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、乙氧基丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇、2-乙基己基醇和其混合物);多元醇类(例如甘油、1,5-戊二醇、1,2,6-己三醇和其混合物);酯类(例如乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯和其混合物);碳酸酯类(例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丁酯、碳酸1,2-乙二酯、碳酸1,2-丙二酯、碳酸1,3-丙二酯和其混合物);芳香族溶剂(例如甲苯、二甲苯和其混合物);酮类和酮醇类(例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、双丙酮醇和其混合物);酰胺类(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和其混合物);脂肪族或环状脂肪族烃;氯化烃类(例如二氯甲烷);含氮的杂环化合物(例如N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮和其混合物);醚类(例如二乙基醚、四氢呋喃、二氧六环和其混合物);多元醇的烷基醚(例如2-甲氧基乙醇、1-甲氧基丙-2-醇和其混合物);烷撑二醇类、烷撑硫代二醇类、聚烷撑二醇类或聚烷撑硫代二醇类(例如乙二醇、聚乙二醇(例如二甘醇、三甘醇、四甘醇)、丙二醇、聚丙二醇(例如二丙二醇、三丙二醇)、丁二醇、硫二甘醇、己二醇和其混合物);腈类(例如乙腈、丙腈和其混合物)、和含硫的化合物(例如二甲亚砜、环丁砜(sulfolan)和其混合物)。优选地,一种以上的有机溶剂选自醇类、酯类和其混合物组成的组。

[0159] 根据本发明的一个方面,本文记载的UV吸收光掩膜组合物由辐射固化性组合物例如关于辐射固化性涂布组合物的本文记载的那些组成。

[0160] 选择性地,本文记载的UV吸收光掩膜组合物可以为双固化组合物(dual-cure compositions),所述双固化组合物组合热干燥和辐射固化机理。典型地,此类组合物与辐射固化性组合物相似,但包括由水或溶剂构成的挥发性部分。这些挥发性组成使用热风和/或IR干燥机首先蒸发,并且UV干燥然后完成硬化过程。

[0161] 本文记载的UV吸收光掩膜组合物可以进一步包括一种以上的添加剂,所述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,例如粘性(例如溶剂和表面活性剂)、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)、UV稳定性(光敏剂和光稳定剂)和粘合性等。本文记载的添加剂可以以本技术领域中的已知的量和形式、包括以其中颗粒的尺寸的至少之一在1-1000nm的范围内的所谓的纳米材料的形式存在于本文记载的印刷的UV吸收光掩膜组合物中。

[0162] 本文记载的UV吸收光掩膜组合物可以进一步包含一种以上的填料例如关于辐射固化性涂布组合物的本文记载的那些。

[0163] 本文记载的UV吸收光掩膜组合物可以通过将本文记载的UV吸收材料和当存在时的一种以上的添加剂在本文记载的粘结剂的存在下分散或混合来制备。当存在时,一种以上的光引发剂可以在全部其它成分的分散或混合步骤期间添加至组合物,或可以在稍后的阶段添加。

[0164] 本发明提供了光学效应层(OEL)的制造方法,所述光学效应层(OEL)包括由以下制

成的图形：由单一硬化层制成的至少两个区域、优选至少两个相邻区域，并且其中所述至少两个区域具有不同的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案。至少两个区域中的一个区域包括以追随第一磁性或可磁化颜料颗粒取向图案的方式取向的多个磁性或可磁化颜料颗粒，所述取向图案可以为无规取向或除了无规取向以外的任何取向图案。因此，本文记载的方法会（对于除了无规取向以外的任何取向）或不会要求（对于无规取向）以下步骤（步骤b0）的存在：将承载涂布层的一个以上的第一基材区域暴露于第一磁场产生装置的磁场，由此使多个磁性或可磁化颜料颗粒取向。根据期望的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案，所述第一磁场产生装置可以设置在基材的承载涂布层的一侧，可以设置在相反侧，可以设置在两侧或可以设置在基材旁边。优选地，并且如图5A-C中示出，所述磁场产生装置设置在基材的承载涂布层的一侧，由此使多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随当从承载涂布层的一侧观察时的凹面弯曲，特别是正滚动棒特征的方式取向。

[0165] 图5A表明适用于生产根据本发明的一个方面的OEL的方法的步骤的实例。可以配置在光学支承板(550)上的本文记载的基材(530)包括：施加在基材(530)的表面的一个以上的区域上的光掩膜(580)例如本文记载的那些、和包含多个磁性或可磁化颜料颗粒例如本文记载的那些的涂布层(510)。涂布层通过以下来获得：优选地借由印刷方法例如本文记载的那些，将本文记载的辐射固化性涂布组合物施加在基材的与光掩膜(580)相同的一侧上，以致光掩膜面对基材(530)和涂布层(510)。辐射固化性涂布组合物可以优选地通过印刷方法例如本文记载的那些与光掩膜(580)对准而施加；然而，辐射固化性涂布组合物优选地通过印刷方法例如本文记载的那些施加至基材(530)的比光掩膜(580)更延长出一个以上的区域上。光掩膜(580)可以完全地或部分地由涂布层(510)覆盖，这意味着包括光掩膜(580)的基材(530)的一个以上的区域可以延长出包括涂布层(510)的一个以上的区域之外。在图5A中，光掩膜(580)仅部分地由涂布层(510)覆盖。

[0166] 图5B表明适用于生产根据本发明的一个方面的OEL的方法的步骤的实例。配置在光学支承板(550)上的本文记载的基材(530)包括：施加在基材(530)的表面的至少之一上的光掩膜(580)例如本文记载的那些、和包含多个磁性或可磁化颜料颗粒例如本文记载的那些的涂布层(510)。涂布层通过以下来获得：优选地借由印刷方法例如本文记载的那些，将本文记载的辐射固化性涂布组合物施加在基材的与光掩膜(580)相反的一侧上，以致光掩膜(580)和涂布层(510)面对环境，各自在基材(530)的一侧。辐射固化性涂布组合物可以优选地通过印刷方法例如本文记载的那些与光掩膜(580)对准而施加；然而，辐射固化性涂布组合物优选地通过印刷方法例如本文记载的那些施加至基材(530)的比光掩膜(580)更延长出一个以上的区域上。光掩膜(580)可以仅存在于基材(530)面对一个以上的包括涂布层(510)的区域的一个以上的区域中；或选择性地，如图5B中表明，光掩膜(580)可以存在于不由一个以上的包括涂布层(510)的区域面对的一个以上的区域中。

[0167] 图6A-B表明适用于生产根据本发明的OEL的方法的实例。可以配置在光学支承板(650)上的本文记载的基材(630)包括：施加在基材(630)的表面的一个以上的区域上的光掩膜(680)例如本文记载的那些、和包含多个磁性或可磁化颜料颗粒例如本文记载的那些的涂布层(610)。涂布层通过以下来获得：优选地借由印刷方法例如本文记载的那些，将本文记载的辐射固化性涂布组合物施加在基材的与光掩膜(680)相同的一侧上，以致光掩膜面对基材(630)和涂布层(610)。辐射固化性涂布组合物可以优选地通过印刷方法例如本文

记载的那些与光掩膜 (680) 对准而施加;然而,辐射固化性涂布组合物优选地通过印刷方法例如本文记载的那些施加至基材 (630) 的比光掩膜 (680) 更延长出的一个以上的区域上。光掩膜 (680) 可以完全地或部分地由涂布层 (610) 覆盖,这意味着包括光掩膜 (680) 的基材 (630) 的一个以上的区域可以延长出包括涂布层 (610) 的一个以上的区域之外。在图6A中,光掩膜 (680) 完全地由涂布层 (610) 覆盖。

[0168] 在第一步骤(图6A)中,将涂布层(610)硬化(步骤b1))为第二状态,以使磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们无规的位置和取向上,所述硬化步骤(步骤b1))通过用位于基材一侧的UV-Vis照射源照射来进行。

[0169] 在第二步骤(图6B)中,将涂布层(610)暴露于本文记载的磁场产生装置的磁场(步骤c1)),本文记载的涂布层同时地、部分同时地或接着地硬化(步骤c2))为第二状态,以使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,所述硬化步骤(步骤c2))通过用位于涂布层(610)一侧的UV-Vis照射源照射来进行,以使涂布层(610)不面对光掩膜(680)的区域中的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(R2)上。在图6A-B中示出的实例中,涂布层(610)不面对光掩膜(680)的区域中的磁性或可磁化颜料颗粒追随凸面弯曲;然而,磁场产生装置(671)可以以产生任何非无规取向的方式来选择和设置。

[0170] 图7A-C表明适用于生产根据本发明的另一个方面的OEL的方法的另一个实例。可以配置在光学支承板(750)上的本文记载的基材(730)包括:施加在基材(730)的表面的光掩膜(780)例如本文记载的那些、和包含多个磁性或可磁化颜料颗粒例如本文记载的那些的涂布层(710)。以与上述基材(630)相似的方式来获得包括涂布层(710)和光掩膜(780)的基材(730)。

[0171] 在第一步骤(图7A-B)中,将涂布层(710)暴露于本文记载的第一磁场产生装置(770)的磁场(步骤b0)),本文记载的涂布层同时地、部分同时地或接着地硬化(步骤b1))为第二状态,以使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,所述硬化步骤(步骤b1))通过用位于基材(730)一侧的UV-Vis照射源(740)照射来进行,以使在涂布层(710)的不面对光掩膜(780)的区域中的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(R1)上。在图7A-B中示出的实例中,采用的位置和取向(R1)追随凸面弯曲;然而,第一磁场产生装置可以以产生任何非无规取向的方式来选择和设置。

[0172] 在第二步骤(图7C)中,涂布层(710)暴露于本文记载的第二磁场产生装置(771)的磁场(步骤c1)),本文记载的涂布层同时地、部分同时地或接着地硬化(步骤c2))为第二状态,以使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,所述硬化步骤(步骤c2))通过用位于涂布层(710)一侧的UV-Vis照射源(740)照射来进行。

[0173] 在不存在将承载涂布层的一个以上的第一基材区域暴露于第一磁场产生装置的磁场的步骤(步骤b0))的情况下,或者与步骤b0)同时地、部分同时地或接着步骤b0)之后,优选地与步骤b0)同时地或部分同时地,隔着基材将本文记载的涂布层硬化(步骤b1)为第二状态,以使磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们无规或采用的位置和取向上,所述硬化步骤(步骤b1))通过用位于基材一侧的UV-Vis照射源照射来进行。如图5A和5B、6A和6B、7A、7B和7C中示出,仅仅基材的缺少光掩膜的一个以上的区域,即掩盖区域(参见图5A和5B中的“B”)在该步骤中硬化。

[0174] 同时地或部分同时地将涂布层硬化(步骤b1))和将承载涂布层的一个以上的第一基材区域暴露于磁场(步骤b0))的优选步骤包括使磁性或可磁化颜料颗粒通过第一磁场产生装置的磁场来取向。换言之,使涂布层的至少一部分中的磁性或可磁化颜料颗粒取向的第一磁场产生装置的磁场在空间和时间上与UV-Vis照射源的照射重叠,虽然优选从基材的相反侧。

[0175] 用波长为约200nm-约500nm的光进行照射以使本文记载的涂布层硬化(步骤b1)。可以使用大量的广泛变化种类的照射源。点光源以及还有平面(planiform)照射器(灯毯(lamp carpet)是合适的)。其实例包括而不限于碳弧灯,氙弧灯,中、高和低压汞灯,其中与金属卤化物适合的掺杂物(dope)(金属卤化物灯)、微波激发金属蒸气灯、准分子灯、超锕系元素(superactinid)荧光管、荧光灯、氙白炽灯、闪光灯、照相泛光照明和发光二极管(LED)。

[0176] 本文记载的方法进一步包括:步骤c1),至少将承载由于光掩膜的存在而处于第一状态的涂布层的一个以上的第二基材区域暴露于第二磁场产生装置的磁场,由此使多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随除了无规取向以外的任何取向的方式取向;和c2)同时地、部分同时地或接着地,通过用UV-Vis照射源照射至少使承载涂布层的一个以上的第二基材区域硬化为第二状态以使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。优选地,通过用UV-Vis照射源照射至少使承载涂布层的一个以上的第二基材区域硬化的步骤c2)与至少将一个以上的第二基材区域暴露于第二磁场产生装置的磁场的步骤c1)同时地或部分同时地进行。如关于步骤b1)在以上描述那样进行照射以使本文记载的涂布层硬化(步骤c2))。

[0177] 如上所述,至少两个区域、优选至少两个相邻区域中之一包括多个磁性或可磁化颜料颗粒,所述多个磁性或可磁化颜料颗粒追随无规取向或除了无规磁性或可磁化颜料颗粒取向以外的任何取向,优选除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向,更优选当从承载涂布层的一侧观察时的凹面弯曲,又更优选正滚动棒特征;并且至少两个区域、优选至少两个相邻区域中的另一个包括多个磁性或可磁化颜料颗粒,所述多个磁性或可磁化颜料颗粒追随除了无规取向以外的任何磁性或可磁化颜料颗粒取向;条件是两个磁性或可磁化颜料颗粒取向图案不同并且用肉眼可区分。所述至少两个区域、优选至少两个相邻区域中的另一个的多个磁性或可磁化颜料颗粒的期望的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案根据最终使用用途来选择。除了无规取向以外的任何图案的实例包括而不限于滚动棒特征、触发效果(flip-flop effects)(在本技术领域中也称为开关效果)、百叶窗效果、移动环效果。根据一个实施方案,所述至少两个区域、优选至少两个相邻区域中的另一个的多个磁性或可磁化颜料颗粒追随当从承载OEL的一侧观察时的凸面弯曲、特别是负滚动棒特征。触发效果包括由转换器分开的第一印刷部分和第二印刷部分,其中在第一部分中颜料颗粒与第一平面平行对齐,并且在第二部分中的颜料颗粒与第二平面平行对齐。触发效果的制造方法记载于例如EP 1 819 525 B1和EP 1 819 525 B1中。也可以产生百叶窗效果。百叶窗效果包括以以下方式取向的颜料颗粒:沿着特定的观察方向,它们对于下基材面产生可见性,以致存在于基材表面上或基材表面中的标记或其它特征对于观察者变得可见,而它们阻碍沿着其它观察方向的可见性。百叶窗效果的制造方法公开于例如US 8,025,952和EP 1 819 525 B1中。移动环效果由根据所述光学效应层的倾斜角度看起来在任意x-y方向上

移动的例如漏斗、锥形体、碗形、圆形、椭圆形和半球形等对象的光学虚幻图像组成。移动环效果的制造方法公开于例如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。移动圈形状效果由根据所述光学效应层的倾斜角度看起来在任意x-y方向上移动的如圆形、矩形或正方形、三角形、五角形、六角形、七角形、八角形等对象的光学虚幻图像组成。移动圈形状效果的制造方法公开于例如WO 2014/108404 A2和WO 2014/108303 A1。

[0178] 至少两个图案的多个磁性或可磁化颜料颗粒也可以通过使用独立地包括表面承载一种以上的凹凸、雕刻或挖空的磁性板的第一和/或第二磁场产生装置来生产。WO 2005/002866 A1和WO 2008/046702 A1例如为此类雕刻的磁性板。

[0179] 根据多个磁性或可磁化颜料颗粒的期望的磁性或可磁化颜料颗粒取向图案并且如本领域技术人员已知,静态或动态的磁场产生装置可以用于用第一和第二磁场产生装置使磁性或可磁化颜料颗粒取向,即,第一和/或第二磁场产生装置可以为静态装置或动态装置。

[0180] 通过用UV-Vis照射源照射至少将承载涂布层的一个以上的第二基材区域硬化为第二状态的步骤(步骤c2))以使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可以与至少将一个以上的第二基材区域暴露于第二磁场产生装置的磁场,由此使多个磁性或可磁化颜料颗粒以追随除了无规取向以外的任何取向的方式取向部分同时地、同时地或接着地,优选部分同时地或同时地进行。

[0181] 图8A和8B示例地表明用于评价本文记载的光掩膜的效果而进行的实验。图8A表明由包括在辐射固化性涂布组合物例如本文记载的那些中的多个磁性或可磁化颜料颗粒的磁性取向和由辐射固化性涂布组合物获得的涂布层穿过光掩膜和基材的组合照射的同时或部分同时的硬化构成的步骤。图8B表明通过从OEL的包含涂布层的一侧照射进行的涂布层的硬化的步骤。

[0182] 在第一步骤(图8A)中,包括磁性或可磁化颜料颗粒例如本文记载的那些的辐射固化性涂布组合物优选地通过印刷方法例如本文记载的那些施加在承载光掩膜(880)例如本文记载的那些、优选印刷的UV吸收光掩膜的基材(830)上,所述辐射固化性涂布组合物部分地施加在光掩膜(880)之上以形成涂布层(810)。本文记载的多个磁性或可磁化颜料颗粒通过使用配置在基材的与涂布层(810)相同的一侧上的第一磁场产生装置(870)以使多个磁性或可磁化颜料颗粒追随凹面弯曲、特别是正滚动棒特征(R^+)的方式取向。第一磁场产生装置可以包括凹部(在图8A中未示出),以致涂布层(810)不直接接触第一磁场产生装置(870)的表面。与颜料颗粒的取向同时地或部分同时地,涂布层(810)通过使用配置在基材的不承载光掩膜(880)和涂布层(810)的一侧的UV-Vis照射源(840)来硬化,即,隔着基材(830)将涂布层(810)硬化。

[0183] 在第二步骤(图8B)中,基材然后在基材的平面中旋转90°。涂布层(810)包含磁性或可磁化颜料颗粒,其中所述涂布层包括由于光掩膜的存在处于第一状态(湿润的并且尚不是硬化状态)的一个以上的基材区域。在处于第一状态的一个以上的区域,即涂布层的面对光掩膜(880)的一个以上的区域中的磁性或可磁化颜料颗粒使用配置在基材的与涂布层(810)相反的一侧的第二磁场产生装置(871)以追随凸面弯曲、特别是负滚动棒特征(R^-)的方式取向。与颜料颗粒取向同时地或部分同时地,涂布组合物(810)通过使用配置在基材的

与涂布层(810)相同的一侧上的UV-Vis照射源(840)来硬化。

[0184] 图8C表明如位于基材的承载涂布层(810)的一侧的观察者可见的在图8A中表明的方法的第一步骤之后获得的所得OEL。图8D-1表明位于基材的承载涂布层的一侧的观察者可见的在图8B中表明的方法的第二步骤之后的所得OEL。图8D-2表明在基材的平面中旋转90°之后如位于基材的承载涂布层的一侧的观察者可见的相同的所得OEL。

[0185] 图9A-C、10A-C、11A-C、12A-C和13A-C示出根据图8A-B的实验制备的样品的照片。图9A、10A、11A、12A和13A示出用适用于本发明的光掩膜,即光密度 D_M 等于或大于约1.0、优选等于或大于约1.1并且更优选等于或大于约1.2的光掩膜生产的OEL。图9B-C、10B-C、11B-C、12B-C和13B-C示出用不适用于本发明的光掩膜生产的OEL。

[0186] 本发明进一步提供通过根据本发明的方法生产的光学效应层(OEL)。

[0187] 本文记载的OEL可以直接设置在基材上,在所述基材上其应该永久保持(例如纸币用途)。选择性地,出于其中接着除去OEL的生产目的,OEL也可以设置在临时基材上。特别地在粘结剂材料依然处于流体状态的同时,这可以例如促进OEL的生产。之后,在将涂布组合物硬化以生产OEL之后,临时基材可以从OEL除去。

[0188] 选择性地,粘合层可以存在于OEL上或可以存在于包括光学效应层(OEL)的基材上,所述粘合层在基材的与其中设置OEL的一侧相反的一侧上或者与OEL相同的一侧上和OEL之上。因此,粘合层可以施加至光学效应层(OEL)或施加至基材,所述粘合层在已经完成硬化步骤之后施加。在没有印刷或包括机器的其它方法以及相当高的努力的情况下,此类制品可以附加至各种各样的文档或其它制品或物品。选择性地,包括本文记载的OEL的本文记载的基材可以是转印箔的形式,其可以在分开的转印步骤中施加至文档或制品。出于该目的,基材设置有其上如本文记载生产了OEL的剥离涂层。一层以上的粘合层可以施加在所生产的OEL上。

[0189] 本文还记载的是包括大于一层,即两层、三层、四层等通过本文记载的方法生产的光学效应层(OEL)的基材。

[0190] 本文还记载的是包括根据本发明生产的光学效应层(OEL)的制品,特别是安全文档、装饰性要素或物体。制品,特别是安全文档、装饰性要素或物体可以包括大于一层(例如两层、三层等)根据本发明生产的OEL。

[0191] 如上所述,为了装饰性目的以及保护和鉴定安全文档,可以使用根据本发明生产的光学效应层(OEL)。装饰性要素或物体的典型实例包括而不限于奢侈品、化妆品包装、机动车部件、电子/电气用具、家具和指甲油。

[0192] 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、交通票或标题等,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、电子/电气制品、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(tamper evidence labels)和密封物。指出的是,公开的基材、有价文档和有价商业货物仅出于列举的目的而给出,而不限制本发明的范围。

[0193] 选择性地,光学效应层(OEL)可以生产至辅助基材例如防伪安全线、防伪安全条、箔、贴标、窗口或标签上,由此在分离步骤中转印至安全文档。

[0194] 技术人员可以设想对于上述具体实施方案的数种修改而不偏离本发明的主旨。此类修改包括在本发明中。

[0195] 进一步,贯穿本说明书提及的全部文献在全部本文中如前所述以其整体作为参考并入。

[0196] 实施例

[0197] 印刷实例的制备的说明

[0198] OEL通过图6A-B、7A-C和8A-B中表明的方法在基材(信托标准纸BNP 90g/m²,来自Papierfabrik Louisenenthal)上生产。

[0199] 表2和5(胶印)、表3和5(溶剂系丝网)以及表4和5(UV固化性丝网)中记载的UV吸收光掩膜组合物分别地以实施例1-2和表5中记载的量施加在基材上。除了其中UV吸收光掩膜施加为“50”标记的实施例1以外,UV吸收光掩膜组合物在来自Prüfbau的适印性测试机上作为胶印组合物的实心印刷品(约20cm×4cm)施加;或者作为丝网印刷组合物的矩形(2.5×3.5cm)施加(用T90丝网印刷丝网)。

[0200] 将组合的光掩膜和基材的吸收光谱以球形积分模式用Spectrophotometer Perkin Elmer Lambda 950测量。照射源(UV-LED)的发射光谱从灯供应商获得。

[0201] 表5中列出的光掩膜的光密度使用 $\lambda_1=370\text{nm}$ 至 $\lambda_2=420\text{nm}$ 的积分区间如上所述来计算。

[0202] 实施例E1的制备的说明

[0203] 表1.包含多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒的辐射(UV-Vis)固化性涂布组合物

[0204]

成分	重量%
环氧丙烯酸酯低聚物	28
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体	19.5
三丙二醇二丙烯酸酯单体	20
Genorad 16 (Rahn)	1
Aerosil 200 (Evonik)	1
Speedcure TPO-L (Lambson)	2
Irgacure® 500 (BASF)	6
Genocure® EPD (Rahn)	2
BYK®-371 (BYK)	2
Tego Foamex N (Evonik)	2
非球状的光学可变磁性颜料颗粒(7 层)(*)	16.5
总计	100

[0205] (*) 金色至绿色光学可变磁性颜料颗粒,其具有直径 d_{50} 为约 $9.3\mu\text{m}$ 且厚度为约 $1\mu\text{m}$ 的薄片形状,从JDS-Uniphase,Santa Rosa,CA获得。

[0206] 使用包括形状为“50”标记(图6C)且由含有1.1重量%C-黑(C-black)(Carbon Special Black 4A,来自Orion)的溶剂系丝网印刷组合物(参见表3)制成的光掩膜(680)的基材。将光掩膜用T90丝网印刷施加(对应于约 $25\text{g}/\text{m}^2$ 湿润沉积物)。

[0207] 如图6A和6C中表明,将记载于表1中的包含多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒的辐射(UV-Vis)固化性涂布组合物通过丝网印刷施加在基材的与光掩膜相同的一侧上,从而获得具有矩形形状(约 $2\times 2\text{cm}$)的涂布层(610)。

[0208] 辐射(UV-Vis)固化性涂布组合物(610)通过用如图6A中表明配置在基材的与承载涂布层的一侧相反的一侧的UV-Vis照射源(640)(UV-LED灯,来自Phoseon,Type FireFlex $50\times 75\text{mm}$, 395nm , $8\text{W}/\text{cm}^2$)UV照射0.05秒,即通过穿过基材和光掩膜照射来硬化。

[0209] 如图6B中表明,将由NdFeB永磁棒($L\times 1\times H=6\times 18\times 30\text{mm}$)构成的磁场产生装置(671)配置在基材(630)之下,以使在其中涂布层(610)由于光掩膜的存在而尚未硬化的区域,即涂布层(610)的面对光掩膜(680)的区域中的多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒根据凸面(负)弯曲(R2)取向。如图6B中表明,与颜料颗粒取向部分同时地,使用配置在基材的承载涂布层(610)的一侧上的UV-LED灯(640),将基材暴露于UV照射0.2秒。

[0210] 承载根据无规取向的颜料颗粒(在“50”标记周围的区域中)和凸面(负)R⁻弯曲(在“50”标记内)的组合取向的OEL的所得涂覆的基材示例性地在图6C中表示出。

[0211] 图6D示出根据在图6A和6B中表明且在实施例E1中描述的方法制备的OEL的照片。

[0212] 实施例E2的制备的说明

[0213] 使用包括形状为矩形(图7A-D)且由含有1.1%的C-黑(Carbon Special Black 4A,来自Orion)的溶剂系丝网印刷组合物(参见表3)制成的光掩膜(780)的基材。将光掩膜用T90丝网印刷施加(对应于约25g/m²湿润沉积物)。

[0214] 将记载于表1中的包括多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒的辐射(UV-Vis)固化性涂布组合物通过丝网印刷施加在基材的与光掩膜相同的一侧上,从而获得具有矩形形状(约2×2cm)的涂布层(710)。

[0215] 将包括光掩膜和本文记载的涂布层的基材配置在用于使多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒根据凸面(负)弯曲(R1)取向的由NdFeB永磁棒(L×1×H=6×18×30mm)构成的磁场产生装置(770)(图7A)之上。磁场产生装置(770)配置在基材的长度的中央的位置处。接着颜料颗粒取向之后,涂布层通过以下硬化:使用如图7B中表明的配置在基材的与承载涂布层的一侧相反的一侧上的UV-LED灯(740)(UV-LED灯,来自Phoseon,Type FireFlex 50×75mm,395nm,8W/cm²),将基材暴露于UV照射0.05秒,即穿过基材和光掩膜照射。

[0216] 在第二步骤(图7C)中,如图7C中表明,基材(730)配置在由NdFeB永磁棒(L×1×H=6×18×30mm)构成的磁场产生装置(771)之上,以使在其中涂布层(710)由于光掩膜的存在而尚未硬化的区域,即涂布层(710)的面对光掩膜(780)的区域中的多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒根据凸面(负)弯曲(R2)取向。磁场产生装置(771)配置在基材的长度的中央以外的位置处。与颜料颗粒取向部分同时地,如图7C中表明,使用配置在基材的承载涂布层(710)的一侧上的UV-LED灯(740),涂布层通过将基材暴露于UV照射0.2秒来硬化。

[0217] 承载根据两个凸面(负)弯曲R1⁻和R2⁻的组合取向的OEL的所得涂覆的基材示例地在图7D中表示出。图7E示出根据在图7A-C中表明且在实施例E2中描述的方法制备的OEL的照片。

[0218] 实施例E3的制备的说明

[0219] 使用包括形状为矩形(2.5×3.5cm)(图8A-C)且由含有25重量%的C-黑(Carbon Special Black 4A from Orion)的胶印组合物(参见表2)制成的光掩膜(880)的基材。将光掩膜在来自Prüfbau的适印性测试机作为实心印刷物(约20cm×4cm)印刷(胶印组合物量为2g/m²)。

[0220] 如图8A中表明,将记载于表1中的包含多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒的辐射(UV-Vis)固化性涂布组合物通过丝网印刷施加在基材上,从而在部分地面对在基材的相同侧的光掩膜的区域中获得具有矩形形状(2×1.5cm)的涂布层。

[0221] 本文记载的包括光掩膜和涂布层的基材配置在用于从基材的承载涂布层(810)的一侧使多个非球状的磁性或可磁化颜料颗粒以追随凹面(正,R⁺)弯曲的方式取向的由NdFeB永磁棒(L×1×H=6×18×30mm)构成的磁场产生装置(870)之上。与颜料颗粒取向部分同时地,涂布层(810)通过以下硬化:使用如图8A中表明的配置在基材的与承载涂布层的一侧相反的一侧上的UV-Vis照射源(840)(UV-LED灯,来自Phoseon,Type FireFlex 50×75mm,395nm,8W/cm²),UV照射0.05秒,即穿过基材和光掩膜照射。承载根据凸面(正,R⁺)弯曲取向的OEL的所得涂覆的基材示例性地在图8C中表示出。

[0222] 将基材在基材的平面中旋转90°。

[0223] 磁场产生装置(871)配置在基材(830)之下,以使在其中涂布层(810)由于光掩膜的存在而尚未硬化的区域,即涂布层(810)的面对光掩膜(880)的区域中的多个非球状的磁

性或可磁化颜料颗粒根据凹面(负, R^-)弯曲取向。与颜料颗粒取向部分同时地,使用配置在基材的承载涂布层(810)的一侧上的UV-LED灯(870),涂布层通过将基材暴露于UV照射0.2秒来硬化。

[0224] 承载根据凹面(正) R^+ 和凸面(负) R^- 弯曲的组合取向的OEL的所得涂覆的基材示例性地在图8D-1中表示出。在基材的平面中旋转90°之后,相同的涂覆的基材在图8D-2中示出。

[0225] UV吸收光掩膜组合物

[0226] 表2.用于制备胶印的UV吸收光掩膜的胶印组合物

[0227]

	成分	组成/重量%
V1	清漆 I 醇酸树脂 Uralac AD85	40
	清漆 II (在 40 份桐油中煮且溶解在 20 份矿物油(PKWF 6/9 af)中的 40 份酚醛/烷基酚醛树脂	52
	蜡 ULTRAPOLY™ 930 E (Lawter)	5.3
	抗氧化剂(叔丁基氢醌)	0.7
	干燥剂(Co-二(2-乙基己酸) 和 Mn-二(2-乙基己酸)混合物)	2
	总计	100
	吸收材料	表 5 中表明的量

[0228] E3的胶印组合物通过在室温下混合75份的胶印载体V1(表2)和25份的C-黑(Carbon Special Black 4A来自Orion)来制备。将所得糊剂在SDY300三辊混炼机上碾磨通过3次(第一次通过在6bars的压力下,第二次和第三次通过在12bars的压力下)。

[0229] C1的胶印组合物通过在室温下混合1份的E3的胶印组合物和1份的胶印墨载体V1(表2)来制备。

[0230] C2的胶印组合物通过在室温下混合1份的C1的胶印组合物和1份的胶印墨载体V1(表2)来制备。

[0231] 将如此获得的C1-C2组合物独立地在SpeedMixer™(DAC 150SP CM31,来自Hauschild Engineering)中在2500rpm的速度下在室温下混合3分钟。

[0232] 胶印组合物E3、C1和C2独立地在来自Prüfbau的适印性测试机上作为实心印刷物(约20cm×4cm)印刷在基材上以生产基于胶印墨的光掩膜。如表5中表明,胶印组合物量为1g/m²或2g/m²。

[0233] 在施加如上所述的包含非球状的磁性或可磁化颜料颗粒的辐射(UV-Vis)固化性涂布组合物之前,将用胶印组合物印刷的光掩膜干燥7天。

[0234] 表3.用于制备丝网印刷的UV吸收光掩膜的溶剂系丝网印刷组合物

[0235]

	成分	组成/重量%
V2	NEOCRYL B-728 (DSM)	21.4%
	乙酸 2-丁氧基乙酯	50.8%
	3-乙氧基-丙酸乙酯	23%
	TEGO [®] AIREX 936 (Evonik Industries)	2.4%
	BYK [®] 053 (BYK)	2.4%
	总计	100
	吸收材料	表 5 中表明的量

[0236] E4的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下将98.9份的丝网印刷载体V2(表3)和1.1份的C-黑(Carbon Special Black 4A来自Orion)混合来制备。

[0237] C3的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的E4的丝网印刷组合物和3份的丝网印刷载体V2(表3)来制备。

[0238] C4的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的C3的丝网印刷组合物和1份的丝网印刷载体V2(表3)来制备。

[0239] 溶剂系丝网印刷组合物E4、C3和C4独立地使用T90丝网通过丝网印刷来印刷并且用吹风机在50℃下干燥10分钟。

[0240] E5的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合60份的丝网印刷载体V2(表3)和40份的TiO₂(Tioxide TR52,来自Huntsmann)来制备。

[0241] C6的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的E5的丝网印刷组合物和3份的丝网印刷载体V2(表3)来制备。

[0242] C7的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的C6的丝网印刷组合物和1份的丝网印刷载体V2(表3)来制备。

[0243] 溶剂系丝网印刷组合物E5、C6和C7独立地使用T90丝网通过丝网印刷来印刷并且用吹风机在50℃下干燥10分钟。

[0244] E6的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合96份的丝网印刷载体V2(表3)和4份的Tinuvin[®] Carboprotect[®](来自BASF)来制备。

[0245] C8的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的E6的丝网印刷组合物和3份的丝网印刷载体V2(表3)来制备。

[0246] C9的溶剂系丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的C8的丝网印

刷组合物和1份的丝网印刷载体V2 (表3) 来制备。

[0247] 溶剂系丝网印刷组合物E6、C8和C9独立地使用T90丝网通过丝网印刷来印刷并且用吹风机在50℃下干燥10分钟。

[0248] 表4. 用于制备丝网印刷的UV吸收光掩膜的UV固化性丝网印刷组合物

[0249]

	成分	组成/重量%
V3	环氧丙烯酸酯低聚物	34.4%
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体	23.8%
	三丙二醇二丙烯酸酯单体	24.5%
	Genorad 16 (Rahn)	1.2%
	Aerosil 200 [®] (Evonik)	1.2%
	Irgacure [®] 500 (BASF)	7.4%
	Genocure [®] EPD (Rahn)	2.5%
	BYK [®] -371 (BYK)	2.5%
	Tego Foamex N (Evonik)	2.5%
	总计	100
	吸收材料	表 5 中表明的量

[0250] E7的UV固化性丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合97份的丝网印刷载体V3 (表4) 和3份的Tinuvin[®] CarboProtect[®] (UV吸收剂, 来自BASF) 来制备。

[0251] C10的UV固化性丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的E7的丝网印刷组合物和2份的丝网印刷载体V3 (表4) 来制备。

[0252] C11的UV固化性丝网印刷组合物通过用Dispermat[®]在室温下混合1份的C10的丝网印刷组合物和1份的丝网印刷载体V3 (表4) 来制备。

[0253] E7、C10和C11的UV固化性丝网印刷组合物独立地使用T90丝网通过丝网印刷来印刷。施加的组合物用标准汞UV灯 (一个高压Hg灯200W和一个Fe掺杂的Hg灯200W) 使用50m/min的传输速度来固化。

[0254] 表5. 印刷的UV吸收光掩膜

[0255]

实施例 编号	图编号 (照片)	印刷墨组合物/ 印刷技术	吸收材料	[吸收材 料] 重量% ^{a)}	印刷的光 掩膜沉积 物	<T _{SM} > %	D _M ^{g)}
E3	7A	表 2/胶印	C-黑 ^{b)}	25	2 g/m ²	0.91	1.2
C1	7B	表 2/胶印	C-黑 ^{b)}	12.5	1 g/m ²	3.12	0.6
C2	7C	表 2/胶印	C-黑 ^{b)}	6.3	1 g/m ²	4.76	0.4
E4	8A	表 3/SB 丝网印 刷	C-黑 ^{b)}	1.1	T90 ^{f)}	0.73	1.3
C3	8B	表 3/ SB 丝网印 刷	C-黑 ^{b)}	0.28	T90	2.97	0.6
C4	8C	表 3/SB 丝网印 刷	C-黑 ^{b)}	0.14	T90	5.26	0.4
C5	—	表 2/胶印	TiO ₂ ^{c)}	40	2 g/m ²		nd ^{e)}
E5	9A	表 3/SB 丝网印 刷	TiO ₂ ^{c)}	40	T90	1.18	1.1
C6	9B	表 3/SB 丝网印 刷	TiO ₂ ^{c)}	10	T90	3.78	0.5
C7	9C	表 3/SB 丝网印 刷	TiO ₂ ^{c)}	5	T90	6.31	0.3
E6	10A	表 3/SB 丝网印 刷	Tinuvin [®] CarboProtect ^{® d)}	4	T90	0.52	1.4
C8	10B	表 3/SB 丝网印 刷	Tinuvin [®] CarboProtect ^{® d)}	1	T90	3.26	0.6
C9	10C	表 3/SB 丝网印 刷	Tinuvin [®] CarboProtect ^{® d)}	0.5	T90	5.17	0.4
E7	11A	表 3/ UV 固化 性丝网印刷	Tinuvin [®] CarboProtect ^{® d)}	3	T90	0.57	1.4
C10	11B	表 3/ UV 固化 性丝网印刷	Tinuvin [®] CarboProtect ^{® d)}	1	T90	2.62	0.7
C11	11C	表 3/ UV 固化 性丝网印刷	Tinuvin [®] CarboProtect ^{® d)}	0.5	T90	4.23	0.5

[0256] 其中

[0257] a) 表3、4或5的组合物中的吸收材料的重量%；

[0258] b) Carbon Special black 4 Å, 来自Orion；

[0259] c) TiO₂, 二氧化钛TR52, 来自Huntsmann；[0260] d) Tinuvin[®] CarboProtect[®] 是基于溶剂系清晰或半透明涂层(可用于碳纤维增强材料(CFRM)上的涂层)的变红苯并三唑化合物的BASF UV吸收剂；[0261] e) 不测定为光掩膜的D_M不是有效的, 除非高浓度的吸收材料；[0262] f) T90丝网印刷丝网对应于约25g/m²的湿润沉积物。

[0263] g) DM如本文所述用 $\langle TS \rangle = 13\%$ (基材的平均传输率的值) 来计算。

[0264] 图9A、9B和9C示出根据图8A和8B中表明且在实施例E3和比较例C1和C2 (参见表5) 中记载的方法制备的OEL的照片: 包括在图9A至9C的实施例中的光掩膜 (880) 由除了在相同吸收材料的浓度方面不同以外的相似的组合物制成。

[0265] 图9A示出根据在图8A和8B中表明的方法生产的OEL的实例。用于生产在图9A (实施例E3、表5) 中示出的OEL的方法使用具有高的光密度 D_M (1.2) 的光掩膜 (880)。在涂布层 (810) 的面对光掩膜 (880) (即印刷在光掩膜 (880) 之上) 的区域中, 涂布层在图8A中表明的方法的步骤中保持未硬化, 这是因为来自UV-Vis照射源 (840) 的辐射由光掩膜吸收。图9A示出在涂布层的不面对光掩膜 (880) 的区域中, 即在图8A中表明的步骤中硬化的涂布层的区域中包括其中多个磁性或可磁化颜料颗粒追随在图8A中表明的步骤中获得的凹面弯曲 ($R+$) 的图案的OEL。在涂布层的面对光掩膜 (880) (即在光掩膜 (880) 之上) 的区域中, OEL包括其中多个磁性或可磁化颜料颗粒追随由于磁性或可磁化颜料颗粒在图8B中表明的步骤中取向得到的凸面弯曲 ($R-$) 的区域。

[0266] 图9B示出根据在图8A和8B中表明的方法生产的OEL的实例。用于生产在图9B (比较例C1、表5) 中示出的OEL的方法使用具有中等的光密度 D_M (0.6) 的光掩膜 (880)。在涂布层 (810) 的面对光掩膜 (880) (即在光掩膜 (880) 之上) 的区域中, 涂布层在图8A中表明的方法的步骤中部分地硬化, 这是因为电磁辐射由光掩膜 (880) 部分吸收。图9B示出在涂布层的不面对光掩膜 (880) 的区域中, 即在图8A中表明的步骤中硬化的涂布层的区域中包括其中多个磁性或可磁化颜料颗粒追随在图8A中表明的步骤中获得的凹面弯曲 ($R+$) 的图案的OEL。在涂布层的面对光掩膜 (880) (即在光掩膜 (880) 之上) 的区域中, OEL包括其中部分的多个磁性或可磁化颜料颗粒追随凸面弯曲 ($R-$) 且其中部分的多个磁性或可磁化颜料颗粒追随凹面弯曲 ($R+$) 的图案。磁性或可磁化颜料颗粒追随凹面弯曲 ($R+$) 的取向在图8A中记载的步骤中冻结, 这是因为电磁辐射部分地传输穿过光掩膜; 磁性或可磁化颜料颗粒追随凸面弯曲 ($R-$) 的取向由在图8B中表明的步骤中颜料颗粒的取向得到。

[0267] 图9C示出根据在图8A和8B中表明的方法生产的OEL的实例。用于生产在图9C (比较例C2、表5) 中示出的OEL的方法使用具有低的光密度 D_M (0.4) 的光掩膜 (880)。在涂布层 (810) 面对光掩膜 (880) (即在光掩膜 (880) 之上) 的区域中, 涂布层在图8A中表明的方法的步骤中完全地或几乎完全地硬化, 这是因为电磁辐射被光掩膜的低吸收。图9C示出在涂布层不面对光掩膜 (880) 的区域中包括其中多个磁性或可磁化颜料颗粒追随在图8A中表明的第一步骤中获得的凹面弯曲 ($R+$) 的区域的OEL。在涂布层面对光掩膜 (即在光掩膜之上) 的区域中, OEL包括其中部分的多个磁性或可磁化颜料颗粒追随凹面弯曲 ($R+$) 且其中几乎没有磁性或可磁化颜料颗粒追随凸面弯曲 ($R-$) 的区域, 这是因为在图8A中表明的步骤中光掩膜的低吸收, 因而在图8A中表明的第一步骤中, 涂布层 (810) 硬化并且颜料颗粒的取向冻结。在图9C的实例的光掩膜的 D_M 会甚至更低的情况下, 在面对光掩膜的区域 (即在光掩膜之上) 中, 仅包括追随凹面弯曲 ($R+$) 的多个磁性或可磁化颜料颗粒的OEL会是可见的。

[0268] 图10A、11A、12A和13A示出如上所述与记载于表2-5中的组合物相似地制备的实施例E4-E7的照片。图10B、10C、11B、11C、12B、12C、13B和13C示出如上所述与记载于表2-5中的组合物相似地制备的比较例C3-C4、C6-C7和C8-C11的照片。

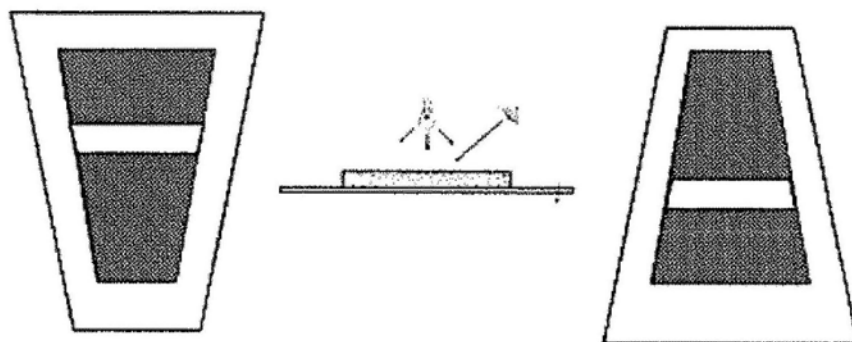


图1

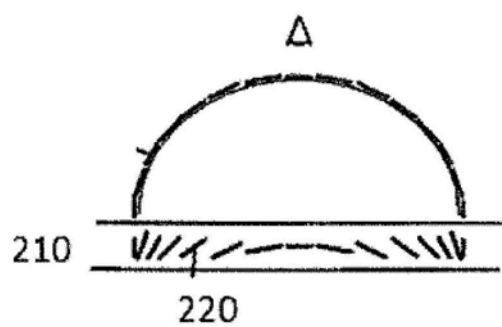


图2A

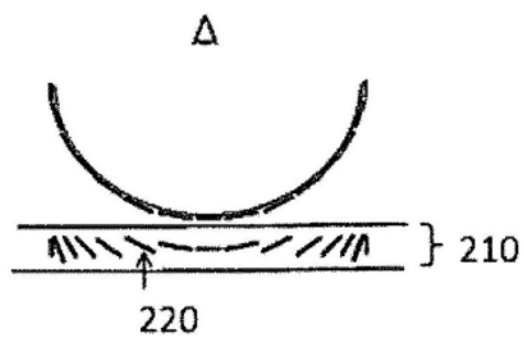


图2B

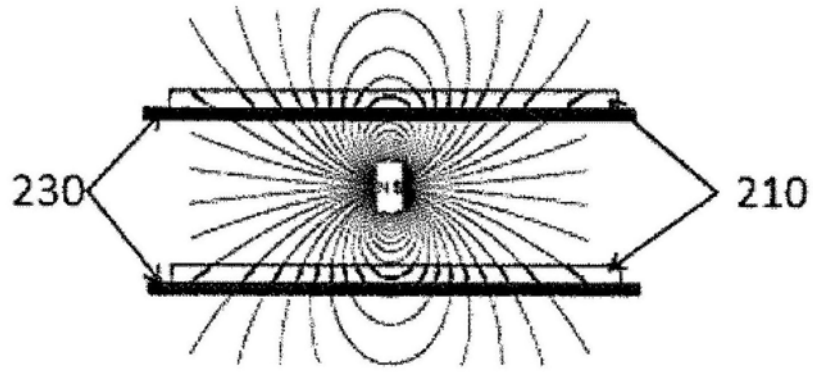


图2C

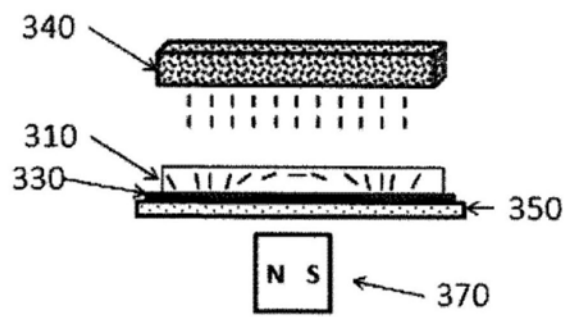


图3A

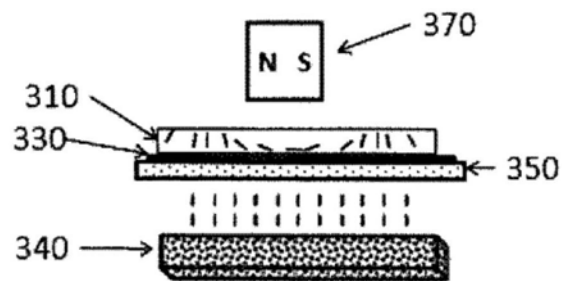


图3B

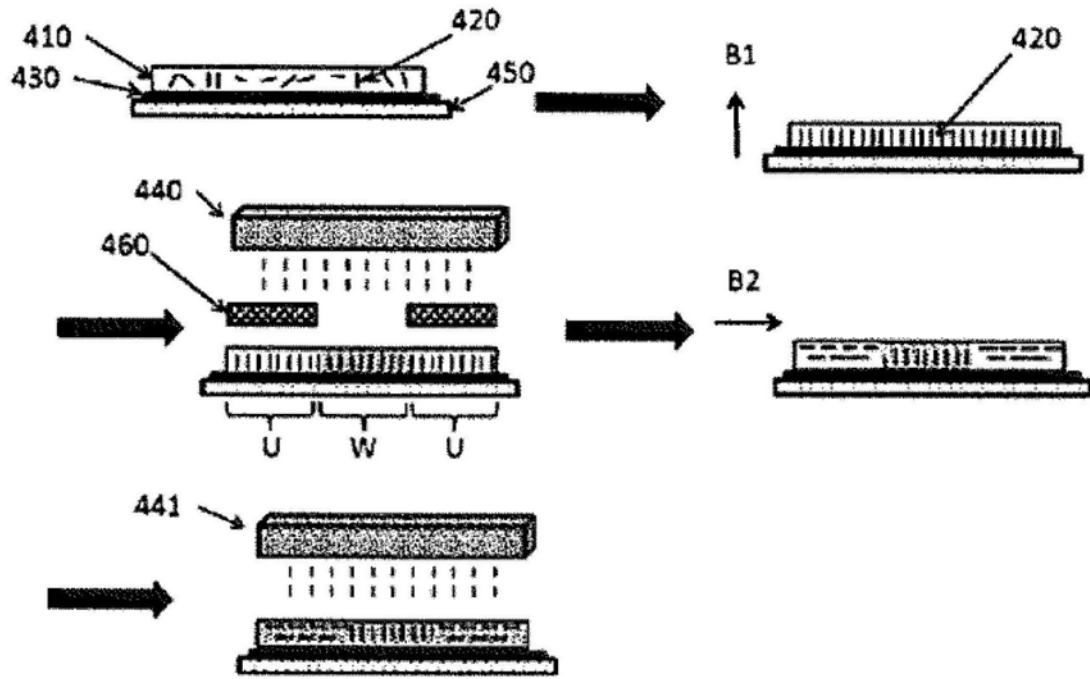


图4

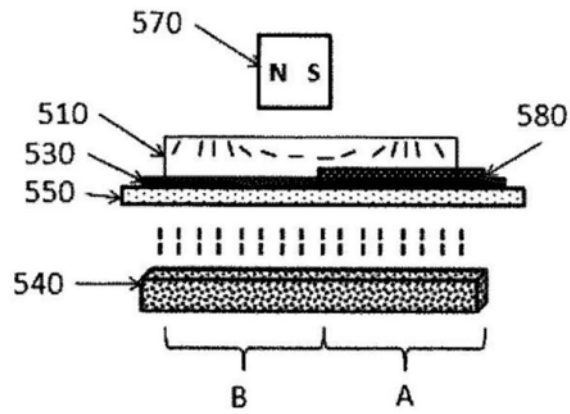


图5A

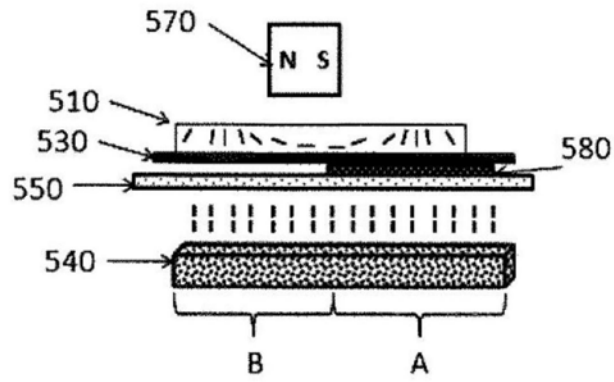


图5B

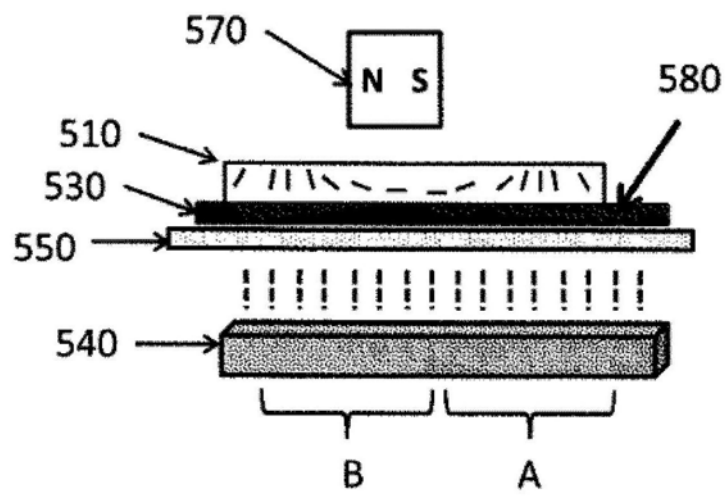


图5C

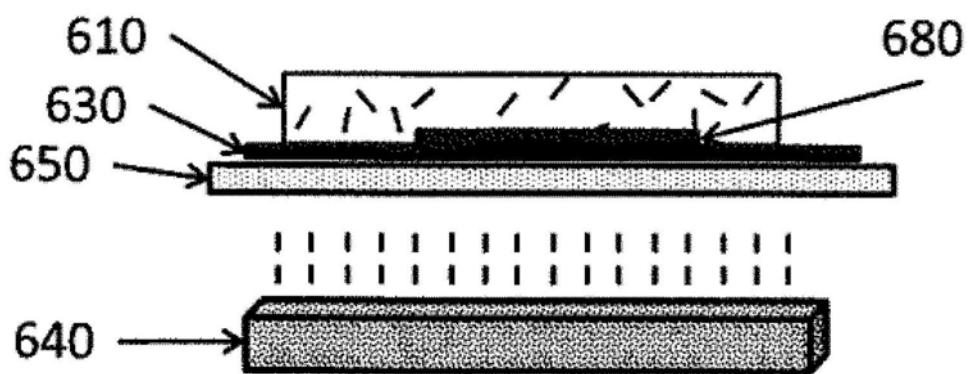


图6A

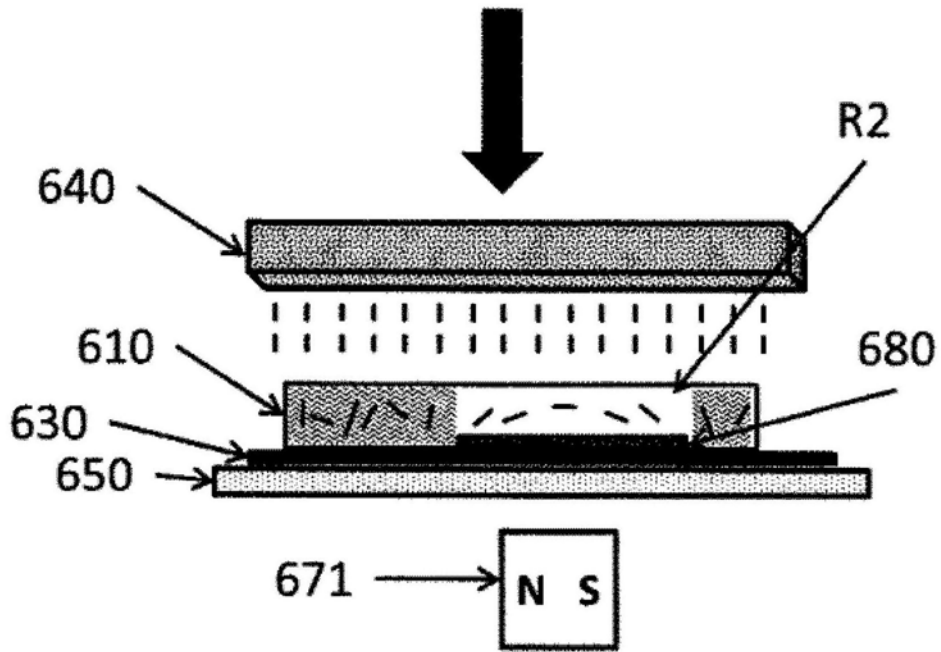


图6B

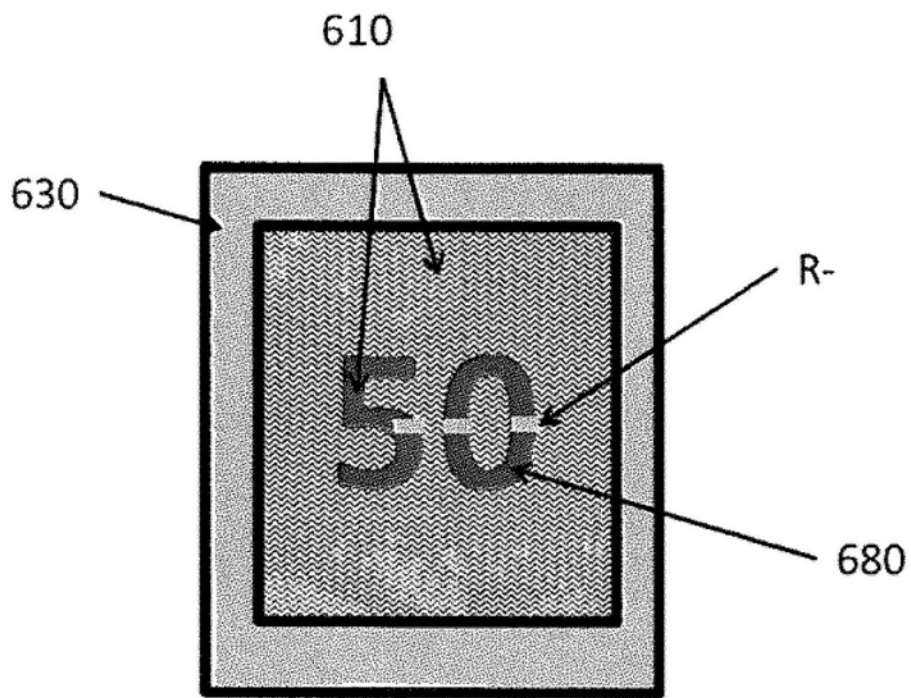


图6C

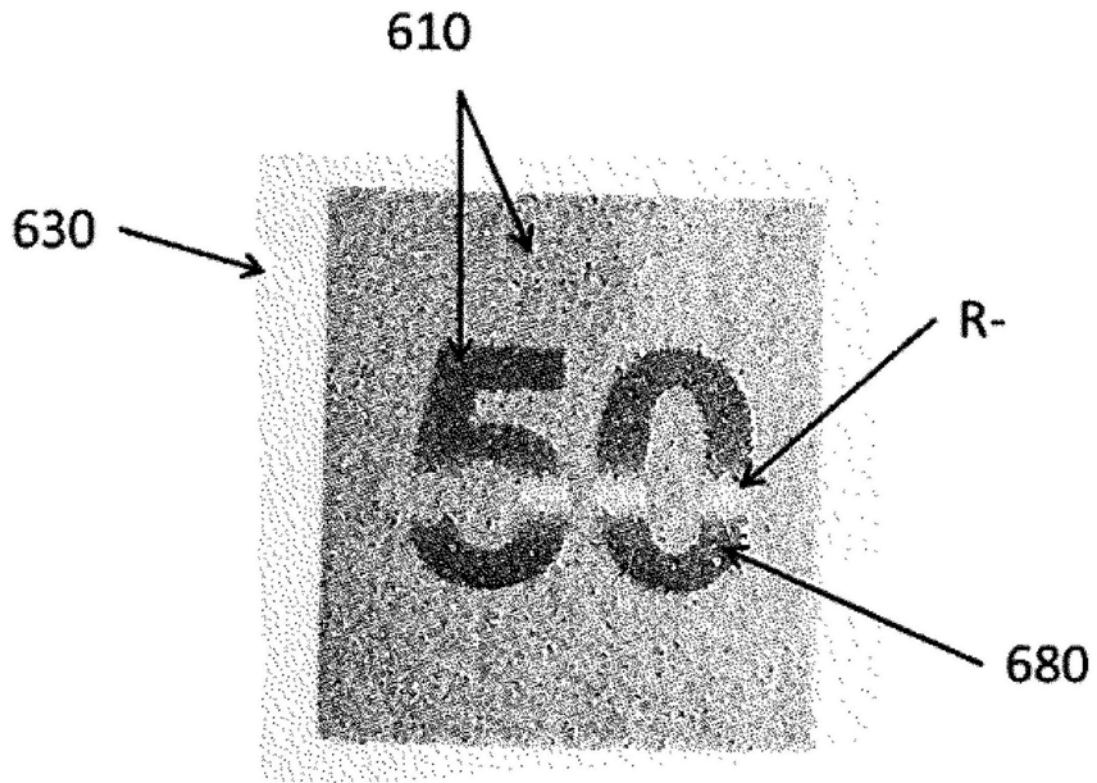


图6D

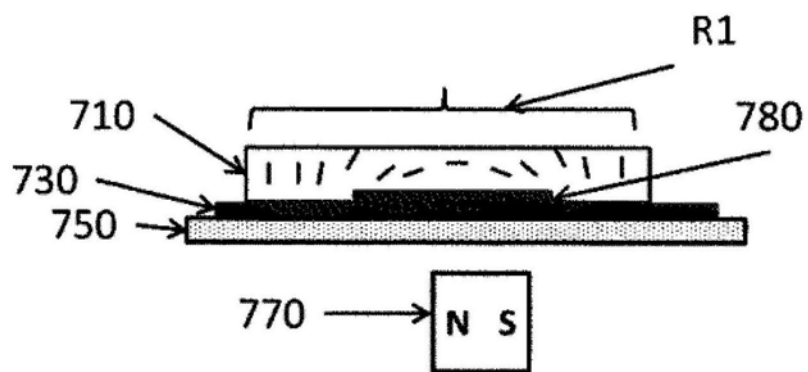


图7A

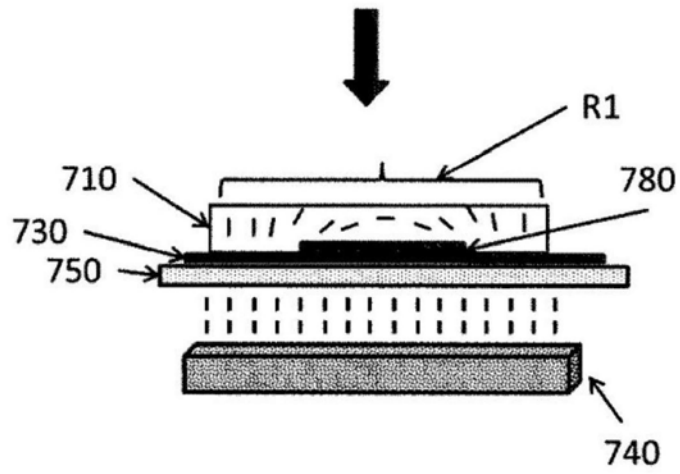


图7B

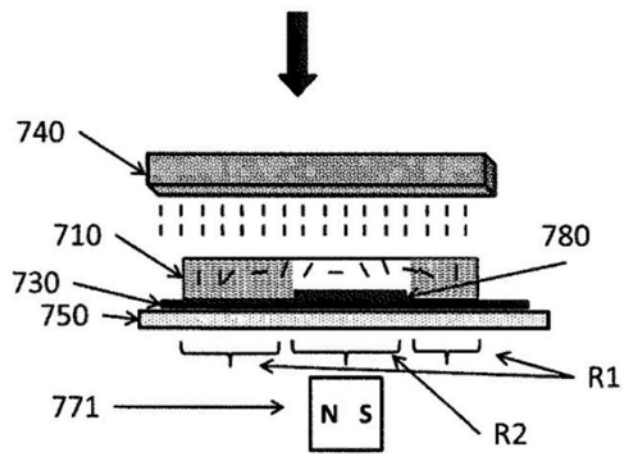


图7C

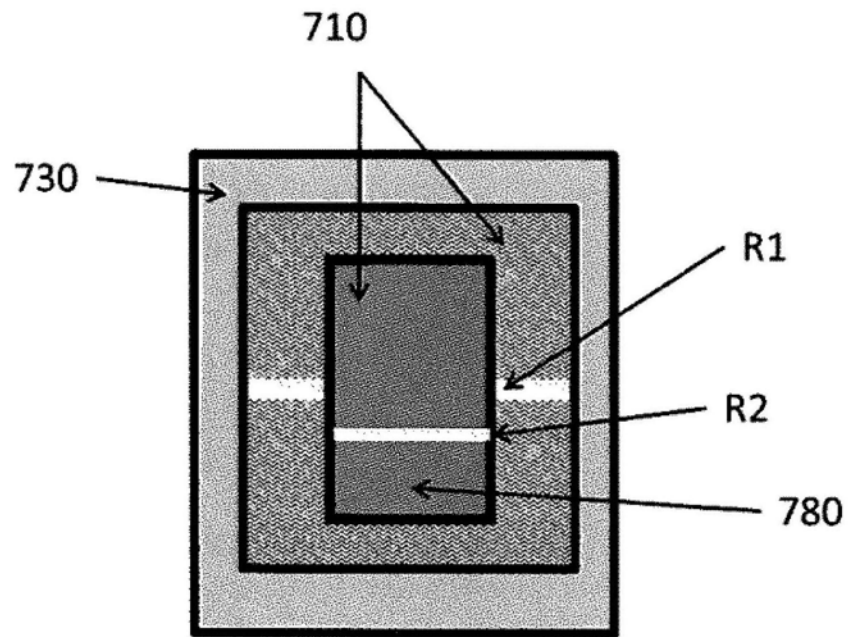


图7D

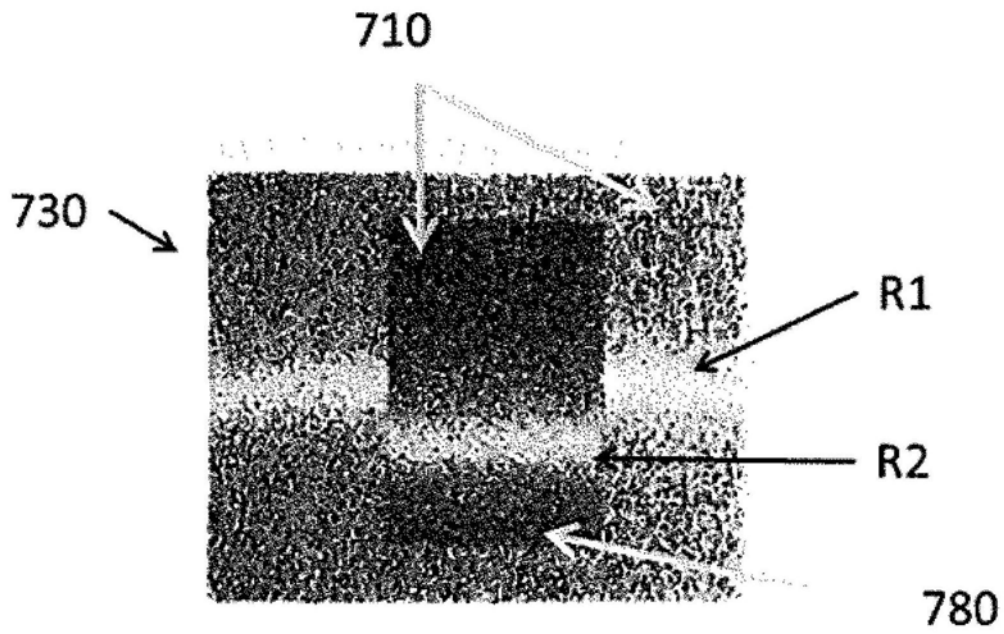


图7E

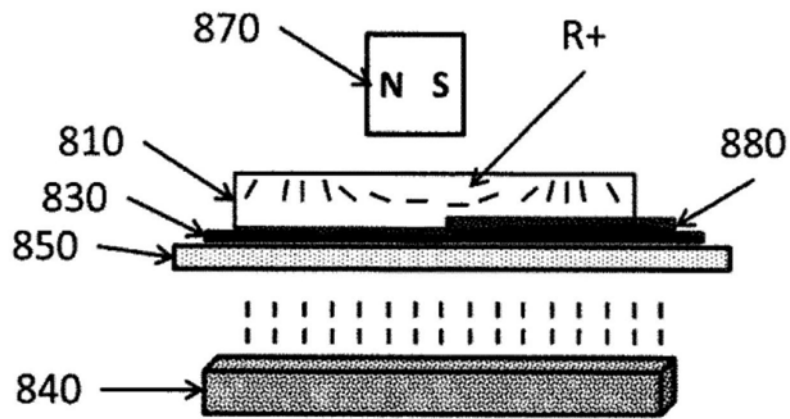


图8A

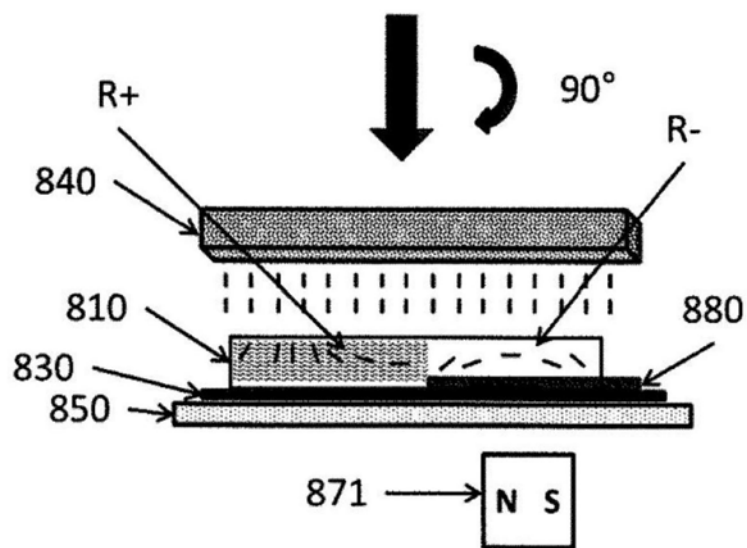


图8B

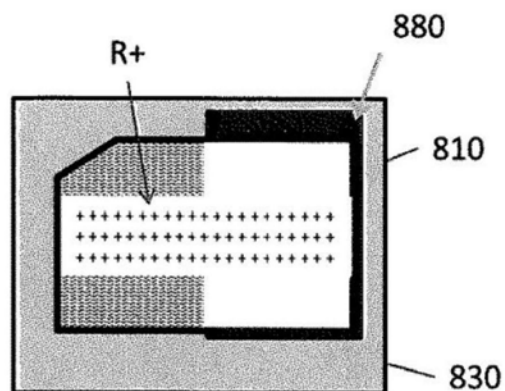


图8C

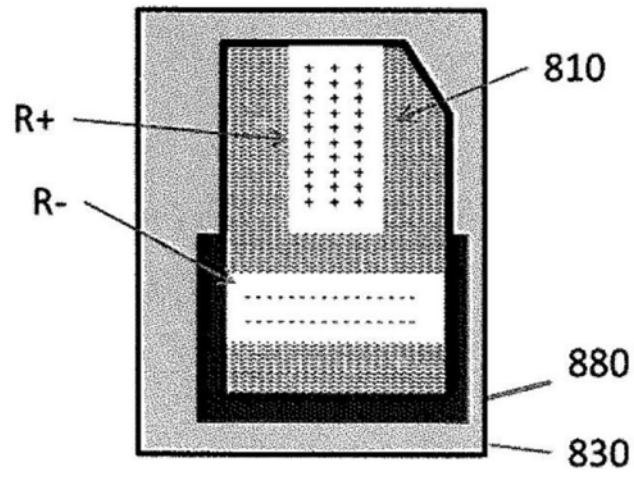


图8D-1

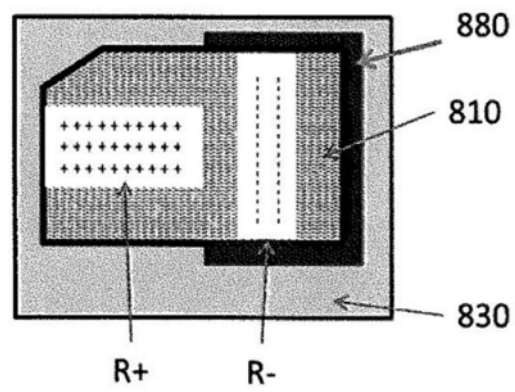


图8D-2

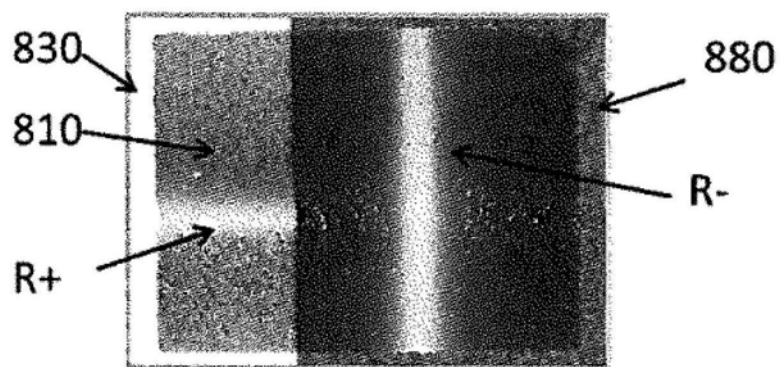


图9A

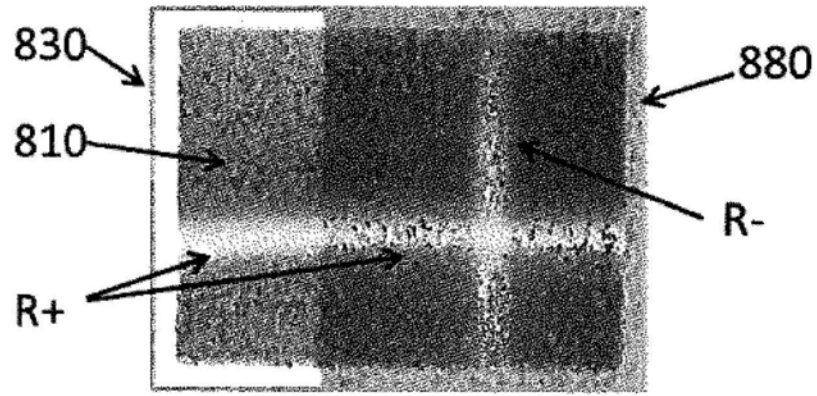


图9B

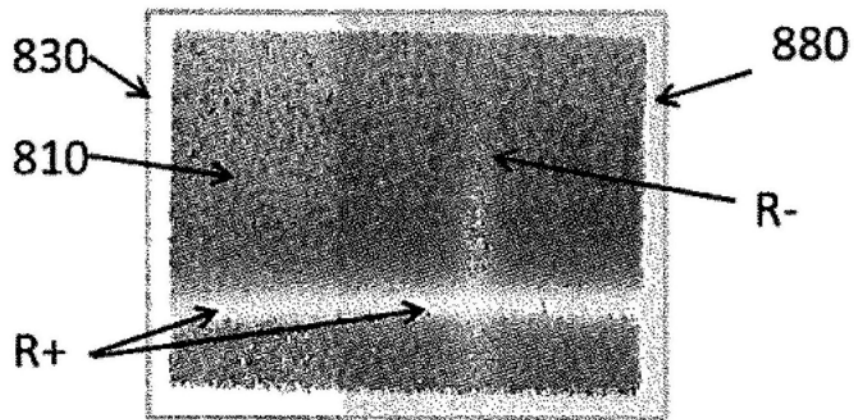


图9C

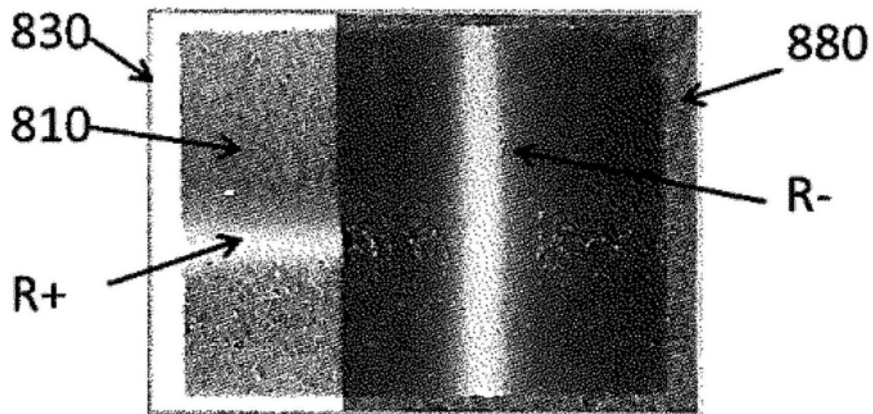


图10A

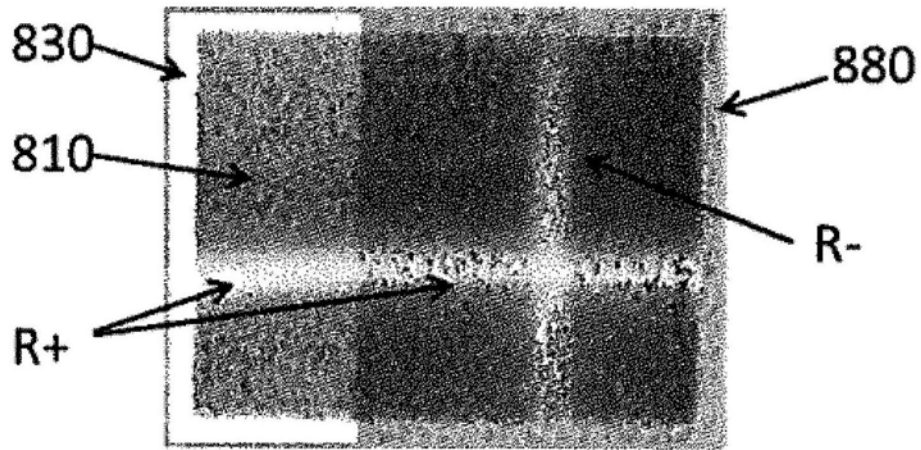


图10B

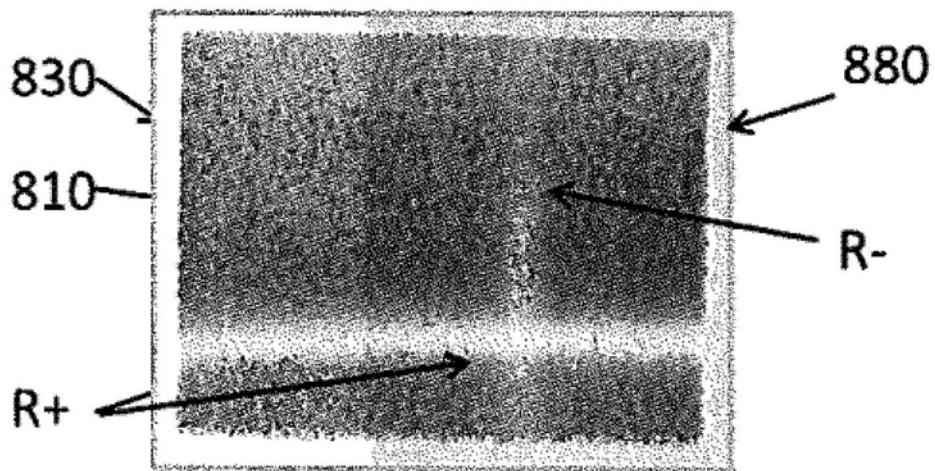


图10C

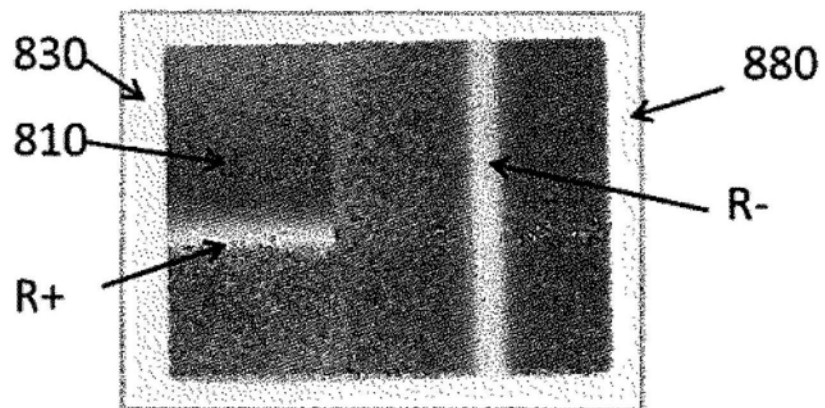


图11A

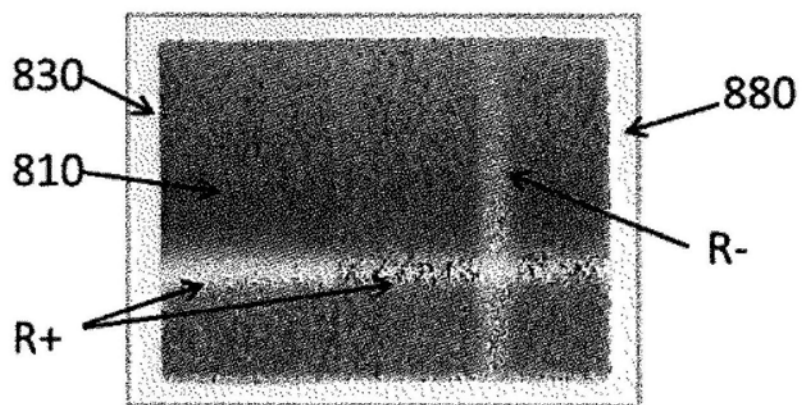


图11B

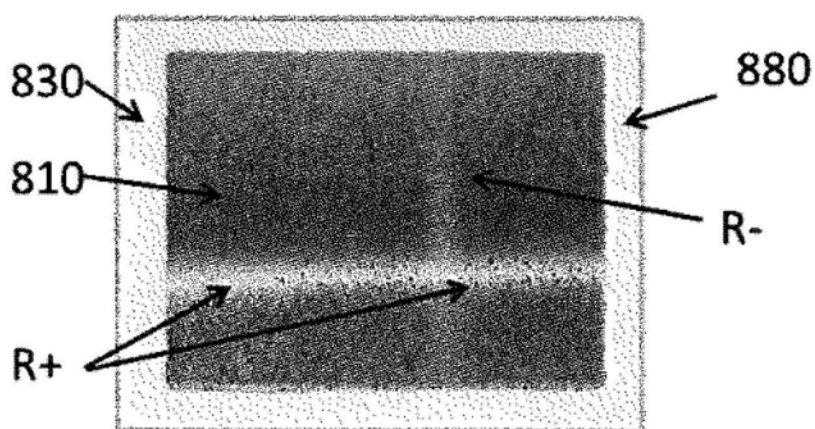


图11C

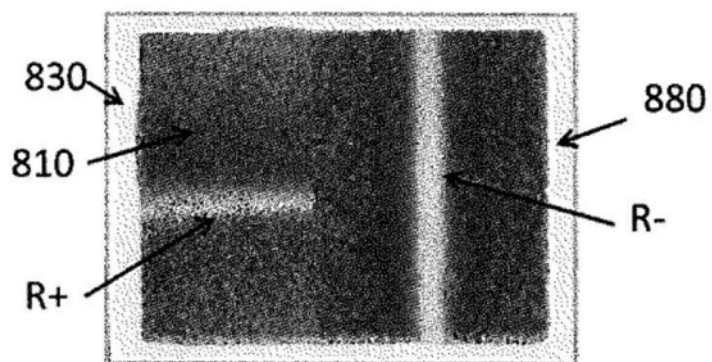


图12A

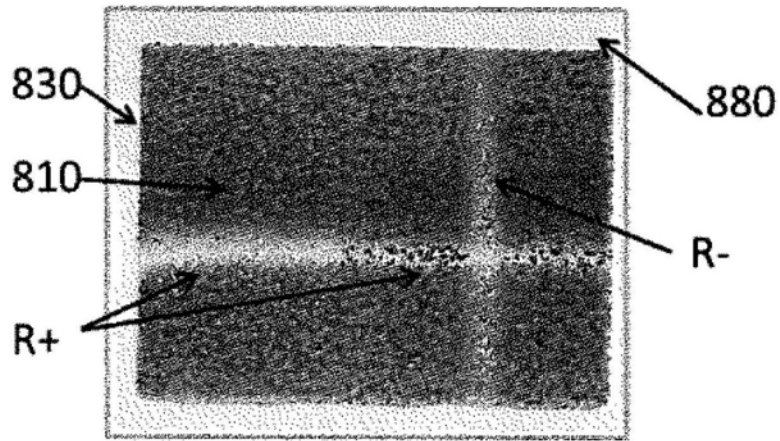


图12B

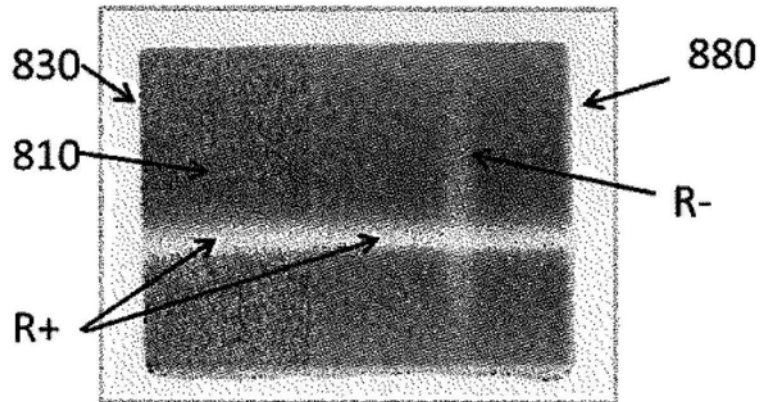


图12C

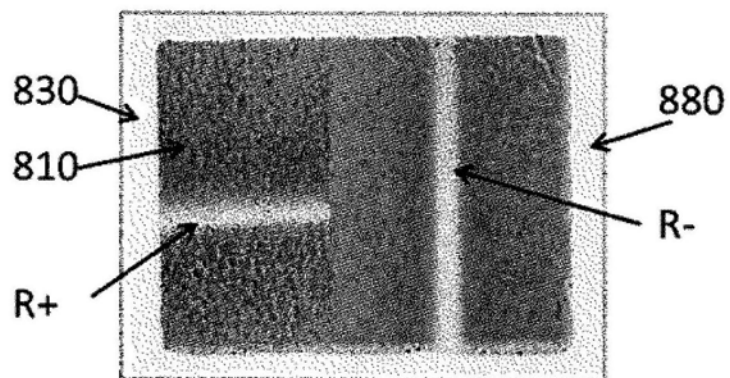


图13A

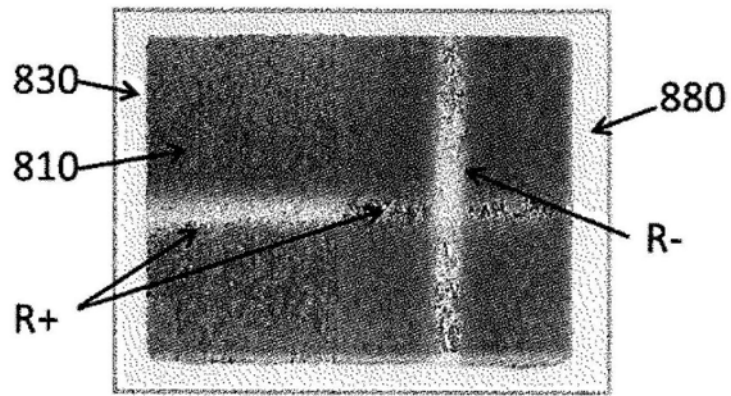


图13B

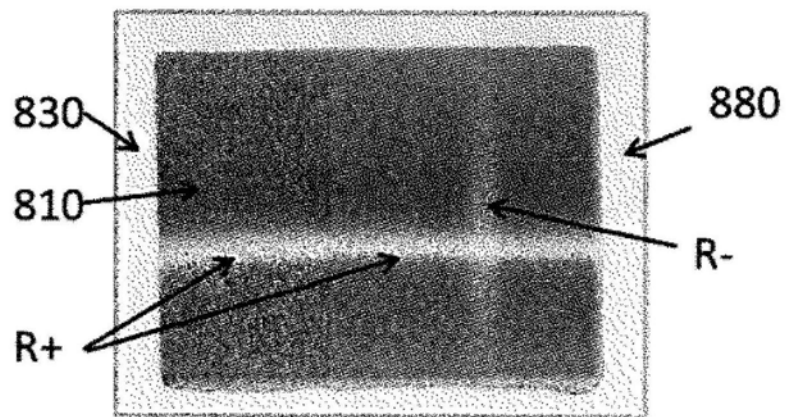


图13C