



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104349904 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201380030499.4

(22)申请日 2013.04.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104349904 A

(43)申请公布日 2015.02.11

(30)优先权数据

12171469.5 2012.06.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/057904 2013.04.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/185950 EN 2013.12.19

(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 C·加尼耶 L·维利尤米尔

P·德戈特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51)Int.Cl.

B41M 3/14(2006.01)

B42D 15/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 101977778 A,2011.02.16,

CN 101209608 A,2008.07.02,

CN 102448730 A,2012.05.09,

CN 101291816 A,2008.10.22,

CN 1788057 A,2006.06.14,

CN 102481801 A,2012.05.30,

WO 2012/038531 A1,2012.03.29,

WO 2007/045578 A1,2007.04.26,

WO 2011/107527 A1,2011.09.09,

WO 2010/071993 A1,2010.07.01,

US 2005/0123705 A1,2005.06.09,

US 2012/0171603 A1,2012.07.05,

审查员 向晨

(54)发明名称

用于印刷能触知的安全特征的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于制造包括能触知的图案的安全特征的工艺,所述工艺包括以下步骤:通过选自由喷墨印刷、胶版印刷、丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组中的工艺,在基底上施加可辐射固化的底涂层组合物;将所述可辐射固化的底涂层组合物至少部分地或完全地辐射固化,从而获得辐射固化的底涂层;通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组中的工艺,在步骤ii)获得的该辐射固化的底涂层上以标记的形式施加一可辐射固化的顶涂层组合物;将所述可辐射固化的顶涂层组合物辐射固化,从而形成辐射固化的顶涂层,其中该

可辐射固化的底涂层组合物和/或该可辐射固化的顶涂层组合物包括一种或多种机器可读特征物质,该特征物质独立地选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的群组,并且其中该辐射固化的底涂层具有比该辐射固化的顶涂层的表面能低至少15mN/m的表面能。本发明此外涉及一种对应的安全特征以及其用于保护安全文件免于伪造或诈骗的用途。

权利要求书2页 说明书18页

1. 一种用于制造包含能触知的图案的安全特征的方法,所述方法包括以下步骤:

i)通过选自由喷墨印刷、胶版印刷、丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组中的工艺,在基底上施加可辐射固化的底涂层组合物;

ii)将所述可辐射固化的底涂层组合物至少部分地或完全地辐射固化,从而获得辐射固化的底涂层;

iii)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组中的工艺,在步骤ii)下获得的该辐射固化的底涂层上以标记的形式施加可辐射固化的顶涂层组合物;

iv)将所述可辐射固化的顶涂层组合物辐射固化,从而形成辐射固化的顶涂层,

其中该可辐射固化的底涂层组合物和/或该可辐射固化的顶涂层组合物包含独立地选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的群组中的一种或多种机器可读特征物质,并且

其中该辐射固化的底涂层具有比该辐射固化的顶涂层的表面能低至少15mN/m的表面能。

2. 如权利要求1所述的方法,其中该可辐射固化的底涂层组合物和该可辐射固化的顶涂层组合物是UV-可见光可固化的组合物。

3. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中该可辐射固化的底涂层组合物和该可辐射固化的顶涂层组合物中的至少一种包含一种或多种机器可读特征物质,并且另外组合物包含一种或多种明显安全特征物质,该明显安全特征物质选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、干涉层涂覆颗粒、全息颜料、热致变色颜料、光致变色颜料、位变异构材料及其混合物组成的群组。

4. 如权利要求1-2任一项所述的方法,其中该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,并且该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、及其混合物组成的群组的一种或多种明显安全特征物质。

5. 如权利要求1至2任意一项所述的方法,其中该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,并且该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料组成的群组的一种或多种机器可读特征物质。

6. 如权利要求5所述的方法,其中在该可辐射固化的顶涂层组合物和该可辐射固化的底涂层组合物中所包含的胆甾醇型液晶颜料在圆偏振光方面不同。

7. 如权利要求1至2任意一项所述的方法,其中该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由发光化合物组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,并且该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、及其混合物组成的群组的一种或多种明显安全特征物质。

8. 如权利要求1至2任意一项所述的方法,其中该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由发光化合物组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,并且该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料组成的群组的一种或多种机器可读特征物质。

9. 如权利要求1、2、6任一项所述的方法,其中该可辐射固化的底涂层组合物和该可辐射固化的顶涂层组合物是位变异构油墨。

10. 如权利要求1、2、6任一项所述的方法,其中该可辐射固化的底涂层组合物包含一种

或多种表面添加剂,优选的是从1到25的重量百分比的量,该重量百分比基于该可辐射固化的底涂层组合物的总重量。

11.如权利要求1、2、6任一项所述的方法,其中该能触知的图案具有至少20 μm 的峰谷距离。

12.一种安全特征,其包含基底与辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层的能触知的图案,所述辐射固化的顶涂层是标记的形式并且至少部分地覆盖所述辐射固化的底涂层,其中所述辐射固化的底涂层和/或所述辐射固化的顶涂层包含至少一种机器可读特征物质,该机器可读特征物质独立地选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的群组,其特征在于所述底涂层具有比该顶涂层的表面能低至少15mN/m的表面能,其中所述底涂层和所述顶涂层由可辐射固化的组合物制成。

13.如权利要求12所述的安全特征,其中该辐射固化的底涂层和该辐射固化的顶涂层各自由权利要求1至11任意一项中所述的可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合物制成。

14.如权利要求12或13所述的安全特征,其中该能触知的图案具有至少20 μm 的峰谷距离。

15.一种如在权利要求1至14任一项中所述的安全特征用于保护安全文件免于伪造或欺诈的用途。

16.一种包含如权利要求1至14任一项中所述的安全特征的安全文件。

用于印刷能触知的安全特征的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及保护有价值文件以及有价值商业货物免于伪造和非法复制的领域。具体地,本发明涉及在安全文件中给予能触知的特征和安全特征的组合的方法的领域,以及从此获得的安全文件。

现有技术

[0002] 随着彩色影印品和印刷品的质量不断改进以及在保护没有可复制效果的安全文件例如钞票、有价值文件或卡片、交通票或卡、税票、以及产品卷标免于伪造、假造或非法复制中的尝试,在这些文件中结合入各种安全装置已是常规的惯例。安全装置的典型实例包括安全线(thread)、窗口、纤维、轧板(planchette)、箔片、贴花、全息图、水印、包括光学可变颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料、干涉涂覆颗粒、热致变色颜料、光致变色颜料的安全油墨、发光的、红外吸收的、紫外吸收的或磁性的化合物。除这些安全特征之外,安全文件经常带有一种触觉上可检测或可感觉的表面轮廓图案。除了这些能触知的特征不能由复印机模仿的事实之外,它们具有视觉受损的人可以使用它们作为区别或鉴别特征的另外优点。

[0003] 已使用包括凹版印刷、喷墨印刷和丝网印刷的不同技术生产了多种能触知的图案和特征。

[0004] 凹版印刷在安全文件特别是钞票的领域中使用,并且向印刷文件给予众所周知的且可辨认的浮雕特征,特别是不会弄错的触感。凹版印刷已用来为视觉受损的人印刷能触知的特征,例如在EP 1 525 993 A1和US-7 357 077 B2中所述。US-7 618 066 B2揭露了一种印刷载体,该印刷载体具有印刷表面和由此被包装的至少一个印刷局部表面,这两个表面都由凹版工艺印刷并且在亮度方面视觉(例如由于变化厚度的油墨层)上形成对比。除该对比效应之外,据称两个表面都可用触摸感(即在触觉上区别)相区别。包括这些表面的所揭露的数据载体用相同的油墨但以不同厚度印刷。

[0005] US-2005/0115425 A1揭露了一种用显示能触知特征的凹版印刷方法印刷的数据载体。其进一步揭露了由于在印刷工艺期间缺少油墨的粘性和低接触压力,所以由轮转凹版摄影(在本领域中还描述为凹版摄影)印刷的多个图像没有触感,因此防止浮雕形成。

[0006] 喷墨印刷已用来印刷能触知的特征。US-6 644 763 B1和US-2009/0155483 A1揭露了多种用于通过在基底上施加光固化粘合剂或油墨来创造凸起效果的喷墨印刷方法。EP-1 676 715 A1揭露了一种带有由喷墨印刷工艺施加的能触知的特征的数据载体;该能触知的特征可以含有多种染料或颜料从而使得允许视觉检查和/或自动化检查。WO 2010/149476 A1揭露了一种包括数据的安全组件,该安全组件由具有第一颜色T₁的第一区和具有与T₁不同的第二颜色T₂的至少一个第二区构成,其中这两个区域都用透明或半透明材料不同地覆盖,特别是用喷墨印刷工艺覆盖,从而使得形成凸起的能触知的组件。

[0007] WO 2010/071993 A1揭露了一种方法,该方法用于通过在25℃将具有范围在2000cP到25000cP中的粘度的UV可固化沉积物材料丝网印刷或喷墨印刷到一个基底上,在

所述基底上制作多个能触知的图案。据称,由于低粘度丙烯酸盐组分、促粘酸丙烯酸盐和流变吸附添加剂例如煅制二氧化硅或沉淀凝胶二氧化硅的存在,使得所公开的UV可固化沉积物材料展现了高粘着力,所述UV可固化沉积物材料可以进一步包含示踪物从而使得提高包含所述材料的安全文件的安全水平。WO 2010/071956 A1和WO 2010/071992 A1揭露了一种用于在基底上印刷能触知的标记的方法,该方法包括将UV可固化油墨沉积物丝网印刷并固化所述油墨的步骤,以及凹版压延或印刷从而使得在该油墨沉积物的相反侧面上的该基底中形成多个突出的步骤。

[0008] 替代地,已发展了一种通过修改基底自身来给予触觉效应的方法。EP 0 687 771 A2揭露了一种安全纸张,该安全纸张带有已在制造期间通过使用夹钳给予该纸张的复杂的能触知的表面轮廓图案。可以将荧光油墨施加在带有该能触知的图案的纸张上。然而将该能触知的图案的设计从一种工艺改变成另一工艺的自由度受限制,并且其要求该荧光油墨在该能触知的特征上的对齐和/或配准,这可能是冗长且耗时的。

[0009] 替代地,若干系统包括使用颗粒来给予或创造触觉效应。DE 102006012329 A1揭露了用于柔印印刷和胶版印刷的油墨,这些油墨包括热和红外可膨胀微球粒与红外吸收体以便产生触觉效应。US-2010/0002303 A1揭露了一种安全装置,其包括具有干涉效应的至少一个区域以及位于该同一区域中的至少一个能触知的识别组件。该能触知的识别组件包括局部地结合到该具有干涉效应的区域中的颗粒。因此,作为安全装置的该触觉效应起因于颗粒从该具有该干涉效应的区域伸出。US-2010/0219626 A1揭露了一种安全片材,其包括含彩虹色颜料的彩虹色安全标记,其中所述标记可以包括触觉效应组件,该触觉效应组件由聚氨基甲酸酯(PU)特别是多个PU微球粒或在PU的水分散体(乳胶)中的PU构成,或由这些彩虹色颜料构成。US-2011/0049865 A1揭露了一种包括具有固有触觉性质的安全特征的安全文件,所述安全特征包括印刷层,该印刷层带有从其突出至少 $10\mu\text{m}$ (微米),并以该层的每 mm^2 至少三个颗粒的量突出的颗粒。由于该安全特征的该固有触觉性质,因此揭露了可以使用包括丝网印刷、平版印刷、凸版印刷、柔印印刷、照相凹版印刷和/或凹版印刷的任意技术。这种所揭露安全特征可以具有人类和机器可读的特征。

[0010] 然而,包括了使用颗粒创造一种触觉效应的系统可能具有缺陷,包括例如减小该所印刷文件的色强度和导致该能触知的特征在使用时以及随时间损失的不良的抗划伤性和耐磨损性的缺陷。

[0011] WO 2011/001200 A1揭露了一种用于消费者货物的具有不连续的能触知的涂层的包装。这种不连续的能触知的涂层是(例如通过照相凹版印刷、胶版印刷、柔印印刷、平版印刷或丝网印刷)将一种或多种清漆或有色清漆施加到该包装的外表面上而形成的。

[0012] 如在上文中所描述,已发展了若干方案来在安全文件上产生能触知的图案;然而,这些方案可能有已列举的缺陷。因此,对于制造安全文件的方法仍存在需要,这些方法将触感与机器可检测或机器可读安全特征组合同时高度地提高对伪造和非法复制的抵抗力并且维持了一种容易且经济的生产工艺。

发明内容

[0013] 已出人意料地发现了将由可辐射固化的底涂层组合物制成的辐射固化的底涂层(basecoat)与由可辐射固化的顶涂层组合物制成的辐射固化的顶涂层(topcoat)以触觉上

可读的标记的形式组合的安全特征有利地展现了由在该辐射固化的底涂层和/或辐射固化的顶涂层和/或在两者中包括的机器可读特征物质的存在引起的强烈改进的防伪性。通过是触觉上可读的,在该安全特征上的该标记将人们的注意力吸引到带有一个或多个能触知的识别元素的区域,并因此激励他们通过使用机器、装置、检测器或其他外部辅助来验证该安全特征或包括所述安全特征的安全文件的真实性,并检查在该辐射固化的顶涂层中、在该辐射固化的底涂层中或在两者中嵌入的该机器可读特征物质。仅该触感或该触感和该安全特征或包括所述安全特征的安全文件的机器可读性质的组合还可以有利地被视觉受损的人用来验证所述安全特征或所述安全文件的真实性。

[0014] 在第一方面中,本发明提供一种用于制造安全特征的方法以及从此获得的安全特征,所述方法包括能触知的图案,所述方法包括以下步骤:

[0015] i)通过选自由喷墨印刷、胶版印刷、丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的工艺,在基底上施加可辐射固化的底涂层组合物;

[0016] ii)将所述可辐射固化的底涂层组合物至少部分地或完全地辐射固化,从而获得辐射固化的底涂层;

[0017] iii)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的工艺,在步骤ii)下获得的该辐射固化的底涂层上以标记的形式施加可辐射固化的顶涂层组合物;

[0018] iv)将所述可辐射固化的顶涂层组合物辐射固化,从而形成辐射固化的顶涂层;

[0019] 其中该可辐射固化的底涂层组合物和/或该可辐射固化的顶涂层组合物包括一种或多种机器可读特征物质,该机器可读特征物质独立地选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的群组,

[0020] 其中该辐射固化的底涂层具有比该辐射固化的顶涂层的表面能低至少15mN/m的表面能。

[0021] 在第二方面中,本发明提供了安全特征,该安全特征包括基底与辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层的能触知的图案,所述辐射固化的顶涂层是以标记的形式并且至少部分地覆盖所述辐射固化的底涂层,其中所述辐射固化的底涂层和/或所述辐射固化的顶涂层包括至少一种机器可读特征物质,其特征不在于所述底涂层具有比该顶涂层的表面能低至少15mN/m的表面能,其中所述底涂层和所述顶涂层由可辐射固化的组合物制成。

[0022] 在第三方面中,本发明提供了一种上述安全特征用于保护安全文件免于伪造或诈骗的用途。

[0023] 在第四方面中,本发明提供了一种包括上述安全特征的安全文件。

[0024] 发明详述

[0025] 以下定义用来解释在说明中讨论的以及在权利要求中叙述的术语的意义。

[0026] 如在此所用,冠词“a”表明一个和多于一个并且并非必然地将其指示名词限于单数。

[0027] 如在此所用,术语“大约”意思是所讨论的量或值可以是所指明的值或大致相同的一些其他值。该短语旨在表达促成根据本发明的等效结果或效应的在所指示值的 $\pm 5\%$ 范围内的类似值。

[0028] 如在此所用,术语和/或意思是所述组的要素中的全部或仅一个可以存在。例如,“A和/或B”将意思是“仅A、或仅B、或A和B”。

[0029] 如在此所用,术语“标记”将意思是不连续层例如图案,包括但不限于符号、字母数字记号、图形、字母、单词、数字、标识和图画。

[0030] 如在此所用,术语“机器可读特征物质”指代材料,该材料展现了至少一种肉眼不可察觉的区别特性,并可以混合入或包括在油墨或组合物中,从而给予一种通过使用用于所述油墨/组合物或包含所述油墨/组合物的物品的鉴定的特定设备来对其鉴定的方式。

[0031] 如在此所用,术语“安全特征物质”指代材料,该材料可以被混合入或包含在油墨或组合物中,并从而使得在安全文件上给予安全特征,用于确定该安全文件的真实性并保护其免于伪造和非法复制的目的。

[0032] 术语“组合物”指代任意能够在固体基底上形成涂层并且可以优选但不排他地由印刷方法施加的组合物。

[0033] 在此描述了一种用于制造包含能触知的可读标记的安全特征的方法,该方法将能触知的可读特征与一种或多种机器可读的半隐蔽或隐蔽特征物质与从此获得的安全文件有利地组合。从本发明方法获得的安全特征包括基底、辐射固化的底涂层以及辐射固化的顶涂层,其中该辐射固化的底涂层面向该基底并且该辐射固化的顶涂层面向该辐射固化的底涂层和环境。这些安全特征和包含所述安全特征的安全文件展现了由于触觉上可察觉的特征与机器可读的安全特征的组合带来的强烈改进的防伪性。另外,通过能触知的图案的存在获得的安全特征的触觉效应吸引人们的注意或将他们引导到带有能触知的识别组件的区域,并因此激发他们通过使用机器来验证该安全特征或包含所述安全特征的安全文件的真实性并检查在该辐射固化的顶涂层、该辐射固化的底涂层中或在两者中嵌入的该机器可读特征物质。

[0034] 术语“安全文件”是指通常受至少一个安全特征保护而免于伪造或诈骗的文件。安全文件的实例包括但不限于有价值文件以及有价值商业货物。有价值文件的典型实例包括但不限于钞票、契约、票据、支票、凭证、印花税票和税务卷标、协议等、身份证件例如护照、身份证、签证、银行卡、信用卡、交易卡、入门(access)文件、门票等。术语“有价值商业货物”指代包装材料,特别是用于药物、化妆品、电子产品或食品行业的包装材料,该包装材料可以包括一个或多个安全特征以便保证该包装的内容物例如纯正的药物。这些包装材料的实例包括但不限于标签例如认证商标标签、防伪(tamper evidence)标签和密封物。

[0035] 安全文件通常受到从不同技术领域挑选、由不同供货商制造、并在该安全文件的不同构成部分中实施的若干层的不同安全组件保护。为破坏该安全文件的保护,伪造者需要获得所有隐含的材料并且获得所要求的加工技术,这是难以实现的任务。

[0036] 术语“能触知的图案”指代向文件给予区别性纹理的表面特征。该区别性纹理由通过触感感觉到或识别的在表面上的浮雕(relief)结构组成。

[0037] 为了增大该能触知的图案的可感觉方面,该能触知的图案具有优选的是至少20 μm (微米)、优选的是至少30 μm (微米)、更优选的是在约20 μm (微米)与约50 μm (微米)之间并且仍更优选的是在约20 μm (微米)与约40 μm (微米)之间的浮雕高度,其中“浮雕高度”指代该能触知的图案在垂直于未印刷基底、表面或区域的方向上的程度。换言之,该能触知的图案具有优选的是至少20 μm (微米)、更优选的是至少30 μm (微米)、并且更优选的是在约20 μm (微米)与约50 μm (微米)之间以及仍更优选的是在约20 μm (微米)与约40 μm (微米)之间的峰谷距离。如在此所用,术语“峰”将意为该能触知的图案距离它施加至其上的表面的最高突出。如

在此所用,术语“谷”将意为该能触知的图案距离它施加至其上的表面的最低突出。

[0038] 安全特征和包括在此所描述的所述安全特征的安全文件包括能触知的图案,该能触知的图案可以由能触知的装置或触感(在下文中概括为触觉效应)识别并且由在此所描述的该辐射固化的底涂层和该辐射固化的顶涂层的具体组合创造。

[0039] 为了将该能触知的图案最优化,由此将人们的注意力吸引到一个或多个带有能触知的识别组件的区域并且激发他们通过使用机器、设备、检测器或其他外部辅助来验证该安全文件的真实性,以便检查在该辐射固化的顶涂层中、在该辐射固化的底涂层中或在两者中嵌入的机器可读特征物质,该辐射固化的底涂层的表面能比该辐射固化的顶涂层的表面能小至少15mN/m、优选的是小至少20mN/m、并且更优选的是小在约15mN/m和约35mN/m之间的值。优选的是,该辐射固化的底涂层具有在约20mN/m和约35mN/m之间的表面能并且该辐射固化的顶涂层具有在约40mN/m和约60mN/m之间的表面能,条件是該辐射固化的底涂层的表面能比该辐射固化的顶涂层的表面能小至少15mN/m、优选的是小至少20mN/m、并且更优选的是小在约15mN/m和约35mN/m之间的值。根据欧文斯-温特-拉贝尔-凯尔布勒(Owen-Wendt-Rabel-Kaelble,WORK)(Owens D.K.和Wendt R.C.,1969,J.Appl.Polym.Sci.[应用聚合物科学期刊]13,1741)方法,使用固滴法(sessile drop method)并使用去离子水,二碘甲烷和乙二醇作为试液通过静态角测量在22℃确定表面能。通过使用去离子水,二碘甲烷和乙二醇作为试液通过接触角测量来确定表面能。通过使用欧文斯-温特-拉贝尔-凯尔布勒(WORK)理论计算表面能。典型地,可以通过使用接触角测量系统例如由Krüss销售的那些系统来确定表面能。

[0040] 在本发明中使用的多种合适基底包括但不限于纸张或其他纤维材料例如纤维素、含纸材料、塑料或聚合物基底、复合材料、金属或金属化材料及其组合。塑料或聚合物基底的典型实例是聚丙烯(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)。复合材料的典型实例包括但不限于多层结构或纸张与至少一种塑料或聚合物材料的层压材料。为了进一步提高安全特征和安全文件的安全水平与抗伪造和非法复制能力,该基底可以含有水印、安全线、纤维、乱板、发光化合物、窗口、箔片、贴花、涂料及其组合。如果该基底和该辐射固化的底涂层之间的粘合不足,由于例如该基底材料、表面不平整性或表面不均匀性引起该基底和该辐射固化的底涂层之间的粘合不足,则可以如本领域技术人员已知的在该基底和该辐射固化的底涂层之间施加额外层或底漆。替代地,在此所描述的安全特征的基底可以是可以因此在分离步骤中转移到安全文件的辅助基底,例如安全线、安全带、箔片、贴花、窗口或标签。

[0041] 在此所描述的该辐射固化的底涂层可以是连续层或不连续层,例如条带、任意图案或标记。在此所描述的该辐射固化的底涂层由可辐射固化的底涂层组合物制成。在此所描述的该可辐射固化的顶涂层组合物以标记的形式施加在如在此所描述的辐射固化的该辐射固化的底涂层上,该施加是通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的一种工艺。优选的是,在此所描述的该辐射固化的顶涂层至少部分地或完全地覆盖或迭加到该辐射固化的底涂层上。术语“部分地覆盖”或“部分地迭加”意思是这两种组合物或层在一个部分重迭的位置中施加在彼此顶部上,并在该一个或多个重迭位置中密切接触。术语“完全地覆盖”或“完全地迭加”意思是这两个层在一个绝对重迭的位置中施加在彼此顶部上并且密切接触。

[0042] 在此所描述的该辐射固化的顶涂层由在此所描述的该可辐射固化的顶涂层组合物制成,以标记的形式,即不连续层例如图案,该多个图案包括但不限于符号、字母数字记号、图形、字母、单词、数字、标识和图画。实际上,其中具有触觉效应的一个或多个区域与缺少触觉效应的一个或多个区域相邻的并且由标记(即不连续层)组成的顶涂层导致这种安全特征的能触知的图案(即该标记的能触知的可读特征)的增加的感知。

[0043] 在此所描述的这些可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合物指代可以由UV可见光辐射(在下文中称为UV-可见光可固化)或由电子束辐射(在下文中称为EB)固化的组合物。优选的是,由UV可见光辐射(在下文中称为UV-可见光可固化)固化所描述的这些可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合物。辐射固化有利地导致非常迅速的固化工艺并因此显著减少安全特征和包含所述安全特征的安全文件的制备时间。如本领域技术人员已知的将这些可辐射固化的底涂层组合物至少部分地或完全地辐射固化并且将在此所描述的这些可辐射固化的顶涂层组合物辐射固化,从而形成在此所描述的这些辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层。术语“固化”或“可固化”指代包括所施加组合物的干燥或固化、反应或聚合的工艺,其方式为所施加组合物不再可以从其施加到的表面移除。

[0044] 可辐射固化的组合物在本领域中是已知的并且可以在标准教材中找到,如在由 John Wiley&Sons与SITA Technology Limited于1997-1998年联合出版的7卷用于涂料、油墨和油漆的UV&EB配制的化学与技术(Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings,Inks&Paints)系列中找到。优选的是,在此所描述的这些可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合物是UV-可见光可固化组合物(在下文中称为UV-可见光可固化底涂层组合物和UV-可见光可固化顶涂层组合物)。

[0045] 优选的是,在此所描述的这些UV-可见光可固化底涂层组合物和在此所描述的这些UV-可见光可固化顶涂层组合物独立地包括a)包含低聚物(也称为预聚物)的粘合剂化合物,优选选自由自由基可固化化合物、可阳离子固化的化合物及其混合物组成的群组。可阳离子固化的化合物是通过阳离子机制来固化的,该阳离子机制由以下项组成:通过能量活化一种或多种光引发剂,这些光引发剂释放阳离子物种(如酸),其进而引发该粘合剂化合物的聚合作用。自由基可固化化合物是通过自由基机制进行固化的,这些自由基机制由以下步骤组成:由释放自由基的一种或多种光引发剂的能量进行活化,然后,自由基引发粘合剂化合物进行聚合。

[0046] 优选的是,该粘合剂化合物a)由选自低聚(甲基)丙烯酸酯、乙烯基和丙烯基醚、环氧化物、氧杂环丁烷、四氢呋喃、内酯及其混合物组成的群组的低聚物构成,并且更优选的是,该粘合剂化合物选自自由环氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯油、聚酯(甲基)丙烯酸酯、脂肪族或芳香族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚硅氧烷(甲基)丙烯酸酯、氨基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸(甲基)丙烯酸酯、脂环族环氧化物、乙烯基醚及其混合物组成的群组,b)任选地,第二粘合剂化合物,该第二粘合剂化合物选自自由单体丙烯酸酯组成的群组,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)和它们的聚乙氧基化等效物,例如聚乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙氧基化季戊四醇三丙烯酸酯、聚乙氧基化三丙二醇二丙烯酸酯、聚乙氧基化二丙二醇二丙烯酸酯以及聚乙氧基化己二醇二丙烯酸酯组成

的群组,以及c)一种或多种光引发剂。术语“(甲基)丙烯酸酯”指代甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯。在其中该UV-Vi可固化组合物包括选自脂环族的环氧化物组成的群组的粘合剂化合物的情况下,一种或多种活性稀释剂,优选的是三羟甲基丙烷环氧丙烷(TMPO),可以进一步包括在所述一种或多种组合物中从而改进UV-可见光固化速度。

[0047] 单体、低聚物或预聚物的UV-可见光固化可能要求一种或多种光引发剂的存在,并且可以通过多种方式实现。如本领域技术人员所知,该一种或多种光引发剂是根据它们的吸收光谱进行选择并被选择成适合辐射源的发射光谱。如在以上所提到,UV-可见光固化可以由自由基机制、阳离子机制或其组合来完成。例如,选自环氧化物、氧杂环丁烷、四氢呋喃、内酯、乙烯基和丙烯基醚及其混合物组成的群组的粘合剂化合物典型地是通过阳离子机制UV-可见光固化的。取决于在该UV可见光可固化组合物中所包含的粘合剂化合物,可能使用不同的光引发剂。多种阳离子光引发剂的合适实例是本领域技术人员所已知的,并且包括但不限于:鎗盐类,如有机碘鎗盐(例如二芳基碘鎗盐)、氧鎗盐(例如三芳基氧鎗盐)以及硫鎗盐(例如三芳基硫鎗盐)。自由基光引发剂的合适实例是本领域技术人员所已知的、并且包括但不限于:苯乙酮类、二苯甲酮类、 α -氨基酮类、 α -羟基酮类、氧化膦类和氧化膦衍生物类以及苄基二甲基缩酮类。有用的光引发剂的其他实例可在标准教材中找到,如J.V.Crivello&K.Dietliker的“用于涂料、油墨和油漆的UV&EB配制的化学与技术(Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings,Inks&Paints)”第III卷,“用于自由基阳离子和阴离子聚合作用的光引发剂(Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Polymerization)”第二版,G.Bradley编辑,John Wiley&Sons与SITA Technology Limited在1998年联合出版。还可以有利的是包括敏化剂连同该一种或多种光引发剂以便实现有效率的固化。合适的光引发剂的典型实例包括但不限于异丙基-噻吨酮(thioxanthone)(ITX)、1-氯-2-丙氧基-噻吨酮(CPTX)、2-氯-噻吨酮(CTX)以及2,4-二乙基-噻吨酮(DETX)以及它们的混合物。在该可辐射固化的底涂层组合物和该可辐射固化的顶涂层组合物中所包括的粘合剂化合物优选的是以从约10到约90的重量百分比的量、更优选的是以从约20到约85的重量百分比的量独立存在,该重量百分比视情况基于该可辐射固化的底涂层组合物或该可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。

[0048] 在此所描述的这些可辐射固化的底涂层组合物和这些可辐射固化的顶涂层组合物中所包含的一种或多种光引发剂优选的是以从约0.1到约20的重量百分比的量、更优选的是以从约1到约15的重量百分比的量独立存在,该重量百分比视情况基于该可辐射固化的底涂层组合物或该可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。

[0049] 在此所揭露的这些可辐射固化的底涂层组合物和在此所描述的这些可辐射固化的顶涂层组合物可以进一步包含一种或多种添加剂,该添加剂包括但不限于用于调整该组合物的物理和化学参数的化合物和材料,这些物理和化学参数例如粘度(例如溶剂和表面活性剂)、稠度(例如,抗沉降剂,填料和增塑剂)、发泡特性(如消泡剂)、润滑性质(蜡)、UV稳定性(光敏剂和光稳定剂)和粘附性,等等。在此所描述的添加剂可以以在本领域中已知的量和形式存在于在此所揭露的这些可辐射固化的底涂层组合物和这些可辐射固化的顶涂层组合物中,这些形式包括其中颗粒的尺寸中的至少一个在1nm到1000nm的范围中的所谓纳米材料的形式。

[0050] 为了提供良好质量和耐久的能触知的图案,该可辐射固化的底涂层组合物可以进

一步包括一种或多种表面添加剂。该一种或多种表面添加剂可以在该组合物中作为可聚合化合物、作为聚合物添加剂或其组合存在。该一种或多种表面添加剂优选的是选自以下成分组成的群组：含二甲基硅氧烷化合物，其包括二甲基硅氧烷的聚合物和共聚物、二甲基硅氧烷的共聚物、二甲基硅氧烷-改性的聚醚、二甲基硅氧烷改性的聚酯；硅氧烷改性的(甲基)丙烯酸酯的聚合物和共聚物；硅氧烷乙二醇共聚物、环氧基硅烷，其包括(甲基)丙烯酰基-氧烷基烷氧基硅烷、(甲基)丙烯酰氧基烷基烷氧基烷基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、芳基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、以及乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷；环氧基官能硅烷化合物(例如[γ]-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、[γ]-环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、[β]-环氧丙氧乙基三甲氧基硅烷、[γ]- (3,4-环氧基环己基)丙基)及其聚合物和共聚物；氟化乙烯的聚合物和共聚物，其包括聚四氟乙烯，聚氟乙烯，聚偏二氟乙烯；氟化乙烯/丙烯共聚物和乙烯/四氟乙烯共聚物；氟化(甲基)丙烯酸酯的聚合物和共聚物(氟化(甲基)丙烯酸酯的实例包括2,2,2-三氟乙基-[α]-氟代丙烯酸酯(TFEFA)、2,2,2-三氟乙基-甲基丙烯酸酯(TFEMA)、2,2,3,3-四氟丙基-[α]-氟代丙烯酸酯(TFPFA)、2,2,3,3-四氟丙基-甲基丙烯酸酯(TFPMA)、2,2,3,3,3-五氟丙基-[α]-氟代丙烯酸酯(PFPFA)、甲基丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙基酯(PFPMA)、丙烯酸1H,1H-全氟-正辛酯、丙烯酸1H,1H-全氟-正癸酯、甲基丙烯酸1H,1H-全氟-正辛酯、甲基丙烯酸1H,1H-全氟-正癸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二丙烯酸酯、1H,1H,6H,6H-全氟-1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、丙烯酸2-(N-丁基全氟辛烷-亚磺酰氨基)乙基酯，丙烯酸2-(N-乙基全氟辛烷亚磺酰氨基)乙酯，甲基丙烯酸2-(N-乙基全氟辛烷亚磺酰氨基)乙酯和 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-CH=CH_2$ 和 $C_8F_{17}CH_2CH_2OCH_2CH_2-OOC-C(CH_3)=CH_2$)；以及全氟(烷基乙烯基醚)。当存在时，该一种或多种表面添加剂优选的是以从约1到约25的重量百分比的量、更优选的是以从约2到15的重量百分比的量存在，该重量百分比基于该可辐射固化的底涂层组合物的总重量。

[0051] 在此所描述的这些可辐射固化的底涂层组合物和/或这些可辐射固化的顶涂层组合物包含独立地选自胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的群组中的一种或多种机器可读特征物质。术语“机器可读特征物质”指代安全物质，其带有当使用机器、设备、检测器或其他外部辅助例如圆形偏振滤光器(在胆甾醇型液晶颜料作为机器可读安全物质的情况下)和UV灯(在发光化合物的情况下)时变得可见的信息。在安全特征或包含所述安全特征作为机器可读安全组件的安全文件中包含的机器可读特征物质要求检测器或其他外部辅助，以便为包含所述安全组件的安全文件的验证提供所要求的条件。

[0052] 在该可辐射固化的底涂层组合物和/或该可辐射固化的顶涂层组合物中所包括的一种或多种机器可读特征物质的优选的范围取决于所述物质。例如，胆甾醇型液晶颜料优选的是以从约5到约30的重量百分比的量存在，发光化合物优选的是以从约0.1到约50的重量百分比的量存在，红外吸收化合物优选的是以从约1到约50的重量百分比的量存在，并且磁性化合物优选的是以从约5到约70的重量百分比的量存在，该重量百分比视情况基于该可辐射固化的底涂层组合物或该可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。

[0053] 在胆甾醇相中的液晶展现了与其分子的纵轴垂直的螺旋超结构的形式分子顺序。该螺旋超结构在遍及该液晶材料的周期性折光指数调制的原点，这进而导致已确定波

长的光的选择性透射/反射(干涉滤光效应)。胆甾醇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)经受取向来获得。可以然后通过随后将该聚合物粉碎成所希望的颗粒大小而将胆甾醇型液晶材料成形为胆甾醇型液晶颜料。术语“颜料”根据在DIN 55943:1993-11和DIN EN 971-1:1996-09中给出的定义理解。颜料是与染料相对的在周围介质中不可溶的粉末或薄片形式的材料。术语颜料还包括薄片。薄片具有第一和第二平行平面,该第一和第二平行平面允许整个薄片与在下面的基底或层的表面以及与其他薄片的平行取向。薄片典型地从粉碎成所希望薄片大小的片材产生,并导致仅这些边缘,即垂直于该第一和第二表面的这些侧面具有不规则轮廓。

[0054] 该螺旋状分子安排的具体情况导致胆甾醇型液晶材料展现出将非偏振入射光色散成带有不同偏振的分量,即取决于该螺旋的旋转的感测,左旋的或右旋的圆偏振的反射光。具体地可以通过改变包括温度和溶剂浓度的可选择因素、通过改变手性分量的性质以及向列型化合物与手性化合物的比率来调整螺距(pitch)。在UV辐射影响下的交联通过固定所希望的螺旋形式将该螺距保持在预定状态,因此导致的胆甾醇型液晶材料的颜色不再取决于外部因素例如温度。由于人眼不能看到其正在接收的光的偏振状态,例如胆甾醇型液晶颜料的圆偏振效应,因此需要设备例如光偏振滤光器用于检测所述偏振态。典型地,该观察设备包括一对圆偏振滤光器、左圆偏振滤光器和右圆偏振滤光器。从胆甾醇型液晶材料制作的薄膜和颜料及其制备的实例在US-5,211,877;US-5,362,315和US-6,423,246和EP-1 213 338 A1;EP-1 046 692 A1和EP-0 601 483 A1中揭露,这些专利的相对应揭露内容通过引用结合在此。从多层胆甾醇型液晶聚合物制作的颜料也适于本发明,这些胆甾醇型液晶颜料的实例在WO 2008/000755 A1中揭露,将其通过引用结合在此。当在该可辐射固化的底涂层组合物和/或该可辐射固化的顶涂层组合物中所包括的一种或多种机器可读特征物质是胆甾醇型液晶颜料时,它们可以选自左旋圆偏振材料和右旋圆偏振材料及其组合(例如多种双手圆偏振材料)。如本领域技术人员已知,包括胆甾醇型液晶颜料的组合物可以由胆甾醇型液晶涂料替代。

[0055] 除了仅借助于光偏振滤光器可见或可检测的半隐蔽安全特征之外,胆甾醇型液晶颜料展现了包括光学可变效应,即随着改变视角的可见色移效应的可见光学性质作为明显(overt)的(即不受帮助的人眼可见的)安全特征。在本发明的一个实施方案中,除了其机器可读性安全特征即半隐蔽或隐蔽(covert)安全特征之外,该机器可读特征物质组合并展现了明显安全特征(即不受说明的人眼可见的)。如以上所提到,胆甾醇型液晶颜料的光学特征包括干涉效应。为生成或显示颜色干涉效应和最强色移效应,将包含胆甾醇型液晶颜料的组合物和从其制作的层优选直接或间接施加到吸收表面或背景上,优选的是足够暗色的表甚至优选的是黑色表面或背景。术语“吸收表面”指代吸收可见光谱的光的至少一部分的层,优选的是指代暗色表面,最优选黑色表面。根据本发明的一个实施方案,在此所描述的这些安全特征的基底是吸收表面并且不要求进一步的额外层或涂层以在没有任何机器或设备的情况下视觉上观察胆甾醇型液晶颜料的色移特性。根据本发明的另一个实施方案,在此所描述的安全特征的基底不是吸收层,并且因此,在此所描述的安全文件在该基底和该辐射固化的底涂层之间进一步包括额外的足够暗色的且优选的是黑色的背景。在暗色背景存在的情况下,该暗色背景在该可辐射固化的底涂层组合物施加之前施加到该基底上。用来施加该暗色背景的典型工艺包括但不限于喷墨印刷、胶版印刷、丝网印刷、柔印印刷和

轮转凹版印刷。

[0056] 发光化合物在安全应用中被广泛用作标记材料。发光化合物可以是无机的(无机主体晶体或用发光离子掺杂的玻璃)、有机的或有机金属的(发光离子与有机配体的配合物)物质。发光化合物可以在作用在其上时吸收某些类型的能量并且随后将该已吸收能量至少部分地作为电磁辐射释放。通过用某个波长的光曝光并分析该已发射光来检测发光化合物。下转换发光化合物在较高频率(较短波长)吸收电磁辐射并且在较低频率(较长波长)至少部分地再发射该电磁辐射。上转换发光化合物在较低频率吸收电磁辐射并且在较高频率至少部分地再发射该电磁辐射的一部分。发光材料的光发射起因于在原子或分子中的激发态。这些激发态的辐射衰减具有特征衰减时间,该特征衰减时间取决于材料并且可以范围从 10^{-9} 秒直到多个小时。荧光和磷光化合物都适于机器可读特征的实现。在磷光化合物的情况下,衰减特征的测量还可以被执行并用作机器可读特征。颜料形式的发光化合物已在油墨中广泛使用(参见US-6 565 770,WO 2008/033059 A2和WO 2008/092522 A1)。发光化合物的实例除其他之外包括用选自自由过渡金属和稀土金属离子组成的群组中的至少一种发光阳离子掺杂的非发光阳离子的硫化物、氧硫化物、磷酸盐、钒酸盐等;稀土氧硫化物和稀土金属配合物例如在WO 2009/005733 A2或在US-7 108 742中所描述的那些。无机化合物材料的实例包括但不限于 $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{ZnSiO}_4\text{:Mn}$ 和 $\text{YVO}_4\text{:Nd}$ 。

[0057] 磁性化合物在安全应用中被广泛用作标记材料并且已在钞票印刷的领域中长期使用,以向印刷货币给予可以由电子装置容易地感测到的额外的、隐蔽的安全组件。磁性化合物展现了铁磁或亚铁磁的类型的特定的、可检测的磁性特性并且包括永磁性化合物(磁矫顽力(coercivity) $H_c > 1000\text{A/m}$ 的硬磁性化合物)和可磁化化合物(根据IEC60404-1(2000),磁矫顽力 $H_c \leq 1000\text{A/m}$ 的软磁性化合物)。磁性化合物的典型实例包括铁、镍、钴、锰及它们的磁性合金、羰基铁、二氧化铬 CrO_2 、磁性铁氧化物(例如 Fe_2O_3 ; Fe_3O_4)、磁性铁氧体 $\text{M(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$ 和六角铁氧体 $\text{M(II)Fe(III)}_{12}\text{O}_{19}$ 、磁性石榴石 $\text{M(III)}_3\text{Fe(III)}_5\text{O}_{12}$ (例如钇铁石榴石 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、以及它们的磁性的同构替代产物和带有永久磁化的颗粒(例如 CoFe_2O_4)。包含由另一材料(例如在WO 2010/115986 A2中所揭露的那些材料)的至少一个层所围绕(涂覆)的磁芯材料的磁性颜料颗粒也可以用于本发明。

[0058] 红外(IR)吸收化合物,即在近红外(NIR)范围的电磁波谱中,最普遍地在700nm到2500nm波长范围中吸收的化合物是广泛已知的并且在安全应用中用作标记材料,以便给予印刷文件帮助它们进行验证的额外的隐蔽安全组件。例如,红外特征已在银行业务和贩卖应用(自动出纳机、自动售货机等)中在钞票的使用中由自动货币处理设备应用,以便辨认一张已确定流通货券并且验证其真实性,特别是将其与彩色复印机制作的复制品区分开。IR吸收化合物包括IR吸收无机化合物、包含将IR吸收显示为协作效应的实质量的IR吸收原子或离子或实体的玻璃、IR吸收有机化合物以及IR吸收有机金属化合物(阳离子与有机配体的配合物,其中该独立的阳离子和/或该独立的配体或该两者结合具有IR吸收特性)。IR吸收化合物的典型实例除其他之外包括碳黑、醌-二亚胺盐或胺盐,聚甲炔(例如花青素、方酸青素(squaraine)、克酮青素(croconaine)),酞青素或萘酞青素型(IR-吸收性 π -系统),二硫纶(dithiolene)、夸特锐烯二酰亚胺(quaterrylene diimide),金属(例如过渡金属或镧系元素)磷酸盐、六硼化镧、铟锡氧化物、纳米颗粒形式的铟锡氧化物和掺杂的氧化锡(IV)(SnO_2 晶体的协作特性)。包含过渡元素化合物并且其红外吸收是在过渡元素原子或离

子的d-壳层内电子跃迁的结果的多种IR吸收化合物,例如在WO 2007/060133 A2中所描述的那些也可以用于本发明。

[0059] 在此所描述的这些可辐射固化的底涂层组合物和/或可辐射固化的顶涂层组合可以进一步包含一种或多种安全特征物质,优选的是一种或多种明显安全特征物质。例如,在此所描述的可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合两者包括在此所描述的该一种或多种机器可读特征物质,并且它们的组合或它们两者进一步包含一种或多种明显安全特征物质。替代地,可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合之一包含一种或多种机器可读特征物质并且另一组合物包含一种或多种明显安全特征物质。

[0060] 通过施加热、通过视角的变化或通过光照条件的调整,用于本发明的合适的明显安全特征物质以可逆的、可预测的且可再现的方式改变外观。优选的是,该一种或多种明显安全特征物质选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料、干涉层涂覆颗粒、全息颜料、热致变色颜料、光致变色颜料、位变异构材料及其混合物组成的群组。更优选的是,该一种或多种明显安全特征物质选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料、位变异构材料及其混合物组成的群组。当在该可辐射固化的底涂层组合物或在可辐射固化的顶涂层组合物中存在时,该一种或多种安全特征物质优选的是以从约5到约30的重量百分比的量独立存在,该重量百分比基于该可辐射固化的底涂层组合物或该可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。在此所描述的可辐射固化的底涂层组合物和/或可辐射固化的顶涂层组合可以进一步包含一种或多种示踪物(taggant)和/或法医学标记。

[0061] 根据本发明的一个实施方案,在此所描述的可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合是位变异构油墨。位变异构油墨对的使用可以是用作防止伪造和非法复制尝试的一条额外路线,并且是可以容易地且迅速地验证的良好视觉安全印刷组件。位变异构油墨作为在安全文件中的防伪特征或安全设施的使用也在GB-1407065 A中描述。位变异构油墨由被配置成在一组照明和/或观察条件下看上去相同,但在影响所观察颜色的任意因素改变时不匹配并呈现为不同颜色的一对油墨组成。位变异构油墨的一个实例由两组分(即,辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层)系统组成,一种组分由光学可变油墨制成并且另一组分由颜色恒定油墨(即,有恒定反射的材料)制成,其中该光学可变组分和该颜色恒定组分具有在一个角度下的匹配颜色和在所有其他角度下的不同颜色。位变异构油墨的另一个实例由两组分(即辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层)系统组成,一种组分由光学可变油墨制成并且另一组分由另一种光学可变油墨制成,其中这些光学可变组分具有在一个入射角下的匹配颜色以及在所有其他角度下的不同颜色。位变异构油墨的另一实例由两组分(即辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层)系统组成,其中当在特定光照条件下观察时它们显示具有相同颜色,但在不同光照条件下观察时它们显示具有不同颜色,使得一种组分与另一种组分可区分开。

[0062] 可以通过在粘合剂化合物并任选地第二粘合剂化合物存在下,将该一种或多种安全特征物质(当存在时)、该一种或多种机器可读特征物质(当存在时)、以及该一种或多种添加剂(当存在时)分散或混合,因此形成液体或糊状油墨来制备在此所描述的可辐射固化的底涂层组合物和可辐射固化的顶涂层组合。该一种或多种光引发剂可以在所有其他成

分的分散或混合步骤过程中添加到组合物中,或可以在以后的阶段,即在这些液体或糊状油墨形成之后添加。粘合剂化合物和添加剂典型地选自在本领域中已知的那些,并取决于用来在该基底上施加该底涂层的涂覆或印刷工艺。

[0063] 通过选自由喷墨印刷、胶版印刷、丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的涂覆或印刷方法,将在此所描述的该可辐射固化的底涂层组合物施加于在此所描述的该基底上;丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷是更优选的,并且轮转凹版印刷是甚至更优选的。如由本领域技术人员已知,喷墨和胶版印刷不可以用来施加包含多种颜料和/或具有大颗粒尺寸的颗粒的组合物。通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的工艺,将在此所描述的这些可辐射固化的底涂层组合物施加于该辐射固化的底涂层上。优选的是,通过轮转凹版印刷施加在此所描述的这些可辐射固化的顶涂层组合物。

[0064] 如由本领域技术人员已知,术语轮转凹版印刷指代一种印刷方法,其例如在“印刷媒介手册(*Handbook of print media*)”,赫尔穆特基普汉(Helmut Kipphan),斯普林格出版社,第48页中描述的印刷工艺。轮转凹版印刷是一种其中将图像组件雕刻到圆柱体的表面中的印刷工艺。非图像区在恒定的原始高度。在印刷之前,整块印刷板(非印刷和印刷组件)被涂以油墨并用油墨淹没。在印刷之前由擦拭器或刀片从非图像区移除油墨,这样油墨仅留在槽中。通过典型地在2巴到4巴的范围中的压力并通过在该基底和油墨之间的粘附力,将该图像从这些槽转移到该基底。术语轮转凹版印刷不包括凹版印刷工艺(在本领域中也称为刻钢模具(*engraved steel die*)或铜板印刷工艺),凹版印刷工艺依靠例如不同类型油墨。典型地,适于凹版印刷工艺的油墨在40℃和1000s⁻¹具有在5Pa·s到60Pa·s的范围内的粘度,而适于轮转凹版印刷的油墨是低粘度油墨,即根据DIN 53211-4mm在室温具有在15s到110s的范围内的粘度(对应于约5mPa·s到50mPa·s的范围)。

[0065] 根据本发明的一个实施方案,用于制造包含能触知的图案的安全特征的工艺包括以下步骤:

[0066] i)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的涂覆或印刷工艺,更优选的是通过轮转凹版印刷工艺,于在此所描述的基底上施加可辐射固化的底涂层组合物,例如在此所描述的那些,并且包含选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的群组的一种或多种机器可读特征物质;

[0067] ii)将所述可辐射固化的底涂层组合物至少部分地或完全地辐射固化,从而形成辐射固化的底涂层;

[0068] iii)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的涂覆或印刷工艺,优选的是通过轮转凹版印刷工艺,在步骤ii)下获得的该辐射固化的底涂层上以标记的形式施加可辐射固化的顶涂层组合物,例如在此描述的那些;该可辐射固化的顶涂层组合物优选的是包含一种或多种明显安全特征物质,该一种或多种明显安全特征物质选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料、干涉层涂覆颗粒、全息颜料、热致变色颜料、光致变色颜料、位变异构材料及其混合物组成的群组;

[0069] iv)将该可辐射固化的顶涂层组合物辐射固化,从而形成辐射固化的顶涂层;

[0070] 其中该辐射固化的底涂层具有的表面能比该辐射固化的顶涂层的表面能小至少15mN/m、优选的是至少20mN/m、并且更优选的是在15mN/m和35mN/m之间的值。

[0071] 根据本发明的另一个实施方案,用于制造包含能触知的图案的安全特征的工艺包

括以下步骤：

[0072] i)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷的群组中的涂覆或印刷工艺，更优选的是通过轮转凹版印刷工艺，于在此所描述的该基底上施加可辐射固化的底涂层组合物，例如在此所描述的那些；优选的是，该可辐射固化的底涂层组合物包含一种或多种明显安全特征物质，其选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料、干涉层涂覆颗粒、全息颜料、热致变色颜料、光致变色颜料、位变异构材料及其混合物组成的群组；

[0073] ii)将所述可辐射固化的底涂层组合物至少部分地或完全地辐射固化，从而形成辐射固化的底涂层；

[0074] iii)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的涂覆或印刷工艺，优选的是通过轮转凹版印刷工艺，在步骤ii)下获得的该辐射固化的底涂层上以标记的形式施加可辐射固化的顶涂层组合物；所述可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的一种或多种机器可读特征物质；

[0075] iv)将该可辐射固化的顶涂层组合物辐射固化，从而形成辐射固化的顶涂层；

[0076] 其中该辐射固化的底涂层具有的表面能比该辐射固化的顶涂层的表面能小至少15mN/m、优选的是至少20mN/m、并且更优选的是在15mN/m和35mN/m之间的值。

[0077] 根据本发明的另一个实施方案，用于制造包含能触知的图案的安全特征的方法包括以下步骤：

[0078] i)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的涂覆或印刷工艺，更优选的是通过轮转凹版印刷工艺，于在此所描述的该基底上施加可辐射固化的底涂层组合物，例如在此所描述的那些，并包含选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的一种或多种机器可读特征物质；

[0079] ii)将所述可辐射固化的底涂层组合物至少部分地或完全地辐射固化，从而形成辐射固化的底涂层；

[0080] iii)通过选自由丝网印刷、柔印印刷和轮转凹版印刷组成的群组的涂覆或印刷工艺，优选的是通过轮转凹版印刷工艺，在步骤ii)下获得的该辐射固化的底涂层上以标记的形式施加可辐射固化的顶涂层组合物，例如在此所描述的那些，所述可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料、发光化合物、红外吸收化合物、磁性化合物及其混合物组成的一种或多种机器可读特征物质；

[0081] iv)将该可辐射固化的顶涂层组合物辐射固化，从而形成辐射固化的顶涂层；

[0082] 其中该辐射固化的底涂层具有的表面能比该辐射固化的顶涂层的表面能小至少15mN/m、优选的是至少20mN/m、并且更优选的是在15mN/m和35mN/m之间的值，并且

[0083] 其中，在该可辐射固化的底涂层组合物和在该可辐射固化的顶涂层组合物中所包含的该一种或多种机器可读特征物质可以在化学性质方面是相同的，但在通过使用特定设备验证的非可见区别性质方面优选的是不同的。例如，当在该可辐射固化的底涂层组合物和在该可辐射固化的顶涂层组合物中所包含的该一种或多种机器可读特征物质是在此所描述的胆甾醇型液晶颜料时，其可以在光偏振方面不同；一种类型的胆甾醇型液晶颜料由左旋的材料构成并且另一类型的胆甾醇型液晶颜料由右旋的材料构成，或一种类型的胆甾

醇型液晶颜料由左旋的材料构成并且另一类型的胆甾醇型液晶颜料由右旋的材料和左旋的材料的混合物构成,或一种类型的胆甾醇型液晶颜料由右旋的材料构成并且另一类型的胆甾醇型液晶颜料由右旋的材料和左旋的材料的混合物构成。在这些情况下,如果两种材料展现了相同的色移特性,则它们都可以在正常照明条件下示出相同外观,但可以通过使用圆偏振滤光器识别它们。

[0084] 当该一种或多种机器可读特征物质以标记的形式包含在该辐射固化的顶涂层中的时候,该能触知的图案进一步展现了机器可检测特征,并且在这些情况下,在此所描述的用于制造包含标记的安全特征的方法因此展现了由于触觉上可察觉特征和半隐蔽或隐蔽特征的组合引起的强烈改进的防伪性,该标记将触觉可读特征与机器可读特征物质有利地组合。

[0085] 根据本发明的另一个实施方案,用于制造根据本发明的包含机器可读的能触知的图案的安全特征和由此获得的安全文件的方法包含并结合辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层,其中

[0086] a)该辐射固化的底涂层由这些可辐射固化的底涂层组合物制成,该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料及其混合物组成的群组的一种或多种明显安全特征物质,优选的是从约5到约30的重量百分比的量;上述的粘合剂化合物,并优选的是从约20到约85的重量百分比的量;任选的上述第二粘合剂化合物,以及;上述的一种或多种光引发剂并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选的上述一种或多种添加剂;这些重量百分比基于这些可辐射固化的底涂层组合物的总重量,并且其中

[0087] b)该辐射固化的顶涂层由可辐射固化的顶涂层组合物制成,该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料(如以上描述的那些)组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,优选以约5到约30的重量百分比的量;上述粘合剂化合物,并优选的是从约20到约85的重量百分比的量;任选含第二粘合剂化合物的并且当存在时;一种或多种上述光引发剂,并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选含一种或多种上述添加剂;这些重量百分比基于该可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。

[0088] 根据本发明的另一个实施方案,用于制造包含根据本发明的机器可读的能触知的图案的安全特征和由此获得的安全文件的方法包含并结合辐射固化的底涂层以及辐射固化的顶涂层,其中

[0089] a)该辐射固化的底涂层由可辐射固化的底涂层组合物制成,该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由彩虹色颜料、薄膜干涉颜料、磁性的或可磁化的薄膜干涉颜料及其混合物(如以上描述的那些)组成的群组的一种或多种明显安全特征物质,优选的是从约5到约30的重量百分比的量;上述的粘合剂化合物,并优选的是从约20到约85的重量百分比的量;任选包含第二粘合剂化合物,并且当存在时;一种或多种上述光引发剂,并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选包含一种或多种上述添加剂;这些重量百分比基于底涂层组合物的总重量,并且其中

[0090] b)该辐射固化的顶涂层由可辐射固化的顶涂层组合物制成,该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由发光化合物(例如所描述的那些)组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,优选的是从约0.1到约50的重量百分比的量;上述粘合剂化合物,并优选的是从

约20到约85的重量百分比的量;任选包含上述第二粘合剂化合物,以及;一种或多种上述光引发剂,并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选包含一种或多种上述添加剂;这些重量百分比基于可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。

[0091] 根据本发明的另一个实施方案,用于制造包含根据本发明的机器可读的能触知的图案的安全特征和由此获得的安全文件的方法包含并结合辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层,其中

[0092] a)该辐射固化的底涂层由可辐射固化的底涂层组合物制成,该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料(如以上描述的那些)组成的群组的一种或多种安全特征物质,优选的是从约5到约30的重量百分比的量;上述粘合剂化合物,并优选的是从约20到约85的重量百分比的量;任选包含上述第二粘合剂化合物,以及;一种或多种上述光引发剂,并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选包含一种或多种上述添加剂;这些重量百分比基于底涂层组合物的总重量,并且其中

[0093] b)该辐射固化的顶涂层由可辐射固化的顶涂层组合物制成,该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,优选的是从约5到约30的重量百分比的量;上述粘合剂化合物,并优选的是从20到85的重量百分比的量;任选包含上述第二粘合剂化合物,以及;一种或多种上述光引发剂,并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选包含一种或多种上述添加剂;这些重量百分比基于可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。如以上所描述,在上述可辐射固化的底涂层组合物和在可辐射固化的顶涂层组合物中所包含的胆甾醇型液晶颜料可以展现在机器可读性特征方面的不同,例如它们可以展现相同或不同的色移特性,即相似或相同的明显性质,但展现不同的光偏振。

[0094] 根据本发明的另一个实施方案,用于制造包含根据本发明的机器可读的能触知的图案的安全特征和由此获得的安全文件的方法包括并结合辐射固化的底涂层和辐射固化的顶涂层,其中

[0095] a)该辐射固化的底涂层由可辐射固化的底涂层组合物制成,该可辐射固化的底涂层组合物包含选自由胆甾醇型液晶颜料组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,优选的是从约5到约30的重量百分比的量;上述粘合剂化合物,并优选的是从约20到约85的重量百分比的量;任选包含上述第二粘合剂化合物,以及;一种或多种上述光引发剂,并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选包含一种或多种上述添加剂;这些重量百分比基于该可辐射固化的底涂层组合物的总重量,并且其中

[0096] b)该辐射固化的顶涂层由可辐射固化的顶涂层组合物制成,该可辐射固化的顶涂层组合物包含选自由发光化合物(例如所描述的那些)组成的群组的一种或多种机器可读特征物质,优选的是从约0.1到约50的重量百分比的量;上述粘合剂化合物,并优选的是从约20到约85的重量百分比的量;任选包含上述第二粘合剂化合物,以及;一种或多种上述光引发剂,并优选的是从约1到约15的重量百分比的量;以及任选包含一种或多种上述添加剂;这些重量百分比基于可辐射固化的顶涂层组合物的总重量。

[0097] 如在上文中所描述,本发明进一步提供了在此所描述的这些安全特征用于保护安全文件免于伪造或诈骗的用途,以及包含在此所描述的安全特征的安全文件。

实施例

[0098] 现在相对于非限制性实施例更详细描述本发明。

[0099] 表1

[0100]

成分	组合物 I	组合物 II
胺改性的多官能丙烯酸酯化聚醚低聚物 (作为 Cytec Chemicals 的 Ebecryl™ 83 销售)	82.80	81.00
含约 10% 的三丙二醇二丙烯酸酯的芳香族聚氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物 (作为 Cytec Chemicals 的 Ebecryl™ 2003 销售)	6.44	6.3
2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-吗啉基)-1-丙酮 (作为 BASF 的 Irgacure® 907 销售)	1.38	1.35
噻吨酮 (作为 Rahn 的 Genocure® ITX 销售)	0.46	0.45
1-羟基-环己基-苯基-酮和二苯甲酮的 1:1 混合物 (作为 BASF 的 Irgacure® 500 销售)	0.92	0.90
二甲基、甲基(聚氧化乙烯乙酸酯封端的)硅氧烷 (作为 Dow Corning 的 Dow Corning® 57 销售)	8.00	-
HDDA, 己二醇二丙烯酸酯(UCB)	-	10

[0101] 表2

[0102]

可 UV 可固化的底涂层组合物	
组分	量/wt-%
组合物 I	80
具有从粉色到绿色的色移的光学可变颜料	20

[0103] 表3

[0104]

UV 可固化的顶涂层组合物	
组分	量/wt-%
组合物 II	80
具有从红色到绿色的色移并且左旋的的胆甾醇型液晶颜料	20

[0105] 通过将在表1到表3中所描述的成分混合,制备250g的UV可固化的底涂层组合物以及250g的UV可固化的顶涂层组合物。在室温下的混合用分散螺旋桨(dispersing propeller)(4.0cm直径不锈钢)以2000rpm的速度在十分钟的时期完成。

[0106] 将该UV可固化的底涂层组合物施加到纸基底(由Gascognes Laminates供应)上,从而由轮转凹板印刷(由Norbert **Schläfli** Engler Maschinen销售,并包括带有以下多个特征的圆柱体的TESTACOLOR FTM-145:化学雕刻,45l/cm,70 μ m-80 μ m)以50m/min的速度以矩形图案的形式形成底涂层。

[0107] 在用在80%功率的包括标准汞UV灯(Hg-M-250-NA-B)和掺铁UV灯(Hg-M-250-NA-2)的脱机UV干燥器(由IST供应)和100m/min的速度的输送机将该底涂层组合物UV可固化的步骤之后,将该UV可固化的顶涂层组合物施加到该底涂层上。由轮转凹板印刷(由Norbert **Schläfli** Engler Maschinen销售,并包括带有以下特征的圆柱体的TESTACOLOR FTM-145:化学雕刻,55l/cm,60 μ m)将该UV可固化的顶涂层组合物施加到该UV可固化的底涂层上,从而以标记的形式形成顶涂层,并用与以上所描述相同的机器UV可固化。

[0108] 使用Krüss DSA100仪器,用标准固滴法设置,从静态接触角测量值确定该辐射固化的顶涂层和该辐射固化的底涂层的表面能。测量在该辐射固化的顶涂层和该辐射固化的底涂层上沉积的水、乙二醇和二碘甲烷的接触角以便确定表面能。所有测量值在22℃和16%的相对湿度取得。在表4中给出的接触角由三此测量的平均值组成。用对于水和乙二醇的3.0 μ L以及对于二碘甲烷的1.5 μ L的恒定滴体积确定接触角。

[0109] 通过使用欧文斯-温特-拉贝尔-凯尔布勒(Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe,OWRK)理论计算表面能。结果在表4中呈现。

[0110] 表4

[0111]

	接触角[°]			表面能 γ [mN/m]		
	水	乙二醇	二碘甲烷	γ 分散的	γ 极性的	γ
底涂层	89.40 $\pm$ 0.79	83.40 $\pm$ 0.44	69.10 $\pm$ 0.09	3.83 $\pm$ 0.03	21.39 $\pm$ 0.01	25.22 $\pm$ 0.04
顶涂层	65.43 $\pm$ 0.47	44.00 $\pm$ 0.72	37.60 $\pm$ 0.99	9.25 $\pm$ 0.07	40.81 $\pm$ 0.19	50.06 $\pm$ 0.26

[0112] 在通过在该纸基底上印刷在表1和表2中所描述的该UV可固化的底涂层组合物和该UV可固化的顶涂层来施加之后,当将该已印刷基底倾斜时观察到从粉色到绿色的强烈且平滑的色移。因为含有胆甾醇型液晶颜料的该顶涂层在用肉眼观察时是透明的,所以该色

移通过底涂层获得。然而,当用触觉感觉在该已印刷基底上的触觉效应时,要求观察者更详细分析该已印刷基底。通过使用包括左圆偏光器和右圆偏光器的光学观察装置,仅通过该左圆偏光器显露从该UV可固化的顶涂层组合物制作的标记形式的顶涂层。