



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109414722 B

(45) 授权公告日 2021.08.17

(21) 申请号 201780037449.7

C-A·德斯普兰德 E·穆勒

(22) 申请日 2017.07.12

(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 109414722 A

代理人 刘新宇 李茂家

(43) 申请公布日 2019.03.01

(51) Int.Cl.

B05D 3/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

B05D 5/06 (2006.01)

16181898.4 2016.07.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.14

(56) 对比文件

W0 2015086257 A1, 2015.06.18

W0 2008046702 A1, 2008.04.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/067564 2017.07.12

W0 2016083259 A1, 2016.06.02

EP 1990208 A1, 2008.11.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/019594 EN 2018.02.01

EP 1787728 A1, 2007.05.23

US 2014077485 A1, 2014.03.20

(73) 专利权人 锡克拜控股有限公司

地址 瑞士普里利

CN 101653758 A, 2010.02.24

CN 101003224 A, 2007.07.25

CN 101375353 A, 2009.02.25

(72) 发明人 N·尼克塞列什特·加内弗

E·洛吉诺夫 M·施密德

审查员 刘嘉佩

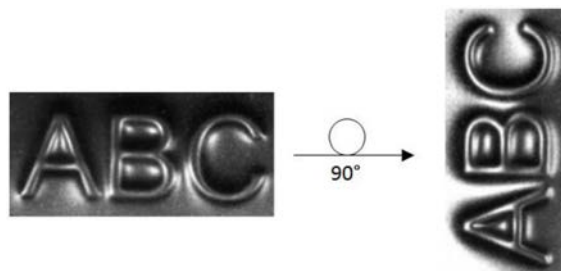
权利要求书2页 说明书30页 附图11页

(54) 发明名称

用于生产效应层的方法

(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,本发明提供用于将一个或多个的标记磁性转印至由包括片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的尚未硬化的涂层中从而生产作为安全文档或安全物品上的防伪手段或出于装饰性目的的光学效应层(OEL)的方法。



1. 一种用于生产在基材 (x20) 上的展现一个或多个的标记的光学效应层 (OEL) 的方法, 所述方法包括以下步骤:

a) 在基材 (x20) 表面上施加包含 i) 片状磁性或可磁化颜料颗粒和 ii) 粘结剂材料的涂布组合物从而在所述基材 (x20) 上形成涂层 (x30), 所述涂布组合物处于第一状态,

b) 形成包括承载涂层 (x30) 的基材 (x20) 和携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记的软磁性板 (x10) 的组件 (x00), 其中将承载所述涂层 (x30) 的基材 (x20) 配置在所述软磁性板 (x10) 上方, 并且其中所述软磁性板 (x10) 由一种以上的最大相对磁导率 $\mu_{R \max}$ 为至少5的金属、合金或化合物制成, 或者由包括分散于非磁性材料中的25重量%至95重量%的软磁性颗粒的复合物制成, 重量百分比基于所述软磁性板 (x10) 的总重量,

c) 使在步骤b) 下获得的包括承载所述涂层 (x30) 的基材 (x20) 和软磁性板 (x10) 的组件 (x00) 移动穿过静态磁场产生装置 (x40) 的非均匀磁场从而使所述片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向, 和

d) 使所述涂布组合物硬化至第二状态, 从而使所述片状磁性或可磁化颜料颗粒固定在它们采用的位置和取向上。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述软磁性板 (x10) 面对所述基材, 其中所述凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记面对所述基材 (x20) 并且其中所述涂层 (x30) 表示所述组件 (x00) 的最上层。

3. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述复合物的非磁性材料为包括热塑性材料或热固性材料的聚合物基质, 所述热塑性材料选自由聚酰胺、聚烯烃、聚酯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚苯硫醚、液晶聚合物、聚碳酸酯和其混合物组成的组, 所述热固性材料选自由环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、有机硅树脂和其混合物组成的组。

4. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述复合物的非磁性材料为由热塑性材料或热固性材料组成的聚合物基质, 所述热塑性材料选自由聚酰胺、聚烯烃、聚酯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚苯硫醚、液晶聚合物、聚碳酸酯和其混合物组成的组, 所述热固性材料选自由环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、有机硅树脂和其混合物组成的组。

5. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述软磁性颗粒选自由羰基铁、羰基镍、钴和其组合组成的组。

6. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述软磁性颗粒的d50在0.5 μm 与100 μm 之间。

7. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述软磁性板 (x10) 承载凹陷形式的一个或多个的标记并且由所述复合物制成, 并且其中所述凹陷的深度与所述软磁性板 (x10) 的厚度相比在5%与99%之间。

8. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述软磁性板 (x10) 携带凹陷形式的一个或多个的标记并且由一种以上的最大相对磁导率 $\mu_{R \max}$ 为至少5的金属、合金或化合物制成, 并且其中所述凹陷的深度与所述软磁性板 (x10) 的厚度相比在20%与99%之间。

9. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中使所述涂布组合物硬化的步骤d) 与步骤c) 部分同时地进行。

10. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中所述磁场产生装置为线性永磁体海尔贝克阵

列。

11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述片状磁性或可磁化颜料颗粒为选自以下组成的组的片状光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒:片状磁性薄膜干涉颜料颗粒、片状磁性胆甾醇型液晶颜料颗粒、包含磁性材料的片状干涉涂覆颜料颗粒和其两种以上的混合物。

12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述基材选自以下组成的组:纸或其它纤维材料、玻璃、金属、陶瓷、聚合物、复合材料和其混合物。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述基材选自以下组成的组:纸或其它纤维材料、玻璃、金属、陶瓷、金属化的聚合物、复合材料和其混合物。

14. 一种光学效应层(OEL),其通过权利要求1至13任一项所述的方法来生产。

15. 一种安全文档或装饰性元件或物体,其包括一层以上的根据权利要求14所述的光学效应层(OEL)。

16. 一种安全文档或装饰性元件或物体的制造方法,其包括:

- a) 提供安全文档或装饰性元件或物体,和
- b) 根据权利要求1至13任一项所述的方法提供光学效应层,以致其由所述安全文档或装饰性元件或物体所包含。

17. 一种根据权利要求1至13任一项中所述的软磁性板(x10)与根据权利要求1至13任一项中所述的磁场产生装置(x40)的用途,其一起用于将一个或多个的标记磁性转印至处于未硬化状态的涂层上,所述涂层施加至基材且包括i)片状磁性或可磁化颜料颗粒和ii)粘结剂材料。

用于生产效应层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产包括磁性取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒的光学效应层(OEL)的方法的领域。特别地,本发明提供用于将一个或多个的标记磁性转印至包括片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂层上从而生产OEL的方法;和所述OEL作为安全文档或安全物品上的防伪手段以及出于装饰性目的的用途。

背景技术

[0002] 在本技术领域已知使用包含取向的磁性或可磁化颜料颗粒、特别是还有光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒的墨、组合物、涂膜或层来产生例如在安全文档的领域中的安全要素。包括取向的磁性或可磁化颜料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。可用于保护安全文档的、包括取向的磁性变色颜料颗粒的、导致特别吸引人的光学效应的涂膜或层已经公开于WO 2002/090002 A2和WO 2005/002866 A1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,典型地要求用于检测的专业仪器和知识的观念,而“显性”安全特征依赖于可用独立的(unaided)人类感官可容易地检测的观念,例如,此类特征可以是视觉可见的和/或借由触觉可检测、但依然难以生产和/或复制。然而,显性安全特征的有效性很大程度上依赖于它们作为安全特征的容易识别。

[0004] 在印刷墨或涂膜中的磁性或可磁化颜料颗粒能够通过施加对应结构化的磁场,诱导尚未硬化的(即湿润的)涂膜中的磁性或可磁化颜料颗粒的局部取向,接着使涂膜硬化,来生产磁力感应图像、设计和/或图案。结果是固定且稳定的磁力感应图像、设计或图案。用于使涂布组合物中的磁性或可磁化颜料颗粒取向的材料和技术已经公开于例如US 2,418,479;US 2,570,856;US 3,791,864;DE 2006848-A;US 3,676,273;US 5,364,689;US 6,103,361;EP 0 406 667 B1;US 2002/0160194;US 2004/0009308;EP 0 710 508 A1;WO 2002/09002 A2;WO 2003/000801 A2;WO 2005/002866 A1;WO 2006/061301A1中。以此方式,可以生产高度防伪造的磁力感应图案。讨论中的安全要素仅可以通过同时利用磁性或可磁化颜料颗粒或对应的墨、以及用于印刷所述墨和使印刷墨中的所述颜料取向的特定技术来生产。

[0005] EP 1 641 624 B1、EP 1 937 415 B1和EP 2 155 498 B1公开了用于将标记磁性转印至尚未硬化的(即湿润的)包含磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物中从而形成光学效应层(OEL)的装置和方法。所公开的方法有利地能够生产具有消费者特定的磁性设计的安全文档和物品。

[0006] EP 1 641 624 B1公开了用于将对应于要转印的设计的标记磁性转印至基材上的包括磁性或可磁化颗粒的湿润的涂布组合物中的装置。所公开的装置包括永磁材料的主体,所述永磁材料的主体在基本上垂直于所述主体的表面的方向上永久地磁化,其中所述

主体的表面携带雕刻形式的标记,导致其磁场扰动(perturbation)。所公开的装置良好地适于在高速印刷方法中转印高分辨率图案,例如安全印刷领域中使用的那些。然而,并且如EP 1 937 415 B1中记载的,公开于EP 1 641 624 B1中的装置会导致不良反射的光学效应层,其具有相当暗的视觉外观。EP 1 641 624 B1的所公开的缺点由在取向的涂层的大部分上的磁性颜料颗粒相对于所印刷的基材平面的主要垂直取向导致,如由所述装置中所需要的垂直磁化导致。

[0007] EP 1 937 415 B1公开了用于将标记磁性转印至基材上的包含磁性或可磁化颜料薄片(flakes)的湿润的涂布组合物中的改进的装置。所公开的装置包括:具有第一磁场且具有表示所述标记的在其表面上的表面凹凸(relief)、雕刻(engraving)或开口(cut-outs)的至少一个磁化的磁性板;以及具有第二磁场的至少一个的附加磁体,其中附加磁体与磁性板相邻固定地摆放,从而产生它们磁场的基本上的重叠。至少一个的附加磁体的存在具有使由至少一个磁化的永磁性板产生的磁场线变平的效果,导致更吸引人的视觉效果。虽然所公开的装置与现有技术相比使磁场线变平,但是场线本质上仍然弯曲。所公开的装置会依然导致大的暗区域在磁性转印图像中,特别是在其中磁场线基本上垂直于基材表面的区域中的不期望的出现。EP 1 937 415 B1没有教导如何产生颜料薄片取向的均匀分布,这将会导致特别良好地适于携带消费者特定的标记的强反射的OEL。

[0008] 以上记载的方法和装置使用使磁性颜料颗粒单轴取向的磁性组件。磁性颜料颗粒的单轴取向导致相邻的颗粒的主要(第二最长)轴彼此平行且平行于磁场,而导致它们在颜料颗粒的平面中的短轴不受到、或相当少地受到所施加的磁场驱使(constrain)。因此,磁性颜料颗粒的唯一的单轴取向导致会经受低的反射率和亮度的光学效应层,因为光在宽范围的方向上、尤其在基本上垂直于磁场线的方向上反射。

[0009] EP 2 155 498 B1公开了用于将标记磁性转印至基材上的包含磁性或可磁化颗粒的涂布组合物中的装置。所公开的装置包括经历由电磁手段或永磁体产生的磁场的主体,所述主体在主体的表面上携带雕刻形式的确定的标记。所公开的主体包括至少一层的高磁导率材料层,其中形成所述雕刻,并且其中在所述高磁导率材料层的未雕刻区域中,磁场的场线基本上平行于在高磁导率材料层内的所述主体的表面延伸。进一步公开的是,该装置包括支承高磁导率材料层的低磁导率材料的基板,其中所述高磁导率材料层优选通过电镀沉积在基板上。EP 2 155 498 B1进一步公开的是,磁场线的主方向可以在包含磁性或可磁化颗粒的层的暴露期间通过有利地以360°旋转磁场而改变。特别地,EP 2 155 498 B1公开了以下实施方案:其中使用永磁体代替电磁体并且其中所述永磁体的旋转可以通过物理旋转磁体本身来进行。所公开的装置的缺点存在于电镀过程中,因为所述过程是繁琐的且需要特定仪器。此外,所公开的发明的显著缺陷在于,该方法依赖于永磁体的物理旋转来实现磁场的360°旋转。从其要求复杂的机械系统的工业观点,这是特别繁琐的。另外,所建议的简单旋转磁体产生实质上球状的颜料薄片取向,如在EP 2 155 498 B1的对应实例中示出的。此类取向并不很适于清晰地显示具有抢眼的凹凸/3D效果的标记,因为球状效应(sphere-like effect)与该标记叠加。可以从记载中推导的产生相对平的旋转场的仅有方法将会是旋转非常大的磁体,这是不切实际的。EP 2 155 498 B1没有教导如何创建实用的工业方法来产生赋予标记以吸引人的3D/凹凸印象的旋转磁场。

[0010] WO 2015/086257 A1公开了用于生产在基材上的光学效应层(OEL)的改进的方法,

所述方法包括两个磁性取向步骤,所述步骤包括:i)将包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物暴露于第一磁场产生装置的动态、即方向改变的磁场,从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向;和ii)将涂布组合物暴露于第二磁场产生装置的静态磁场,由此使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分根据由所述第二磁场产生装置转印的设计而单轴再取向。WO 2015/086257 A1提供了一个实例,其中第二磁性取向步骤使用第二磁场产生装置,例如记载于EP 1 937 415 B1中的那些。然而,公开于WO 2015/086257 A1中的方法能够生产与现有技术相比展示改进的亮度和对比度的光学效应层,如此获得的光学效应层会依然经受不良反射的视觉外观,并且没有教导如何赋予标记以吸引人的3D/凹凸印像。

[0011] 因此,对于用于磁性转印标记从而产生展示更好的反射视觉外观的光学效应层(OEL)的改进的方法有需要,其中所述方法应该是可靠的、易于实施的并且能够在高生产速度下作业,同时能够生产不仅展示抢眼的凹凸和/或3D效果、还展示明亮且良好分辨的外观的OEL。

发明内容

[0012] 因此,本发明的目的是克服如上讨论的现有技术的缺陷。这通过提供一种用于生产在基材(x20)上的展现一个或多个的标记的光学效应层(OEL)的方法来实现,所述方法包括以下步骤:

[0013] a) 优选通过印刷方法在基材(x20)表面上施加包含i)片状磁性或可磁化颜料颗粒和ii)粘结剂材料的涂布组合物从而在所述基材(x20)上形成涂层(x30),所述涂布组合物处于第一状态,

[0014] b) 形成包括承载涂层(x30)的基材(x20)和携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记的软磁性板(x10)的组件,其中承载涂层(x30)的基材(x20)配置在软磁性板(x10)上方,并且其中软磁性板(x10)由一种以上的高磁导率的金属、合金或化合物制成,或者由包括分散于非磁性材料中的约25重量%至约95重量%、优选约50重量%至约90重量%的软磁性颗粒的复合物制成,重量百分比基于软磁性板(x10)的总重量,

[0015] c) 使在步骤b)下获得的包括承载涂层(x30)的基材(x20)和软磁性板(x10)的组件(x00)移动穿过静态磁场产生装置(x40)的非均匀磁场从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向,和

[0016] d) 优选通过用UV-Vis光照射使涂布组合物硬化至第二状态,从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒固定在它们采用的位置和取向上。

[0017] 在一个优选实施方案中,承载涂层(x30)的基材(x20)配置在软磁性板(x10)上方,软磁性板(x10)面对基材,并且涂层(x30)为组件的最上层并且优选暴露于环境,即不被任何其它层或材料覆盖。

[0018] 本文还记载的是,通过本文记载的方法生产的光学效应层(OEL),和包括一层以上的本文记载的光学OEL的安全文档及装饰性元件和物体。

[0019] 本文还记载的是安全文档或装饰性元件或物体的制造方法,其包括:a)提供安全文档或装饰性元件或物体;和b)提供光学效应层例如本文记载的那些、特别是例如通过本文记载的方法获得的那些,以致其由安全文档或装饰性元件或物体所包含。

[0020] 本文还记载的是,本文记载的软磁性板(x10)与本文记载的静态磁场产生装置(x40)的用途,其一起用于将一个或多个的标记磁性转印至本文记载的处于未硬化状态的涂层上,所述涂层施加至本文记载的基材且包含i)片状磁性或可磁化颜料颗粒和ii)本文记载的粘结剂材料。

[0021] 本发明提供可靠且易于实施的方法来将一个或多个的标记磁性转印至由处于第一状态、即尚未硬化的(即湿润的)状态的涂布组合物形成的涂层,其中片状磁性或可磁化颜料颗粒在粘结剂材料内自由移动和旋转,从而在已经使涂层硬化至其中片状磁性或可磁化颜料颗粒的取向和位置固定/冻结的第二状态之后,形成具有抢眼的凹凸和/或3D效果的光学效应层(OEL)。一个或多个的标记向在基材上的包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂层的磁性转印通过以下来进行:通过形成包括承载涂层的基材和软磁性板的组件,特别地通过将承载涂层的基材放置在携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记的软磁性板上方(即之上)并且使所述组件移动穿过静态磁场产生装置的非均匀磁场。通过“非均匀磁场”,意味的是,沿着涂层的各个片状磁性或可磁化颜料颗粒所遵循的移动路径,磁场线至少在固定于移动的组件的基准框架中的平面内改变其方向。以此方式,涂层的片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分趋于在所述平面内排列,导致所述片状磁性或可磁化颗粒的双轴取向,即其中驱使所述片状颜料颗粒的两个最大主轴的取向。在该双轴取向期间,一个或多个的凹陷和/或凸起影响由静态磁场产生装置产生的磁场的方向和/或强度,因而影响位于所述一个或多个的标记正上方或正下方的片状磁性或可磁化颜料颗粒的取向,从而产生所期望的抢眼的凹凸和/或3D效果。在优选实施方案中,本文记载的平面平行于或基本上平行于在下述区域中的OEL的平面:所述区域为处于不在所述一个或多个的标记正上方或正下方的一个或多个的区域,导致片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向为平行于或基本上平行于承载OEL的基材。在另一实施方案中,沿着移动路径的磁场在相对于OEL的平面形成非零角度的一个平面或多个平面内变化,导致片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向为实质上不平行于承载OEL的基材。一旦在尚未硬化的(即湿润的)涂层中建立所期望的效果,则涂布组合物部分地或完全地硬化从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒在OEL中的相对位置和取向永久地固定/冻结。

[0022] 此外,由本发明提供的方法为机械上稳固的(mechanically robust),易于用工业高速印刷仪器实施,而不会诉诸所述仪器的繁琐、冗长和昂贵的改造。

附图说明

[0023] 本文记载的光学效应层(OEL)和它们的生产现在参考附图和特定实施方案更详细地描述,其中

[0024] 图1A-B示意性表明具有厚度(T)且包括具有深度(D)的凹陷(I)形式的标记的软磁性板(110)的上视图(图1A)和截面(图1B)。

[0025] 图2A-B示意性表明具有厚度(T)且包括具有高度(H)的凸起(P)形式的标记的软磁性板(210)的上视图(图2A)和截面(图2B)。

[0026] 图3A示意性表明用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层(330)中从而生产光学效应层(OEL)的方法,所述方法包括使用:i)组件(300),所述组件(300)包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层(330)的基材(320)和携带一个或多个

的标记的软磁性板 (310) ; 和 ii) 磁场产生装置 (340) , 从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0027] 图3B为4个OEL的拍摄图像, 所述OEL通过使用图3A中示出的方法来获得。

[0028] 图4A示意性表明用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层 (430) 中从而生产光学效应层 (OEL) 的方法, 所述方法包括使用: i) 组件 (400) , 所述组件 (400) 包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层 (430) 的基材 (420) 和携带一个或多个的标记的软磁性板 (410) ; 和 ii) 磁场产生装置 (440) , 从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0029] 图4B为3个OEL的拍摄图像, 所述OEL通过使用图4A中示出的方法来获得。

[0030] 图5A示意性表明根据现有技术的用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层 (530) 中从而生产光学效应层 (OEL) 的方法, 所述方法包括使用: i) 组件 (500) , 所述组件 (500) 包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层 (530) 的基材 (520) 和携带一个或多个的标记的软磁性板 (510) ; 和 ii) 磁场产生装置 (540) , 从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向。

[0031] 图5B为OEL的拍摄图像, 所述OEL通过使用图5A中示出的方法来获得。

[0032] 图6A示意性表明用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层 (630) 中从而生产光学效应层 (OEL) 的方法, 所述方法包括使用: i) 组件 (600) , 所述组件 (600) 包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层 (630) 的基材 (620) 和携带一个或多个的标记的软磁性板 (610) ; 和 ii) 磁场产生装置 (640) , 从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0033] 图6B为OEL的拍摄图像, 所述OEL通过使用图6A中示出的方法来获得。

[0034] 图7A-B示意性表明用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层 (730) 中从而生产光学效应层 (OEL) 的方法, 所述方法包括使用: i) 组件 (700) , 所述组件 (700) 包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层 (730) 的基材 (720) 和携带一个或多个的标记的软磁性板 (710) ; 和 ii) 磁场产生装置 (740) , 从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0035] 图7C为OEL的拍摄图像, 所述OEL通过使用图7A-B中示出的方法来获得。

[0036] 图8A-B示意性表明用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层 (830) 中从而生产光学效应层 (OEL) 的方法, 所述方法包括使用: i) 组件 (800) , 所述组件 (800) 包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层 (830) 的基材 (820) 和携带一个或多个的标记的软磁性板 (810) ; 和 ii) 磁场产生装置 (840) , 从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0037] 图8C为OEL的拍摄图像, 所述OEL通过使用图8A-B中示出的方法来获得。

[0038] 图9A-B示意性表明用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层 (930) 中从而生产光学效应层 (OEL) 的方法, 所述方法包括使用: i) 组件 (900) , 所述组件 (900) 包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层 (930) 的基材 (920) 和携带一个或多个的标记的软磁性板 (910) ; 和 ii) 磁场产生装置 (940) , 从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0039] 图9C为OEL的拍摄图像, 所述OEL通过使用图9A-B中示出的方法来获得。

[0040] 图10A-B示意性表明用于将一个或多个的标记磁性转印至涂层(1030)中从而生产光学效应层(OEL)的方法,所述方法包括使用:i)组件(1000),所述组件(1000)包括承载由包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物制成的涂层(1030)的基材(1020)和携带一个或多个的标记的软磁性板(1010);和ii)磁场产生装置(1040),从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0041] 图10C为OEL的拍摄图像,所述OEL通过使用图10A-B中示出的方法来获得。

具体实施方式

[0042] 定义

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 如本文使用的,术语“至少”意欲定义一或大于一,例如一或二或三。

[0046] 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。

[0047] 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”。

[0048] 本文使用的术语“包含”意欲为非排他性的和开放式的。因而,例如,包含化合物A的涂布组合物可以包括除了A以外的其它化合物。然而,术语“包含”也涵盖作为其特定实施方案的“基本上由……组成”和“由……组成”的更限制性的含义,以致例如,“包含A、B和任选的C的润版液”也可以(基本上)由A和B组成或者(基本上)由A、B和C组成。

[0049] 本文使用的术语“光学效应层(OEL)”表示包含取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒和粘结剂的涂膜或层,其中所述片状磁性或可磁化颜料颗粒通过磁场取向并且其中取向的片状磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们的取向和位置上(即在硬化/固化之后)从而形成磁性感应图像。

[0050] 术语“涂布组合物”是指能够在固体基材上形成光学效应层(EOL)且可以优选地但不唯一地通过印刷方法施加的任意组合物。涂布组合物包含本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒和本文记载的粘结剂。

[0051] 如本文使用的,术语“湿润”是指尚未固化的涂层,例如其中片状磁性或可磁化颜料颗粒在对其起作用的外力的影响下依然能够改变它们的位置和取向的涂膜。

[0052] 如本文使用的,术语“标记”应该意指例如图案等的不连续层,其包括而限于符号、文数符号(alphanumeric symbol)、图形(motifs)、字母、词语、数字、标识语和图画。

[0053] 术语“使……硬化(hardening)”用于表示以下方法:处于尚未硬化的(即湿润的)第一物理状态的涂布组合物的粘度增加,从而将其转换为第二物理状态,即硬化的或固体状态,其中片状磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们当前位置和取向上并且不再能够移动或旋转。

[0054] 术语“安全文档”是指通常由至少一个安全特征保护以防伪造或被诈骗的文档。安全文档的实例包括而不限于有价值文档和有价值商业货物。

[0055] 术语“安全特征”用于表示可以用于鉴定(authentication)目的的图像、图案或图形要素。

[0056] 在本说明书涉及“优选的”实施方案/特征的情况下,这些“优选的”实施方案/特征的组合也应该视为公开的,只要这种“优选的”实施方案/特征的组合技术上是有意义的即可。

[0057] 本发明提供用于通过借助如下得到的片状磁性或可磁化颜料颗粒的磁性取向而将一个或多个的标记磁性转印至在基材上的由包含所述颜料颗粒的涂布组合物制成的尚未硬化的(即湿润的)涂层的方法:使包括承载涂层的基材和携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记的软磁性板的组件移动穿过静态磁场产生装置的非均匀磁场以致涂层中的磁场随着时间至少在方向上改变,从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。片状磁性或可磁化颜料颗粒的磁性取向和位置通过使涂布组合物硬化而固定/冻结,从而获得明亮且高分辨的光学效应层(OEL),其进一步展示显著的3D光学效果。将一个或多个的标记从软磁性板转印至包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的尚未硬化的涂层。本发明提供所述方法来以易于实施和高度可靠的方式获得消费者特定的明亮且高分辨的光学效应层(OEL),其在印刷文档或物品上展示3D显著外观。

[0058] 根据本发明的方法包括以下步骤:

[0059] a) 在基材表面上施加包含 i) 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒和 ii) 本文记载的粘结剂材料的涂布组合物从而在所述基材上形成涂层,所述涂布组合物处于第一状态,

[0060] b) 形成包括承载涂层的基材和携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记的软磁性板的组件,其中承载涂层的基材配置在软磁性板上方,并且其中涂层优选表示组件的最上层并且优选暴露于环境,

[0061] c) 使在步骤b)下获得的包括承载涂层的基材和软磁性板的组件移动穿过本文记载的静态磁场产生装置的非均匀磁场从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向,和

[0062] d) 使涂布组合物硬化至第二状态,从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒固定在它们采用的位置和取向上。

[0063] 通过指定“承载涂层的基材配置在软磁性板上方”,涵盖了优选的情况,其中,配置软磁性板和基材,以致承载涂层的基材配置在软磁性板的垂直正上方,即,它们相对于彼此的配置方向为本质上垂直的。

[0064] 本文记载的方法包括:步骤a),在本文记载的基材表面上施加本文记载的包含片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物从而形成涂层,所述涂布组合物处于第一物理状态,这使得能够施加为层且处于其中片状磁性或可磁化颜料颗粒可以在粘结剂材料内移动和旋转的尚未硬化的(即湿润的)状态。因为本文记载的涂布组合物要设置在基材表面上,必要的是,至少包含本文记载的粘结剂材料和片状磁性或可磁化颜料颗粒的涂布组合物处于使得其能够在所期望的印刷或涂布仪器处理的形式。优选地,所述步骤a)通过印刷方法来进行,所述印刷方法优选地选自丝网印刷(screen printing)、轮转凹版印刷、柔性版

印刷、喷墨印刷和凹版印刷(intaglio printing)(本领域中也称为雕刻铜板印刷和雕刻钢模具印刷)组成的组,更优选自由丝网印刷、轮转凹版印刷和柔性版印刷组成的组。

[0065] 丝网印刷(本技术领域中也称为丝网印刷(silkscreen printing))为模板方法(stencil process),其中墨经由由丝织物、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保持开放,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。

[0066] 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)用墨上墨和充满(flood)。将墨在印刷之前由擦拭物或刮板从非图像区域除去,以致墨仅残留在小室(cell)中。将图像通过典型地在2-4巴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。

[0067] 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/或密度确定墨施加速度。刮胶刀抵至网纹传墨辊并且同时刮除过剩的墨。网纹传墨辊将墨转印至印版滚筒,所述印版滚筒将墨最终转印至基材。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。聚合物主要用作所述板中的光聚合物,有时用作套筒上的无缝涂膜。光聚合物板由感光性聚合物制成,所述感光性聚合物通过紫外(UV)光来硬化。将光聚合物板切割为所要求的尺寸并且放置在UV光暴露单元中。所述板的一侧完全暴露于UV光以使该板的基部(base)硬化或固化。然后将该板翻转,将零件(job)的底片(negative)安装在未固化侧,并且该板进一步暴露于UV光。这使图像区域中的板硬化。然后处理该板以从非图像区域中除去未硬化的光聚合物,这降低这些非图像区域中的板表面。在处理之后,将该板干燥并且给予后曝光剂量的UV光以使整个板固化。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页中。

[0068] 本文记载的涂布组合物以及本文记载的涂层包含片状磁性或可磁化颜料颗粒。优选地,本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒以约5重量%至约40重量%,更优选约10重量%至约30重量%的量存在,重量百分比基于涂布组合物的总重量。

[0069] 与可以被认为是准(quasi)一维颗粒的针状颜料颗粒相反,片状颜料颗粒由于尺寸的大的纵横比而为准二维颗粒。片状颜料颗粒可以被认为是二维结构,其中尺寸X和Y远

远大于尺寸Z。片状颜料颗粒在本领域中也称为扁平颗粒或薄片(flakes)。此类颜料颗粒可以记载为:主轴X对应于横跨颜料颗粒的最长尺寸并且第二轴Y垂直于X且对应于横跨颜料颗粒的第二最长尺寸。换言之,XY平面粗略地定义由颜料颗粒的第一和第二最长尺寸形成的平面,Z尺寸被忽略。

[0070] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒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/固化的粘结剂材料对于入射的电磁辐射是至少部分地透明的。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,即颗粒的取向相对于第一角度的改变可以导致向观察方向的不同量级(magnitude)的反射。

[0071] 在本文记载的OEL中,本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒分散于涂布组合物中,所述涂布组合物包括使片状磁性或可磁化颜料颗粒的取向固定的硬化的粘结剂材料。粘结剂材料至少处于其硬化的或固体状态(本文中也称为第二状态),对于在200nm与2500nm之间所包括的波长范围的电磁辐射是至少部分透明的,即对于在典型地称为“光谱”且包括电磁波谱的红外、可见和UV部分的波长范围内的电磁辐射是至少部分透明的。因此,包含于处于其硬化的或固体状态的粘结剂材料中的颗粒和它们的依赖取向的反射率可以在该范围内的一些波长下透过粘结剂材料而被感知到。优选地,硬化的粘结剂材料对于在200nm与800nm之间所包括的、更优选在400nm与700nm之间所包括的波长范围内的电磁辐射是至少部分透明的。这里,术语“透明的”表示,在所关注的一个或多个波长下,电磁辐射的穿过存在于OEL中的硬化的粘结剂材料(不包括片状磁性或可磁化颜料颗粒,但在这样的组分存在的情况下,包括OEL的全部其它任选组分)的20 μ m的层的透过率为至少50%,更优选至少60%,甚至更优选至少70%。这可以例如通过将硬化的粘结剂材料(不包括片状磁性或可磁化颜料颗粒)的试验片的透过率依照良好建立的试验方法例如DIN 5036-3(1979-11)测量而测定。如果OEL用作隐性安全特征,则对于检测在包括选择的非可见波长的各个照明条件下由OEL产生的(完全的)光学效果,典型的技术手段将会是必要的;所述检测要求选择的入射辐射的波长在可见范围以外,例如在近UV范围内。在此情况下,优选的是,OEL包括响应包括于入射辐射中的可见光谱以外的所选波长而显示发光的发光颜料颗粒。电磁波谱的红外、可见和UV部分大致分别对应于在700-2500nm之间、在400-700nm之间和在200-400nm之间的波长范围。

[0072] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的适当实例包括而不限于包含以下的颜料颗粒:选自由钴(Co)、铁(Fe)和镍(Ni)组成的组的磁性金属;铁、锰、钴、镍或其两种以上的混合物的磁性合金;铬、锰、钴、铁、镍或其两种以上的混合物的磁性氧化物;或其两种以上的混合物。与金属、合金和氧化物相关的术语“磁性”是指铁磁性(ferromagnetic)或亚铁磁性(ferrimagnetic)的金属、合金和氧化物。铬、锰、钴、铁、镍或其两种以上的混合物的磁性氧化物可以是纯的(pure)或混合的(mixed)氧化物。磁性氧化物的实例包括而不限于例如赤铁矿(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。

[0073] 本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒的实例包括而不限于包括由以下物质的

一种以上制成的磁性层M的颜料颗粒:磁性金属例如钴(Co)、铁(Fe)或镍(Ni);和铁、钴或镍的磁性合金,其中所述磁性或可磁化颜料颗粒可以是包括一层以上的附加层的多层结构。优选地,一层以上的附加层为:层A,其独立地由以下制成:选自例如氟化镁(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:选自金属和金属合金组成的组,优选选自反射性金属和反射性金属合金组成的组,并且更优选选自铝(Al)、铬(Cr)和镍(Ni)组成的组的一种以上,并且又更优选铝(Al);或一层以上的例如上述那些等的层A和一层以上的例如上述那些等的层B的组合。为上述多层结构的片状磁性或可磁化颜料颗粒的典型实例包括而不限于A/M多层结构、A/M/A多层结构、A/M/B多层结构、A/B/M/A多层结构、A/B/M/B多层结构、A/B/M/B/A多层结构、B/M多层结构、B/M/B多层结构、B/A/M/A多层结构、B/A/M/B多层结构、B/A/M/B/A多层结构,其中层A、磁性层M和层B选自上述那些。

[0074] 本文记载的涂布组合物可以包括片状光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒和/或不具有光学可变性能的片状磁性或可磁化颜料颗粒。优选地,本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分由片状光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒构成。除了允许使用独立的人类感官而容易地检测、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墨、涂布组合物、涂层的物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。

[0075] 在用于生产OEL的涂层中使用片状光学可变的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。

[0076] 如上所述,优选地,片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分由片状光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒构成。这些更优选地选自磁性薄膜干涉颜料颗粒、磁性胆甾醇型液晶颜料颗粒、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。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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)、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 $\text{Cr/MgF}_2/\text{Al/Ni/Al/MgF}_2/\text{Cr}$ 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。

[0082] 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(composition),其包括约40重量%至约90重量%的铁、约10重量%至约50重量%的铬和约0重量%至约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其内容以整体作为参考并入本文中的EP 2 402 401 A1中查询到。

[0083] 本文记载的磁性薄膜干涉颜料颗粒典型地通过用于将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碾磨(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纵横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其内容作为参考并入本文中的EP 1 710 756 A1和EP 1 666 546 A1中查询到。

[0084] 展现光学可变特性的适当的磁性胆甾醇型液晶颜料颗粒包括而限于磁性单层胆甾醇型液晶颜料颗粒和磁性多层胆甾醇型液晶颜料颗粒。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醇型液晶混合物和磁性纳米颗粒。US 6,582,781和US 6,410,130公开了片状胆甾醇型多层颜料颗粒,

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醇型层,并且B是中间层,所述中间层吸收由层 A^1 和 A^2 传输的光的全部或部分且将磁性赋予至所述中间层。US 6,531,221公开了片状胆甾醇型多层颜料颗粒,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是胆甾醇型层。

[0085] 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组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,一层以上的附加层例如着色层可以存在。

[0086] 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涂布组合物和涂层中会发生的任何劣化和/或促进它们并入所述涂布组合物和涂层中;典型地,可以使用腐蚀抑制材料和/或润湿剂。

[0087] 进一步,在本文记载的基材表面上施加本文记载的涂布组合从而形成涂层(步骤a))之后,形成包括承载涂层的基材和本文记载的软磁性板的组件,其中承载涂层的基材配置在软磁性板上方,优选地其中软磁性板面对基材,凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记面对基材,并且其中涂层表示组件的最上层并且暴露于环境。

[0088] 在形成包括承载涂布组合物的基材和软磁性板的组件之后,片状磁性或可磁化颜料颗粒通过使所述组件移动穿过本文记载的静态磁场产生装置的非均匀磁场而取向(步骤c)),从而使片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0089] 在片状磁性或可磁化颜料颗粒通过使所述组件移动穿过本文记载的静态磁场产生装置的非均匀磁场而取向的步骤(步骤c))之后或与之部分同时地、优选部分同时地,片状磁性或可磁化颜料颗粒的取向固定或冻结(步骤d))。涂布组合物因而必须明显地具有第一状态,即液体或糊剂状态,其中涂布组合物是尚未硬化的并且足够湿润或软,以致分散于涂布组合物中的片状磁性或可磁化颜料颗粒在暴露于磁场时自由地可移动、可旋转且可取向;和第二硬化(例如固体或类固体)状态,其中片状磁性或可磁化颜料颗粒固定或冻结在它们各个位置和取向上。

[0090] 此类第一和第二状态优选地通过使用特定种类的涂布组合物来提供。例如,涂布组合物的除了片状磁性或可磁化颜料颗粒以外的组分可以采取墨或涂布组合物的形式,例如用于安全应用诸如纸币印刷的那些。前述第一和第二状态可以通过使用在受到例如温度变化或暴露于电磁辐射等刺激(stimulus)的反应中示出粘度的增加的材料来提供。即,当流体粘结剂材料硬化或固体化时,所述粘结剂材料转换为其中片状磁性或可磁化颜料颗粒固定在它们当前的位置和取向上并且不再能够在粘结剂材料内移动或旋转的第二状态,即硬化的或固体状态。如本领域技术人员已知的,包含于要施加至表面例如基材上的墨或涂布组合物中的成分和所述墨或涂布组合物的物性必须满足用于将墨或涂布组合物转移至基材表面的方法的要求。因此,包含于本文记载的涂布组合物中的粘结剂材料典型地选自现有技术中已知的那些,并且取决于用于施加墨或涂布组合物的涂布或印刷方法和所选择的硬化方法。

[0091] 本文记载的OEL包含片状磁性或可磁化颜料颗粒,所述颜料颗粒由于它们的形状而具有非各向同性反射率。片状磁性或可磁化颜料颗粒分散于粘结剂材料中,所述粘结剂材料对于在200nm至2500nm内的一个或多个的波长范围的电磁辐射是至少部分透明的。

[0092] 本文记载的硬化步骤(步骤d))可以是纯粹的物理种类(nature),例如在其中涂布组合物包含高分子粘结剂材料和溶剂并且在高温下施加的情况下。然后,片状磁性或可磁化颜料颗粒通过施加磁场而在高温下取向,并且蒸发溶剂,接着冷却涂布组合物。由此,涂布组合物硬化并且颜料颗粒的取向固定。

[0093] 选择性地和优选地,涂布组合物的硬化涉及在安全文档的典型使用中会发生的不由简单的温度升高(例如高达80℃)而逆转的化学反应,例如通过固化。术语“固化”或“可固化”是指如下的方法,所述方法包括以所施加的涂布组合物中的至少一种组分转化为具有与起始物质相比更大的分子量的高分子材料的方式的所述至少一种组分的化学反应—交联或聚合。优选地,固化导致稳定的三维高分子网络的形成。此类固化通常通过以下来诱发:(i)在涂布组合物施加在基材上(步骤a))之后和(ii)在片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向(步骤c))之后或与之部分同时地,向涂布组合物施加外部刺激。有利地,本文记载的涂布组合物的硬化(步骤d))与片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向(步骤c))部分同时地进行。因此,优选地,涂布组合物选自自由辐射固化性组合物、热干燥性组合物、氧化干燥性组合物和其组合组成的组。特别优选选自自由辐射固化性组合物组成的组的涂布组合物。辐射固化特别是UV-Vis固化有利地导致在暴露于照射之后涂布组合物的粘度瞬时增加,从而防止颜料颗粒的任何进一步移动,因此防止磁性取向步骤之后的信息的任何损失。优选地,硬化步骤(步骤d))通过用UV-可见光照射(即,UV-Vis光辐射固化)或通过E-束(即,E-束辐射固化)、更优选通过用UV-Vis光照射来进行。

[0094] 因此,本发明的适当的涂布组合物包括可由UV-可见光辐射固化(下文中称为UV-Vis固化性)或由E-束辐射(下文中称为EB)固化的辐射固化性组合物。根据本发明的一个特别优选的实施方案,本文记载的涂布组合物为UV-Vis固化性涂布组合物。UV-Vis固化有利地允许非常迅速的固化过程,因此大幅度地减少本文记载的OEL、文档、包括所述OEL的物品和文档的制备时间。

[0095] 优选地,UV-Vis固化性涂布组合物包含选自自由自由基固化性化合物和阳离子固化性化合物组成的组的一种以上的化合物。本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物可以为混合体系(hybrid system)并且包括一种以上的阳离子固化性化合物和一种以上的自由基固化性化合物的混合物。阳离子固化性化合物通过阳离子机理而固化,所述阳离子机理典型地包括通过辐射使一种以上的释放出阳离子物种的光引发剂(例如酸)活化,接着引发固化从而使单体和/或低聚物反应和/或交联,由此使涂布组合物硬化。自由基固化性化合物通过自由基机理而固化,所述自由基机理典型地包括通过辐射使一种以上的光引发剂活化,由此产生自由基,接着引发聚合从而使涂布组合物硬化。根据用于制备包括在本文记载的UV-Vis固化性涂布组合物中的粘结剂的单体、低聚物或预聚物,可以使用不同的光引发剂。自由基光引发剂的适当实例对于本领域技术人员是已知的,并且包括而限于苯乙酮、二苯甲酮、苄基二甲基缩酮、 α -氨基酮类、 α -羟基酮类、氧化膦和氧化膦衍生物,以及其两种以上的混合物。阳离子光引发剂的适当实例对于本领域技术人员是已知的,并且包括而限于鎗盐例如有机碘鎗盐(例如,二芳基碘鎗盐)、氧鎗(例如,三芳基氧鎗盐)和铈盐(例如,三芳

基铈盐), 以及其两种以上的混合物。可用的光引发剂的其它实例可以在标准教科书中查询到。也会有利的是包括敏化剂连同一种以上的光引发剂一起以实现高效的固化。适当的光敏剂的典型实例包括而但不限于异丙基-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) 和其两种以上的混合物。包含于 UV-Vis 固化性涂布组合物中的一种以上的光引发剂优选地以约 0.1 重量% 至约 20 重量%、更优选约 1 重量% 至约 15 重量% 的总量存在, 重量百分比基于 UV-Vis 固化性涂布组合物的总重量。

[0096] 选择性地, 可以采用高分子型热塑性粘结剂材料或热固性塑料 (thermoset)。不像热固性塑料那样, 热塑性树脂可以通过加热和冷却反复地熔融和固体化, 而不招致性能的任何重要的改变。热塑性树脂或聚合物的典型实例包括而但不限于聚酰胺、聚酯、聚缩醛、聚烯烃、苯乙烯系聚合物、聚碳酸酯、聚芳酯 (polyarylates)、聚酰亚胺、聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酮酮 (PEKK)、聚亚苯基系树脂 (例如, 聚亚苯基醚 (polyphenylenether)、聚苯醚 (polyphenylene oxide)、聚苯硫醚)、聚砜和其两种以上的混合物。

[0097] 本文记载的涂布组合物可以进一步包含选自由有机颜料颗粒、无机颜料颗粒和有机染料组成的组的一种以上的着色组分, 和/或一种以上的添加剂。后者包括而但不限于用于调节涂布组合物的物理、流变和化学参数的化合物和材料, 例如粘性 (例如溶剂、增稠剂和表面活性剂)、均匀性 (consistency) (例如防沉剂、填充剂和增塑剂)、发泡性 (例如消泡剂)、润滑性 (蜡、油)、UV 稳定性 (光稳定剂)、粘合性、抗静电性、贮存稳定性 (聚合抑制剂) 等。本文记载的添加剂可以以本技术领域已知的量和形式存在于涂布组合物中, 包括其中添加剂的尺寸的至少之一在 1 至 1000nm 的范围内的所谓的纳米材料。

[0098] 本文记载的涂布组合物可以进一步包含一种以上的添加剂, 所述添加剂包括而但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、填充剂和增塑剂)、发泡性 (例如消泡剂)、润滑性 (蜡)、UV 反应性和稳定性 (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存在于本文记载的涂布组合物中, 包括以其中颗粒的尺寸的至少之一在 1 至 1000nm 的范围内的所谓的纳米材料的形式。

[0099] 本文记载的涂布组合物可以进一步包含一种以上的标记物质或示踪物 (taggant) 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装置或机器可检测到的区别特性且可以包含在涂膜中以提供通过使用特定的检测和/或鉴定用仪器来鉴定所述涂膜或包含所述涂膜的物品的材料的方法的材料。

[0100] 本文记载的涂布组合物可以通过将本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒和在存在时的一种以上的添加剂在本文记载的粘结剂材料的存在下分散或混合, 由此形成液体组合物来制备。在存在时, 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, 或者可以在稍后的阶段、即在形成液体涂布组合物之后添加。

[0101] 如上所述, 组件包括承载涂层的基材和携带凹陷和/或凸起形式的一个或多个的标记的软磁性板, 其中承载涂层的基材配置在软磁性板上方, 并且其中涂层优选表示组件的最上层并且暴露于环境。

[0102] 调节和选择软磁性板与承载涂层的基材之间的距离, 以获得期望的明亮且高分辨的光学效应层, 其展示 3D 显著的外观。特别优选使用接近于零或为零的软磁性板与基材之

间的距离。

[0103] 根据一个实施方案,组件包括承载涂层的基材和携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记的软磁性板,其中承载涂层的基材配置在软磁性板上方(其中涂层优选表示组件的最上层并且优选暴露于环境)并且凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记面对外界,即与基材相反的一侧。优选地,组件包括承载涂层的基材和携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记的软磁性板,其中承载涂层的基材配置在软磁性板上方并且凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记面对基材。如果一个或多个的软磁性板在一侧上携带凹陷或凸起,则该侧优选配置为面对基材。

[0104] 本文记载的软磁性板携带凹陷和/或凸起的形式的一个或多个的标记。表述“凹陷”是指表面中的负凹部(negative recess)并且表述“凸起”是指伸出表面之外的正凸部(positive relief)。凹陷和凸起可以通过将材料添加至软磁性板的表面或通过从软磁性板的表面脱除来生产。图1A-B示意性描绘包括凹陷(I)形式的标记的软磁性板(110)的上视图(1A)和截面(1B),其中所述软磁性板具有厚度(T)并且所述凹陷(I)具有深度(D)。如图1B中示出的,包括一个或多个的凹陷(I)的软磁性板(110)的厚度(T)是指没有一个或多个的凹陷的软磁性板的区域(S)的厚度(即软磁性板的非凹陷区域的厚度)。图2A-B示意性描绘包括凸起(P)形式的标记的软磁性板(210)的上视图(2A)和截面(2B),其中所述软磁性板具有厚度(T)并且所述凸起具有高度(H)。如图2B中示出的,包括一个或多个的凸起(P)的软磁性板(210)的厚度(T)是指一个或多个的凸起从中突出的软磁性板(S)的厚度。即,在此情况下,厚度(T)不为软磁性板的总厚度,而是指一个或多个的凸起(P)从其突出的水平。

[0105] 根据一个实施方案,本文记载的软磁性板携带凹陷形式的一个或多个的标记。根据另一实施方案,本文记载的软磁性板携带凸起形式的一个或多个的标记。根据另一实施方案,本文记载的软磁性板携带凹陷形式的一个或多个的标记和凸起形式的一个或多个的标记。

[0106] 本文记载的软磁性板可以另外地被表面处理以促进与包括承载涂布组合物的基材和本文记载的软磁性板的组件的接触,减少高速印刷应用中的摩擦和/或磨损和/或静电带电。

[0107] 根据一个实施方案,本文记载的软磁性板携带凹陷形式的一个或多个的标记,其中所述凹陷可以填充有包括高分子粘结剂例如上述那些和任选的填充剂的非磁性材料。

[0108] 根据一个实施方案,本文记载的软磁性板携带凸起形式的一个或多个的标记,其中没有一个或多个的凸起的一个或多个的区域可以填充有包括高分子粘结剂例如上述那些和任选的填充剂的非磁性材料。

[0109] 根据一个实施方案,本文记载的软磁性板为平坦的(flat)或平面的(planar)。根据另一实施方案,本文记载的软磁性板为弯曲的,从而可用于印刷组件的旋转滚筒中或其上。旋转滚筒意欲用于印刷或涂布仪器中,或与其协同使用,或成为其一部分,并且承载一个或多个的本文记载的软磁性板。在一实施方案中,旋转滚筒为以连续方式在高印刷速度下操作的旋转、单张进纸(sheet-fed)或卷筒进纸(web-fed)的工业印刷机的一部分。

[0110] 本文记载的软磁性板包括一种以上的软磁性材料,即具有低的矫顽力和高的磁导率 μ 的材料。根据IEC 60404-1:2000测量的它们的矫顽力低于 1000Am^{-1} ,从而允许快速磁化和退磁。适当的软磁性材料具有至少5的最大相对磁导率 $\mu_{R\text{max}}$,其中相对磁导率 μ_R 为相对于

自由空间的磁导率 μ_0 的材料的磁导率 μ ($\mu_r = \mu/\mu_0$) (Magnetic Materials, Fundamentals and Applications, 第2版, Nicola A. Spaldin, 第16-17页, Cambridge University Press, 2011)。软磁性材料记载于例如以下手册中: (1) Handbook of Condensed Matter and Materials Data, 第4.3.2章, Soft Magnetic Materials, 第758-793页, 和第4.3.4章, Magnetic Oxides, 第811-813页, Springer 2005; (2) Ferromagnetic Materials, 第1卷, Iron, Cobalt and Nickel, 第1-70页, Elsevier 1999; (3) Ferromagnetic Materials, 第2卷, 第2章, Soft Magnetic Metallic Materials, 第55-188页, 和第3章, Ferrites for non-microwave Applications, 第189-241页, Elsevier 1999; (4) Electric and Magnetic Properties of Metals, C. Moosbrugger, 第8章, Magnetically Soft Materials, 第196-209页, ASM International, 2000; (5) Handbook of modern Ferromagnetic Materials, 第9章, High-permeability High-frequency Metal Strip, 第155-182页, Kluwer Academic Publishers, 2002; 和 (6) Smithells Metals Reference Book, 第20.3章, Magnetically Soft Materials, 第20-9-20-16页, Butterworth-Heinemann Ltd, 1992。

[0111] 本文记载的软磁性板可以为由一种以上的高磁导率的金属、合金或化合物制成的板(下文中称为“软磁性金属板”)或由包括分散于非磁性材料中的软磁性颗粒的复合物制成的板(下文中称为“软磁性复合板”)。

[0112] 根据一个实施方案, 本文记载的软磁性金属板由容易地可塑为片材或线料的一种以上的软磁性金属或合金制成。优选地, 本文记载的软磁性金属板由以下材料制成: 选自由铁、钴、镍、镍-铝合金、镍-铁合金(坡莫(Permalloy)或超坡莫合金(supermalloy)型材料)、钴-铁合金、钴-镍合金、铁-镍-钴合金(菲尔尼可(Fernico)型材料)、霍伊斯勒(Heusler)型合金(例如 Cu_2MnSn 或 Ni_2MnAl)、低硅钢、低碳钢、硅铁(电工钢)、铁-铝合金、铁-铝-硅合金、无定形金属合金(例如, 像 Metglas[®] 的合金、铁-硼合金)、纳米晶体软磁性材料(例如, Vitroperm[®]) 和其组合组成的组, 更优选选自由铁、钴、镍、低碳钢、硅铁、镍-铁合金和钴-铁合金和其组合组成的组的一种以上的材料。

[0113] 根据一个实施方案, 本文记载的软磁性金属板包括一个或多个的凹陷(I, 参见图1B), 其深度(D, 参见图1B) 优选与软磁性金属板的厚度相比在约20%与约99%之间, 更优选与软磁性金属板的厚度(T, 参见图1B) 相比在约30%与约95%之间, 并且又更优选与软磁性金属板的厚度相比在约50%与约90%之间。包括本文记载的一个或多个的凹陷的软磁性金属板优选的厚度(T, 参见图1B) 在约10 μm 与约1000 μm 之间, 更优选在约50 μm 与约500 μm 之间, 又更优选在约50 μm 与约250 μm 之间, 并且甚至更优选在约50 μm 与约150 μm 之间。

[0114] 根据另一实施方案, 本文记载的软磁性金属板包括一个或多个的凸起(P, 参见图2B), 其高度(H, 参见图2B) 优选与软磁性金属板的厚度(T, 参见图2B) 相比在约20%与约10000%之间, 更优选与软磁性金属板的厚度相比在约30%与约2000%之间, 并且又更优选与软磁性金属板的厚度相比在约50%与约1000%之间, 条件是一个或多个的凸起的高度(H, 参见图2B) 和软磁性金属板的厚度(T, 参见图2B) 的总和优选在约10 μm 与约1000 μm 之间, 更优选在约50 μm 与约500 μm 之间, 又更优选在约50 μm 与约250 μm 之间, 并且甚至更优选在约50 μm 与约150 μm 之间。凸起高度大于软磁性金属板的厚度的100%意味着凸起的实际高度大于凸起从中突出的软磁性板的厚度。例如, 10000%的高度意味着凸起的高度为其从中突出

的软磁性金属板的厚度的100倍。根据另一实施方案,本文记载的软磁性金属板包括具有如上所述的深度的一个或多个的凹陷和具有如上所述的高度一个或多个的凸起。

[0115] 一个或多个的软磁性金属板的一个或多个的标记可以通过本领域中已知的任何切割或雕刻方法来生产,所述切割或雕刻方法包括而不限于铸造、模制、手工雕刻、或烧蚀工具,所述烧蚀工具选自机械烧蚀工具,借助化学蚀刻、电化学蚀刻的气态或液体喷射烧蚀工具,和激光烧蚀工具(例如,CO²、Nd-YAG或准分子激光)组成的组。

[0116] 根据另一实施方案,本文记载的一个或多个的软磁性板由包括分散于非磁性材料中的约25重量%至约95重量%的软磁性颗粒的复合物制成,重量百分比基于一个或多个的软磁性板的总重量。优选地,一个或多个的软磁性复合板的复合物包括约50重量%至约90重量%的软磁性颗粒,重量百分比基于一个或多个的软磁性复合板的总重量。本文记载的软磁性颗粒由一种以上的软磁性材料制成,所述软磁性材料优选选自铁(尤其是五羰基铁,也称为羰基铁)、镍(尤其是四羰基镍,也称为羰基镍)、钴、软磁性铁氧体(例如,锰-锌铁氧体和镍-锌铁氧体)、软磁性氧化物(例如,锰、铁、钴和镍的氧化物)和其组合组成的组,更优选选自羰基铁、羰基镍、钴和其组合组成的组。

[0117] 软磁性颗粒可以具有类针状形状、类片状形状或球形状。优选地,软磁性颗粒具有球状形状,从而使软磁性复合板的饱和(saturation)最大化并且具有最高的可行的浓度,而不损失软磁性复合板的内聚性。优选地,软磁性颗粒具有球状形状,并且平均粒径(d_{50})在约0.1 μm 与约1000 μm 之间,更优选在约0.5 μm 与约100 μm 之间,又更优选在约1 μm 与约20 μm 之间,并且甚至更优选在约2 μm 与约10 μm 之间, d_{50} 通过激光衍射使用例如microtrac X100激光粒度分析仪来测量。

[0118] 本文记载的软磁性复合板由复合物制成,其中所述复合物包括分散于非磁性材料中的本文记载的软磁性颗粒。适当的非磁性材料包括而不限于形成分散的软磁性颗粒用基质的高分子材料。高分子基质形成性材料可以为一种以上的热塑性材料或一种以上的热固性材料,或者包括一种以上的热塑性材料或一种以上的热固性材料。适当的热塑性材料包括而不限于聚酰胺、共聚酰胺、聚邻苯二甲酰亚胺(polyphthalimides)、聚烯烃、聚酯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯(例如PMMA)、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、聚苯硫醚、液晶聚合物、聚碳酸酯和其混合物。适当的热固性材料包括而不限于环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚酯树脂、有机硅树脂和其混合物。本文记载的软磁性板由包括约5重量%至约75重量%的本文记载的非磁性材料的复合物制成,重量百分比基于软磁性板的总重量。

[0119] 本文记载的复合物可以进一步包括一种以上的添加剂,例如硬化剂、分散剂、增塑剂、填充剂/增量剂(extender)和消泡剂。

[0120] 根据一个实施方案,本文记载的软磁性复合板包括一个或多个的凹陷(I,参见图1B),其深度(D,参见图1B)优选与软磁性复合板的厚度(T,参见图1B)相比在约5%与约99%之间,更优选与软磁性复合板的厚度相比在约10%与约95%之间,并且又更优选与软磁性复合板的厚度相比在约50%与约90%之间。包括本文记载的一个或多个的凹陷的软磁性复合板的厚度(T,参见图1B)优选为至少约0.5mm,更优选至少约1mm并且又更优选在约1mm与约5mm之间。

[0121] 根据另一实施方案,本文记载的软磁性复合板包括一个或多个的凸起(P,参见图

2B), 其高度(H, 参见图2B) 优选与软磁性复合板的厚度(T, 参见图2B) 相比在约5%与约10000%之间, 更优选与软磁性复合板的厚度相比在约10%与约2000%之间, 并且又更优选与软磁性复合板的厚度相比在约50%与约1000%之间, 条件是一个或多个的凸起的高度(H, 参见图2B) 和软磁性复合板的厚度(T, 参见图2B) 的总和优选为至少约0.5mm, 更优选至少约1mm并且又更优选在约1mm与约5mm之间。凸起的高度大于软磁性复合板的厚度的100%意味着凸起的实际高度大于凸起从中突出的软磁性复合板的厚度。例如, 10000%的高度意味着凸起的高度为其从中突出的软磁性板的厚度的100倍。

[0122] 根据另一实施方案, 本文记载的软磁性复合板包括具有如上所述的深度的一个或多个的凹陷和具有如上所述的高度中的一个或多个的凸起。

[0123] 本发明有利地使用本文记载的软磁性复合板, 因为所述板可以像任何其它的聚合物材料那样容易地生产和处理。可以使用本领域中公知的技术, 包括3D打印、层叠成型、压缩成型、树脂转移成型、或注射成型。在成型之后, 可以施加标准的固化程序, 例如冷却(在使用热塑性聚合物时) 或在高温或低温下固化(在使用热固性聚合物时)。用于获得本文记载的软磁性复合板的其它方法是使用标准工具来除去它们的一部分, 得到所需要的凹陷或凸起, 从而制成塑料部件。尤其, 可以有利地使用机械烧蚀工具。

[0124] 将包括承载涂布组合物的基材和本文记载的软磁性板的组件移动穿过如本文记载的静态磁场产生装置的非均匀磁场, 以致片状磁性或可磁化颜料颗粒暴露于至少在方向上随时间变化的磁场, 由此在涂布组合物依然处于湿润的(即尚未硬化的) 状态的同时使所述片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。所述组件在静态磁场产生装置的磁场内的移动必须能够使如基材的基准框架中记载的磁场矢量尤其是在基材上的各个部位处的单一平面内变化。这可以通过旋转振荡, 通过组件的完全(360°以上) 旋转, 优选通过沿着路径的往返的平移运动, 更优选通过沿着路径的在单一方向上的平移运动来实现。特别优选的是遵循线性或圆柱形路径的单一平移运动。本文记载的软磁性板在放置入外部静态磁场产生装置的磁场时起到磁场向导的作用, 非常接近于涂布组合物, 因此使磁场偏离其原始方向。在凹陷或凸起的位置处, 磁场线的方向和强度局部地改变, 从而与更远离所述凹陷或凸起的片状磁性或可磁化颜料颗粒的取向相比, 使得所述颜料颗粒的取向局部地改变。这继而产生所期望的抢眼的凹凸和3D效果。

[0125] 与其中片状磁性或可磁化颜料颗粒以它们的主轴中的仅一个(较长的一个) 由磁场矢量驱使这样的方式取向的单轴取向相对, 进行双轴取向意味着, 使得片状磁性或可磁化颜料颗粒以驱使它们的两个主轴二者这样的方式取向。此类双轴取向根据本发明通过使包括承载涂层的基材和软磁性板的组件暴露于静态磁场产生装置的非均匀磁场并且移动穿过它来实现。因此, 所述静态磁场产生装置必须以以下这样的方式构成: 沿着由涂层的各个片状磁性或可磁化颜料颗粒遵循的移动路径, 磁场线至少于在固定在移动组件的基准框架中的平面内的方向上改变。双轴取向使片状磁性或可磁化颜料颗粒的平面排列, 以致所述平面取向为彼此局部地基本上平行。

[0126] 根据一个实施方案, 进行片状磁性或可磁化颜料颗粒的双轴取向的步骤导致其中除了在携带凹陷或凸起的区域以外, 片状磁性或可磁化颜料颗粒的两个主轴基本上平行于基材表面的磁性取向。对于此类排列, 片状磁性或可磁化颜料颗粒在基材上的涂层内平面化(planarize), 并且除了在覆盖更宽范围的角度的携带一个或多个的凹陷或凸起的区域

以外,取向为它们的两个轴都平行于基材表面。沿着移动路径观察,当磁场产生装置的磁场保持为平行于与包括涂层、基材和软磁性板的组件的表面成切向的平面时,这得以实现。

[0127] 根据另一实施方案,进行片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分的双轴取向的步骤导致其中除了在覆盖更宽范围的角度的携带凹陷或凸起的区域以外,片状磁性或可磁化颜料颗粒的第一主轴基本上平行于基材表面并且第二主轴以相对于基材表面为基本上非零的仰角而垂直于所述第一轴的磁性取向。选择性地,片状磁性或可磁化颜料颗粒的两个主轴X和Y除了在覆盖更宽范围的角度的携带凹陷或凸起的区域以外,相对于基材表面为基本上非零的仰角。沿着移动路径观察,当磁场产生装置的磁场线之间的角度在相对于与包括涂层、基材和软磁性板的组件的表面成切向的平面形成非零的角度的平面内变化时,这得以实现。

[0128] 片状磁性或可磁化颜料颗粒的双轴取向可以通过使包括承载涂层的基材和软磁性板的组件以适当的速度移动穿过磁场产生装置例如记载于EP 2157 141A1中的那些来进行。此类装置提供如下的磁场,所述磁场改变其方向同时片状磁性或可磁化颜料颗粒移动穿过所述装置,强制片状磁性或可磁化颜料颗粒迅速振动,直至两个主轴—X轴和Y轴变得平行于基材表面,即片状磁性或可磁化颜料颗粒振动直至它们进入X轴和Y轴平行于基材表面且在所述两个维度上平面化的稳定的片状构造。如EP 2 157 141的图5中示出的,本文记载的磁场产生装置包括以交错样式(staggered fashion)或之字形构造布置的至少三个磁体的线性排列,所述至少三个磁体在进给路径的相对侧上,其中在进给路径的相同侧的磁体具有相同的极性,与以交错样式在进给路径的相对侧的一个或多个磁体的极性相反。该至少三个磁体的排列提供了场方向随着涂布组合物中的片状磁性或可磁化颜料颗粒移动经过磁体(移动方向:箭头)的预定改变。根据一个实施方案,磁场产生装置包括:a)在进给路径的第一侧的第一磁体和第三磁体;和b)在进给路径的第二相对侧的、在第一与第三磁体之间的第二磁体,其中第一和第三磁体具有相同的极性并且其中第二磁体具有与第一和第三磁体互补的极性。根据另一实施方案,磁场产生装置进一步包括在进给路径的与第二磁体相同的一侧上的第四磁体,其具有第二磁体的极性且与第三磁体的极性互补。如EP 2 157 141 A1中记载的,磁场产生装置可以在包括片状磁性或可磁化颜料颗粒的层下方,或在其上方和下方。

[0129] 片状磁性或可磁化颜料颗粒的双轴取向可以通过使包括承载涂层的基材和软磁性板的组件以适当的速度沿着线性永磁体海尔贝克阵列(Halbach array)移动或移动穿过以适当的排列设置的两个以上的海尔贝克阵列的配置来进行。线性永磁(permanent)海尔贝克阵列由包括具有不同的磁化方向的多个磁体的组件构成。海尔贝克永磁体的详细说明由Z.Q.Zhu et D.Howe(Halbach permanent magnet machines and applications:a review,IEE.Proc.Electric Power Appl.,2001,148,第299-308页)给出。由此类线性永磁体海尔贝克阵列产生的磁场具有如下性能:其集中于一侧同时在另一侧几乎减弱为零。典型地,线性永磁体海尔贝克阵列包括:由例如木材或塑料、特别是已知为展现良好的自润滑性能和耐磨耗性的塑料例如聚缩醛(也称为聚氧亚甲基,POM)树脂制成的一个或多个的非磁性块(non-magnetic blocks),和由高矫顽力磁性材料例如钕-铁-硼(NdFeB)制成的磁体。

[0130] 片状磁性或可磁化颜料颗粒的双轴取向可以通过使包括承载涂层的基材和软磁

性板的组件以适当的速度移动穿过记载于EP 1 519 794 B1中的磁场产生装置来进行。适当的装置包括设置于组件表面的每一侧在其上方或下方的永磁体,以致磁场线基本上平行于组件表面。

[0131] 本文记载的OEL的生产方法包括:与步骤c)部分同时地或在步骤c)之后,优选部分同时地,使涂布组合物硬化的步骤(步骤d))。使涂布组合物硬化的步骤能够使片状磁性或可磁化颜料颗粒以所期望的图案固定在它们采用的位置和取向上从而形成OEL,由此将涂布组合物转化为第二状态。然而,从步骤c)结束至步骤d)开始的时间优选相对短,以便避免任何的去取向(de-orientation)和信息损失。典型地,在步骤c)结束与步骤d)开始之间的时间小于1分钟,优选小于20秒,进一步优选小于5秒。特别优选的是,在取向步骤c)结束与固化步骤d)开始之间实质上不存在时间间隔,即,步骤d)紧跟在步骤c)之后,或者在步骤c)依然在进行中的同时已经开始(部分同时地)。通过“部分同时地”,意味的是,两个步骤部分同时地进行,即,进行各个步骤的时间部分地重叠。在本文记载的上下文中,当硬化与步骤c)部分同时地进行时,必须理解的是,硬化在取向之后变得有效,以致片状磁性或可磁化颜料颗粒在OEL完全硬化或部分硬化之前取向。如本文所述,硬化步骤(步骤d))可以通过根据包括于涂布组合物中的粘结剂材料使用不同的手段或方法来进行,所述涂布组合物还包含片状磁性或可磁化颜料颗粒。

[0132] 硬化步骤通常可以为增加涂布组合物的粘度,以致形成粘附至基材的基本上为固体的材料的任意步骤。硬化步骤可以涉及基于挥发性组分例如溶剂的蒸发和/或水蒸发的物理方法(例如物理干燥)。本文中,可以使用热风、红外线或者热风 and 红外线的组合。选择性地,硬化方法可以包括化学反应,例如包括于涂布组合物中的粘结剂和任选的引发剂化合物和/或任选的交联性化合物的固化、聚合或交联。此类化学反应可以通过关于物理硬化方法的如上概述的热或IR辐射来引发,但可以优选地包括借助以下的化学反应的引发:辐射机理,其包括而限于紫外线-可见光辐射固化(下文中称为UV-Vis固化)和电子束辐射固化(E-束固化);氧化聚合(氧化网状化(oxidative reticulation),其典型地由氧和一种以上的催化剂的联合作用诱导,所述催化剂优选选自含钴催化剂、含钒催化剂、含锆催化剂、含铋催化剂和含锰催化剂组成的组);交联反应;或其任意组合。

[0133] 特别优选进行辐射固化,并且甚至更优选UV-Vis光辐射固化,因为这些技术有利地导致非常迅速的固化过程,因此大幅度地减少任何包括本文记载的OEL的物品的制备时间。此外,辐射固化具有以下优点:在暴露于固化辐射之后产生涂布组合物的粘度的几乎瞬时增加,从而使颗粒的任何进一步移动最小化。因此,可以基本上避免磁性取向步骤之后的取向的任何损失。特别优选的是,在波长分量(component)在电磁波谱的UV或蓝色部分(典型地为200nm至650nm;更优选200nm至420nm)中的光化性光(actinic light)的影响下通过光聚合进行辐射固化。作为光化性辐射(actinic radiation)的来源,用于UV-可见光固化的仪器可以包括高功率发光二极管(LED)灯、电弧放电灯例如中压汞弧光(MPMA)或金属蒸气弧光灯。

[0134] 本文记载的OEL的生产方法可以进一步包括:步骤e),将承载如此获得的OEL的基材从软磁性板上脱离或分离。

[0135] 本发明提供用于生产在基材上的光学效应层(OEL)的方法。本文记载的基材优选选自以下组成的组:纸或如纤维素等其它纤维材料(包括织造和非织造的纤维材料)、含

纸的材料、玻璃、金属、陶瓷、塑料和聚合物、金属化的塑料或聚合物、复合材料和其两种以上的混合物或组合。典型的纸、类纸 (paper-like) 或其它纤维材料由各种纤维制成, 所述各种纤维包括而限于马尼拉麻、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) 和包括双轴取向的聚丙烯 (BOPP) 的聚丙烯 (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。金属化的塑料或聚合物的典型实例包括金属连续或不连续地沉积在它们的表面上的上述的塑料或聚合物材料。金属的典型实例包括而限于铝 (Al)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、金 (Au)、银 (Ag)、其合金和两种以上的上述金属的组合。上述塑料或聚合物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。复合材料的典型实例包括而限于: 纸和至少一种塑料或聚合物材料例如上述那些以及引入类纸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。当然, 基材可以进一步包含本领域技术人员已知的添加剂例如填充剂、施胶剂、增白剂、加工助剂、增强或增湿剂等。当根据本发明生产的OEL用于包括例如指甲油 (fingernail lacquers) 的装饰性或化妆目的时, 所述OEL可以在包括指甲、人工指甲或动物或人类的其它部分的其它种类的基材上生产。

[0136] 根据本发明生产的OEL应该在安全文档上且为了进一步提高安全水平和抵抗以防所述安全文档的伪造和违法复制, 基材可以包括印刷的、涂布的或激光标识的或激光穿孔的标记、水印、防伪安全线、纤维、乱板、发光化合物、窗、箔、贴标和其两种以上的组合。同样为了进一步提高安全水平和抵抗以防安全文档的伪造和违法复制, 基材可以包括一种以上的标记物质或示踪物和/或机器可读物质 (例如发光物质、UV/可见光/IR吸收物质、磁性物质和其组合)。

[0137] 如果需要, 在步骤a) 之前, 底漆层可以施加至基材。这可以提高本文记载的光学效应层 (OEL) 的品质或促进粘合。此类底漆层的实例可以在WO 2010/058026 A2中查询到。

[0138] 为了通过耐污或耐化学品性和清洁度 (cleanliness) 来增加耐久性并由此增加物品的循环寿命, 包括通过本文记载的方法获得的光学效应层 (OEL) 的安全文档或装饰性元件或物体, 或者为了改造它们的美学外观 (例如光学光泽), 一层以上的保护层可以施加在光学效应层 (OEL) 之上。在存在时, 一层以上的保护层典型地由保护性清漆来制成。这些可以是透明的或略带颜色的 (colored) 或着色的 (tinted), 并且可以或多或少是有光泽的。保护性清漆可以为辐射固化性组合物、热干燥性组合物或其任意组合。优选地, 一层以上的保护层为辐射固化性组合物, 更优选的UV-Vis固化性组合物。保护层典型地在形成光学效应层 (OEL) 之后施加。

[0139] 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)。

[0140] 本文记载的光学效应层 (OEL) 可以直接设置在基材上, 所述基材上其应该永久保持 (例如用于纸币应用)。选择性地, 光学效应层 (OEL) 出于生产目的也可以设置在临时基材上, 从其上接着除去OEL。特别是当粘结剂材料依然处于其流体状态时, 这可以例如促进光学效应层 (OEL) 的生产。之后, 在使涂布组合物硬化以生产光学效应层 (OEL) 之后, 临时基材可以从OEL除去。

[0141] 选择性地,在另一实施方案中,粘合层可以存在于光学效应层(OEL)上或可以存在于包括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在与OEL相同的一侧上且在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固化步骤之后施加。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,此类物品可以附接至各种各样的文档或其它物品或制品。选择性地,包括本文记载的光学效应层(OEL)的本文记载的基材可以是转印箔的形式,其可以在单独的转印步骤中施加至文档或物品。出于该目的,基材设置有其上如本文记载生产了光学效应层(OEL)的剥离涂膜。一层以上的粘合层可以施加在所生产的光学效应层(OEL)上。

[0142] 本文还记载的是包括大于一层,即两层、三层、四层等的通过本文记载的方法获得的光学效应层(OEL)的基材。

[0143] 本文还记载的是包括根据本发明生产的光学效应层(OEL)的物品,特别是安全文档、装饰性元件或物体。物品,特别是安全文档、装饰性元件或物体可以包括大于一层(例如两层、三层等)的根据本发明生产的OEL。

[0144] 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)。

[0145] 装饰性元件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、家具和指甲制品。

[0146] 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。

[0147] 选择性地,光学效应层(OEL)可以在辅助基材例如防伪安全线、防伪安全条、箔、贴标、窗或标签上生产,由此在分离步骤中转印至安全文档。

[0148] 本领域技术人员可以设想对上述特定实施方案的数种修改,而不偏离本发明的主旨。此类修改由本发明所涵盖。

[0149] 进一步,遍及本说明书所提及的全部文献由此在本文中全部如前所述以它们的整体作为参考而并入。

[0150] 实施例

[0151] 黑色商业票据(Gascogne Laminates M-cote 120)用作下述实施例用的基材(x20)。

[0152] 表1中记载的UV固化性丝网印刷墨用作包含片状光学可变的磁性颜料颗粒的涂布组合物,从而形成涂层(x30)。涂布组合物施加在基材(x20)上,所述施加通过使用T90丝网的手工丝网印刷来进行,从而形成厚度为约20 μ m的涂层(x30)。

[0153] 表1

[0154]	环氧丙烯酸酯低聚物	36%
	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体	13.5%
	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%
	Tego® Foamex N (Evonik)	2%
	片状光学可变的磁性颜料颗粒(7层)(*)	16.5%

[0155] (*) 金色至绿色光学可变的磁性颜料颗粒,薄片形状为:直径d50为约9 μm 且厚度为约1 μm ,从Viavi Solutions,Santa Rosa,CA获得。

[0156] 图3A-6A中描绘的设备用于使由表1中记载的UV固化性丝网印刷墨制成的涂层(x30)中的片状光学可变的磁性颜料颗粒取向,从而生产图4B-6B的光学效应层(OEL)。

[0157] 在通过使包括承载涂层(x30)的基材(x20)和软磁性板(x10)的组件(x00)移动穿过静态磁场产生装置(x40)的非均匀磁场而已磁性转印标记之后,磁性取向的片状光学可变的颜料颗粒与磁性取向步骤部分同时地,通过使用来自Phoseon(Type FireFlex 50 $\times$ 75mm,395nm,8W/cm²)的UV-LED-灯使涂层(x30)进行UV固化来固定/冻结。

[0158] 如此获得的OEL的照片使用以下装配来拍摄:

[0159] -光源:以距OEL的每一侧为45°放置的两个白色LED阵列光源(THORLAB LIU004)

[0160] -照相机:具有USB接口的来自Basler(acA2500-14uc)的彩色照相机,分辨率2590像素 $\times$ 1942像素

[0161] -物镜:远心透镜

[0162] -将彩色图像使用免费软件(Fiji)来转换为黑白图像。

[0163] 实施例E1-E2和比较例C1-C2(图3A-B)

[0164] 具有圆圈形状的标记使用由包含羰基铁作为软磁性颗粒的组合物制成的软磁性板(310)来磁性转印。在软磁性板(310)中使用四种不同的浓度的软磁性颗粒。以下表2表明用于生产E1-E2和C1-C2的OEL的软磁性板(310)的组成。

[0165] 表2

成分	C1	C2	E1	E2
环氧树脂(1170, 来自PHD-24)	65.7重量%	58.4重量%	51.1重量%	13.6重量%
硬化剂(130, 来自PHD-24)	21.7重量%	19.3重量%	16.9重量%	4.4重量%
Aerosil® 200 Evonik Industries AG, 比表面积200m ² /g。 SiO ₂ 含量>99.8重量%, d ₅₀ = 1-10μm	2.9重量%	2.9重量%	2.9重量%	-
羰基铁粉末 BASF, 球形状, d ₅₀ = 4-6μm, 密度7.7kg/dm ³	9.7重量%	19.4重量%	29.1重量%	82重量%

[0167] 软磁性板 (310) 独立地通过以下来制备: 将表2的成分在2500rpm的快速混合机 (Flack Tek Inc DAC 150SP) 中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板 (310) 的尺寸为A1=A2=40mm和A3=1mm, 如图3A中表明的。

[0168] 直径为20mm的圆圈在如此获得的软磁性板 (310) 中通过使用0.5mm直径网丝 (计算机控制的机械雕刻机, IS500, 来自Gravograph) 机械地雕刻, 从而产生凹陷。凹陷深度 (雕刻深度) 为软磁性板 (310) 的总厚度的80% (即, 绝对深度为0.8mm)。

[0169] 承载涂层 (330) (A4=35mm和A5=35mm) 的基材 (320) 独立地放置在各软磁性板 (310) 之上, 该涂层 (330) 面对外界并且雕刻的标记面对基材 (320), 从而形成组件 (300)。如此获得的组件 (300) 仅出于说明性目的在图3A的分解图 (exploded view) 中示出, 因为在软磁性板 (310) 与基材 (320) 之间不存在间隙。

[0170] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向: 使上述组件 (300) 独立地转移至作为线性永磁体海尔贝克阵列 (340) 的静态磁场产生装置的非均匀磁场, 从而使所述颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。

[0171] 如图3A中示出的, 海尔贝克阵列 (340) 包括5个NdFeB N42永磁体 (Webcraft AG)。5个永磁体 (L1=15mm、L2=15mm和L3=10mm) 沿着它们的长度或它们的宽度选择性地磁化。5个永磁体固定在由POM (聚氧亚甲基) 制成的支架 (holder) 的凹处 (为了清晰, 未在图中示出)。两个永磁体之间的距离 (L4) 为2mm。

[0172] 如图3A中示出的, 组件 (300) 独立地放置在离海尔贝克阵列 (340) 的距离L5=11mm处, 在所述海尔贝克阵列的高度的中点处 (即, 离所述海尔贝克阵列的底部的距离L6= $\frac{1}{2}$ L3=5mm)。

[0173] 组件 (300) 在由海尔贝克阵列 (340) 产生的磁场中且在平行于所述阵列 (340) 的方向上以线性速度10cm/s独立地往返移动两次。组件 (300) 的移动限制在海尔贝克阵列 (340) 内, 从而将标记磁性转印至尚未硬化的涂布组合物。

[0174] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有圆圈形状的标记的OEL。由此获得的磁性取向图案与磁性取向部分同时地, 独立地通过上述UV固化来固

定。这通过以下来实现：在组件(300)依然经历由海尔贝克阵列(340)产生的磁场的同时，在第二路径结束时打开UV-LED-灯2秒时间。

[0175] 图3B示出如上所述获得的C1(图3B-1)、C2(图3B-2)、E1(图3B-3)和E2(图3B-4)的图像。如图3B-1中示出的，当使用由包含9.7重量%的羰基铁粉末的组合物(C1)制成的软磁性板时，几乎不发生标记的磁性转印。如图3B-2中示出的，当使用由包含19.4重量%的羰基铁粉末的组合物(C2)制成的软磁性板时，标记不仅不良地磁性转印，还几乎没有3D效果是可见的。当使用由包含29.1重量%的羰基铁粉末的组合物(E1)制成的软磁性板时，3D效果变得更明显，其中当使用由包含82重量%的羰基铁粉末的组合物(E2)制成的软磁性板时，所述3D效果显著地增加。

[0176] 实施例E3-E5和(图4A-B)

[0177] 具有圆圈形状的标记使用由组合物E2制成的软磁性板(410)来磁性转印。使用在软磁性板(410)中的具有三个不同深度的凹陷。

[0178] 软磁性板(410)独立地通过以下来制备：将E2的成分(参见表2)在2500rpm的快速混合机(Flack Tek Inc DAC 150SP)中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板(410)的尺寸为 $A1=A2=40\text{mm}$ 和 $A3=1.4\text{mm}$ ，如图4A中表明的。

[0179] 直径为20mm的圆圈在如此获得的软磁性板(410)中通过使用0.5mm直径网丝(计算机控制的机械雕刻机，IS500，来自Gravograph)独立地机械地雕刻，从而产生凹陷。凹陷深度(雕刻深度)为E3的总厚度的5% (绝对雕刻深度为 $70\mu\text{m}$)、E4的10% (绝对雕刻深度为 $140\mu\text{m}$)和E5的50% (绝对雕刻深度为 $700\mu\text{m}$)。

[0180] 承载涂层(430) ($A4=35\text{mm}$ 和 $A5=35\text{mm}$)的基材(420)独立地放置在各软磁性板(410)之上，该涂层(430)面对外界并且雕刻的标记面对基材(420)，从而形成组件(400)。

[0181] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向：使上述组件(400)独立地转移至作为线性永磁体海尔贝克阵列(440)的静态磁场产生装置的非均匀磁场，从而使所述颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。海尔贝克阵列(440)与关于C1-2和E1-2先前描述的相同。

[0182] 如图4A中示出的，组件(400)独立地放置在离海尔贝克阵列(440)的距离 $L5=11\text{mm}$ 处，在所述海尔贝克阵列的高度的中点处(即，离所述海尔贝克阵列的底部的距离 $L6=1/2 L3=5\text{mm}$)。

[0183] 组件(400)在由海尔贝克阵列(440)产生的磁场中且在平行于所述阵列(440)的方向上以线性速度 10cm/s 独立地往返移动两次。组件(400)的移动限制在线性永磁体海尔贝克阵列(440)内，从而将标记磁性转印至尚未硬化的涂布组合物。

[0184] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有圆圈形状的标记的OEL。所述由此获得的磁性取向图案与磁性取向部分同时地，独立地通过上述UV固化来固定。这通过以下来实现：在组件(400)依然经历由海尔贝克阵列(440)产生的磁场的同时，在第二路径结束时打开UV-LED-灯2秒时间。

[0185] 图4B示出如上所述获得的E3(图4B-1)、E4(图4B-2)和E5(图4B-3)的图像。

[0186] 比较例C3(图5A-B)

[0187] 具有“ABC”字母形状的标记使用由组合物E2制成的软磁性板(510)来磁性转印。软

磁性板 (510) 通过以下来制备:将E2的成分(参见表2)在2500rpm的快速混合机(Flack Tek Inc DAC 150SP)中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板 (510) 的尺寸为 $A1=A2=40\text{mm}$ 和 $A3=1.6\text{mm}$,如图5A中表明的。

[0188] 具有“ABC”字母形状的标记在如此获得的软磁性板 (510) 中通过使用0.5mm直径网丝(计算机控制的机械雕刻机,IS500,来自Gravograph)机械地雕刻,从而产生凹陷。凹陷深度(雕刻深度)为软磁性板 (510) 的厚度的80% (即,绝对深度为1.28mm)。

[0189] 承载涂层 (530) ($A4=35\text{mm}$ 和 $A5=35\text{mm}$) 的基材 (520) 独立地放置在软磁性板 (510) 之上,该涂层 (530) 面对外界并且雕刻的标记面对基材 (520),从而形成组件 (500)。

[0190] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向:使上述组件 (500) 独立地暴露于与EP 2 155 498 B1的图5中记载的那种相似的磁场产生装置 (540),从而使所述颜料颗粒中的至少一部分单轴取向。

[0191] 如图5A中示出的,由两个NdFeB N42永磁体(Webcraft AG, $A6=40\text{mm}$, $A7=10\text{mm}$ 和 $A8=10\text{mm}$) 构成的磁场产生装置 (540) 沿着它们的高度 ($A8$) 磁化并且以彼此距离44mm胶粘(glued)在由POM制成的板 ($A9=64\text{mm}$, $A6=40\text{mm}$ 和 $A10=1\text{mm}$) 上,以致一个磁体的南极和另一个磁体的北极指向由POM制成的板。组件 (500) 放置在离所述磁场产生装置 (540) 的上表面的距离 $A11=5\text{mm}$ 处,以致组件 (500) 的中心与磁场产生装置 (540) 的中心合一,标记的左右两侧面对NdFeB永磁体的长度 ($A6$),如图5A中示出的。组件 (500) 保持为静态的。

[0192] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有“ABC”字母形状的标记的OEL。所述如此获得的磁性取向图案与暴露于磁场装置 (540) 部分同时地,通过如上所述的UV固化来固定。这通过以下来实现:在组件 (500) 依然经历由磁场产生装置 (540) 产生的磁场的同时,打开UV-LED-灯2秒时间。

[0193] 图5B示出在两个观察方向(90° 角度)下且如上所述获得的图像。C3的具有“ABC”字母形状的标记表现为三维物体。然而,如此获得的OEL经受差的品质,因为标记的一部分缺失,特别是在其中凹陷遵循基本上平行于磁场线的方向的位置处。

[0194] 实施例E6 (图6A-B)

[0195] 具有“ABC”字母形状的标记使用由组合物E2制成的软磁性板 (610) 来磁性转印。软磁性板 (610) 通过以下来制备:将E2的成分(参见表2)在2500rpm的快速混合机(Flack Tek Inc DAC 150SP)中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板 (610) 的尺寸为 $A1=A2=40\text{mm}$ 和 $A3=1.6\text{mm}$,如图6A中表明的。

[0196] 具有“ABC”字母形状的标记在如此获得的软磁性板 (610) 中通过使用0.5mm直径网丝(计算机控制的机械雕刻机,IS500,来自Gravograph)机械地雕刻,从而产生凹陷。凹陷深度(雕刻深度)为软磁性板 (610) 的厚度的80% (即,绝对深度为1.28mm)。

[0197] 承载涂层 (630) ($A4=35\text{mm}$ 和 $A5=35\text{mm}$) 的基材 (620) 独立地放置在软磁性板 (610) 之上,该涂层 (630) 面对外界并且雕刻的标记面对基材 (620),从而形成组件 (600)。

[0198] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向:使上述组件 (600) 转移至作为线性永磁体海尔贝克阵列 (640) 的静态磁场产生装置的非均匀磁场,从而使所述颜料颗粒中的至少一部分双轴取向。海尔贝克阵列 (640) 与关于C1-3和E1-5先前描述的相同。

[0199] 如图6A中示出的,组件 (600) 放置在离海尔贝克阵列 (640) 的距离 $L5=13\text{mm}$ 处,在所述海尔贝克阵列的高度的中点处(即,离所述海尔贝克阵列的底部的距离 $L6=\frac{1}{2} L3=$

5mm)。

[0200] 组件(600)在由海尔贝克阵列(640)产生的磁场中且在平行于所述阵列(640)的方向上以线性速度10cm/s往返移动两次。组件(600)的移动限制在海尔贝克阵列(640)内,从而将标记磁性转印至尚未硬化的涂布组合物。

[0201] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有“ABC”字母形状的标记的OEL。所述如此获得的磁性取向图案与磁性取向部分同时地,通过如上所述的UV固化来固定。这通过以下来实现:在组件(600)依然经历由磁场产生装置(640)产生的磁场的同时,打开UV-LED-灯2秒时间。

[0202] 图6B示出在两个观察方向(90°角度)下且如上所述获得的图像。具有“ABC”字母形状的标记表现为完整且良好分辨的三维物体。所感知的3D效果不仅是显著的,而且从该两个观察方向看是相同的。

[0203] 实施例E7(图7A-C)

[0204] 具有“ABC”字母形状的标记使用由组合物E2制成的软磁性板(710)来磁性转印。软磁性板(710)通过以下来制备:将E2的成分(参见表2)在2500rpm的快速混合机(Flack Tek Inc DAC 150SP)中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板(710)的尺寸为 $A1=34\text{mm}$, $A2=20\text{mm}$ 和 $A3=2\text{mm}$,如图7A中表明的。

[0205] 具有“ABC”字母形状的标记在如此获得的软磁性板(710)中通过使用0.5mm直径网丝(计算机控制的机械雕刻机,IS500,来自Gravograph)机械地雕刻,从而产生凹陷。凹陷深度(雕刻深度)为软磁性板(710)的厚度的80%(即,绝对深度为1.6mm)。

[0206] 承载涂层(730)($A4=34\text{mm}$ 和 $A5=20\text{mm}$)的基材(720)独立地放置在软磁性板(710)之上,该涂层(730)面对外界并且雕刻的标记面对基材(720),从而形成组件(700)。

[0207] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向:将上述组件(700)转移至包括由NdFeB N45(Webcraft AG)制成且尺寸为 $20\text{mm}(L1) \times 50\text{mm}(L2) \times 10\text{mm}(L3)$ 的两个永磁体(741a和741b)的静态磁场产生装置(740)的非均匀磁场,其中所述两个永磁体(741a和741b)各自的磁轴平行于基材(720)表面且在基材(720)表面的平面中,并且所述两个永磁体(741a和741b)具有相同的磁化方向。两个永磁体(741a和741b)之间的距离($L4$)为45mm。

[0208] 如图7A-B中示出的,组件(700)以以下方位放置在两个永磁体(741a和741b)之间的空间中:离所述两个永磁体(741a和741b)的下表面的垂直距离 $L6=5\text{mm}$,并且离第一永磁体(741a)的水平距离 $L5=18\text{mm}$,标记的上下两侧面对两个永磁体(741a和741b)的距离 $L1$ 。

[0209] 组件(700)在由磁场产生装置(740)的所述两个永磁体产生的磁场中且在平行于所述两个永磁体(741a和741b)的维度(dimension) $L1$ 的方向上以线性速度10cm/s往返移动(参见箭头)八次。移动的总范围($L9$)为约100mm。

[0210] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有“ABC”字母形状的标记的OEL。所述如此获得的磁力感应取向图案与磁性取向部分同时地,通过如上所述的UV固化来固定。这通过以下来实现:在最后一次通过结束时使组件(700)暴露于UV-LED-灯2秒时间,所述组件(700)接着从由磁场产生装置(740)产生的场中移除。

[0211] 图7C示出在两个观察方向(90°角度)下且如上所述获得的图像。具有“ABC”字母形状的标记表现为完整且良好分辨的三维物体。所感知的3D效果不仅是显著的,而且从该两个观察方向看是相同的。

[0212] 实施例E8 (图8A-C)

[0213] 具有“ABC”字母形状的标记使用由组合物E2制成的软磁性板 (810) 来磁性转印。软磁性板 (810) 通过以下来制备: 将E2的成分 (参见表2) 在2500rpm的快速混合机 (Flack Tek Inc DAC 150SP) 中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板 (810) 的尺寸为 $A1=34\text{mm}$, $A2=20\text{mm}$ 和 $A3=2\text{mm}$, 如图8A中表明的。

[0214] 具有“ABC”字母形状的标记在如此获得的软磁性板 (810) 中通过使用0.5mm直径网丝 (计算机控制的机械雕刻机, IS500, 来自Gravograph) 机械地雕刻, 从而产生凹陷。凹陷深度 (雕刻深度) 为软磁性板 (810) 的厚度的80% (即, 绝对深度为1.6mm)。

[0215] 承载涂层 (830) ($A4=34\text{mm}$ 和 $A5=20\text{mm}$) 的基材 (820) 独立地放置在软磁性板 (810) 之上, 该涂层 (830) 面对外界并且雕刻的标记面对基材 (820), 从而形成组件 (800)。

[0216] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向: 将上述组件 (800) 转移至包括由NdFeB N45 (Webcraft AG) 制成且尺寸为 20mm (L1) $\times$ 10mm (L2) $\times$ 50mm (L3) 的两个永磁体 (841a和841b) 的静态磁场产生装置 (840) 的非均匀磁场, 其中所述两个永磁体各自的磁轴垂直于基材 (820) 表面并且其中所述两个永磁体 (841a和841b) 具有相反的磁化方向 (所述磁体之一的北极指向基材 (820) 表面并且另一个的南极指向基材 (820) 表面)。两个永磁体 (841a和841b) 之间的距离 (L4) 为47mm。

[0217] 如图8A-B中示出的, 组件 (800) 以以下方位放置在两个永磁体 (841a和841b) 之间的空间中: 离所述两个永磁体 (841a和841b) 的下表面的垂直距离 $L6=3\text{mm}$ 并且离第一永磁体 (841a) 的水平距离 $L5=5\text{mm}$, 标记的上下两侧面面对两个永磁体 (841a和841b) 的距离L。

[0218] 组件 (800) 在由磁场产生装置 (840) 的所述两个永磁体 (841a和841b) 产生的磁场中且在平行于所述两个永磁体 (841a和841b) 的维度L1的方向上以线性速度10cm/s往返移动 (参见箭头) 八次。移动的总范围 (L9) 为约100mm。

[0219] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有“ABC”字母形状的标记的OEL。所述如此获得的磁力感应取向图案与磁性取向部分同时地, 通过如上所述的UV固化来固定。这通过以下来实现: 在最后一次通过结束时使组件 (800) 暴露于UV-LED-灯2秒时间, 所述组件 (800) 接着从由磁场产生装置 (840) 产生的场中移除。

[0220] 图8C示出在两个观察方向 (90° 角度) 下且如上所述获得的图像。具有“ABC”字母形状的标记表现为完整且良好分辨的三维物体。所感知的3D效果不仅是显著的, 而且从该两个观察方向看是相同的。

[0221] 实施例E9 (图9A-C)

[0222] 具有“ABC”字母形状的标记使用由组合物E2制成的软磁性板 (910) 来磁性转印。软磁性板 (910) 通过以下来制备: 将E2的成分 (参见表2) 在2500rpm的快速混合机 (Flack Tek Inc DAC 150SP) 中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板 (910) 的尺寸为 $A1=34\text{mm}$, $A2=20\text{mm}$ 和 $A3=2\text{mm}$, 如图9A中表明的。

[0223] 具有“ABC”字母形状的标记在如此获得的软磁性板 (910) 中通过使用0.5mm直径网丝 (计算机控制的机械雕刻机, IS500, 来自Gravograph) 机械地雕刻, 从而产生凹陷。凹陷深度 (雕刻深度) 为软磁性板 (910) 的厚度的80% (即, 绝对深度为1.6mm)。

[0224] 承载涂层 (930) ($A4=34\text{mm}$ 和 $A5=20\text{mm}$) 的基材 (920) 独立地放置在软磁性板 (910) 之上, 该涂层 (930) 面对外界并且雕刻的标记面对基材 (920), 从而形成组件 (900)。

[0225] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向：将上述组件(900)转移至包括由NdFeB N45(Webcraft AG)制成且尺寸为50mm(L1)×20mm(L2)×10mm(L3)的两个永磁体(941a和941b)的静态磁场产生装置(940)的非均匀磁场，其中所述两个永磁体(941a和941b)各自的磁轴平行于基材(920)表面并且所述两个永磁体(941a和941b)具有相反的磁化方向。两个永磁体(941a和941b)之间的距离(L4)为50mm。

[0226] 如图9A-B中示出的，组件(900)以以下方位放置在两个永磁体(941a和941b)之间的空间中：离所述两个永磁体(941a和941b)的下表面的垂直距离L6=2mm并且离第一永磁体(941a)的水平距离L5=10mm，标记的上下两侧面对两个永磁体(941a和941b)的距离L1。

[0227] 组件(900)在由磁场产生装置(940)的所述两个永磁体(941a和941b)产生的磁场中且在平行于所述两个永磁体(941a和941b)的维度L1的方向上以线性速度10cm/s往返移动(参见箭头)八次。移动的总范围(L9)为约130mm，从而将标记磁性转印至尚未硬化的涂布组合物。

[0228] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有“ABC”字母形状的标记的OEL。所述如此获得的磁力感应取向图案与磁性取向部分同时地，通过如上所述的UV固化来固定。这通过以下来实现：在最后一次通过结束时使组件(900)暴露于UV-LED-灯2秒时间，所述组件(900)接着从由磁场产生装置(940)产生的场中移除。

[0229] 图9C示出在两个观察方向(90°角度)下且如上所述获得的图像。具有“ABC”字母形状的标记表现为完整且良好分辨的三维物体。所感知的3D效果不仅是显著的，而且从该两个观察方向看是相同的。

[0230] 实施例E10(图10A-C)

[0231] 具有“ABC”字母形状的标记使用由组合物E2制成的软磁性板(1010)来磁性转印。软磁性板(1010)通过以下来制备：将E2的成分(参见表2)在2500rpm的快速混合机(Flack Tek Inc DAC 150SP)中彻底地混合3分钟。然后将混合物倾入硅模具中并且静置三天以完全硬化。如此获得的软磁性板(1010)的尺寸为A1=34mm，A2=20mm和A3=2mm，如图10A中表明的。

[0232] 具有“ABC”字母形状的标记在如此获得的软磁性板(1010)中通过使用0.5mm直径网丝(计算机控制的机械雕刻机，IS500，来自Gravograph)机械地雕刻，从而产生凹陷。凹陷深度(雕刻深度)为软磁性板(1010)的厚度的80%(即，绝对深度为1.6mm)。

[0233] 承载涂层(1030)(A4=34mm和A5=20mm)的基材(1020)独立地放置在软磁性板(1010)之上，该涂层(1030)面对外界并且雕刻的标记面对基材(1020)，从而形成组件(1000)。

[0234] 片状光学可变的磁性颜料颗粒通过以下来磁性取向：使上述组件(1000)转移至包括由NdFeB N45(Webcraft AG)制成且尺寸为20mm(L1)×20mm(L2)×10mm(L3)的四个永磁体(1041a、1041b、1041c和1041d)的静态磁场产生装置(1040)的非均匀磁场，其中所述四个永磁体(1041a、1041b、1041c和1041d)各自的磁轴垂直于基材(1020)。四个永磁体(1041a、1041b、1041c和1041d)以交错构造设置，由第三永磁体(1041c)和第四永磁体(1041d)形成的纵列(column)与由第一永磁体(1041a)和第二永磁体(1041b)形成的纵列相比沿着L1维度偏离(offset)距离L8=20mm，所述永磁体的两个纵列之间的距离(L4)为48mm并且各纵列中的永磁体之间的距离(L7)为20mm。第一永磁体(1041a)和第二永磁体(1041b)所指向的磁

化方向与第三永磁体 (1041c) 和第四永磁体 (1041d) 的磁化方向相反,如图10A中表明的。

[0235] 如图10A-B中示出的,组件 (1000) 以以下方位放置在四个永磁体 (1041a、1041b、1041c和1041d) 之间的空间中:离所述四个永磁体 (1041a、1041b、1041c和1041d) 的下表面的垂直距离 $L6=10\text{mm}$ 并且离由第一永磁体 (1041a) 和第二永磁体 (1041b) 形成的纵列的水平距离 $L5=23\text{mm}$,标记的上下两侧面对四个永磁体 (1041a、1041b、1041c和1041d) 的距离 $L1$ 。

[0236] 组件 (1000) 在由磁场产生装置 (1040) 产生的磁场中且在平行于所述四个永磁体 (1041a、1041b、1041c和1041d) 的维度 $L1$ 的方向上以线性速度 10cm/s 往返移动(参见箭头)八次。移动的总范围 ($L9$) 为约 160mm ,从而将标记磁性转印至尚未硬化的涂布组合物。

[0237] 片状光学可变的颜料颗粒的如此获得的磁性取向图案导致展示具有“ABC”字母形状的标记的OEL。所述如此获得的磁力感应取向图案与磁性取向部分同时地,通过如上所述的UV固化来固定。这通过以下来实现:在最后一次通过结束时使组件 (1000) 暴露于UV-LED-灯2秒时间,所述组件 (1000) 接着从由磁场产生装置 (1040) 产生的场中移除。

[0238] 图10C示出在两个观察方向 (90° 角度) 下且如上所述获得的图像。具有“ABC”字母形状的标记表现为完整且良好分辨的三维物体。所感知的3D效果不仅是显著的,而且从该两个观察方向看是相同的。

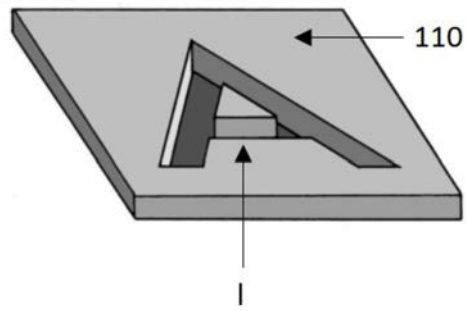


图1A

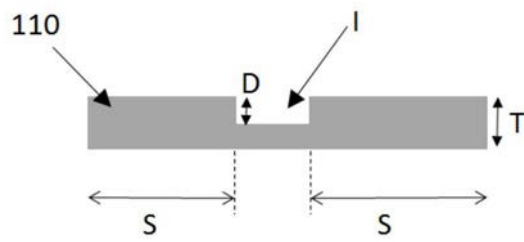


图1B

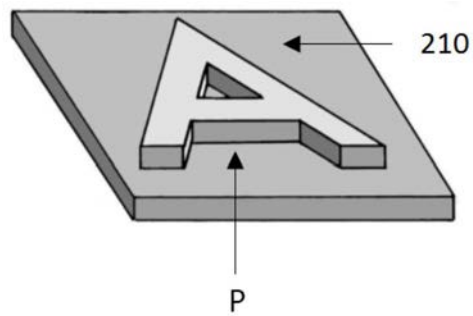


图2A

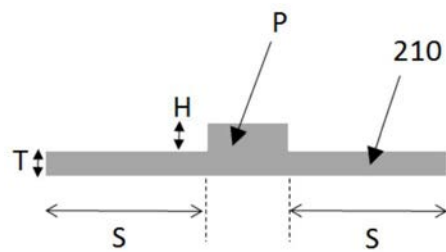


图2B

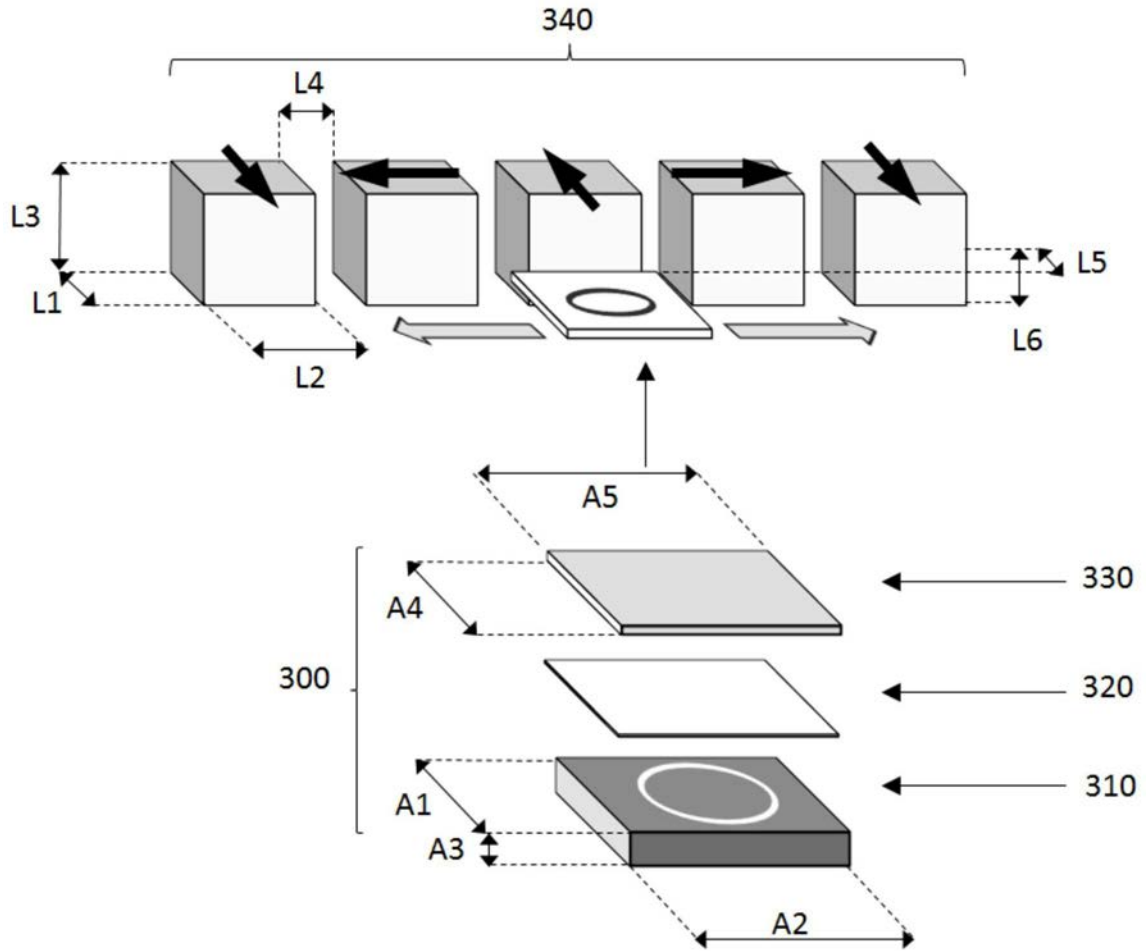


图3A

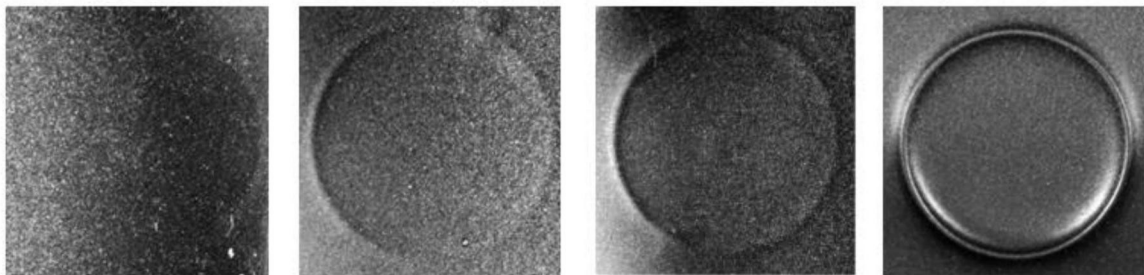


图 3B-1

图 3B-2

图 3B-3

图 3B-4

图3B

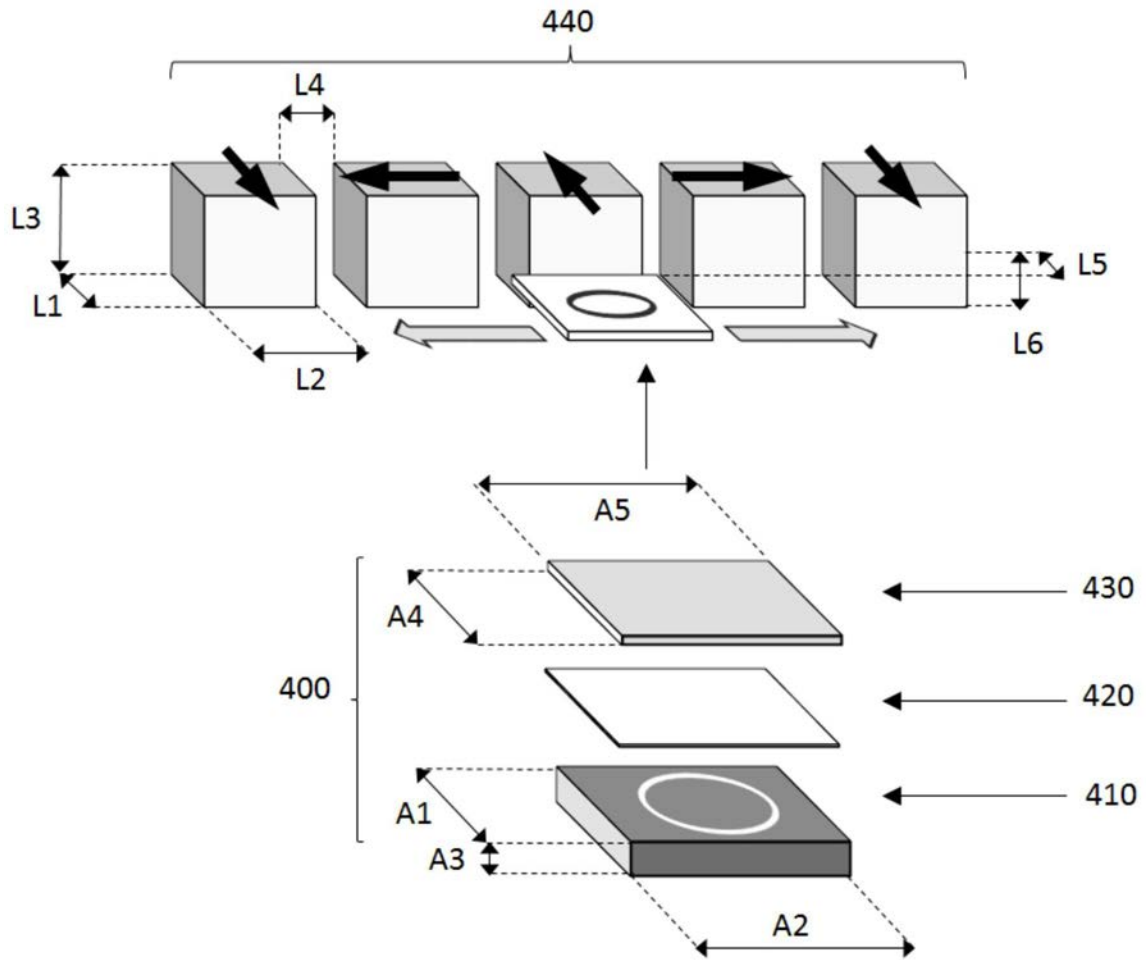


图4A

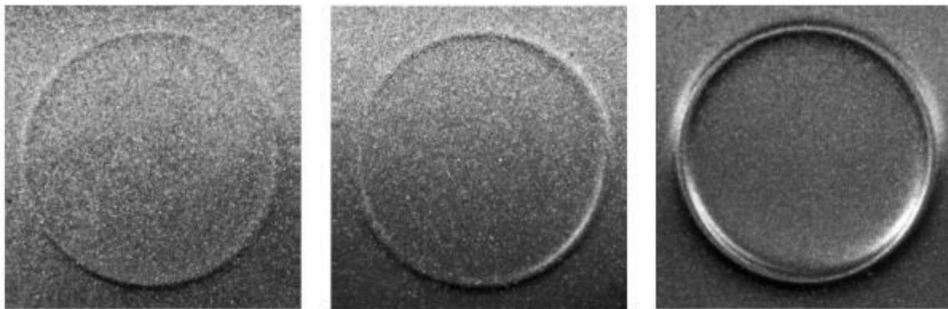


图 4B-1

图 4B-2

图 4B-3

图4B

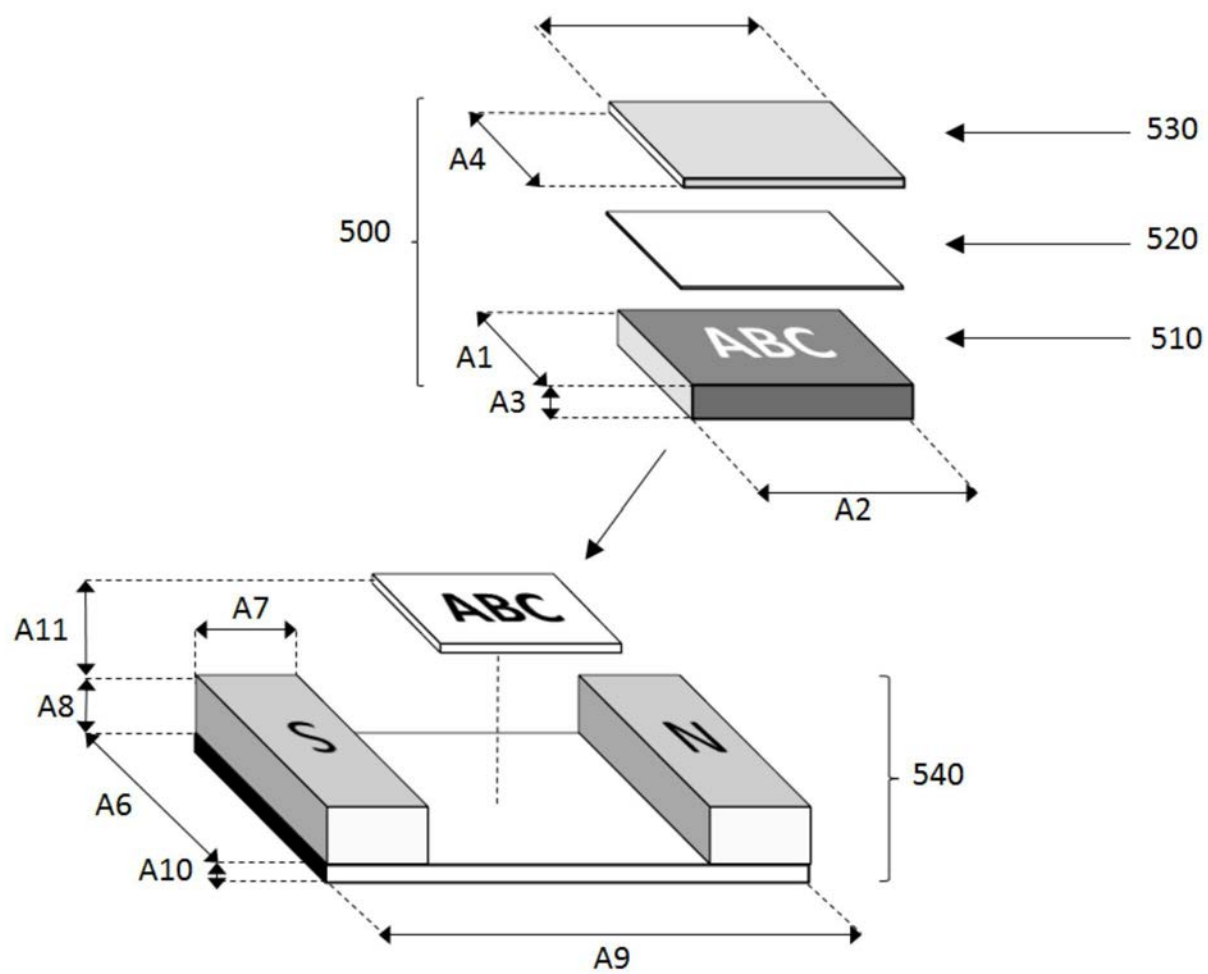


图5A

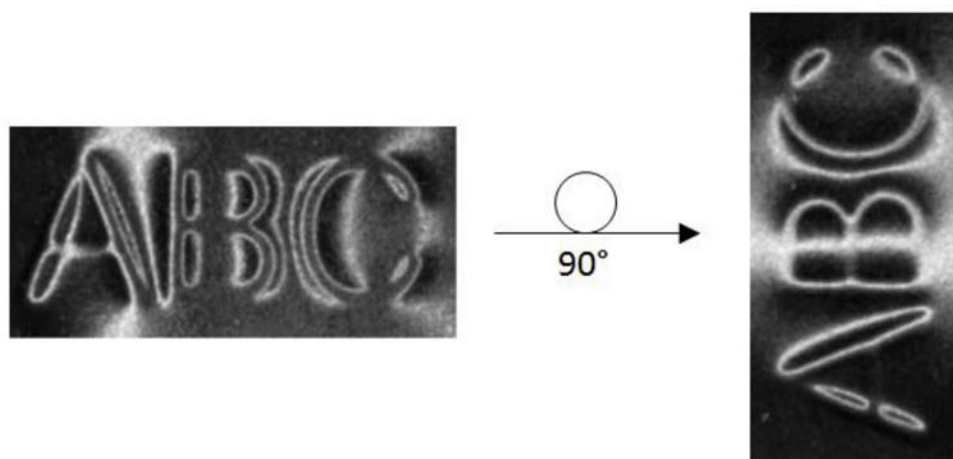


图5B

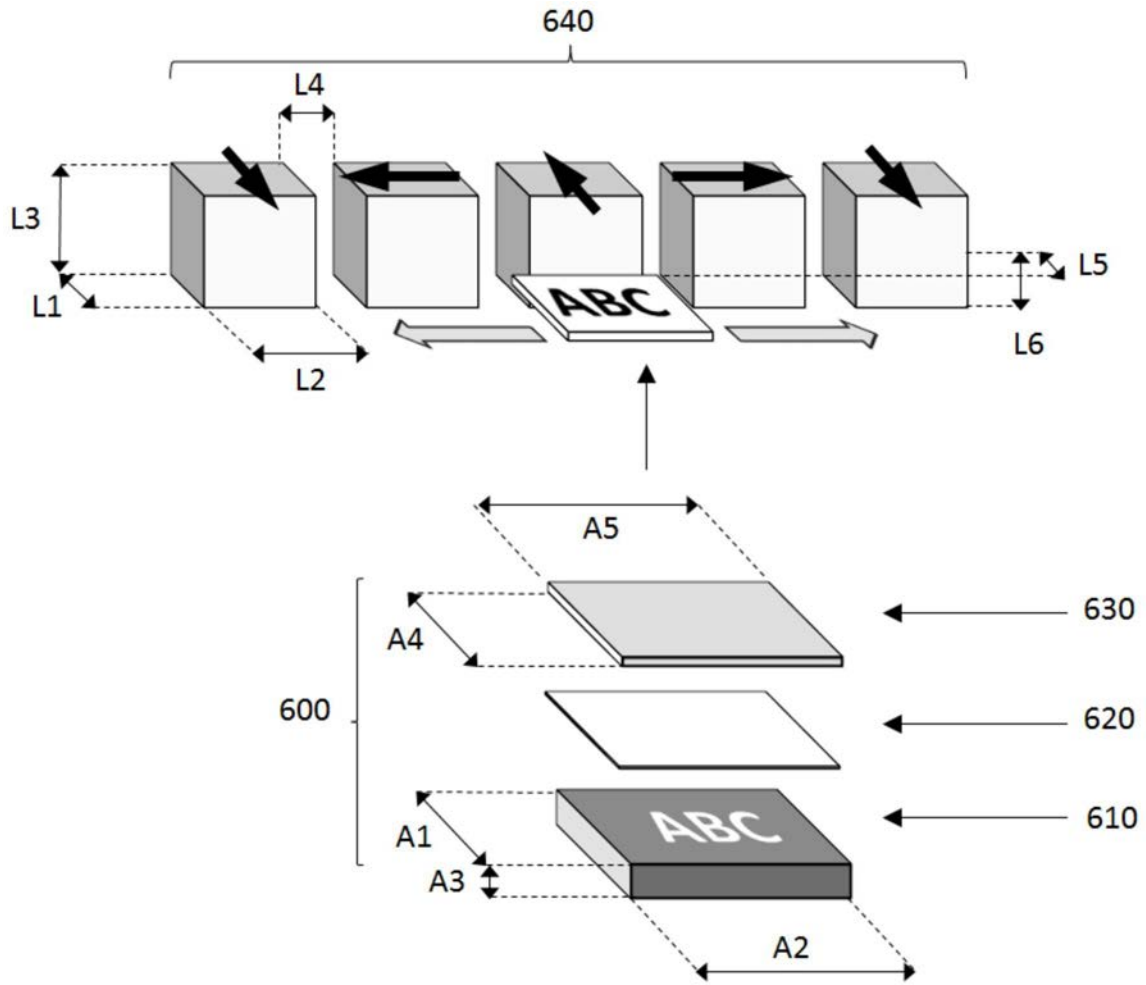


图6A

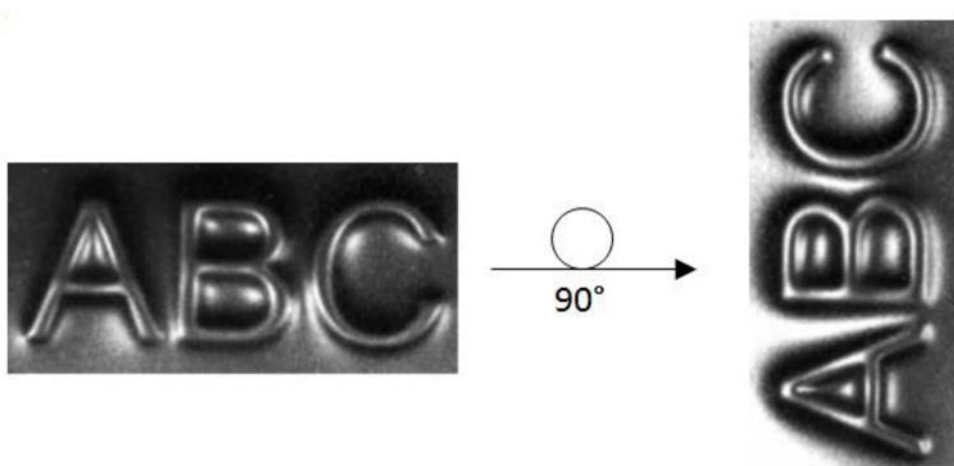


图6B

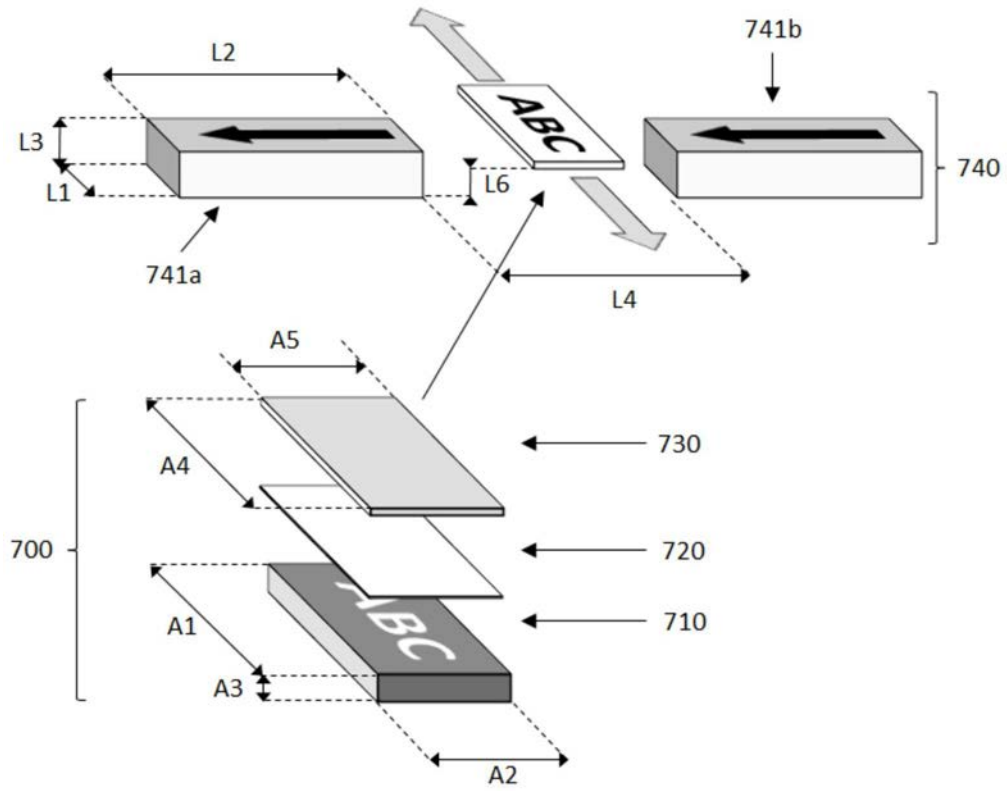


图7A

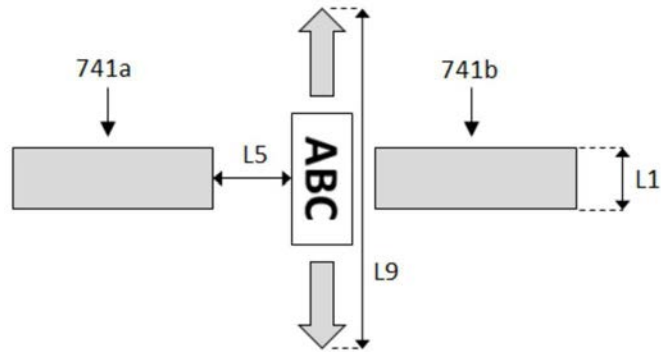


图7B

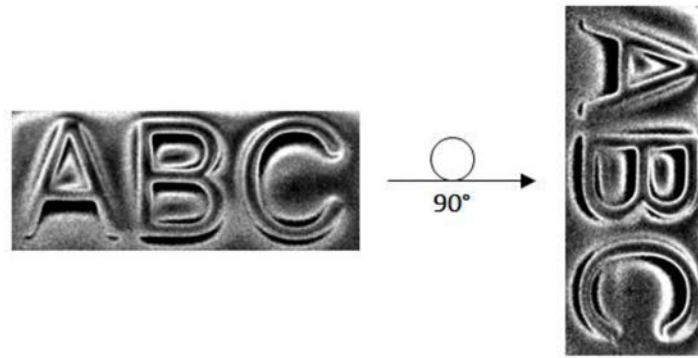


图7C

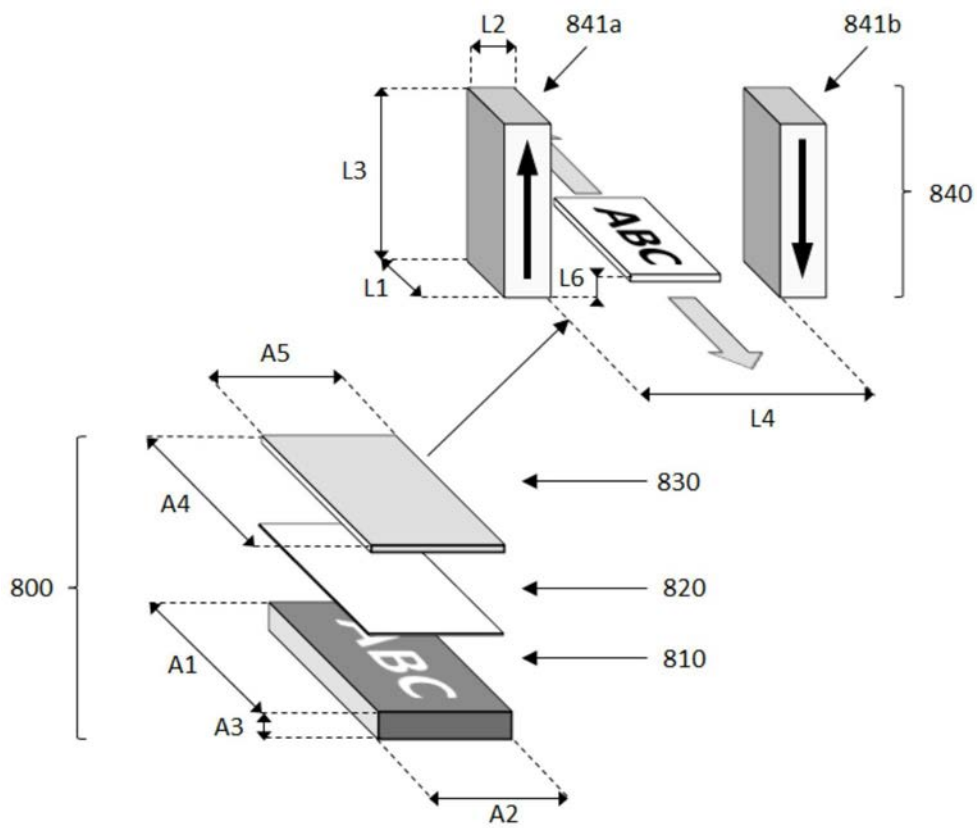


图8A

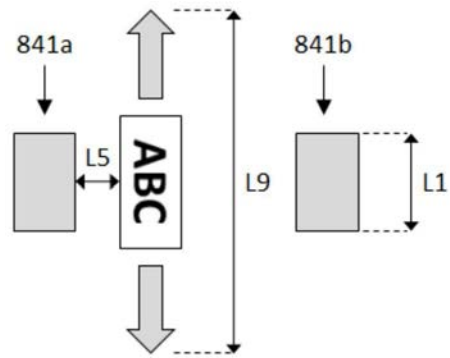


图8B

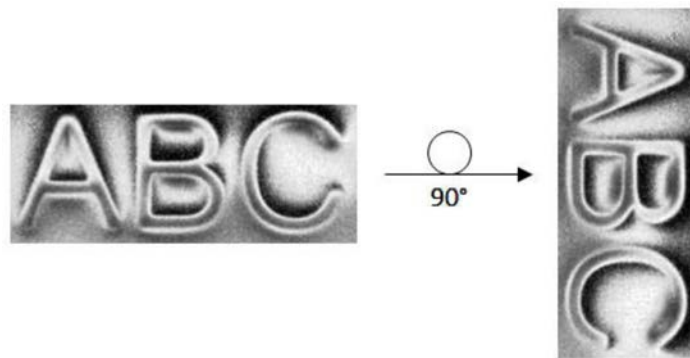


图8C

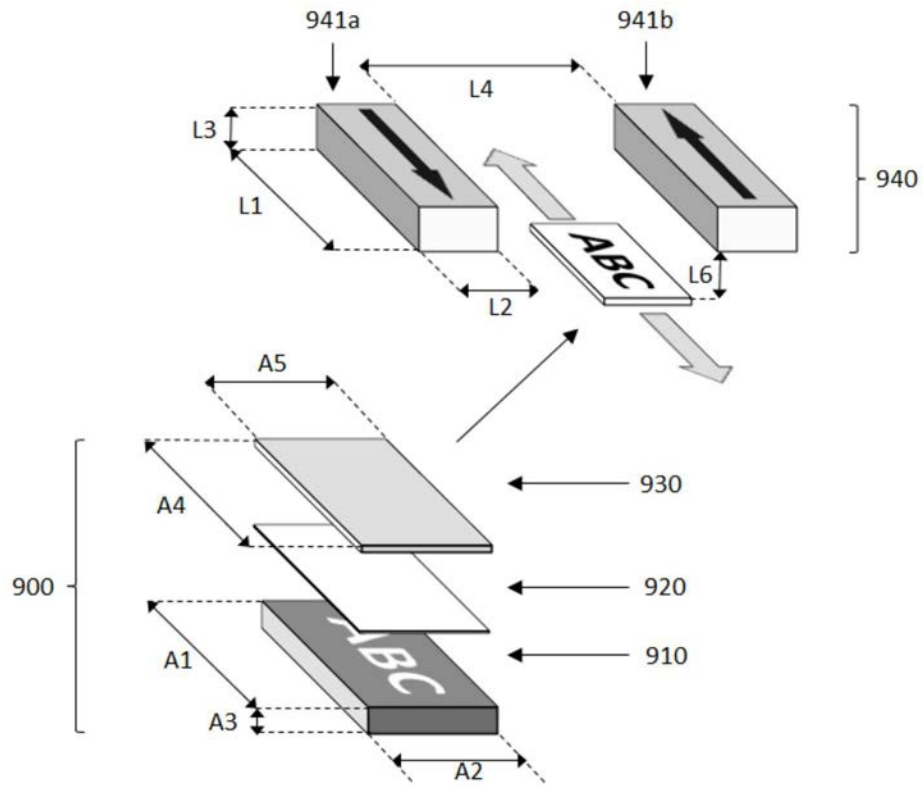


图9A

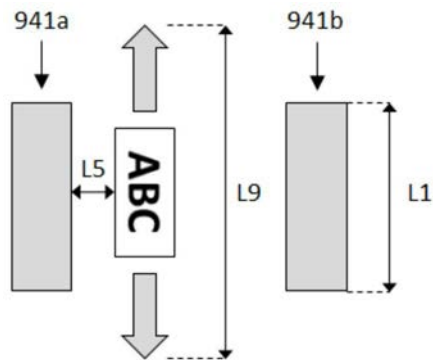


图9B

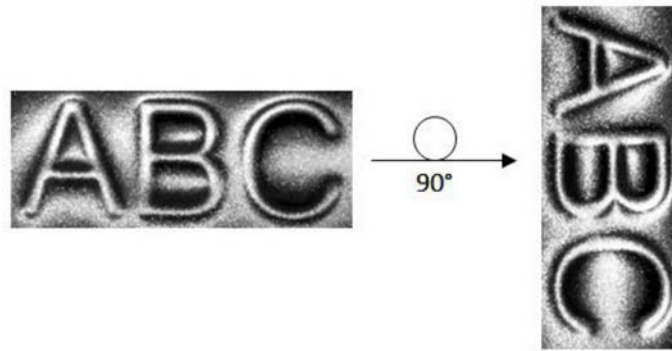


图9C

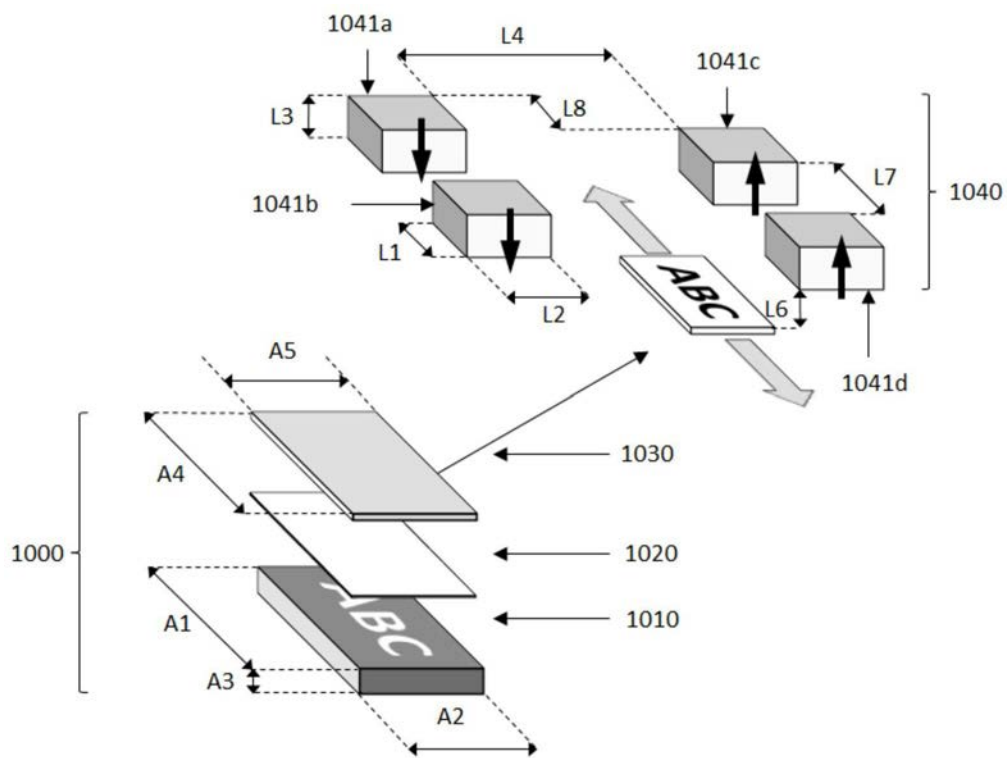


图10A

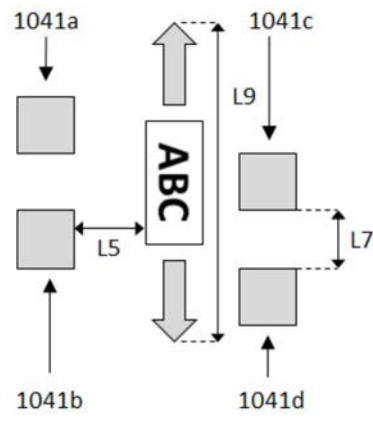


图10B

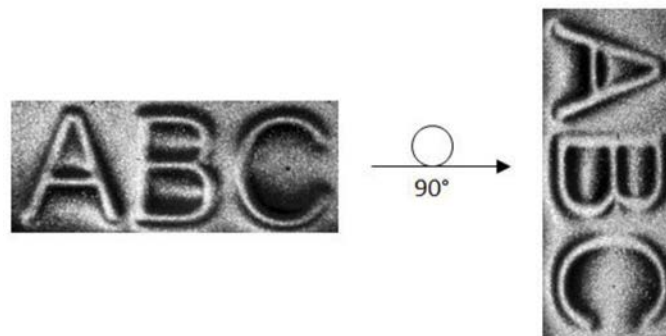


图10C