



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118829493 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 22

(21) 申请号 202380023434.0

(22) 申请日 2023.02.27

(30) 优先权数据

22159126.6 2022.02.28 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/054812 2023.02.27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/161464 EN 2023.08.31

(71) 申请人 锡克拜控股有限公司

地址 瑞士

(72) 发明人 艾尔维·皮特 P·韦亚

M·伯西耶

(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

专利代理师 李茂家 段然

(51) Int.Cl.

B05D 3/06 (2006.01)

B05D 3/00 (2006.01)

B05D 5/06 (2006.01)

B05D 7/00 (2006.01)

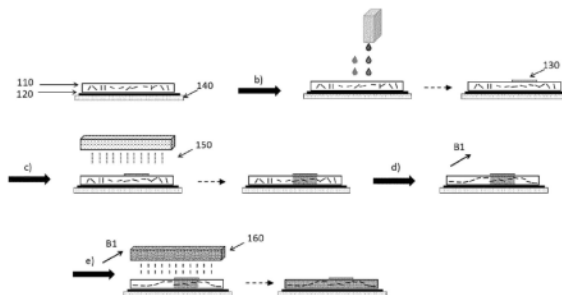
权利要求书9页 说明书53页 附图3页

(54) 发明名称

用于生产包含磁性或可磁化颜料颗粒并且展现一个以上的标记的光学效应层的方法

(57) 摘要

本发明涉及保护安全文档例如纸币和身份证件免于伪造和违法复制的领域。特别地,本发明提供了用于生产在基材(x20)上的展现一个以上的标记(x30)的光学效应层(OEL)的方法,所述方法包括将包含非球状磁性或可磁化颜料颗粒的涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场,从而使所述磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤;将面涂组合物以一个以上的标记(x30)的形式施加在涂层(x10)之上的步骤,以及用固化单元(x50)使所述涂层(x10)和所述一个以上的标记(x30)至少部分地固化的步骤。



1. 一种用于生产光学效应层(OEL)的方法,所述OEL包括由包含非球状磁性或可磁化颜料颗粒的单个的施加并且固化的层制成的至少两个区域制成的图形并且在基材(x20)上展现一个以上的标记(x30),所述方法包括以下步骤:

a) 在基材(x20)表面上施加包含非球状磁性或可磁化颜料颗粒和一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物的自由基辐射固化性涂布组合物,所述自由基辐射固化性涂布组合物处于第一液体状态,从而形成涂层(x10);

b) 在步骤a)之后,至少部分地在所述涂层(x10)之上施加面涂组合物,其中所述面涂组合物以一个以上的标记(x30)的形式施加,并且其中所述面涂组合物包括一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物,

c) 与步骤b)部分同时地或在步骤b)之后,用在375nm和470nm之间发射的LED固化单元(x50)使所述一个以上的标记(x30)和所述一个以上的标记(x30)之下的所述涂层(x10)的一个以上的区域至少部分地固化,

d) 在步骤c)之后,将所述涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场,从而使所述非球状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向;和

e) 与步骤d)部分同时地或在步骤d)之后,用至少在250nm和320nm之间发射的固化单元(x60)使所述涂层(x10)至少部分地固化,

其中自由基辐射固化性涂布组合物和面涂组合物为自由基固化性组合物,并且

其中步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物根据以下组合之一来选择:

i) 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的光反应性化合物为 α -羟基酮化合物,并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自自由以下组成的组:酰基氧化膦化合物、 α -氨基酮化合物、一种以上的二苯甲酮化合物和一种以上的胺化合物的混合物、乙醛酸酯化合物、苄基缩酮化合物、脲酯化合物、二茂钛化合物、一种以上的噻吨酮化合物和一种以上的胺化合物的混合物、一种以上的香豆素化合物和一种以上的胺化合物的混合物、一种以上的樟脑醌化合物和一种以上的胺化合物的混合物;及其混合物;

ii) 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的光反应性化合物为不同于步骤b)的固化性面涂组合物的二苯甲酮化合物的一种以上的二苯甲酮化合物和一种以上的胺化合物的混合物,并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自自由以下组成的组:酰基氧化膦化合物、 α -氨基酮化合物、不同于步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮的二苯甲酮化合物、乙醛酸酯化合物、苄基缩酮化合物、脲酯化合物、二茂钛化合物、噻吨酮化合物、香豆素化合物、樟脑醌化合物、及其混合物;或

iii) 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的光反应性化合物为不同于步骤b)的固化性面涂组合物的苄基缩酮化合物的苄基缩酮化合物,并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自自由以下组成的组:酰基氧化膦化合物、 α -氨基酮化合物、一种以上的二苯甲酮化合物和一种以上的胺化合物的混合物、乙醛酸酯化合物、不同于步骤a)的固化性面涂组合物的苄基缩酮化合物的苄基缩酮化合物、脲酯化合物、二茂钛化合物、一种以上的噻吨酮化合物和一种以上的胺化合物的混合物、一种以上的香豆素化合物和一种以上的胺化合物的混合物、一种以上的樟脑醌化合物和一种以上的胺化合物的混合

物、及其混合物。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物根据以下组合之一来选择:

i) 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的 α -羟基酮化合物选自自由以下组成的组:2-羟基-2-甲基苯丙酮;2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮;2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮;(1-羟基环己基)苯基甲酮;2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮;1-[2,3-二氢-1-[4-(1-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)苯基]-1,3,3-三甲基-1H-茛-5-基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮;芳基-(1-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)(1-甲基乙烯基)-苯均聚物; α -(1,1-二甲基-2-氧代-2-苯基乙基)- ω -羟基-聚(氧-1,2-乙烷二基)(9CI);聚合 α -羟基酮;及其混合物,和

步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自自由以下组成的组:

i-1) 酰基氧化膦化合物,其选自自由以下组成的组:(1,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦;2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦;苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦;双(1,6-二甲氧基苯甲酰基)(1,4,4-三甲基戊基)氧化膦;(3-苯甲酰基-2,4,6-三甲基苯甲酰基)(苯基)次膦酸乙酯; α,α',α'' -1,2,3-丙三基三[ω -[[苯基(1,4,6-三甲基苯甲酰基)氧膦基]氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基)];及其混合物,

i-2) α -氨基酮化合物,其选自自由以下组成的组:2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮;2-(4-甲基苄基)-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮;2-甲基-1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮;1-(9,9-二丁基-9H-茛-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮; α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)];及其混合物,

i-3) 二苯甲酮化合物,其不同于步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮化合物,并且选自自由以下组成的组:[1,1'-联苯]-4-基苯基甲酮;4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮;4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮;1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮;及其混合物,以及一种以上的胺化合物,其选自自由以下组成的组:2-[(1-羟基乙基)(甲基)氨基]乙-1-醇;4-乙氧基羰基-N,N-二甲基苯胺;3-甲基丁基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯;2-乙基己基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯;2-二甲基氨基乙基苯甲酸酯;2-丁氧基乙基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯;1,1'-[(甲基亚氨基)二-2,1-乙二基]双[4-(二甲基氨基)苯甲酸酯];丁氧基聚丙二醇4-二甲基氨基苯甲酸酯;聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯);4-(二甲基氨基)苯甲酸酯与环氧乙烷和2-甲基-环氧乙烷的聚合物;4-(二甲基氨基)苯甲酸酯与2-乙基-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇和环氧乙烷的聚合物; α -氢- ω -[[4-(二甲基氨基)苯甲酰基]氧]-聚[氧(甲基-1,2-乙二基)]与2,2-双(羟基甲基)-1,3-丙烷的四醚(4:1);N-甲基苯胺与1,1'-[2-乙基-2-[[1-氧代-2-丙烯-1-基]氧]甲基]-1,3-丙二基]-2-丙烯酸酯的反应产物;及其混合物,

i-4) 乙醛酸酯化合物,其选自自由以下组成的组:2-氧代-2-苯乙酸甲酯;2-[2-氧代-2-苄基-乙酰氧基-乙氧基]乙基2-氧代-2-苯基乙酸酯; α -(1-氧代-2-苯基乙酰基)- ω -[[1-氧代-2-苯基乙酰基]氧]-聚(氧-1,4-丁二基);及其混合物,

苯甲酸酯与2-乙基-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇和环氧乙烷的聚合物; α -氢- ω -[[4-(二甲基氨基)苯甲酰基]氧]-聚[氧(甲基-1,2-乙二基)]与2,2-双(羟基甲基)-1,3-丙烷的四醚(4:1);N-甲基苯胺与1,1'-[2-乙基-2-[[1-(1-氧代-2-丙烯-1-基)氧]甲基]-1,3-丙二基]-2-丙烯酸酯的反应产物;及其混合物,

并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

- ii-1) ii-1) 中所述的酰基氧化膦化合物,
- ii-2) ii-2) 中所述的 α -氨基酮化合物,
- ii-3) ii-3) 中所述的二苯甲酮化合物,
- ii-4) ii-4) 中所述的乙醛酸酯化合物,
- ii-5) ii-5) 中所述的苄基缩酮化合物,
- ii-6) ii-6) 中所述的脲酯化合物,
- ii-7) ii-7) 中所述的二茂钛化合物,
- ii-8) ii-8) 中所述的噻吨酮化合物,
- ii-9) ii-9) 中所述的香豆素化合物,
- ii-10) ii-10) 中所述的樟脑醌化合物,和
- ii-11) 及其混合物;

iii) 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的苄基缩酮化合物为2,2-二乙氧基苯乙酮

并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

- iii-1) iii-1) 中所述的酰基氧化膦化合物,
- iii-2) iii-2) 中所述的 α -氨基酮化合物,
- iii-3) iii-3) 中所述的二苯甲酮化合物和一种以上的胺化合物,其为i-3)中所述的那些,
- iii-4) iii-4) 中所述的乙醛酸酯化合物,
- iii-5) iii-5) 中所述的苄基缩酮化合物,
- iii-6) iii-6) 中所述的脲酯化合物,
- iii-7) iii-7) 中所述的二茂钛化合物,
- iii-8) iii-8) 中所述的噻吨酮化合物和一种以上的胺化合物,其为i-3)中所述的那些,
- iii-9) iii-9) 中所述的香豆素化合物和一种以上的胺化合物,其为i-3)中所述的那些,
- iii-10) iii-10) 中所述的樟脑醌化合物和一种以上的胺化合物,其为i-3)中所述的那些,和
- iii-11) 其混合物。

3.根据权利要求2所述的方法,其中步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物根据以下组合之一来选择:

i') α -羟基酮,其选自由以下组成的组:2-羟基-2-甲基苯丙酮;2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮;2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮;(1-羟基环己基)苯基甲酮;2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮;1-[2,3-二氢-1-[4-(1-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)苯基]-1,3,3-三甲基-1H-

基]-2-[1-[2-(1-丙-2-烯酰氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基甲基]丙氧基]乙氧基]乙氧基]乙基丙-2-烯酸酯; α -[2-[(9-氧代-9H-噻吨基)氧]乙酰基]- ω -[[2-[(9-氧代-9H-噻吨基)氧]乙酰基]氧]-聚(氧-1,4-丁二基);低聚化合物和聚合化合物;及其混合物;以及一种以上的胺化合物,其为i-3'中所述的那些,

i-9') 香豆素化合物,其为3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮,以及一种以上的胺化合物,其为i-3'中所述的那些,

i-10') 樟脑醌化合物,其为1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮,以及一种以上的胺,其为i-3'中所述的那些,

及其混合物,和

i-11') 其混合物;

ii') 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮化合物选自由以下组成的组:二苯基甲酮;(4-甲基苯基)苯基甲酮;2,4,6-三甲基二苯甲酮;2-苯甲酰基苯甲酸甲酯;2-乙基己基2-([1,1'-联苯]-4-基羰基)苯甲酸酯; α -(1-苯甲酰基苯甲酰基)- ω -[(1-苯甲酰基苯甲酰基)氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基); α -[(4-苯甲酰基苯氧基)乙酰基]- ω -[[2-(4-苯甲酰基苯氧基)乙酰基]氧]-聚(氧-1,4-丁二基);和聚合二苯甲酮衍生物,以及一种以上的胺化合物选自由i-3'中所述的那些组成的组;

并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

ii-1') i-1')中所述的酰基氧化膦化合物,

ii-2') i-2')中所述的 α -氨基酮化合物,

ii-3') i-3')中所述的二苯甲酮化合物,

ii-4') i-4')中所述的乙醛酸酯化合物,

ii-5') i-5')中所述的苄基缩酮化合物,

ii-6') i-6')中所述的脲酯化合物,

ii-7') i-7')中所述的二茂钛化合物,

ii-8') i-8')中所述的噻吨酮化合物,

ii-9') i-9')中所述的香豆素化合物,

ii-10') i-10')中所述的樟脑醌化合物,和

ii-11') 其混合物;

iii') 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的苄基缩酮化合物为2,2-二乙氧基苯乙酮,并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

iii-1') i-1')中所述的酰基氧化膦化合物,

iii-2') i-2')中所述的 α -氨基酮化合物

iii-3') i-3')中所述的二苯甲酮化合物和一种以上的胺化合物,其为i-3')中所述的那些,

iii-4') i-4')中所述的乙醛酸酯化合物,

iii-5') i-5')中所述的苄基缩酮化合物,

iii-6') i-6')中所述的脲酯化合物,

iii-7') i-7')中所述的二茂钛化合物,

iii-8') i-8')中所述的噻吨酮化合物和一种以上的胺化合物,其为i-3')中所述的那

些,

iii-9') i-9') 中所述的香豆素化合物和一种以上的胺化合物, 其为 i-3') 中所述的那些,

iii-10') i-10') 中所述的樟脑醌化合物和一种以上的胺化合物, 其为 i-3') 中所述的那些, 和

iii-11') 其混合物。

4. 根据权利要求3所述的方法, 其中步骤a) 的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b) 的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物根据以下组合之一来选择:

i") 步骤a) 的自由基辐射固化性涂布组合物的 α -羟基酮化合物选自由以下组成的组: 2-羟基-2-甲基苯丙酮和2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮; 及其混合物, 并且步骤b) 的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

i-1") 酰基氧化膦化合物, 其选自由以下组成的组: 2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦; 苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦; 及其混合物,

i-2") α -氨基酮化合物, 其选自由以下组成的组: 2-甲基-1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮; 1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮; α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基); 及其混合物,

i-3") 二苯甲酮化合物, 其不同于步骤a) 的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮化合物, 并且选自由以下组成的组: 4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮; 和1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮; 及其混合物, 以及一种以上的胺化合物, 其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯),

i-4") 乙醛酸酯化合物, 其选自由以下组成的组: 2-2-氧代-2-苯乙酸甲酯; 2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]乙基2-氧代-2-苯基乙酸酯; 及其混合物,

i-5") 苄基缩酮化合物, 其为2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮,

i-6") 脲酯, 其为4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲),

i-7") 二茂钛化合物, 其为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛,

i-8") 噻吨酮化合物, 其为2-异丙基-9H-噻吨-9-酮; 以及一种以上的胺化合物, 其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯),

i-9") 香豆素化合物, 其为3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮, 以及一种以上的胺化合物, 其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯),

i-10") 樟脑醌化合物, 其为1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮, 以及一种以上的胺化合物, 其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯),

和

i-11") 其混合物;

ii") 步骤a) 的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮化合物选自由以下组成的组: 二苯基甲酮; 2,4,6-三甲基二苯甲酮; (4-甲基苯基)苯基甲酮; 2-苯甲酰基苯甲酸甲酯; 一种以上的胺化合物选自由以下组成的组: 聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯), 并且步

骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

ii-1”) 酰基氧化膦化合物,其选自由以下组成的组:2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦;苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦;(3-苯甲酰基-2,4,6-三甲基苯甲酰基)(苯基)次膦酸乙酯;及其混合物,

ii-2”) α -氨基酮化合物,其选自由以下组成的组:1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮;和 α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基);及其混合物,

ii-3”) 二苯甲酮化合物,其选自由以下组成的组:[1,1'-联苯]-4-基苯基甲酮;4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮;4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮;1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮;及其混合物,

ii-4”) 乙醛酸酯化合物,其为2-2-氧代-2-苯乙酸甲酯,

ii-5”) 苄基缩酮化合物,其为2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮,

ii-6”) 脲酯化合物,其为4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲),

ii-7”) 二茂钛化合物,其为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛,

ii-8”) 噻吨酮化合物,其为2-异丙基-9H-噻吨-9-酮;以及一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯),

ii-9”) 香豆素化合物,其为3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮,

ii-10”) 樟脑醌化合物,其为1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮,和

ii-11”) 其混合物;

iii”) 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的苄基缩酮化合物为2,2-二乙氧基苯乙酮,并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

iii-6”) 脲酯化合物,其为4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲),

iii-7”) 二茂钛化合物,其为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛,

iii-8”) 噻吨酮化合物,其为2-异丙基-9H-噻吨-9-酮;以及一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯),和

iii-11”) 其混合物。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中进行将所述涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场的步骤d),以使i) 颜料颗粒单轴取向,ii) 颜料颗粒双轴取向,iii) 颜料颗粒同时或部分同时地单轴和双轴取向,或iv) 颜料颗粒双轴取向并且随后单轴取向。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其进一步包括将所述涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场,从而使所述磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,所述步骤在步骤b)之后或与步骤b)部分同时地且在步骤c)之前进行,进行所述步骤,以使i) 颜料颗粒单轴取向,ii) 颜料颗粒双轴取向,iii) 颜料颗粒同时或部分同时地单轴和双轴取向,或iv) 颜料颗粒双轴取向并且随后单轴取向。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其进一步包括将所述涂层(x10)暴露于磁

场产生装置的磁场,从而使所述磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,所述步骤在步骤a)之后且在步骤b)之前或与步骤b)部分同时地进行,进行所述步骤,以使i) 颜料颗粒单轴取向,ii) 颜料颗粒双轴取向,iii) 颜料颗粒同时或部分同时地单轴和双轴取向,或iv) 颜料颗粒双轴取向并且随后单轴取向。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中通过选自由丝网印刷、轮转凹版印刷、移印和柔性版印刷组成的组中的方法进行施加自由基辐射固化性涂布组合物的步骤a)。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中通过非接触式流体微型分配技术、优选通过喷墨印刷方法进行施加面涂组合物的步骤b)。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中非球状磁性或可磁化颗粒中的至少一部分由非球状光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒构成。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述非球状光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒选自由磁性薄膜干涉颜料颗粒、磁性胆甾醇型液晶颜料颗粒及其混合物组成的组。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法,其中所述一个以上的标记选自由代码、符号、字母数字符号、图形、几何图案、字母、词语、数字、标识语、图画、肖像及其组合组成的组。

13. 一种光学效应层(OEL),其通过权利要求1至12中任一项所述的方法来制造。

用于生产包含磁性或可磁化颜料颗粒并且展现一个以上的标记的光学效应层的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产光学效应层(OEL)的方法的领域,所述光学效应层(OEL)包含磁性取向的非球状磁性或可磁化颜料颗粒。特别地,本发明提供了用于使在涂层中的非球状磁性或可磁化颜料颗粒磁性取向从而生产OEL的方法,以及所述OEL作为安全文档或安全制品上的防伪手段以及用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US2,570,856;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 2005/002866A1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,典型地要求用于检测的专业仪器和知识的原理,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US2,418,479;US2,570,856;US 3,791,864,DE 2006848-A,US 3,676,273,US 5,364,689,US 6,103,361,EP 0 406 667B1;US2002/0160194;US2004/0009309;EP 0 710 508 A1;WO 2002/09002A2;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] 为了保护包含磁力感应图像的安全文档或制品在使用时和使用时间内不受土壤和/或湿气的过早有害影响,实践中一直采用保护性清漆。所述保护性清漆作为连续层施加在已经制备和干燥/固化的磁力感应图像之上。

[0006] WO 2011/012520 A2公开了一种转印箔,其包括具有设计形式的涂层,所述设计包括表示图像、标记或图案的取向的光学可变的磁性颜料。转印箔可以进一步包括面涂层,其中在施加包括光学可变的磁性颜料的层之前施加所述面涂层。生产所述转印箔的方法包括

a) 施加面涂层、使所述面涂层硬化/固化的步骤,以及b) 施加包含光学可变的磁性颜料的层、使颗粒磁性取向并且使所述层硬化/固化。所公开的方法不适合于生产需要展现出个性化可变标记的磁力感应图像。

[0007] 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。所公开的方法能够生产具有消费者特定的磁性设计的安全文档和制品。然而,制备所公开的磁性装置以满足特定的设计,并且如果所述设计需要从一个制品改变到另一个制品,则不能修改,因此,所述方法不适合于生产需要表现出个性化可变标记的OEL。

[0008] EP 3 170 566 B1、EP 3 459 758 A1、EP 2 542 421 B1和WO 2020/148076A1公开了用于在光学可变的磁性墨上生产可变标记的不同方法。然而,所述方法需要使用特殊的设备,例如光掩模、激光器或可寻址的LED。

[0009] 为了在安全文档或制品上生产具有磁性的可变信息,已经开发了包含磁性颗粒的喷墨墨(inkjet ink)以允许磁性墨字符识别(Magnetic Ink Character Recognition)(MICR)。然而,所述喷墨墨面临不同的挑战,特别是与所述墨的保质期稳定性、墨可印刷性、非均质磁性墨沉积和印刷头堵塞相关的挑战。EP 2 223 976B1公开了一种用于生产包含MICR特征的文档的方法,其中所述方法包括以下步骤:通过喷墨将包含胶凝剂的固化性墨的图案施加在基材上,将墨冷却至低于墨的凝胶温度,将磁性材料施加到墨上并且最终使所述墨固化。选择性地,还开发了包含磁性颗粒的调色剂,并且公开于例如US 10,503,091B2和US10,359,730B2中。然而,需要特定的专用设备来印刷这些调色剂。

[0010] 因此,对于以通用方式而且以工业规模生产展现一个以上的标记的定制光学效应层OEL的方法存在需要,所述光学效应层展现出抢眼的效果。此外,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。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是克服现有技术的缺陷。这通过提供一种用于生产光学效应层(OEL)的方法来实现,所述OEL包括由包含非球状磁性或可磁化颜料颗粒的单个的施加并且固化的层制成的至少两个区域制成的图形并且在基材(x20)上展现一个以上的标记(x30),所述方法包括以下步骤:

[0012] 在一个优选的实施方案中,通过非接触式流体微型分配技术,优选通过喷墨印刷方法进行施加面涂组合物步骤b)。

[0013] 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),和包括一个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。

[0014] 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(OEL)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。

[0015] 本文记载的方法有利地允许生产光学效应层(OEL),所述光学效应层(OEL)由单个的层制成并且包括由包含非球状磁性或可磁化颜料颗粒的辐射固化涂布组合物制成的两个以上的区域,其中所述两个以上的区域包含根据具有高分辨率的不同取向图案取向的非

球状磁性或可磁化颜料颗粒,所述方法不需要使用具有光掩模的固化单元或激光器或可寻址的LED固化单元。

[0016] 本文记载的方法有利地使用两种组合物,其中所述两种组合物以湿对湿(wet-on-wet)的状态彼此施用。特别地,根据本发明的方法能够以通用方式生产展现一个以上的标记的光学效应层(OEL),可以容易地以高生产速度在工业规模上实施。本文记载的方法中使用的两种组合物包括作为第一组合物的施加在基材(x20)上的自由基辐射固化性涂布组合物,其包含非球状磁性或可磁化颜料颗粒,以及作为第二组合物的面涂组合物,当所述自由基辐射固化性涂布组合物仍处于湿润的、未聚合的状态时,其至少部分地施加在包含颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物之上,并且与所述组合物部分重叠(即,在至少一个区域中重叠),并且其以一个以上的标记的形式施加。

[0017] 本发明提供了一种可靠且易于实施的方法,其用于生产展现本文记载的一个以上的标记的抢眼的光学效应层(OEL)。所公开的方法有利地能够以通用、在线变化、易于实施和高度可靠的方式生产具有消费者特定的磁性设计并且还展现一个以上的标记的安全文档和制品而不需要针对各可变或个性化标记和针对各消费者特定的光学效应层(OEL)定制用于使非球状磁性或可磁化颜料颗粒取向的磁性组件并且不需要使用具有光掩模的硬化单元或可寻址的LED固化单元。

附图说明

[0018] 图1示意性表明根据本发明的用于生产在基材(120)上的光学效应层(OEL)的方法,其中所述方法包括步骤b):至少部分地在包含非球状磁性或可磁化颜料颗粒的涂层(110)之上施加面涂组合物,其中所述面涂组合物以一个以上的标记(130)的形式施加;在步骤b)之后,步骤c):用LED固化单元(150)使一个以上的标记(130)和所述一个以上的标记(130)之下的涂层(110)的一个以上的区域至少部分地固化;在步骤c)之后,步骤d):将涂层(110)暴露于磁场产生装置(B1)的磁场,从而使涂层(110)的尚未固化的区域中的非球状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向;并且,与步骤d)部分同时地或在步骤d)之后,步骤e):用至少在250nm和320nm之间发射的固化单元(160)使涂层(110)至少部分地固化。

[0019] 图2示意性表明非球状、特别是片状颜料颗粒。

[0020] 图3A-3C示出用根据本发明的方法制备的OEL(E1-E39)和根据比较方法制备的OEL(C1-C6)的图片。

具体实施方式

[0021] 定义

[0022] 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。

[0023] 如本文使用的,术语“至少一个(种)”意欲定义一个(种)或大于一个(种),例如一或二或三个(种)。

[0024] 如本文使用的,术语“约”和“基本上”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”和“基本上”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”和“基本上”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。

[0025] 术语“基本上平行”是指从平行排列偏离不大于 10° 并且术语“基本上垂直”是指从垂直排列偏离不大于 10° 。

[0026] 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”。

[0027] 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。

[0028] 本文使用的术语“光学效应层(OEL)”表示包含取向的磁性或可磁化颜料颗粒的涂层,其中所述磁性或可磁化颜料颗粒通过磁场取向并且其中取向的磁性或可磁化颜料颗粒固定/冻结在它们的取向和位置上(即在固化之后)从而形成磁性感应图像。

[0029] 术语“涂布组合物”是指能够在固体基材上形成光学效应层(OEL)且可以优选地但非排他性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非球状磁性或可磁化颜料颗粒和本文记载的粘结剂。术语“面涂组合物”是指不包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的组合物。

[0030] 如本文使用的,术语“湿润”是指尚未固化的涂层,例如其中非球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。

[0031] 在本发明的上下文中,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。

[0032] 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文档和有价商业货物。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 本发明提供用于生产在基材(x20)上的展现一个以上的标记(x30)的光学效应层(OEL)的方法,其中所述OEL基于磁性取向的非球状磁性或可磁化颜料颗粒,并且进一步展现一个以上的标记(x30)。

[0036] 本文记载的方法包括步骤a):在本文记载的基材(x20)表面上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒和本文记载的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物的自由基辐射固化性涂布组合物,从而形成本文记载的涂层(x10),所述组合物处于第一液体状态,该状态允许其作为层施加且处于尚未固化(即,润湿)的状态,其中颜料颗粒可以在所述层内移动和旋转。由于本文记载的自由基辐射固化性涂布组合物将提供在基材(x20)表面上,因此自由基辐射固化性涂布组合物至少包括粘结剂材料和磁性或可磁化颜料颗粒,其中所述组合物处于允许其在所需印刷或涂布设备上加工的形式。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由丝网印刷

(screen printing)、轮转凹版印刷、柔性版印刷、凹版印刷(intaglio printing)(本领域中也称为雕刻铜板印刷、雕刻钢模具印刷)、移印、和帘幕涂布组成的组,更优选自由凹版印刷、丝网印刷、轮转凹版印刷、移印和柔性版印刷组成的组,又更优选丝网印刷、轮转凹版印刷、移印和柔性版印刷。根据一个优选的实施方案,步骤a)通过选自由丝网印刷、轮转凹版印刷和柔性版印刷组成的组中的印刷方法进行。

[0037] 本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒优选为扁长(prolate)或扁圆(oblate)的椭球体状、片状(platelet-shaped)或针状磁性或可磁化颜料颗粒或其两种以上的混合物,并且更优选为片状颗粒。

[0038] 本文记载的非球状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性(non-isotropic reflectivity),其中固化的粘结剂材料对于入射的电磁辐射为至少部分地透明。如本文使用的,术语“非各向同性反射性”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,本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒具有对于在约200至约2500nm、更优选约400至约700nm的一部分或全部波长范围中的入射的电磁辐射的非各向同性反射性,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的,本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒不同于传统颜料,原因在于所述传统颜料颗粒表现出相同的颜色和反射率,与颗粒取向无关,而本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒依赖于颗粒取向而表现出反射或颜色,或两者。

[0039] 本文记载的自由基辐射固化性涂布组合物以及本文记载的涂层(x10)优选以约5wt-%至约40wt-%、更优选约10wt-%至约30wt-%的量包括本文记载的非球状、优选片状磁性或可磁化颜料颗粒,重量百分比基于自由基辐射固化性涂布组合物或涂层(x10)的总重量。

[0040] 在本文记载的OEL中,本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒分散于自由基辐射固化性涂布组合物中,所述自由基辐射固化性涂布组合物包括使磁性或可磁化颜料颗粒的取向和位置固定的固化的粘结剂材料。粘结剂材料至少处于其固化的或固体的状态(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,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,包含于处于其固化的或固体的状态的粘结剂材料中的颗粒和它们的取向依赖性反射性(orientation-dependent reflectivity)可以在该范围内的一些波长下经由粘结剂材料而被感知到。优选地,固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,在所关注的波长下,电磁辐射穿过存在于OEL(不包括非球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)中的固化的粘结剂材料的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%。这可以例如通过依照良好建立的试验方法例如DIN 5036-3(1979-11)来测量固化的粘结剂材料(不包括非球状磁性或可磁化颜料颗粒)的试验片的透过率而确定。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光范围以外,例如

在近UV范围内。

[0041] 本文记载的非球状、优选片状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) 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限于如赤铁矿 (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。

[0042] 本文记载的非球状、优选片状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) 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，并且更优选选自由银 (Ag)、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。

[0043] 本文记载的自由基辐射固化性涂布组合物可以包括非球状、优选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非球状、优选片状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中的至少一部分由非球状、优选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的磁性或可磁化颜料颗粒的墨、涂布组合物、或涂层的物品或安全文档以防它们可能的伪造的、由光学可变的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，光学可变的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，光学可变的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，从而提高了防伪性。

[0044] 在用于生产OEL的涂层中使用非球状、优选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给安全文档印刷工业并且对于公众不是商业可得的。

[0045] 如上所述，优选地，非球状、优选片状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分由非球状、优选片状光学可变的磁性或可磁化颜料颗粒构成。这些更优选地选自由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。

[0046] 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 B1;WO 2019/103937 A1;WO 2020/006286A1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和/或具有结合一种以上的多层法布里-珀罗结构的多层结构的颜料颗粒。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 具有结合一种以上的法布里-珀罗结构的多层结构的优选颜料颗粒是在WO 2019/103937A1中描述的那些,并且包括至少两种法布里-珀罗结构的组合,所述两种法布里-珀罗结构独立地包括反射体层、电介质层和吸收体层,其中反射体和/或吸收体层可以各自独立地包括一种以上的磁性材料和/或其中磁性层被夹在两个结构之间。WO 2020/006/286A1和EP 3 587 500 A1公开了进一步优选的具有多层结构的颜料颗粒。

[0051] 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/ MgF_2 /Al/Ni/Al/ MgF_2 /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。

[0052] 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和具有结合一种以上的多层法布里-珀罗结构的多层结构的颜料颗粒,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40wt-%至约90wt-%的铁、约10wt-%至约50wt-%的铬和约0wt-%至约30wt-%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作为参考以整体并入本文中的EP 2 402 401 B1中查询到。

[0053] 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 2006/063926A1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(comminute)所述单层而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 传输的光的全部或一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。

[0054] 包含一种以上的磁性材料的适当的干涉涂覆颜料颗粒包括而限于: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,其中芯或一层以上的层中的至少之一具有磁性。例如,适当的干涉涂覆颜料颗粒包括: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。此外,一层以上的另外的层例如着色层可以存在。

[0055] 本文记载的非球状、优选片状磁性或可磁化颜料颗粒的尺寸 d_{50} 优选在约 $2\mu m$ ~约 $50\mu m$ 之间(通过直接光学粒度测定法测量)。

[0056] 本文记载的非球状、优选片状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。

[0057] 如本文所述的,本文记载的方法包括步骤c)和e):使涂层(x10)至少部分地固化至第二状态,从而使磁性或可磁化颜料颗粒固定在它们采用的位置和取向上。自由基辐射固化性涂布组合物的其中磁性或可磁化颜料颗粒可以移动和旋转的第一液体状态以及其中使磁性或可磁化颜料颗粒固定的第二状态通过使用特定类型的自由基辐射固化性涂布组合物来提供。例如,除了非球状磁性或可磁化颜料颗粒以外的自由基辐射固化性涂布组合物的组分可以采取墨或自由基辐射固化性涂布组合物的形式,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通过使用在暴露于电磁辐射的反应中示出粘度的增加的材料来提供。即,当流体粘结剂材料固化或固体化时,所述粘结剂材料转换为其中非球状磁性或可磁化颜料颗粒固定在它们当前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。如本文使用的,通过“使涂层(x10)至少部分地固化”,意味着,非球状、

优选片状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并且不再能够移动和旋转(本领域中也称为颗粒的“钉住(pinning)”)。

[0058] 用于生产本文记载的涂层(x10)的自由基辐射固化性涂布组合物包括本文记载的非球状、优选片状磁性或可磁化颜料颗粒和本文记载的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的化合物。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。

[0059] 包括本文记载的非球状、优选片状磁性或可磁化颜料颗粒和本文记载的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物的自由基辐射固化性涂布组合物为自由基固化性组合物。换言之,自由基辐射固化性涂布组合物、优选UV-Vis固化性涂布组合物包括为自由基固化性化合物的单体和/或低聚物。

[0060] 自由基固化性组合物包括一种以上的自由基固化性化合物,所述自由基固化性化合物通过自由基机理而固化,所述自由基机理由通过一种以上的光引发剂的能量活化组成,所述光引发剂释放出自由基,接着引发聚合过程,从而形成粘结剂。优选地,自由基固化性化合物选自(甲基)丙烯酸酯类,优选选自由环氧(甲基)丙烯酸酯类、(甲基)丙烯酸酯化油类、聚酯和聚醚(甲基)丙烯酸酯类脂肪族或芳香族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯类、有机硅(甲基)丙烯酸酯类、丙烯酸(甲基)丙烯酸酯类及其混合物组成的组。

[0061] 本文记载的自由基辐射固化性涂布组合物优选包括一种以上的自由基固化性低聚物和一种以上的自由基固化性单体,所述自由基固化性单体选自自由三(甲基)丙烯酸酯类、四(甲基)丙烯酸酯类及其混合物,以及任选地一种以上的活性稀释剂,所述活性稀释剂为选自由单(甲基)丙烯酸酯类、二(甲基)丙烯酸酯类及其混合物组成的组中的自由基固化性单体。

[0062] 根据一个实施方案,自由基辐射固化性涂布组合物优选以约25wt-%至约55wt-%的量包括本文记载的一种以上的自由基固化性低聚物,以约10wt-%至约50wt-%的量包括本文记载的一种以上的自由基固化性单体,以及包括任选地至多约50wt-%的本文记载的一种以上的活性稀释剂,wt-%基于涂布组合物的总重量。

[0063] 本文使用的自由基固化性低聚物是指重均分子量(MW) ≥ 500 g/mol的相对高分子量低聚化合物。本文记载的自由基固化性低聚物优选为(甲基)丙烯酸酯低聚物,其可以为支链的或基本上直链的,并且(甲基)丙烯酸酯官能团可以分别为键合到低聚物主链的末端和/或悬垂的侧基。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。优选地,自由基固化性低聚物为(甲基)丙烯酸类低聚物、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯类低聚物、聚醚系(甲基)丙烯酸酯类低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯类低聚物、及其混合物组成的组,更优选选自由环氧(甲基)丙烯酸酯类低聚物、及其混合物组成的组。低聚物的官能度没有限制,但优选不大于3。

[0064] 环氧(甲基)丙烯酸酯类低聚物的合适实例包括而限于脂肪族环氧(甲基)丙烯酸酯类低聚物,特别是单(甲基)丙烯酸酯类、二(甲基)丙烯酸酯类和三(甲基)丙烯酸酯类,以及芳香族环氧(甲基)丙烯酸酯类低聚物。芳香族环氧(甲基)丙烯酸酯类低聚物的合适实例包括双酚A(甲基)丙烯酸酯类低聚物如双酚A单(甲基)丙烯酸酯类、双酚A二(甲基)丙烯酸酯类和双酚A三(甲基)丙烯酸酯类,以及烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)双酚A(甲

基)丙烯酸酯类低聚物例如烷氧基化双酚A单(甲基)丙烯酸酯类、烷氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯类和烷氧基化双酚A三(甲基)丙烯酸酯类,优选烷氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯类。特别合适的环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物由Allnex以名称EBECRYL[®]2959出售。

[0065] 本文记载的一种以上的三(甲基)丙烯酸酯类优选自由三羟甲基丙烷三丙烯酸酯类、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯类、烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯类、烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯类、烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)甘油三丙烯酸酯类、季戊四醇三丙烯酸酯类、烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)季戊四醇三丙烯酸酯类及其混合物组成的组,优选自由三羟甲基丙烷三丙烯酸酯类、烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯类、烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)甘油三丙烯酸酯类、季戊四醇三丙烯酸酯类及其混合物组成的组。特别合适的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯类(CAS.15625-89-5)由Allnex以名称TMPTA、由Rahn以名称Miramer M300或由Sartomer以名称SR351出售。

[0066] 本文记载的一种以上的四(甲基)丙烯酸酯类选自双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯类、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯类、烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯类及其混合物,优选选自双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯类、烷氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯类、以及其混合物组成的组。

[0067] 本文记载的自由基辐射固化性涂布组合物可以进一步包括0-50wt-%、优选0-40%、并且更优选0-30%的本文记载的一种以上的活性稀释剂,并且所述活性稀释剂优选自由单(甲基)丙烯酸酯类、二(甲基)丙烯酸酯类及其混合物组成的组,重量百分比基于自由基辐射固化性涂布组合物的总重量。

[0068] 合适的单(甲基)丙烯酸酯类可以选自(甲基)丙烯酸烷基酯类、(甲基)丙烯酸环烷基酯类、(甲基)丙烯酸苄基酯类、(甲基)丙烯酸苯基酯类(包括(甲基)丙烯酸苯氧基烷基酯类图丙烯酸苯氧基乙酯)、环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、脂肪族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及其烷氧基化(例如乙氧基化和丙氧基化)化合物。

[0069] 合适的二(甲基)丙烯酸酯类包括而限于乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯;1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯;1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯;2-甲基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯;2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯;新戊二醇二丙烯酸酯,新戊二醇二甲基丙烯酸酯;1,9-壬二醇二丙烯酸酯;1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯;1,10-癸二醇二丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、烷氧基化(特别是乙氧基化和丙氧基化)1,6-己二醇二丙烯酸酯类;丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯;乙氧基化2-甲基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯;三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯;二甘醇二丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯;二丙二醇二丙烯酸酯;三甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯;三丙二醇二丙烯酸酯;三丙二醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯;聚乙二醇200/400/600二丙烯酸酯类、聚乙二醇200/400/600二甲基丙烯酸酯;乙氧基化(E02/E03/E04/E010)双酚A二丙烯酸酯类,以及乙氧基化(E02/E03/E04/E010)双酚A二甲基丙烯酸酯。特别合适的三丙二醇二丙烯酸酯(CAS 42978-66-5)由Allnex以名称TPGDA出售。

[0070] 包括本文记载的非球状、优选片状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂

布组合物可以进一步包括选自自由有机颜料颗粒、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。后者包括而不仅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,所述参数为例如粘度(例如溶剂、增稠剂和表面活性剂)、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、油)、UV稳定性(光稳定剂)、粘合性、抗静电性、储存稳定性(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(包括其中添加剂的尺寸的至少之一在1~1000nm的范围内的所谓的纳米材料)存在于涂布组合物中。

[0071] 包括本文记载的非球状、优选片状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物可以进一步包括一种以上的标记物质或示踪物(tangant)和/或选自磁性材料(不同于本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒)、发光材料、电致发光材料、升频转换材料(upconverting material)、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”是指展现的可由装置或机器检测的至少一种独特性能且可以包含在涂膜中以提供通过使用特定的检测和/或鉴定仪器来鉴定所述涂膜或包含所述涂膜的制品的方法的材料。

[0072] 优选地,本文记载的自由基辐射固化性涂布组合物的特征在于,在25°C下的粘度在约200mPas~约1500mPas之间,使用装配有转子S27的Brookfield粘度计(型号“DV-IPrime)在100rpm下测量所述粘度。

[0073] 本文记载的自由基辐射固化性涂布组合物可以通过以下来制备:在本文记载的粘结剂材料的存在下,将本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒和一种以上的添加剂(当存在时)分散或混合,从而形成液体组合物。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中,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。

[0074] 本文记载的方法进一步包括,在本文记载的步骤a)之后,步骤b):至少部分地在本文记载的涂层(x10)之上施加本文记载的面涂组合物。本文记载的面涂组合物以本文记载的一个以上的标记(x30)的形式施加并且与本文记载的涂层(x10)部分地重叠(即,在至少一个区域中重叠),其中涂层(x10)的自由基辐射固化性涂布组合物仍然处于润湿的和未聚合的状态,并且磁性或可磁化颜料颗粒可自由移动和旋转。

[0075] 如本文使用的,术语“标记”应该意指由区别标记或标志或图案组成的连续和不连续的层。优选地,本文记载的一个以上的标记(x30)选自自由代码、符号、字母数字符号、图形、几何图案(例如,圆形(circle)、三角形、和规则或不规则多边形)、字母、词语、数字、标识语、图画、肖像及其组合组成的组。代码的实例包括编码标记如编码的字母数字数据、一维条形码、二维条形码、二维码(QR-code)、数据矩阵(datamatrix)和IR读取码。本文记载的一个以上的标记(x30)可以为实体标记和/或光栅标记。

[0076] 本文记载的面涂组合物以本文记载的一个以上的标记(x30)的形式通过优选为非接触式流体微型分配方法的施加方法来施加,所述非接触式流体微型分配方法更优选选自自由喷涂、气溶胶喷射印刷、电流体动力印刷、狭缝式挤压型涂布(slot-die coating)和喷墨印刷组成的组,还更优选通过喷墨印刷方法,其中所述非接触式流体微型分配印刷方法为可变信息印刷方法,其允许在本文记载的光学效应层(OEL)上或在本文记载的光学效应层(OEL)中独特地生产一个以上的标记(x30)。根据要产生的一个以上的标记的设计和分辨率

来选择施加方法。

[0077] 喷墨印刷可以有利地用于生产展现本文记载的一个以上的标记的光学效应层(OEL),所述一个以上的标记包括可变半色调。喷墨半色调印刷为一种复制技术,其通过施加可变喷墨沉积物或克重来模拟包括无限数量的颜色或灰度的连续色调图像。

[0078] 喷涂为一种涉及迫使组合物通过喷嘴从而形成微细气溶胶的技术。可以包括载气和静电带电,以帮助将气溶胶引导到待印刷的表面。喷印允许印刷斑点和线条。用于喷印的适当的组合物的粘度典型地在约 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ (25°C , 1000s^{-1}) 之间。喷涂印刷的分辨率在毫米范围内。在例如F.C.Krebs, *Solar Energy Materials&Solar Cells*(1009), 93, 第407页中描述了喷印。

[0079] 气溶胶喷射印刷(AJP)为一种新兴的非接触式直写方法,旨在在广泛的基材上产生精细特征。AJP与广泛的材料范围和自由形式的沉积相兼容,除了取向的独立性以外,还允许高分辨率(大约10微米的量级)与相对大的间隔(stand-off)距离(例如1-5mm)相结合。该技术涉及使用超声波或气动喷雾器产生气溶胶,以从典型地具有约 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ (15°C , 1000s^{-1}) 之间的粘度的组合物产生气溶胶。在例如N.J.Wilkinson等人, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*(1019) 105:4599-4619 中描述了气溶胶喷射印刷。

[0080] 电流体动力喷墨印刷为一种高分辨率喷墨印刷技术。电流体动力喷墨印刷技术利用外部施加的电场来控制液滴的大小、喷射频率和在基材上的位置,以获得比常规喷墨印刷更高的分辨率,同时保持高的生产速度。电流体动力喷墨印刷的分辨率比常规喷墨印刷技术高约两个数量级;因此,它可用于使纳米和微米尺度图案取向。电流体动力喷墨印刷可以用于DOD或连续模式两者。用于电流体动力喷墨印刷的组合物的粘度典型地在约 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ (15°C , 1000s^{-1}) 之间。在例如P.V.Raje和N.C.Murmu, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, (1014), 4(5), 第174-183页中描述了电流体动力喷墨印刷技术。

[0081] 狭缝式挤压型涂布为1维涂布技术。狭缝式挤压型涂布允许涂布材料条,其非常适合于制造具有层叠在彼此之上的不同材料条的多层涂膜。图案的排列通过涂布头沿着垂直于卷筒进纸(web)运动方向的方向平移而产生。狭缝式挤压型涂布头包括限定涂布头的狭缝的掩模,狭缝式挤压型涂布墨通过该涂布头分散。在F.C.Krebs, *Solar Energy Materials&Solar Cells*(1009), 93, 第405-406页中描述了狭缝式挤压型涂布头的一个实例。用于狭缝式挤压型涂布的适当的组合物的粘度典型地在约 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ (15°C , 1000s^{-1}) 之间。

[0082] 根据一个实施方案,本文记载的面涂组合物以本文记载的一个以上的标记(x30)通过喷墨印刷方法印刷,所述喷墨印刷方法优选为连续喷墨(continuous inkjet)(CI)印刷方法或按需滴定(drop-on-demand)(DOD)喷墨印刷方法,更优选按需滴定(DOD)喷墨印刷方法。按需滴定(DOD)印刷为非接触式印刷方法,其中液滴仅在印刷需要时产生,并且通常通过喷射机构而不是通过使射流不稳定来产生。根据印刷头中用于产生液滴的机构,DOD印刷分为压电脉冲、热喷射和阀喷射(粘度在约 $1\text{mPa}\cdot\text{s}$ ~约 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ (15°C , 1000s^{-1}) 之间)和静电方法。

[0083] 本文记载的面涂组合物包括一种以上的自由基固化性化合物,其选自由单(甲基)

丙烯酸酯类、二(甲基)丙烯酸酯类、三(甲基)丙烯酸酯类如本文记载的那些、四(甲基)丙烯酸酯类如本文记载的那些及其混合物组成的组。

[0084] 根据一个实施方案,本文记载的面涂组合物包括一种以上的单体和/或低聚物,其为自由基固化性化合物如用于包括本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物的本文记载的那些。对于其中面涂组合物通过喷墨印刷方法施加的实施方案,所述面涂组合物可以进一步包括常规添加剂和成分例如在辐射固化性喷墨领域中使用的润湿剂、消泡剂、表面活性剂、(共)溶剂及其混合物。

[0085] 本文记载的面涂组合物可以进一步包括一种以上的标记物质或示踪物和/或一种以上的机器可读物质如记载的用于包括本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物的那些,条件是所述物质、示踪物、机器可读物质的尺寸适合于本文记载的施加方法。

[0086] 用于生产展现其一个以上的标记(x30)的光学效应层(OEL)的方法需要特定的组合,以允许在该方法的不同阶段使一个以上的标记(x30)和涂层(x10)选择性的固化,所述方法包括用LED固化单元(x50)使一个以上的标记(x30)和所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的一个以上的区域至少部分地固化的步骤和用至少在250nm和320nm之间发射的固化单元(x60)使涂层(x10)至少部分地固化的步骤。因此,步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物根据以下实施方案中所述的组合之一来选择。

[0087] 根据第1实施方案,步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物为 α -羟基酮,优选选自以下组成的组:2-羟基-2-甲基苯丙酮(CAS 7473-98-5,例如由IGM Resins以名称Omnirad 1173出售);2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮(CAS 106797-53-9,例如由IGM Resins以名称Omnirad 2959出售);2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮(CAS 474510-57-1,例如由IGM Resins以名称Omnirad 127出售);(1-羟基环己基)苯基甲酮(CAS 947-19-3,例如由IGM Resins以名称Omnirad 481出售);2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮(CAS 71868-15-0,例如由IGM Resins以名称ESACURE KIP 160出售);1-[2,3-二氢-1-[4-(1-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)苯基]-1,3,3-三甲基-1H-茛-5-基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮(CAS135452-43-6);芳基-(1-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)-(1-甲基乙烯基)-苯均聚物(CAS163702-01-0,例如由IGM Resins以名称ESACURE KIP 150出售); α -(1,1-二甲基-2-氧代-2-苯基乙基)- ω -羟基-聚(氧-1,2-乙烷二基)(9CI)(CAS 554449-21-7,例如由Double Bond Chemical以名称DoubleCure[®]73W出售);聚合 α -羟基酮(CAS 1842314-75-3,例如由DoubleBond以名称CHIVACURE[®]300出售)。更优选地,所述第1实施方案的步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的 α -羟基酮选自以下组成的组:2-羟基-2-甲基苯丙酮(CAS 7473-98-5);2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮(CAS106797-53-9);2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮(CAS 474510-57-1);(1-羟基环己基)苯基甲酮(CAS 947-19-3);2-羟基-1-[4-[4-(1-羟基-2-甲基丙酰基)苯氧基]苯基]-2-甲基丙-1-酮(CAS 71868-15-0);1-[2,3-二氢-1-[4-(1-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)苯基]-1,3,3-三甲基-1H-茛-5-基]-2-羟基-2-

甲基-1-丙酮(CAS135452-43-6);芳基-(1-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)(1-甲基乙烯基)-苯均聚物(CAS163702-01-0);及其混合物。还更优选地,所述第1实施方案的步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的 α -羟基酮选自自由以下组成的组:2-羟基-2-甲基苯丙酮(CAS 7473-98-5);2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮(CAS106797-53-9);及其混合物。

[0088] 根据所述第1实施方案,步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物选自自由以下组成的组:酰基氧化膦化合物、 α -氨基酮化合物、一种以上的二苯甲酮化合物(其不同于步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的那些)和一种以上的胺化合物的混合物、乙醛酸酯化合物(任选地与一种以上的胺化合物)、苄基缩酮化合物(其不同于步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的那些)、脞酯化合物、二茂钛化合物、一种以上的噻吨酮化合物和一种以上的胺化合物的混合物、一种以上的香豆素化合物和一种以上的胺化合物的混合物、一种以上的樟脑醌化合物和一种以上的胺化合物的混合物;及其混合物。

[0089] 优选地,酰基氧化膦化合物选自自由以下组成的组:(1,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(CAS 75980-60-8,例如由IGM Resins以名称Omnirad TPO出售);2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦(CAS 84434-11-7,例如由IGM Resins以名称Omnirad TPO-L出售);苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(CAS162881-26-7,例如由IGM Resins以名称Omnirad 819出售);双(1,6-二甲氧基苯甲酰基)(1,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CAS145052-34-2,例如由IGM Resins以名称Omnirad 403出售);(3-苯甲酰基-2,4,6-三甲基苯甲酰基)(苯基)次膦酸乙酯(CAS1539267-56-5,例如由Lambson以名称SpeedCure XKm出售); $\alpha, \alpha', \alpha''$ -1,2,3-丙三基三[ω -[[苯基(1,4,6-三甲基苯甲酰基)氧膦基]氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS1834525-17-5,例如由Rahn以名称Omnipol TP出售);及其混合物。更优选地,酰基氧化膦化合物选自自由以下组成的组:2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦(CAS 84434-11-7);苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(CAS162881-26-7);双(1,6-二甲氧基苯甲酰基)(1,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CAS145052-34-2);(3-苯甲酰基-2,4,6-三甲基苯甲酰基)(苯基)次膦酸乙酯(CAS1539267-56-5); $\alpha, \alpha', \alpha''$ -1,2,3-丙三基三[ω -[[苯基(1,4,6-三甲基苯甲酰基)氧膦基]氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS1834525-17-5);及其混合物。还更优选地,酰基氧化膦化合物选自自由以下组成的组:2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦(CAS 84434-11-7);苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(CAS162881-26-7);及其混合物。

[0090] 优选地, α -氨基酮化合物选自自由以下组成的组:2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-2-苄基-1-丁酮(CAS119313-12-1,例如由IGM Resins以名称Omnirad 248出售);2-(4-甲基苄基)-2-(二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(CAS119344-86-4,例如由IGM Resins以名称Omnirad 379出售);2-甲基-1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮(CAS 71868-10-5,例如由IGM Resins以名称Omnirad 4817出售);1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(CAS2020359-04-8,例如由Rahn以名称GENOCURE*FMP出售); α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS 886463-10-1,例如由IGM Resins以名称Omnipol 910出售);及其混合物。更优选地, α -氨基酮化合物选自自由以下组成的组:2-甲基-

1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮(CAS 71868-10-5);1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(CAS 2020359-04-8); α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS 886463-10-1);及其混合物。还更优选地, α -氨基酮化合物选自由以下组成的组:2-甲基-1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮(CAS 71868-10-5);1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(CAS2020359-04-8);和 α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS 886463-10-1);及其混合物。

[0091] 优选地,二苯甲酮化合物选自由以下组成的组:[1,1'-联苯]-4-基苯基甲酮(CAS2128-93-0,例如由IGM Resins以名称Omnirad 4PBZ出售);4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮(CAS 83846-85-9,例如由Lambson以名称SpeedCure BMS出售);4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(CAS 90-93-7,例如由Lambson以名称SpeedCure EMK出售);1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(CAS272460-97-6,例如由IGM Resins以名称ESACURE 1001M出售);及其混合物。更优选地,二苯甲酮化合物选自由以下组成的组:[1,1'-联苯]-4-基苯基甲酮(CAS2128-93-0);4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮(CAS 83846-85-9);4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(CAS 90-93-7);1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(CAS272460-97-6);及其混合物。还更优选地,二苯甲酮化合物选自由以下组成的组:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(CAS 90-93-7);和1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(CAS272460-97-6);及其混合物。

[0092] 优选地,乙醛酸酯化合物选自由以下组成的组:2-氧代-2-苯乙酸甲酯(CAS15206-55-0,例如由IGM Resins以名称Omnirad MBF出售);2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]乙基2-氧代-2-苯基乙酸酯(CAS211510-16-6,例如由IGM Resins以名称Omnirad 754出售); α -(1-氧代-2-苯基乙酰基)- ω -[(1-氧代-2-苯基乙酰基)氧]-聚(氧-1,4-丁二基)(CAS1313205-82-1,例如由IGM Resins以名称Omnipol 2712出售);及其混合物。更优选地,乙醛酸酯化合物选自由以下组成的组:2-2-氧代-2-苯乙酸甲酯(CAS15206-55-0);2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]乙基2-氧代-2-苯基乙酸酯(CAS211510-16-6);及其混合物。

[0093] 优选地,苄基缩酮化合物为2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(CAS 24650-42-8,例如由Rahn以名称Omnirad BDK出售)。

[0094] 优选地,脲酯化合物选自由以下组成的组:5-[[4-(1-甲基乙基)苯基]硫代]1H-茛-1,2(3H)-二酮2-(0-乙酰脲)(CAS1546704-29-3,例如由IGM Resins以名称Omnirad 1312出售);1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮2-(0-苯甲酰脲)(CAS253585-83-0,例如由BASF以名称IRGACURE[®]OXE01出售);3-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丙二酮-2-(0-苯甲酰脲)(CAS1196481-09-0);4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲)(CAS1206525-75-8,例如由Lambson以名称SpeedCure 8001出售);1-[9-乙基-6-(1-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰脲)(CAS 478556-66-0,例如由BASF以名称IRGACURE[®]OXE02出售);3-环戊基-1-[9-乙基-6-(1-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-

1-丙酮-1-(0-乙酰脞) (CAS1227375-90-7, 例如由Lambson以名称SpeedCure 8002出售); 1,8-双(0-乙酰脞)-1,8-双[9-(1-乙基己基)-6-硝基-9H-咪唑-3-基]-1,8-辛二酮 (CAS1241377-23-0, 例如由ADEKA以名称ADEKA NCI-831出售); 及其混合物。更优选地, 脞酯化合物选自自由以下组成的组: 1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮2-(0-苯甲酰脞) (CAS253585-83-0); 4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脞) (CAS1206525-75-8); 1-[9-乙基-6-(1-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰脞) (CAS 478556-66-0); 3-环戊基-1-[9-乙基-6-(1-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-丙酮-1-(0-乙酰脞) (CAS1227375-90-7); 1,8-双(0-乙酰脞)-1,8-双[9-(1-乙基己基)-6-硝基-9H-咪唑-3-基]-1,8-辛二酮 (CAS1241377-23-0); 及其混合物。还更优选地, 脞酯化合物为4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脞) (CAS 1206525-75-8)。

[0095] 优选地, 二茂钛化合物为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛 (CAS125051-32-3, 例如由IGM Resins以名称Omnirad 784出售)。

[0096] 优选地, 噻吨酮化合物选自自由以下组成的组: 2-异丙基-9H-噻吨-9-酮 (CAS 5495-84-1, 例如由Lambson以名称SpeedCure 2-ITX出售或由(IGM Resins以名称Omnirad ITX出售); 4-(1-甲基乙基)-9H-噻吨-9-酮 (CAS 83846-86-0); 2,4-二乙基-9H-噻吨-9-酮 (CAS 82799-44-8, 例如IGM Resins以名称Omnipol TX出售); 2-氯-9H-噻吨-9-酮 (CAS 86-39-5, 例如Lambson所售); 1-氯-4-丙氧基-9H-噻吨-9-酮 (CAS142770-42-1, 例如Lambson以名称SpeedCure CPTX出售); 1,3-二[[α -[1-氯-9-氧代-9H-噻吨-4-基]氧]乙酰基聚[氧(1-甲基乙烯)]]氧]-2,2-双[[α -[1-氯-9-氧代-9H-噻吨-4-基]氧]乙酰基聚[氧(1-甲基乙烯)]]氧甲基丙烷 (CAS1003567-83-6, 例如Lambson以名称SpeedCure7010/710L出售); 2-[2-[1-[2-[2-(9-氧代噻吨-2-基)氧乙酰基]氨基]-3-[1-[2-(1-丙-2-烯酰氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]-2-[1-[2-(1-丙-2-烯酰氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基甲基]丙氧基]乙氧基]乙氧基]乙基丙-2-烯酸酯 (CAS1427388-03-1, 例如IGM Resins以名称Omnipol 3TX出售); α -[2-[(9-氧代-9H-噻吨基)氧]乙酰基]- ω -[[2-[(9-氧代-9H-噻吨基)氧]乙酰基]氧]-聚(氧-1,4-丁二基) (CAS 813452-37-8); 2-噻吨氧乙酸 (CAS 84434-05-9, 例如Lambson以名称SpeedCure CMTX出售); α -[(9-氧代-9H-噻吨-4-基)羰基]- ω -[[9-氧代-9H-噻吨-4-基)羰基]氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基) (CAS1258512-68-3, 例如Lambson以名称SpeedCure7008出售); 及其低聚化合物和聚合化合物 (CAS 515139-51-2, 例如由Rahn以名称GENOPOL*TX-1出售, 和CAS2055335-46-9, 例如由Rahn以名称GENOPOL[®]TX-2出售); 及其混合物。更优选地, 噻吨酮化合物选自自由以下组成的组: 2-异丙基-9H-噻吨-9-酮 (CAS 5495-84-1); 4-(1-甲基乙基)-9H-噻吨-9-酮 (CAS 83846-86-0); 2,4-二乙基-9H-噻吨-9-酮 (CAS 82799-44-8); 1-氯-4-丙氧基-9H-噻吨-9-酮 (CAS142770-42-1); 1,3-二[[α -[1-氯-9-氧代-9H-噻吨-4-基]氧]乙酰基聚[氧(1-甲基乙烯)]]氧]-2,2-双[[α -[1-氯-9-氧代-9H-噻吨-4-基]氧]乙酰基聚[氧(1-甲基乙烯)]]氧甲基丙烷 (CAS1003567-83-6); 2-[2-[1-[2-[2-(9-氧代噻吨-2-基)氧乙酰基]氨基]-3-[1-[2-(1-丙-2-烯酰氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基]-2-[1-[2-(1-丙-2-烯酰氧基乙氧基)乙氧基]乙氧基甲基]丙氧基]乙氧基]乙氧基]乙基丙-2-烯酸酯 (CAS1427388-03-1); α -[2-[(9-氧代-9H-噻吨基)氧]乙酰基]- ω -[[2-[(9-氧代-9H-噻吨基)氧]乙酰基]氧]-聚(氧-1,4-丁二基) (CAS 813452-37-8); 其低聚化合物和聚合化合物 (CAS 515139-51-2和2055335-46-9); 及其混合物。还更优选地, 噻吨酮化合物为2-异丙基-

9H-噻吨-9-酮(CAS 5495-84-1)。

[0097] 优选地,香豆素化合物为3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(CAS2243703-91-3,例如由IGM Resins以名称ESACURE 3644出售)。

[0098] 优选地,樟脑醌化合物为1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮(CAS 10373-78-1,例如由Rahn以名称GENOCURE*CQ出售)。

[0099] 当存在时,步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的胺化合物优选自由以下组成的组:2-[(1-羟基乙基)(甲基)氨基]乙-1-醇(CAS105-59-9,例如由Rahn以名称GENOCURE*MDEA出售);4-乙氧基羰基-N,N-二甲基苯胺(CAS 10287-53-3,例如由Rahn以名称GENOCURE*EPD出售);3-甲基丁基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯(CAS21245-01-2,例如由IGM Resins以名称Omnirad IADB出售);2-乙基己基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯(CAS21245-02-3,例如由IGM Resins以名称Omnirad DMB出售);或2-二甲基氨基乙基苯甲酸酯(CAS 2208-05-1);2-丁氧基乙基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯(CAS 67362-76-9,例如由Lambson以名称SpeedCure BEDB出售);1,1'-[(甲基亚氨基)二-2,1-乙二基]双[4-(二甲基氨基)苯甲酸酯](CAS 925246-00-0,例如由Lamberti以名称ESACURE A198出售);丁氧基聚丙二醇4-二甲基氨基苯甲酸酯(CAS 223463-45-4,例如由Lambson以名称SpeedCure PDA出售);聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8,例如由IGM Resins以名称Omnipol ASA出售);4-(二甲基氨基)苯甲酸酯与环氧乙烷和2-甲基-环氧乙烷的聚合物(CAS1003557-17-2);4-(二甲基氨基)苯甲酸酯与2-乙基-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇和环氧乙烷的聚合物(CAS2067275-86-7,例如由Rahn以名称GENOPOL*AB-2出售); α -氢- ω -[[4-(二甲基氨基)苯甲酰基]氧]-聚[氧(甲基-1,2-乙二基)]与2,2-双(羟基甲基)-1,3-丙烷(CAS1003567-84-7)的四醚(4:1);N-甲基苯胺与1,1'-[2-乙基-2-[[1-氧代-2-丙烯-1-基]氧]甲基]-1,3-丙二基]-2-丙烯酸酯(CAS2407644-16-8,例如由IGM Resins以名称Omnipol 894出售)的反应产物;及其混合物。当存在时,更优选地,步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的胺化合物优选自由以下组成的组:2-[(1-羟基乙基)(甲基)氨基]乙-1-醇(CAS105-59-9);3-甲基丁基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯(CAS 21245-01-2);2-二甲基氨基乙基苯甲酸酯(CAS2208-05-1);2-丁氧基乙基4-(二甲基氨基)苯甲酸酯(CAS 67362-76-9);1,1'-[(甲基亚氨基)二-2,1-乙二基]双[4-(二甲基氨基)苯甲酸酯](CAS 925246-00-0);丁氧基聚丙二醇4-二甲基氨基苯甲酸酯(CAS223463-45-4);聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8);4-(二甲基氨基)苯甲酸酯与环氧乙烷和2-甲基-环氧乙烷的聚合物(CAS1003557-17-2);4-(二甲基氨基)苯甲酸酯与2-乙基-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇和环氧乙烷的聚合物(CAS2067275-86-7); α -氢- ω -[[4-(二甲基氨基)苯甲酰基]氧]-聚[氧(甲基-1,2-乙二基)]与2,2-双(羟基甲基)-1,3-丙烷的四醚(4:1)(CAS1003567-84-7);N-甲基苯胺与1,1'-[2-乙基-2-[[1-氧代-2-丙烯-1-基]氧]甲基]-1,3-丙二基]-2-丙烯酸酯的反应产物(CAS2407644-16-8);及其混合物。还更优选地,所述第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的胺化合物为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8)。

[0100] 所述第1实施方案的步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物的组合的优选实例为以下:

[0101] 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的 α -羟基酮选自自由以下组成的组:2-羟基-2-甲基苯丙酮(CAS 7473-98-5);2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮(CAS106797-53-9);及其混合物,并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自自由以下组成的组:

[0102] i-1”)酰基氧化膦化合物,其选自自由以下组成的组:2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦(CAS 84434-11-7);苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(CAS162881-26-7);及其混合物,

[0103] i-2”) α -氨基酮化合物,其选自自由以下组成的组:2-甲基-1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮(CAS 71868-10-5);1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(CAS2020359-04-8);和 α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS 886463-10-1);及其混合物,

[0104] i-3”)二苯甲酮化合物,其选自自由以下组成的组:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(CAS 90-93-7);和1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(CAS272460-97-6);及其混合物,以及一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8),

[0105] i-4”)乙醛酸酯化合物,其选自自由以下组成的组:2-2-氧代-2-苯乙酸甲酯(CAS15206-55-0);2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]乙基2-氧代-2-苯基乙酸酯(CAS211510-16-6);及其混合物,任选地与一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8),

[0106] i-5”)苄基缩酮化合物,其为2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(CAS 24650-42-8),

[0107] i-6”)脲酯化合物,其为4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲)(CAS1206525-75-8);

[0108] i-7”)二茂钛化合物,其为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛(CAS125051-32-3);

[0109] i-8”)噻吨酮化合物,其为2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(CAS 5495-84-1);以及一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8),

[0110] i-9”)香豆素化合物,其为3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(CAS2243703-91-3);以及一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8),

[0111] i-10”)樟脑醌化合物,其为1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮(CAS 10373-78-1);以及一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8),和

[0112] i-11”)其混合物。

[0113] 根据第2实施方案,步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物为不同于所述第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物的二苯甲酮化合物的一种以上的二苯甲酮化合物和一种以上的胺化合物如针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的胺化合物中所述的那些

的混合物,其中所述二苯甲酮化合物优选自由以下组成的组:二苯基甲酮(CAS119-61-9,例如由IGM Resins以名称Omnirad BP出售);2-甲基二苯甲酮(CAS131-58-8);(4-甲基苯基)苯基甲酮(CAS134-84-9,例如由IGM Resins以名称Omnirad 4MBZ出售);2,4,6-三甲基二苯甲酮(CAS 954-16-5);4-羟基二苯甲酮月桂酸酯(CAS 142857-24-7,例如由IGM Resins以名称Omnirad 4HBL出售); α -(1-氧代-2-丙烯基)- ω -(4-苯甲酰基苯氧基)-聚(氧-1,2-乙烷二基)(9CI)(CAS 478549-43-8,例如由BCH Brühl以名称LoMiCure 450出售);2-苯甲酰基苯甲酸酯与环氧乙烷和2-甲基-环氧乙烷的聚合物(CAS1003557-16-1);2-苯甲酰基苯甲酸甲酯(CAS 606-28-0,例如由Rahn以名称GENOCURE*MBB出售);2-乙基己基2-([1,1'-联苯]-4-基羰基)苯甲酸酯(CAS 75005-95-7,例如由IGM Resins以名称Omnirad 991出售); α -(1-苯甲酰基苯甲酰基)- ω -[(1-苯甲酰基苯甲酰基)氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS1246194-73-9,例如由IGM Resins以名称Omnipol2702出售); $[\alpha$ -[(4-苯甲酰基苯氧基)乙酰基]- ω -[[2-(4-苯甲酰基苯氧基)乙酰基]氧]-聚(氧-1,4-丁二基)(CAS 515136-48-8,例如由IGM Resins以名称Omnipol BP出售);1,3-二[[α -2-(苯基羰基)苯甲酰基聚[氧(1-甲基乙烯)]]氧]-2,2-双[[α -2-(苯基羰基)苯甲酰基聚[氧(1-甲基乙烯)]]氧甲基]丙烷(CAS 1003567-82-5);聚合二苯甲酮衍生物(例如,例如由Rahn以名称GENOPOL*BP-2(CAS2055335-45-8)出售,或由Allnex以名称EBECRYL®P39出售,或由Double Bond Chemical以名称PolyQ®102出售);及其混合物。更优选地,第2实施方案的步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮化合物选自由以下组成的组:二苯基甲酮(CAS119-61-9);(4-甲基苯基)苯基甲酮(CAS 134-84-9);2,4,6-三甲基二苯甲酮(CAS 954-16-5);2-苯甲酰基苯甲酸甲酯(CAS 606-28-0);2-乙基己基2-([1,1'-联苯]-4-基羰基)苯甲酸酯(CAS 75005-95-7); α -(1-苯甲酰基苯甲酰基)- ω -[(1-苯甲酰基苯甲酰基)氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS1246194-73-9); $[\alpha$ -[(4-苯甲酰基苯氧基)乙酰基]- ω -[[2-(4-苯甲酰基苯氧基)乙酰基]氧]-聚(氧-1,4-丁二基)(CAS 515136-48-8);和聚合二苯甲酮衍生物(例如,CAS2055335-45-8)。还更优选地,第2实施方案的步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮化合物选自由以下组成的组:二苯基甲酮(CAS119-61-9);2,4,6-三甲基二苯甲酮(CAS 954-16-5);(4-甲基苯基)苯基甲酮(CAS134-84-9);2-苯甲酰基苯甲酸甲酯(CAS 606-28-0)。

[0114] 根据所述第2实施方案,步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物选自由以下组成的组:酰基氧化膦化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些, α -氨基酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,二苯甲酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,乙醛酸酯化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些(任选地与一种以上的胺化合物如本文中针对第1实施方案所述的那些),苄基缩酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,脲酯化合物,二茂钛化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,噻吨酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,香豆素化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,樟脑醌化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,

合物所述的那些;及其混合物。

[0115] 所述第2实施方案的步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物的组合的优选实例为以下:

[0116] 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的二苯甲酮化合物选自由以下组成的组:二苯基甲酮(CAS119-61-9);2,4,6-三甲基二苯甲酮(CAS 954-16-5);(4-甲基苯基)苯基甲酮(CAS134-84-9);2-苯甲酰基苯甲酸甲酯(CAS 606-28-0);一种以上的胺化合物选自由聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8)组成的组;

[0117] 并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

[0118] ii-1”)酰基氧化膦化合物,其选自由以下组成的组:2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦(CAS 84434-11-7);苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(CAS162881-26-7);(3-苯甲酰基-2,4,6-三甲基苯甲酰基)(苯基)次膦酸乙酯(CAS1539267-56-5);及其混合物,

[0119] ii-2”)α-氨基酮化合物,其选自由以下组成的组:1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(CAS2020359-04-8);和α-[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]-ω-[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS 886463-10-1);及其混合物,

[0120] ii-3”)二苯甲酮化合物,其不同于步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的二苯甲酮化合物,并且选自由以下组成的组:[1,1'-联苯]-4-基苯基甲酮(CAS2128-93-0);4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮(CAS 83846-85-9);4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(CAS 90-93-7);1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(CAS272460-97-6);及其混合物,

[0121] ii-4”)乙醛酸酯化合物,其为2-2-氧代-2-苯乙酸甲酯(CAS15206-55-0),

[0122] ii-5”)苄基缩酮化合物,其为2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(CAS 24650-42-8),

[0123] ii-6”)脲酯化合物,其为4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲)(CAS1206525-75-8);

[0124] ii-7”)二茂钛化合物,其为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛(CAS125051-32-3),

[0125] ii-8”)噻吨酮化合物,其为2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(CAS 5495-84-1),

[0126] ii-9”)香豆素化合物,其为3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(CAS2243703-91-3),

[0127] ii-10”)樟脑醌化合物,其为1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮(CAS 10373-78-1),和

[0128] ii-11”)其混合物。

[0129] 根据第3实施方案,步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物为不同于所述第3实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物的苄基缩酮化合物的苄基缩酮化合物,优选所述苄基缩酮化合物为2,2-

二乙氧基苯乙酮(CAS 6175-45-7,例如由Rahn以名称GENOCURE*DEAP出售)。

[0130] 根据所述第3实施方案,步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物选自由以下组成的组:酰基氧化膦化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些, α -氨基酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,一种以上的二苯甲酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物,乙醛酸酯化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些(任选地与一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案所述的那些),苄基缩酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,脲酯化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,二茂钛化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,一种以上的噻吨酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物,一种以上的香豆素化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物,一种以上的樟脑醌化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物;及其混合物。

[0131] 所述第3实施方案的步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物和步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物的组合的优选实例为以下:

[0132] 步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的苄基缩酮化合物为2,2-二乙氧基苯乙酮(CAS 6175-45-7),并且步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的化合物选自由以下组成的组:

[0133] iii-6”)脲酯化合物,其为4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲)(CAS1206525-75-8),

[0134] iii-7”)二茂钛化合物,其为双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛(CAS125051-32-3),

[0135] iii-8”)噻吨酮化合物,其为2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(CAS 5495-84-1);以及一种以上的胺化合物,其为聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8),和

[0136] iii-11”)其混合物。

[0137] 根据第4实施方案,步骤a)的自由基辐射固化性涂布组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内不吸收的光反应性化合物为苯偶姻醚化合物,优选自由以下组成的组:2-甲氧基-1,2-二苯基-乙酮(CAS 3524-62-7);2-乙氧基-1,2-二苯基-乙酮(CAS 574-09-4);2-丙氧基-1,2-二苯基-乙酮(CAS 6652-27-3);2-(1-甲基乙氧基)-1,2-二苯基-乙酮(CAS 6652-28-4);1,2-二苯基-2-(1丙烯-1-基氧基)-乙酮(CAS 51891-92-0);2-甲氧基-1,2-二苯基-1-丙酮(CAS26592-16-5);2-乙氧基-1,2-二苯基-1-丙酮(CAS27962-49-8);2-(1-甲基丙氧基)-1,2-二苯基-1-丙酮(CAS27962-50-1);2-(1-甲基乙氧基)-1,2-

二苯基-1-丙酮(CAS 65177-73-3);2-(乙烯氧基)-1,2-二苯基-1-丙酮(CAS 93831-39-1);2-(烯丙氧基)-2-苯基-丙酮(CAS27962-52-3);及其混合物。

[0138] 根据所述第4实施方案,步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物为选自由以下组成的组中的步骤b)的固化性面涂组合物的一种以上的在约375nm至约470nm的范围内吸收的化合物:酰基氧化膦化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些, α -氨基酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,一种以上的二苯甲酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物,乙醛酸酯化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,苄基缩酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,脲酯化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,二茂钛化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些,一种以上的噻吨酮化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物,一种以上的香豆素化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物,一种以上的樟脑醌化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些和一种以上的胺化合物例如本文中针对第1实施方案的步骤b)的固化性面涂组合物所述的那些的混合物;及其混合物。

[0139] 本文记载的方法包括,与本文记载的步骤b)部分同时地或在本文记载的步骤b)之后,步骤c):用发光二极管(LED)固化单元(x50)使一个以上的标记(x30)和所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的一个以上的区域至少部分地固化。与在电磁波谱的UV-A、UV-B和UV-C区域中具有发射带的中压汞灯相反,UV-LED灯在UV-A区域和/或可见(Vis)区域中(例如在约375nm至约470nm的范围中)发射辐射。此外,目前的UV-LED和Vis-LED灯发射准单色辐射,即仅在一个波长如385nm、395nm、405nm或450nm下发射。使一个以上的标记(x30)至少部分地固化的步骤c)通过用LED固化单元(x50)暴露于UV光来进行,优选通过暴露于从LED固化单元(x50)发射的385nm和/或395nm和/或405nm和/或450nm下的UV光来进行。通过“部分同时地”,意味着,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,当固化与施加步骤b)部分同时地进行时,必须理解的是,在形成一个以上的标记(x30)之后,在完全或部分固化之前,固化变得有效。如果步骤c)在本文记载的步骤b)之后进行,则所述两个步骤之间的时间优选小于10秒,并且更优选小于5秒。

[0140] 本文记载的方法包括,在本文记载的步骤c)之后,步骤d):将涂层(x10)暴露于本文记载的磁场产生装置的磁场,从而使非球状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向。优选进行将涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场的所述步骤d),以使i)片状磁性或可磁化颜料颗粒单轴取向,ii)片状磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向,iii)片状磁性或可磁化颜料颗粒同时或部分同时地单轴和双轴取向,或iv)片状磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向并且随后单轴取向。根据一个实施方案,进行步骤d)从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向。根据另一个实施方案,进行步骤d)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,优选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,以使它们的X轴和Y轴基本上平行于基材表面。对于其中本文记载的方法包括将涂层(x10)暴露于本文记载的磁场产生装置的磁场从而使磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向的步骤的实施方案,可以将涂层(x10)随后暴露于所述磁场产生装置多于一次。根据另一个实施方案,步骤d)由使颜料颗粒同时或部分同时地单轴和双轴取向组成。根据另一个实施方案,步骤d)由两个以上的步骤组成,其中进行第一步骤,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,并且进行第二步骤从而使所述颗粒中的至少一部分单轴取向。

[0141] 对于本文记载的方法的实施方案,其中进行以下步骤:将涂层(x10)暴露于本文记载的磁场产生装置的磁场,从而使磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分双轴取向,本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分需要由具有限定颗粒的主要延伸平面的X轴和Y轴的片状磁性或可磁化颜料颗粒组成。与可以被认为是一维颗粒的针状颜料颗粒相反,片状颜料颗粒具有限定颗粒的主要延伸平面的X轴和Y轴。换言之,片状颜料颗粒由于如图2所示的它们尺寸的大的纵横比而可以被认为是二维颗粒。如图2所示,片状颜料颗粒可以被认为是二维结构,其中尺寸X和Y基本上大于尺寸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,也位于所述颜料颗粒内。

[0142] 与其中磁性或可磁化颜料颗粒以仅其主轴受磁场约束(constrain)的方式取向的单轴取向相反,进行双轴取向意味着使片状磁性或可磁化颜料颗粒以它们的两个主轴受约束的方式取向。即,可以认为各个片状磁性或可磁化颜料颗粒具有在颜料颗粒的平面上的长轴和在颜料颗粒的平面上的正交的短轴。使片状磁性或可磁化颜料颗粒的长轴和短轴各自根据磁场而取向。有效地,这导致在空间上彼此接近的相邻片状磁性颜料颗粒基本上彼此平行。换言之,双轴取向使片状磁性或可磁化颜料颗粒的平面排列,使得所述颜料颗粒的平面相对于相邻的(在所有方向上)片状磁性或可磁化颜料颗粒平面基本上平行地取向。本文记载的磁场产生装置和方法允许本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向,使得片状磁性或可磁化颜料颗粒形成其X轴和Y轴优选基本上平行于基材(x20)表面且在所述两个维度上平面化的片状结构。

[0143] 用于使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒单轴取向的适当的磁场产生装置没有限制,并且包括例如偶极磁体、四极磁体及其组合。本文提供以下装置作为说明性实例。

[0144] 已知为触发效应(flip-flop effects)(在本技术领域中也称为开关效应)的光学效应包括由过渡分开的第一印刷部分和第二印刷部分,其中颜料颗粒在第一部分中平行于第一平面排列,且第二部分中的颜料颗粒平行于第二平面排列。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如US2005/0106367和EP 1 819525B1中。

[0145] 也可以产生如US2005/0106367中公开的已知为“滚动棒效应(rolling-bar effect)”的光学效应。“滚动棒”效应是基于模拟横跨涂膜的曲面的颜料颗粒取向。观察者看到镜面反射区,该镜面反射区随着图像倾斜而远离或朝向观察者移动。颜料颗粒以弯曲方式排列,追随凸面弯曲(本领域中也称为负弯曲取向)或凹面弯曲(本领域中也称为正弯曲取向)。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如EP 2 263 806 A1、EP 1 674 282 B1、EP 2 263 807 A1、WO 2004/007095A2、WO 2012/104098 A1、和WO 2014/198905 A2中。

[0146] 也可以产生已知为百叶帘效应(Venetian-blind effect)的光学效应。百叶帘效应包括以如下的方式取向的颜料颗粒:沿着观察的特定方向,它们对下方的基材表面给出可见性,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明显,同时沿着观察的另一方向它们阻碍可见性。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如US 8,025,952和EP 1 819 525 B1中。

[0147] 也可以产生已知为移动环效应(moving-ring effect)的光学效应。移动环效应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。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如EP 1 710 756 A1、US 8,343,615、EP 2 306 222A1、EP 2 325 677A2、WO 2011/092502 A2、US2013/0084411、WO 2014 108404A2和WO2014/108303A1中。

[0148] 也可以产生提供在倾斜所述效应时移动的明暗区域的图案的光学印象的光学效应。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如WO 2013/167425A1中。

[0149] 也可以产生提供具有在倾斜所述效应时变化的尺寸的环状体的光学印象的光学效应。用于产生这些光学效应的方法和磁体公开于例如WO 2017/064052A1、WO 2017/080698 A1和WO 2017/148789 A1中。

[0150] 也可以产生提供具有在倾斜光学效应层时变化的形状的一个以上的环状体的光学印象的光学效应。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如WO 2018/054819A1中。

[0151] 也可以产生提供在倾斜时移动和旋转的月牙形的光学印象的光学效应。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如WO 2019/215148 A1中。

[0152] 可以产生提供具有在倾斜时变化的尺寸和形状的环状体的光学印象的光学效应。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如WO 2020/052862 A1中。

[0153] 可以产生提供正交视差光学效应(ortho-parallactic effect)的光学印象的光学效应,即,在本情况下明亮反射竖条的形式,所述明亮反射竖条在基材围绕横轴/纬度轴倾斜时于纵向方向上移动,或者在基材围绕纵轴倾斜时于水平方向/纬度方向上移动。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如WO 2020/160993A1中。

[0154] 可以产生提供由一个以上的环状体围绕的一个环状体的光学印象的光学效应,其中所述一个以上一个以上的环状体的形状和/或亮度在倾斜时变化。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如WO 2020/193009 A1中。

[0155] 可以产生提供多个暗点和多个亮点的光学印象的光学效应,所述暗点和亮点不仅在基材相对于垂直/纵轴倾斜时沿对角线方向移动和/或出现和/或消失,而且在基材倾斜时沿对角线方向移动和/或出现和/或消失。用于产生所述效应的方法和磁体公开于例如WO 2021/083809 A1和WO 2021/083808A1中。

[0156] 本文记载的磁场产生装置可以至少部分地嵌入由一种以上的非磁性材料制成的非磁性支承基体中。

[0157] 本文记载的非磁性支承板(x40)和本文记载的非磁性支承基体的非磁性材料优选独立地选自由非磁性金属和工程塑料和聚合物组成的组。非磁性金属包括而限于铝、铝合金、黄铜(铜和锌的合金)、钛、钛合金和奥氏体钢(即非磁性钢)。工程塑料和聚合物包括而限于聚芳基醚酮(PAEC)和其衍生物、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)和聚醚酮醚酮酮(PEKEKK);聚缩醛、聚酰胺、聚酯、聚醚、共聚醚酯、聚酰亚胺、聚醚

酰亚胺、高密度聚乙烯 (HDPE)、超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚丙烯、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS) 共聚物、氟化和全氟化聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚苯硫醚 (PPS) 和液晶聚合物。优选的材料是 PEEK (聚醚醚酮)、POM (聚甲醛)、PTFE (聚四氟乙烯)、Nylon[®] (聚酰胺) 和 PPS。

[0158] 本文记载的磁场产生装置可以包括带有一个以上的浮雕、雕刻或切口 (cut-out) 的磁性板。WO 2005/002866 A1 和 WO 2008/046702 A1 为用于此类雕刻磁性板的实例。

[0159] 本文记载的磁场产生装置可以为以压痕和/或凸起的形式带有一个以上的标记的软磁性板或者包含一个以上的具有一个以上的标记的形狀的空穴的软磁性板,其中通过在软磁性板之上形成承载涂层 (x10) 的基材 (x20) 的组件来进行取向步骤,并且其中所述组件移动通过静态磁场产生装置 (x40) 的不均匀磁场,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,如在 WO 2018/019594 A1 和 WO 2018/033512 A1 中所述。

[0160] 本文记载的磁场产生装置可以为包括软磁性板的磁性组件 (x30), 该软磁性板包括用于容纳一个以上的偶极磁体的一个以上的空穴并且包括形成一个以上的连续环状标记和/或一个以上的不连续环状标记的一个以上的压痕和/或一个以上的凸起如在 WO 2020/025218 A1 中所述, 或者为磁性组件, 软磁性板包括一个以上的空穴和一个以上的偶极磁体, 所述一个以上的偶极磁体设置在一个以上的空穴内和/或面向所述一个以上的空穴, 和/或一对以上的两个偶极磁体设置在软磁性板之下并且与一个以上的空穴间隔开, 如在 WO 2020/025482A1 中所述。

[0161] 用于使本文记载的片状磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向的适当的磁场产生装置没有限制。

[0162] 用于使颜料颗粒双轴取向的特别优选的装置公开于 EP 2 157 141 A1 中。在承载包含颜料颗粒的涂层的基材运动时, 公开于 EP 2 157 141 A1 中的装置提供如下的动态磁场, 所述动态磁场改变其方向以强制颜料颗粒迅速振动, 直至两个主轴, X 轴和 Y 轴变得基本上平行于基材表面, 即, 颜料颗粒旋转直至它们达到 X 轴和 Y 轴基本上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。

[0163] 用于使颜料颗粒双轴取向的其它特别优选的装置包括线性永磁体海尔贝克 (Halbach) 阵列, 即, 包括具有不同的磁化方向的多个磁体的装置和圆筒装置。海尔贝克永磁体的详细说明由 Z.Q. Zhu 和 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。线性海尔贝克 (Halbach) 阵列公开于例如 WO 2015/086257 A1 和 WO 2018/019594 A1 中, 并且海尔贝克圆筒装置公开于 EP 3 224 055 B1 中。

[0164] 用于使颜料颗粒双轴取向的其它特别优选的装置为旋转磁体 (spinning magnet), 所述磁体包括主要沿着它们的直径磁化的盘状旋转磁体或磁场产生装置。适当的旋转磁体或磁场产生装置记载于 US2007/0172261 A1 中, 所述旋转磁体或磁场产生装置产生径向对称 (radially symmetrical) 的时间可变的磁场, 使得尚未固化的涂布组合物的磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向。这些磁体或磁场产生装置由连接至外部马达的轴 (shaft) (或轴 (spindle)) 驱动。CN102529326B 公开了包括可以适用于使磁性或可磁化颜料颗粒双轴取向的旋转磁体的装置的实例。在优选的实施方案中, 用于使磁性或可磁化颜料颗粒双

轴取向的适当的装置为在由非磁性、优选非导电性材料制成的外壳中驱使 (constrain) 的无轴盘状旋转磁体或磁场产生装置并且由围绕外壳卷绕的一个以上的磁线圈 (magnet-wire coil) 驱动。此类无轴盘状旋转磁体或磁场产生装置的实例公开于W0 2015/082344 A1、W0 2016/026896 A1和W0 2018/141547A1中。

[0165] 用于使颜料颗粒双轴取向的其它特别优选的装置包括a) 至少第一组 (S1) 和第二组 (S2), 第一组和第二组 (S1, S2) 各自包括一个第一棒状偶极磁体和两个第二棒状偶极磁体, 所述第一棒状偶极磁体的磁轴在磁性取向期间取向为基本上平行于基材, 并且所述第二棒状偶极磁体的磁轴取向为基本上垂直于基材; 以及b) 一对 (P1) 第三棒状偶极磁体, 所述第三棒状偶极磁体的磁轴取向为基本上平行于基材, 如公开于W0 2021/239607 A1中的那些。

[0166] 在非球状磁性或可磁化颜料颗粒的本文记载的磁性取向期间, 承载涂层 (x10) 的基材 (x20) 可以设置在由一种以上的非磁性材料制成的非磁性支承板 (x40) 上。

[0167] 在磁性或可磁化颜料颗粒的本文记载的磁性取向期间, 磁场产生装置的位置没有限制, 并且取决于要产生的磁性取向图案的选择和设计。取决于要产生的磁性取向图案的选择和设计, 磁场产生装置可以放置在基材 (x20) 之下或涂层 (x10) 之上。

[0168] 本文记载的方法包括, 与本文记载的步骤d) 部分同时地或在本文记载的步骤d) 之后, 步骤e): 用至少在250nm和320nm之间发射的固化单元 (x60) 使涂层 (x10) 至少部分地固化。

[0169] 本文记载的方法包括, 与本文记载的步骤d) 部分同时地或在本文记载的步骤d) 之后, 步骤e): 用至少在250nm和320nm之间发射的固化单元 (x60) 使涂层 (x10) 至少部分地固化。通过“部分同时地”, 意味着, 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, 当固化与施加步骤c) 部分同时地进行时, 必须理解的是, 在涂层 (x10) 中的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的取向之后, 在完全或部分固化之前, 固化变得有效。

[0170] 根据一个实施方案并且例如图1所示, 本文记载的方法由以下步骤组成:

[0171] 步骤a): 在基材 (x20) 表面上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物;

[0172] 在步骤a) 之后, 步骤b): 在本文记载的涂层 (x10) 之上以一个以上的标记 (x30) 的形式施加面涂组合物,

[0173] 与步骤b) 部分同时地或在步骤b) 之后, 步骤c): 用本文记载的LED固化单元 (x50) 使一个以上的标记 (x30) 和所述一个以上的标记 (x30) 之下的涂层 (x10) 的一个以上的区域至少部分地固化,

[0174] 在步骤c) 之后, 步骤d): 将涂层 (x10) 暴露于磁场产生装置 (B1) 的磁场, 从而使不在所述一个以上的标记 (x30) 之下的涂层 (x10) 的区域中的本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向, 其中可以进行所述步骤d), 从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向 (图1), 双轴取向 (图1中未示出), 双轴然后单轴取向 (两个步骤, 图1中未示出), 或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向 (一个步骤, 图1中未示出); 并且

[0175] 与步骤d) 部分同时地或在步骤d) 之后, 步骤e): 用本文记载的至少在250nm和

320nm之间发射的固化单元(x60)使涂层(x10)至少部分地固化。

[0176] 根据一个实施方案,本文记载的方法可以进一步包括将涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场从而使磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,所述步骤在步骤b)之后或与步骤b)部分同时地且在步骤c)之前进行,即,本文记载的方法可以由以下步骤组成:

[0177] 步骤a):在基材(x20)表面上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物;

[0178] 在步骤a)之后,步骤b):在本文记载的涂层(x10)之上以一个以上的标记(x30)的形式施加面涂组合物,

[0179] 在步骤b)之后或与步骤b)部分同时地,将涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向(一个步骤),双轴取向(一个步骤),双轴然后单轴取向(两个步骤),或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向(一个步骤),

[0180] 在步骤b)和用上述磁场产生装置的取向步骤之后,步骤c):用本文记载的LED固化单元(x50)使一个以上的标记(x30)和所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的一个以上的区域至少部分地固化,

[0181] 在步骤c)之后,步骤d):将涂层(x10)暴露于第二磁场产生装置的磁场,从而使不在所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的区域中的本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向,其中可以进行所述步骤d),从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向(一个步骤),双轴取向(一个步骤),双轴然后单轴取向(两个步骤),或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向(一个步骤);并且

[0182] 与步骤d)部分同时地或在步骤d)之后,步骤e):用本文记载的至少在250nm和320nm之间发射的固化单元(x60)使涂层(x10)至少部分地固化。

[0183] 根据另一个实施方案,本文记载的方法可以进一步包括将涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场从而使磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,所述步骤在步骤a)之后且在步骤b)之前进行。

[0184] 根据一个实施方案,本文记载的方法由以下的步骤组成:

[0185] 步骤a):在基材(x20)表面上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物;

[0186] 在步骤a)之后,将涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向(一个步骤),双轴取向(一个步骤),双轴然后单轴取向(两个步骤),或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向(一个步骤),

[0187] 与用上述磁场产生装置的取向步骤部分同时地或在其之后,步骤b):在本文记载的涂层(x10)之上以一个以上的标记(x30)的形式施加面涂组合物,

[0188] 与步骤b)部分同时地或在步骤b)之后,步骤c):用本文记载的LED固化单元(x50)使一个以上的标记(x30)和所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的一个以上的区域至少部分地固化,

[0189] 在步骤c)之后,步骤d):将涂层(x10)暴露于第二磁场产生装置的磁场、第三磁场产生装置的磁场、或第二和第三磁场产生装置的磁场,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向,其中可以进行所述步骤d),从而使不在所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的区域中的本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向(一个步骤),双轴取向(一个步骤),双轴然后单轴取向(两个步骤),或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向(一个步骤);并且

[0190] 与步骤d)部分同时地或在步骤d)之后,步骤e):用本文记载的至少在250nm和320nm之间发射的固化单元(x60)使涂层(x10)至少部分地固化。

[0191] 根据另一个实施方案,本文记载的方法可以由以下步骤组成:

[0192] 步骤a):在基材(x20)表面上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物;

[0193] 在步骤a)之后,将涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向(一个步骤),双轴取向(一个步骤),双轴然后单轴取向(两个步骤),或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向(一个步骤),

[0194] 与用上述磁场产生装置的取向步骤部分同时地或在其之后,步骤b):在本文记载的涂层(x10)之上以一个以上的标记(x30)的形式施加面涂组合物,

[0195] 在步骤b)之后,将涂层(x10)暴露于第二磁场产生装置的磁场,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向(一个步骤),双轴取向(一个步骤),双轴然后单轴取向(两个步骤),或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向(一个步骤);

[0196] 与将涂层(x10)暴露于第二磁场产生装置的磁场的步骤部分同时地或在其之后,步骤c):用本文记载的LED固化单元(x50)使一个以上的标记(x30)和所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的一个以上的区域至少部分地固化,

[0197] 在步骤c)之后,步骤d):将涂层(x10)暴露于第三磁场产生装置的磁场,从而使不在所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的区域中的本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向,其中可以进行所述步骤d),从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向(一个步骤),双轴取向(一个步骤),双轴然后单轴取向(两个步骤),或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向(一个步骤);并且

[0198] 与步骤d)部分同时地或在步骤d)之后,步骤e):用本文记载的至少在250nm和320nm之间发射的固化单元(x60)使涂层(x10)至少部分地固化。

[0199] 三个以下步骤可以进行多于一次:在基材(x20)表面上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物的步骤a);在步骤a)之后,在本文记载的涂层(x10)之上以一个以上的标记(x30)的形式施加面涂组合物的步骤b),与步骤b)部分同时地或在步骤b)之后,用本文记载的LED固化单元(x50)使一个以上的标记(x30)和所述一个以上的标记(x30)之下的涂层(x10)的一个以上的区域至少部分地固化的步骤c),其中具有本文记载的多于一个步骤a)-c)的所述方法进一步包括,在最后的步骤c)之后,步骤d):将涂层(x10)暴露于磁场产生装置的磁场,从而使不在所述一个以上的标记

(x30) 之下的涂层 (x10) 的区域中的本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向,其中可以进行所述步骤d),从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向,双轴取向,双轴然后单轴取向,或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向;并且与步骤d) 部分同时地或在步骤d) 之后,步骤e):用本文记载的至少在250nm和320nm之间发射的固化单元 (x60) 使涂层 (x10) 至少部分地固化。

[0200] 选择性地,步骤a) 和b) 可以互换,即方法

[0201] 本文记载的方法由以下步骤组成:

[0202] 在基材表面上以本文记载的一个以上的标记的形式施加面涂组合物的步骤,

[0203] 在一个以上的标记之上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物的步骤;

[0204] 将涂层暴露于磁场产生装置的磁场,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向,双轴取向,或双轴然后单轴取向,或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向;

[0205] 与取向步骤部分同时地或在取向步骤之后,用本文记载的LED固化单元 (x50) 使一个以上的标记和所述一个以上的标记 (x30) 之上的涂层 (x10) 的一个以上的区域至少部分地固化的步骤,

[0206] 随后,将涂层 (x10) 暴露于磁场产生装置的磁场从而使不在所述一个以上的标记 (x30) 之上的涂层 (x10) 的区域中的本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向,双轴取向,或双轴然后单轴取向,或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向;并且

[0207] 与取向步骤部分同时地或在取向步骤之后,用本文记载的至少在250nm和320nm之间发射的固化单元 (x60) 使涂层 (x10) 至少部分地固化的步骤。

[0208] 选择性地,用本文记载的至少在250nm和320nm之间发射的固化单元 (x60) 使涂层 (x10) 至少部分地固化的步骤可以由用本文记载的LED固化单元 (x50) 使涂层 (x10) 至少部分地固化的步骤代替,条件是在用LED固化单元 (x50) 使一个以上的标记 (x30) 和所述一个以上的标记 (x30) 之下的涂层 (x10) 的一个以上的区域至少部分地固化的步骤之后,进行在涂层 (x10) 的整个表面上施加本文记载的面涂组合物的第二步骤。例如,本文记载的方法由以下步骤组成:

[0209] 在基材表面上施加包含本文记载的非球状磁性或可磁化颜料颗粒的自由基辐射固化性涂布组合物的步骤;

[0210] 在所述步骤之后,将涂层 (x10) 暴露于磁场产生装置的磁场从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向,双轴取向,双轴取向然后单轴取向,或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向,优选双轴取向,

[0211] 与用上述磁场产生装置的取向步骤部分同时地或在其之后,在本文记载的涂层 (x10) 之上以一个以上的标记 (x30) 的形式施加本文记载的面涂组合物的步骤,

[0212] 在所述步骤之后,将涂层 (x10) 暴露于第二磁场产生装置的磁场从而使本文记载

的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向,双轴取向然后单轴取向,或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向,优选单轴取向;;

[0213] 与将涂层(x10)暴露于第二磁场产生装置的磁场的步骤部分同时地或在其之后,用本文记载的LED固化单元(x50)使面涂组合物和下方的涂层(x10)至少部分地固化的步骤;

[0214] 在所述步骤之后,在本文记载的涂层(x10)的整个表面之上施加本文记载的面涂组合物的步骤;

[0215] 在所述步骤之后,将涂层(x10)暴露于第三磁场产生装置的磁场从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分取向的步骤,其中可以进行所述步骤,从而使本文记载的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向,双轴取向,或者部分同时地或同时地双轴和单轴取向,优选单轴取向;并且

[0216] 与所述步骤部分同时地或在所述步骤之后,用本文记载的LED固化单元(x50)使面涂组合物和涂层(x10)至少部分地固化的步骤。

[0217] 本发明提供本文记载的以在本文记载的基材(x20)上生产展现一个以上的标记(x30)的光学效应层(OEL)的方法,以及包含由此获得的一个以上的光学效应层(OEL)的基材(x20)。本文记载的基材(x20)优选自由以下组成的组:纸或其它纤维材料(包括织造和非织造的纤维材料)如纤维素、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、复合材料及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,所述纤维包括而限于马尼拉麻、棉、亚麻、木浆及其共混物。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。根据另一个实施方案,本文记载的基材(x20)基于塑料和聚合物、金属化塑料或聚合物、复合材料及其两种以上的混合物或组合。塑料和聚合物的适当实例包括: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)烯烃纤维例如在商标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)、其合金和上述金属的两种以上的组合。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,基材可以包含本领域技术人员已知的另外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展现一个以上的标记(x30)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可以在包括动物或人类的指甲、人工指甲或其它部分的其它种类的基材上生产。

[0218] 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)提供本文记载的一个以上的光学效应层,特别是例如通过本文记载的方法获得的那些,使得它被安全文档或装饰性元件或物体所包含。

[0219] 根据本发明生产的OEL应该在安全文档或制品上且为了进一步提高安全水平和抵抗以防所述安全文档或制品的伪造和违法复制,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、平板(planchettes)、发光化合物、窗、箔、贴标及其两种以上的组合。同样为了进一步提高安全水平和抵抗以防安全文档和制品的伪造和违法复制,基材可以包括一个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、磁性物质及其组合)。

[0220] 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。

[0221] 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包括通过本文记载的方法获得的OEL的安全文档、制品或装饰性元件或物体的循环寿命,或者为了修改它们的美学外观(例如光学光泽),一个以上的保护层可以施加在OEL之上。当存在时,一个以上的保护层典型地由保护性清漆来制成。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,一个以上的保护层为辐射固化性组合物,更优选地UV-Vis固化性组合物。保护层典型地在形成OEL之后施加。

[0222] 本发明进一步提供展现出本文记载的一个以上的标记(x30)并且通过本文记载的方法制备的光学效应层(OEL)。本文记载的光学效应层(OEL)的形状可以为连续的或不连续的。根据一个实施方案,涂层(x10)的形状表示一个以上的标记、点和/或线,其中所述标记可以具有与由本文记载的面涂组合物制成的一个以上的标记(x30)相同的形状或可以具有不同的形状。

[0223] 展现出本文记载的一个以上的标记(x30)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,出于生产目的,光学效应层也可以设置在临时基材上,接着从其移除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,在使涂布组合物固化以生产OEL之后,临时基材可以从OEL移除。

[0224] 选择性地,在另一实施方案中,粘合层可以存在于展现出一个以上的标记(x30)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OEL或施加至基材,所述粘合层在固化步骤完成之后施加。此类制品可以附加至各种各样的文档或其它制品或物品而无需涉及机器以及相当高的努力的印刷或其它方法。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,其可以在单独的转印步骤中施加至文档或制品。出于该目的,基材设置有剥离涂层,其上如本文记载生产了OEL。一个以上的粘合层可以施加在所生产的光学效应层上。

[0225] 本文还记载的是包括大于一个,即两个、三个、四个等通过本文记载的方法获得的光学效应层(OEL)的基材。

[0226] 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、文档,特别是安全文档、装饰性元件和装饰性物体。制品,特别是安全文档、装饰性元件或物体可以包括大于一个(例如两个、三个等)的根据本发明生产的OEL。

[0227] 如上所述,为了装饰性目的以及为了保护和鉴定安全文档,可以使用根据本发明生产的OEL。

[0228] 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、家具和指甲油。

[0229] 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、公共交通票、学历文凭或学位(titles)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、电气/电子制品、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、防篡改标签和密封物。指出的是,所公开的基材、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。

[0230] 选择性地,本文记载的光学效应层(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、窗或标签上,由此在分离步骤中转印至安全文档。

[0231] 本领域技术人员可以设想对上述特定实施方案的数种改造,而不偏离本发明的主旨。此类改造由本发明所涵盖。

[0232] 进一步,贯穿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。

[0233] 实施例

[0234] 现在参考非限制性实施例更详细地讨论本发明。下面的实施例提供了生产以矩形形式展现一个以上的标记的光学效应层(OEL)的更多细节。已经制备了包括磁性颜料颗粒和面涂喷墨印刷组合物的丝网印刷组合物并且描述于表1A1-A3中。

[0235] 表1A-1

[0236]

	丝网印刷组合物 SP	面涂喷墨印刷组合物 IJ	粘度 (mPas, 在 25°C 下) SP / IJ
E1	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	96% TPGDA, 4% Omnirad 380	487/14
E2	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 2, 6% Omnirad 1173	96% TPGDA, 4% Omnirad 380	569/14
E3	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1,	92% TPGDA, 8% Omnirad TPO-L	795/16

[0237]

	6% Omnirad 2959		
E4	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	92% TPGDA, 8% Ominipol 910	487/22
E5	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	92% TPGDA, 8% GENOCURE* FMP	487/19
E6	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	92% TPGDA, 8% Omnirad 4817	487/17
E7	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16,	95% TPGDA, 4% ESACURE 1001M,	487/17

[0238]

	1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	1% Omnipol ASA	
E8	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	90% TPGDA, 8% Omnirad EMK, 2% Omnipol ASA	487/19
E9	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	92% TPGDA, 8% Omnirad MBF	487/14
E10	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	92% TPGDA, 8% Omnirad 754	487/15

[0239]

E11	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	90% TPGDA, 8% Omnirad MBF, 2% Omnipol ASA	487/13
E12	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	92% TPGDA, 8% Omnirad BDK	487/17
E13	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	92% TPGDA, 8% SpeedCure 8001	487/18
E14	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371,	99% TPGDA, 1% Omnirad 784	487/14

[0240]

	2% TEGO® Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173		
E15	30% EBECRYL® 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL® 200, 2% BYK 371, 2% TEGO® Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	96.2% TPGDA, 1.8% Omnirad ITX, 2% Omnipol ASA	487/16
E16	30% EBECRYL® 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL® 200, 2% BYK 371, 2% TEGO® Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	90% TPGDA, 8% ESACURE 3644, 2% Omnipol ASA	487/19
E17 E17'	30% EBECRYL® 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL® 200, 2% BYK 371, 2% TEGO® Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	90% TPGDA, 8% GENOCURE* CQ, 2% Omnipol ASA	487/13

[0241]

C1	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	98.2% TPGDA, 1.8% Omnirad ITX	487/15
C2	30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 1173	95% HDDA, 4% SpeedCure EAQ, 1% Omnipol ASA	487/7

[0242] %由基于各组合物总重量的重量百分数组成

[0243] 表1A-2

[0244]

	丝网印刷组合物 SP	面涂喷墨印刷组合物 IJ	粘度 (mPas, 在 25°C下) SP / IJ
E18	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% Omnirad TPO-L	568/16
	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% GENOCURE* MBB, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% Omnirad TPO-L	808/16
E20	31% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1,	92% TPGDA, 8% Omnirad TPO-L	761/16

[0245]

	3% ESACURE TZT, 2% Omnipol ASA		
E21	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	96% TPGDA, 4% Omnirad 380	568/14
E22	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 4% Omnirad TPO-L, 4% SpeedCure XKm	568/16
E23	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	90.8% TPGDA, 8% Omnirad TPO-L, 1.2% Omnirad ITX	568/17
E24	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16,	92% TPGDA, 8% Omnipol 910	568/22

[0246]

	1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA		
E25	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% GENOCURE* FMP	568/19
E26	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	96% TPGDA, 4% ESACURE 1001M	568/15
E27	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% Omnirad EMK	568/19

[0247]

E28	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Ompol ASA	92% TPGDA, 8% SpeedCure BMS	568/16
E29	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Ompol ASA	96% TPGDA, 4% Omnirad 4PBZ	568/14
E30	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Ompol ASA	92% TPGDA, 8% Omnirad MBF	568/14
E31	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371,	92% TPGDA, 8% Omnirad BDK	568/17

[0248]

	2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA		
E32	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% SpeedCure 8001	568/18
E33	32% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 2% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	99% TPGDA, 1% Omnirad 784	535/14
E34	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	98.2% TPGDA, 1.8% Omnirad ITX	568/15

[0249]

E35	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% ESACURE 3644	568/19
E36 E36*	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% GENOCURE* CQ	568/18
C3	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Omnipol ASA	92% TPGDA, 8% Omnipol 2702	568/19
C4	28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16,	90% TPGDA, 8% Omnirad 991,	568/19

	1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad BP, 2% Ompipol ASA	2% Ompipol ASA	
[0250]	C5 28% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% Omnirad 4MBZ, 2% Ompipol ASA	96% HDDA, 4% SpeedCure EAQ	647/8

[0251] %由基于各组合物总重量的重量百分数组成

[0252] 表1A-3

	丝网印刷组合物 SP	面涂喷墨印刷组合物 IJ	粘度 (mPas, 在 25°C 下) SP / IJ
	<p>E37 30% EBECRYL[®] 2959, 20% TMPTA,</p> <p>21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16,</p> <p>1% AEROSIL[®] 200, 2% BYK 371,</p> <p>2% TEGO[®] Foamex N, 16.5% 颜料 1,</p> <p>6% GENOCURE* DEAP</p>	<p>92% TPGDA,</p> <p>8% SpeedCure 8001</p>	514/18
[0253]	<p>E38 30% EBECRYL[®] 2959, 20% TMPTA,</p> <p>21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1%</p> <p>AEROSIL[®] 200, 2% BYK 371,</p> <p>2% TEGO[®] Foamex N, 16.5% 颜料 1,</p> <p>6% GENOCURE* DEAP</p>	<p>99% TPGDA,</p> <p>1% Omnirad 784</p>	514/14
	<p>E39 30% EBECRYL[®] 2959, 20% TMPTA,</p> <p>21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1%</p> <p>AEROSIL[®] 200, 2% BYK 371,</p> <p>2% TEGO[®] Foamex N, 16.5% 颜料 1,</p>	<p>96.2% TPGDA,</p> <p>1.8% Omnirad ITX, 2%</p> <p>Omnipol ASA</p>	514/16

	6% GENOCURE* DEAP		
[0254]	C6 30% EBECRYL [®] 2959, 20% TMPTA, 21.5% TPGDA, 1% GENORAD*16, 1% AEROSIL [®] 200, 2% BYK 371, 2% TEGO [®] Foamex N, 16.5% 颜料 1, 6% GENOCURE* DEAP	98.2% TPGDA, 1.8% Omnirad ITX	514/15

[0255] %由基于各组合物总重量的重量百分数组成

[0256] 其中使用以下成分:

[0257] **EBECRYL[®] 2959**: 环氧丙烯酸酯低聚物 (Allnex) [CAS106797-53-9]

[0258] **TMPTA**: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Allnex) [CAS15625-89-5]

[0259] **TPGDA**: 三丙二醇二丙烯酸酯 (Allnex) [CAS 42978-66-5]

[0260] **HDDA**: 1,6-六亚甲基二丙烯酸酯 (Allnex) [CAS13048-33-4]

[0261] **GENORAD*16**: 阻聚剂 (Rahn) [无CAS]

[0262] **AEROSIL[®] 200**: 气相二氧化硅 (Evonik) [无CAS]

[0263] **BYK 371**: 丙烯酸官能聚酯改性聚二甲基硅氧烷的溶液 (BYK) [无CAS]

[0264] **TEGO[®] Foamex N**: (Evonik) [无CAS]

[0265] 颜料1: 7层绿至蓝色片状光学可变的磁性颜料颗粒, 其具有直径 d_{50} 为约 $10.7\mu\text{m}$ 且厚度为约 $1\mu\text{m}$ 的薄片形状 (VIAVI Solutions, Santa Rosa, CA) [无CAS]

[0266] 颜料2: 5层银色磁性颜料颗粒, 其具有直径 d_{50} 为约 $19\mu\text{m}$ 且厚度为约 $1\mu\text{m}$ 的薄片形状 (VIAVI Solutions, Santa Rosa, CA) [无CAS]

[0267] **Omnirad 1173**: 2-羟基-2-甲基苯丙酮 (IGM Resins) [CAS 7473-98-5]

[0268] **Omnirad 2959**: 2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮 (IGM Resins) [CAS 106797-53-9]

[0269] **Omnirad 380**: 苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦 (IGM Resins) [CAS 162881-26-7]

[0270] **Omnirad TPO-L**: 2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦 (IGM Resins) [CAS 84434-11-7]

[0271] **Omnipol 910**: α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基) (IGM Resins) [CAS 886463-10-1]

[0272] **GENOCURE*FMP**: 1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮 (Rahn) [CAS2020359-04-8]

- [0273] Omnirad 4817:2-甲基-1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮(IGM Resins) [CAS 71868-10-5]
- [0274] ESACURE 1001M:1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(IGM Resins) [CAS272460-97-6]
- [0275] Omnipol ASA:聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(IGM Resins) [CAS 71512-90-8]
- [0276] Omnirad EMK:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(IGM Resins) [CAS 90-93-7]
- [0277] Omnirad MBF:2-氧代-2-苯乙酸甲酯(IGM Resins) (CAS15206-55-0);
- [0278] Omnirad 754:2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]乙基2-氧代-2-苯基乙酸酯(IGM Resins) [CAS211510-16-6]
- [0279] Omnirad BDK:2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(IGM Resins) [CAS 24650-42-8]
- [0280] SpeedCure 8001:4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰肟)(Lambson) [CAS1206525-75-8]
- [0281] Omnirad 784:双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛(IGM Resins) [CAS125051-32-3]
- [0282] Omnirad ITX:异丙基-9H-噻吨-9-酮(IGM Resins) [CAS 5495-84-1]
- [0283] Omnirad BP:二苯基甲酮(IGM Resins) [CAS119-61-9]
- [0284] GENOCURE*MBB:2-苯甲酰基苯甲酸甲酯(Rahn) [CAS 606-28-0]
- [0285] ESACURE 3644:3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(IGM Resins) [CAS2243703-91-3]
- [0286] GENOCURE*CQ:樟脑醌(Rahn) [CAS10373-78-1]
- [0287] SpeedCure EAQ:2-乙基-9,10-蒽醌(Lambson) [CAS 84-51-5]
- [0288] ESACURE TZT:2,4,6-三甲基二苯甲酮&(4-甲基苯基)苯基甲酮(IGM Resins) [CAS 954-16-5&134-84-9]的共混物(液体共晶)
- [0289] Omnirad 4MBZ:(4-甲基苯基)苯基甲酮(IGM) [CAS134-84-9]
- [0290] SpeedCure XKm:(3-苯甲酰基-2,4,6-三甲基苯甲酰基)(苯基)次膦酸乙酯(Lambson) [CAS1539267-56-5]
- [0291] SpeedCure BMS:4-(4-甲基苯硫基)二苯甲酮(Lambson) [CAS 83846-85-9]
- [0292] Omnirad 4PBZ:4-苯基二苯甲酮(IGM Resins) [CAS2128-93-0]
- [0293] Omnipol 2702: α -(1-苯甲酰基苯甲酰基)- ω -[(1-苯甲酰基苯甲酰基)氧]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(IGM Resins) [CAS1246194-73-9]
- [0294] Omnirad 991:2-乙基己基2-([1,1'-联苯]-4-基羰基)苯甲酸酯(IGM Resins) [CAS 75005-95-7]
- [0295] SpeedCure EAQ:2-乙基-9,10-蒽醌(Lambson) [CAS 84-51-5]
- [0296] GENOCURE*DEAP:2,2-二乙氧基苯乙酮(Rahn) [CAS 6175-45-7]
- [0297] 组合物的制备
- [0298] 通过使用Dispermat CV-3以2000rpm将表1A1-1A3中列出的成分混合10分钟,独立地制备丝网印刷组合物。
- [0299] 通过使用Dispermat LC220-12在室温下并且以1000rpm将表1A1-1A3中列出的成

分混合10分钟,独立地制备喷墨面涂印刷组合物。

[0300] 组合物的粘度在25°C下在Brookfield粘度计(型号“DV-IPrime”,对于丝网印刷组合物在100rpm下,转子S27,并且对于面涂喷墨印刷组合物在50rpm下,转子S00)上独立地测量,并且提供在表1A1-1A3中。

[0301] 光学效应层(OEL)的制备方法

[0302] 根据本发明的方法(E1-E39)和根据比较方法(C1-C6)已经制备了光学效应层(OEL)。

[0303] 如图1所示,该方法包括以下步骤:

[0304] 步骤a)(未在图中示出):在基材(120)上丝网印刷丝网印刷组合物,从而形成涂层(110),

[0305] 在步骤a)之后,步骤b):喷墨印刷面涂喷墨印刷组合物从而形成标记(130),

[0306] 在步骤b)之后,步骤c):用LED固化单元(150)使标记(130)和所述标记(130)之下的涂层(110)的区域至少部分地固化,

[0307] 在步骤c)之后,步骤d):将涂层(110)暴露于磁场产生装置(B1)的磁场,从而使涂层(110)的尚未固化的区域中的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向,

[0308] 与步骤d)部分同时地,步骤e):用Hg固化单元(160)使涂层(110)固化,同时将磁场产生装置(B1)保持在涂层(110)的附近,从而形成光学效应层。

[0309] 已经根据以下方法制备了比较例C1-C6:

[0310] 在基材上丝网印刷丝网印刷组合物,从而形成涂层的步骤,

[0311] 随后,喷墨印刷面涂喷墨印刷组合物从而形成标记的步骤,

[0312] 随后,将涂层暴露于LED固化单元的步骤,

[0313] 随后,将涂层暴露于第一磁场产生装置的磁场,从而使涂层的尚未固化的区域中的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向的步骤,

[0314] 与将涂层暴露于第一磁场产生装置的磁场的步骤部分同时地,将涂层暴露于Hg固化单元,同时将第一磁场产生装置保持在涂层的附近的步骤。

[0315] 丝网印刷组合物的丝网印刷

[0316] 通过使用T90丝网的手工丝网印刷,将表1A1-A3中所述的丝网印刷组合物独立地施加到基材(Guardian™,基材,厚度75微米,尺寸:70mm×70mm,来自CCL Secure)(x20)上,从而形成具有以下尺寸的涂层(x10):25mm×25mm,并且厚度为约20μm。

[0317] 面涂喷墨印刷组合物的喷墨印刷

[0318] 通过使用Konica Minolta KM1024i印刷头(360dpi)的DOD喷墨印刷以约5g/m²独立施加表1A1-A3中所述的面涂喷墨印刷组合物,从而形成具有以下尺寸的矩形形状的标记:20mm×12mm。

[0319] 丝网印刷组合物的磁性取向

[0320] 独立地进行将涂层(x10)暴露于后面记载的磁场产生装置的磁场从而使包含在由丝网印刷组合物制成的涂层中的磁性或可磁化颜料颗粒中的至少一部分单轴取向的步骤,其中所述磁场产生装置(B1)包括长度为约30mm、宽度为约24mm和厚度为约6mm的棒状偶极磁体,其中所述棒状偶极嵌入由POM制成且具有以下尺寸的基体中:40mm×40mm×15mm。棒状偶极磁体的南北磁轴平行于基材(320)表面并且平行于宽度。棒状偶极磁体由NdFeB N42

制成。

[0321] 在磁性取向期间,承载涂层(110)的基材(120)设置在由上述POM制成的非磁性支承板,其中涂层(110)面向环境,从而形成组件。将该组件放置在磁场产生装置的附近和上方,使得基材(120)距棒状偶极磁体表面的上表面的距离为约6mm。

[0322] 固化单元

[0323] 以下单元用于制备光学效应层OEL:

[0324] LED固化单元(150):对于除E17'和E36'之外所有实施例,来自OmniCure®的UV-LED灯(Type AC4 50×25mm,385nm,8W/cm²),暴露时间为约0.5秒,其中使用UV-LED灯(450nm,100W)。

[0325] Hg固化单元(160):两个灯:来自IST Metz GmbH的铁掺杂的汞灯200W/cm²+汞灯200W/cm²;2次通过,100m/min)。

[0326] 在固化步骤之后,用纸巾擦拭每个样品以检查涂层(110)和标记(130)两者的固化。

[0327] 实施例和比较例的图片(图3A-C)

[0328] 对于本文记载的第1实施方案,如上所述生产的光学效应层(OEL)的图片提供于图3A中,对于本文记载的第2实施方案,提供于图3B中,对于本文记载的第3实施方案,提供于图3C中。

[0329] 如图3A(E1-E17)的图片所示,使用以下通过要求保护的方法获得了光学效应层OEL,该光学效应层OEL不仅展现由于利用磁场产生装置颗粒的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动、明亮且高反射区域,而且展现标记:丝网印刷组合物中的a)一种以上的 α -羟基酮化合物,特别是一种以上的 α -羟基酮,其选自由以下组成的组:2-羟基-2-甲基苯丙酮(CAS 7473-98-5,OmniRad 1173)和2-羟基-4'-羟基乙氧基-2-甲基苯丙酮(CAS106797-53-9,OmniRad 2959)以及喷墨面涂印刷组合物中的以下化合物:

[0330] b-i)一种以上的酰基氧化膦化合物,特别是选自由苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(CAS162881-26-7,OmniRad 380)和2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦(CAS 84434-11-7,OmniRad TPO-L)组成的组中的一种以上的化合物;或

[0331] b-ii)一种以上的 α -氨基酮化合物,特别是选自由 α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS 886463-10-1,OmniPol 910);1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(CAS2020359-04-8,GENOCURE*FMP)和2-甲基-1-(4-甲基硫烷基苯基)-2-吗啉-4-基丙-1-酮(CAS 71868-10-5,OmniRad4817)组成的组中的一种以上的化合物;或

[0332] b-iii)一种以上的二苯甲酮化合物和一种以上的胺化合物的一种以上的混合物,所述一种以上的二苯甲酮化合物特别是选自由1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(CAS272460-97-6,Esacure 1001M)和4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(CAS 90-93-7,OmniRad EMK)组成的组中的一种以上的化合物,所述一种以上的胺化合物特别是聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8,OmniPol ASA);或

[0333] b-iv)一种以上的乙醛酸酯化合物,特别是选自由2-氧代-2-苯乙酸甲酯

(CAS15206-55-0, Omnirad MBF) 和 2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]乙基 2-氧代-2-苯基乙酸酯 (CAS211510-16-6, Omnirad 754) 组成的组中的一种以上的化合物; 或一种以上乙醛酸酯化合物和一种以上的胺化合物的混合物, 所述乙醛酸酯化合物特别是 2-氧代-2-苯乙酸甲酯 (CAS15206-55-0, Omnirad MBF), 所述一种以上的胺化合物特别是聚(乙二醇) 双(对二甲基氨基苯甲酸酯) (CAS 71512-90-8, Omnipol ASA); 或

[0334] b-v) 一种以上的苯偶酰二缩酮化合物, 特别是 2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮 (CAS24650-42-8, Omnirad BDK); 或

[0335] b-vi) 一种以上的脲酯化合物, 特别是 3-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮-2-(0-苯甲酰脲) (CAS1206525-75-8, SpeedCure 8001); 或

[0336] b-vii) 一种以上的二茂钛化合物, 特别是双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛 (CAS125051-32-3, Omnirad 784); 或

[0337] b-viii) 一种以上的噻吨酮化合物和一种以上的胺化合物的一种以上的混合物, 所述一种以上的噻吨酮化合物特别是 2-异丙基-9H-噻吨-9-酮 (CAS 5495-84-1, Omnirad ITX), 所述一种以上的胺化合物特别是聚(乙二醇) 双(对二甲基氨基苯甲酸酯) (CAS 71512-90-8, Omnipol ASA); 或

[0338] b-ix) 一种以上的香豆素化合物和一种以上的胺化合物的一种以上的混合物, 所述一种以上的香豆素化合物特别是 3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮 (CAS2243703-91-3, ESACURE 3644), 所述一种以上的胺化合物特别是聚(乙二醇) 双(对二甲基氨基苯甲酸酯) (CAS 71512-90-8, Omnipol ASA); 或

[0339] b-x) 一种以上的樟脑醌化合物和一种以上的胺化合物的一种以上的混合物, 所述一种以上的樟脑醌化合物特别是 1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮 (CAS10373-78-1, GENOCURE* CQ), 所述一种以上的胺化合物特别是聚(乙二醇) 双(对二甲基氨基苯甲酸酯) (CAS 71512-90-8, Omnipol ASA)。

[0340] 与根据本发明的实施例(E1-E17)相反, 除了丝网印刷组合物中的化合物和面涂喷墨印刷组合物中的化合物不由本文记载的第1实施方案组成以外, 用与所要求保护的方法相同的方法制备的比较例(C1-C2)没有展现出由于利用磁场产生装置(B1)的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动、与标记组合的明亮且高反射区域。比较例C1-C2展现出由于利用磁场产生装置的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动, 但由于在固化性面涂组合物中不存在在约375nm至约470nm范围内吸收的特定的一种以上的化合物, 因此没有显示标记。

[0341] 如图3B(E18-E36)的图片所示, 使用以下通过要求保护的方法获得了光学效应层 OEL, 该光学效应层 OEL 不仅展现由于利用磁场产生装置颗粒的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动、明亮且高反射区域, 而且展现标记: 丝网印刷组合物中的 a) 一种以上的二苯甲酮化合物, 特别是二苯基甲酮 (CAS119-61-9, Omnirad BP); 2-苯甲酰基苯甲酸甲酯 (CAS 606-28-0, GENOCURE* MBB); (4-甲基苯基) 苯基甲酮 (CAS134-84-9, Omnirad MBZ) 或 2,4,6-三甲基二苯甲酮和 4-甲基二苯甲酮 (CAS 954-16-5 和 CAS134-84-9, ESACURE TZT) 的混合物, 以及一种以上的胺化合物, 特别是聚(乙二醇) 双(对二甲基氨基苯甲酸酯) (CAS 71512-90-8, Omnipol ASA), 以及喷墨面涂印刷组合物中的以下化合物:

[0342] b-i) 一种以上的酰基氧化膦化合物, 特别是选自由苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰

基)氧化膦(CAS162881-26-7,Omnirad 380)和2,4,6-三甲基苯甲酰基-乙氧基苯基氧化膦(CAS 84434-11-7,Omnirad TP0-L)组成的组中的一种以上的化合物;或

[0343] b-ii)一种以上的 α -氨基酮化合物,特别是选自由 α -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙基]- ω -[3-[4-[4-[2-(二甲基氨基)-2-(苯基甲基)-1-氧代丁基]苯基]-1-哌嗪基]-1-氧代丙氧基]-聚(氧-1,2-乙烷二基)(CAS 886463-10-10mnipol 910)和1-(9,9-二丁基-9H-芴-2-基)-2-甲基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(CAS2020359-04-8,GENOCURE*FMP)组成的组中的一种以上的化合物;或

[0344] b-iii)一种以上的二苯甲酮化合物的一种以上的混合物,所述一种以上的二苯甲酮化合物特别是选自由以下组成的组中的一种以上的化合物:1-[4-(4-苯甲酰基苯基硫烷基)苯基]-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]丙-1-酮(CAS 272460-97-6,Esacure 1001M);4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(CAS 90-93-7,Omnirad EMK),4-[4-(4-甲基苯基)硫代]苯基]苯基-甲酮(CAS 83846-85-9,SpeedCure BMS);和[1,1'-联苯]-4-基苯基甲酮(CAS2128-93-0,Omnirad4PBZ);或

[0345] b-iv)一种以上的乙醛酸酯化合物,特别是2-氧代-2-苯乙酸甲酯(CAS 15206-55-0,Omnipol MBF);或

[0346] b-v)一种以上的苯偶酰二缩酮化合物,特别是2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(CAS24650-42-8,Omnirad BDK);或

[0347] b-vi)一种以上的脲酯化合物,特别是3-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮-2-(0-苯甲酰脲)(CAS1206525-75-8,SpeedCure 8001);或

[0348] b-vii)一种以上的二茂钛化合物,特别是双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛(CAS125051-32-3,Omnirad 784);或

[0349] b-viii)一种以上的噻吨酮化合物的一种以上的混合物,所述一种以上的噻吨酮化合物特别是2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(CAS 5495-84-1,Omnirad ITX);或

[0350] b-ix)一种以上的香豆素化合物的一种以上的混合物,所述一种以上的香豆素化合物特别是3-(4-C₁₀-C₁₃-苯甲酰基)-5,7-二甲氧基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(CAS2243703-91-3,ESACURE 3644);或

[0351] b-x)一种以上的樟脑醌化合物的一种以上的混合物,所述一种以上的樟脑醌化合物特别是1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚烷-2,3-二酮(CAS10373-78-1,GENOCURE*CQ)。

[0352] 与根据本发明的实施例(E19-E36)相反,除了丝网印刷组合物中的化合物和面涂喷墨印刷组合物中的化合物不由本文记载的第2实施方案组成以外,用与所要求保护的方法相同的方法制备的比较例(C3-C5)没有展现出由于利用磁场产生装置的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动、与标记组合的明亮且高反射区域。比较例C3-C5展现出由于利用磁场产生装置的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动,但由于在固化性面涂组合物中不存在在约375nm至约470nm范围内吸收的特定的一种以上的化合物,因此没有显示标记。

[0353] 如图3C(E37-E39)的图片所示,使用以下通过要求保护的方法获得了光学效应层OEL,该光学效应层OEL不仅展现由于利用磁场产生装置颗粒的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动、明亮且高反射区域,而且展现标记:丝网印刷组合物中的a)一种以上的苯偶酰二缩酮化合物,特别是2,2-二甲氧基-1-苯基-乙酮(CAS 6175-45-7GENOCURE*

DEAP),以及喷墨面涂印刷组合物中的以下化合物:

[0354] b-i) 一种以上的脲酯化合物,特别是1,2-丁二酮、4-环戊基-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮2-(0-苯甲酰脲)(CAS1206525-75-8,SpeedCure 8001);或

[0355] b-ii) 一种以上的二茂钛化合物(双(环戊二烯基)-双[2,6-二氟-3-(吡咯-1-基)-苯基]钛(CAS125051-32-3,Omnirad 784);或

[0356] b-iii) 一种以上的噻吨酮化合物和一种以上的胺化合物的一种以上的混合物,所述一种以上的噻吨酮化合物特别是2-异丙基-9H-噻吨-9-酮(CAS 5495-84-1,Omnirad ITX,所述一种以上的胺化合物特别是聚(乙二醇)双(对二甲基氨基苯甲酸酯)(CAS 71512-90-8,Omnipol ASA)。

[0357] 与根据本发明的实施例(E37-E39)相反,除了丝网印刷组合物中的化合物和面涂喷墨印刷组合物中的化合物不由本文记载的第3实施方案组成以外,用与所要求保护的方法相同的方法制备的比较例(C6)没有展现出由于利用磁场产生装置的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动、与标记组合的明亮且高反射区域。比较例C6展现出由于利用磁场产生装置的颗粒的磁性取向滚动棒在倾斜基材时的动态移动,但由于在固化性面涂组合物中不存在在约375nm至约470nm范围内吸收的特定的一种以上的化合物,因此没有显示标记。

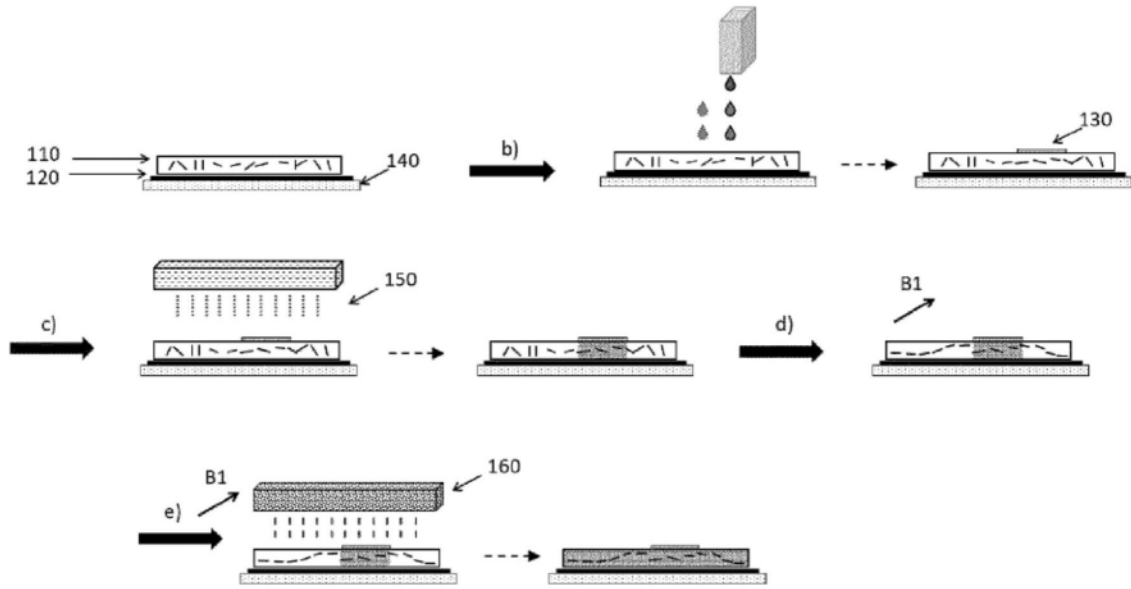


图1

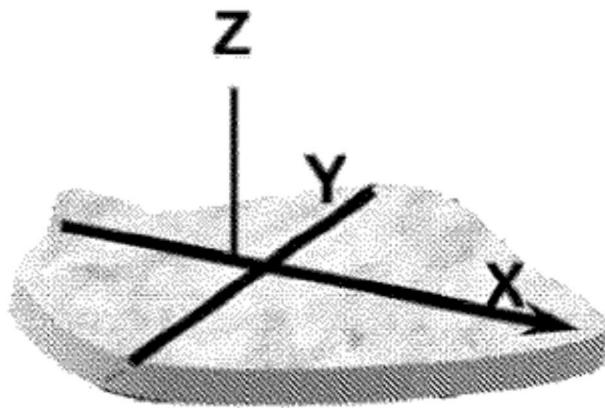


图2

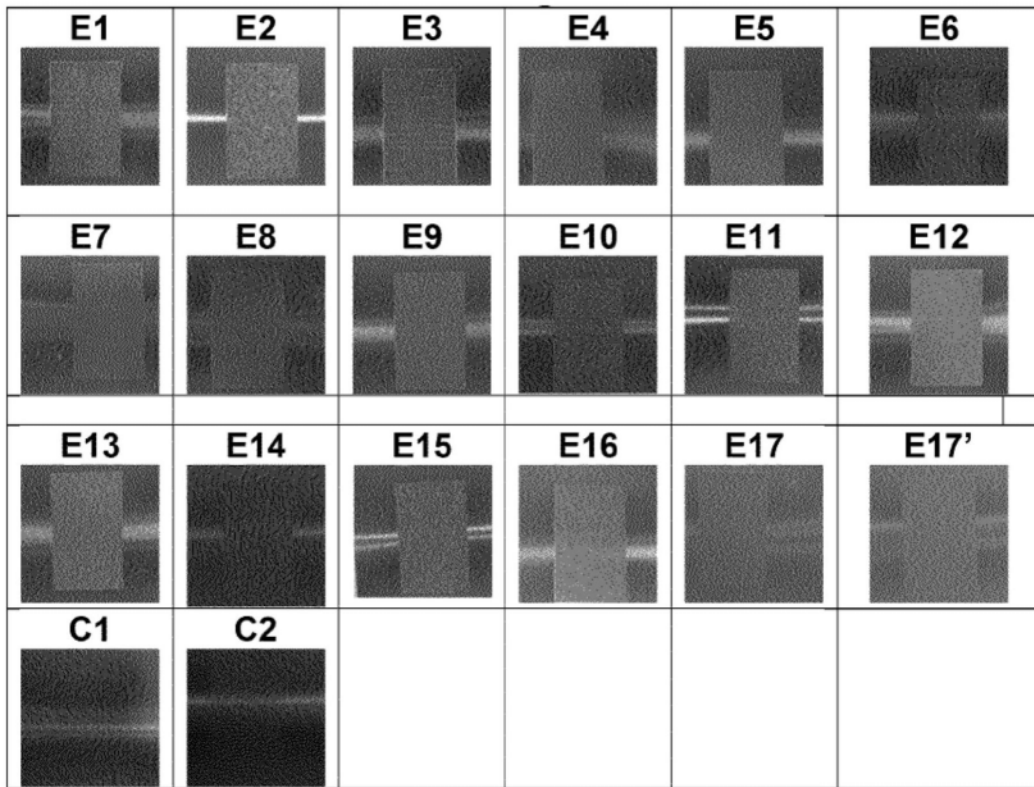


图3A

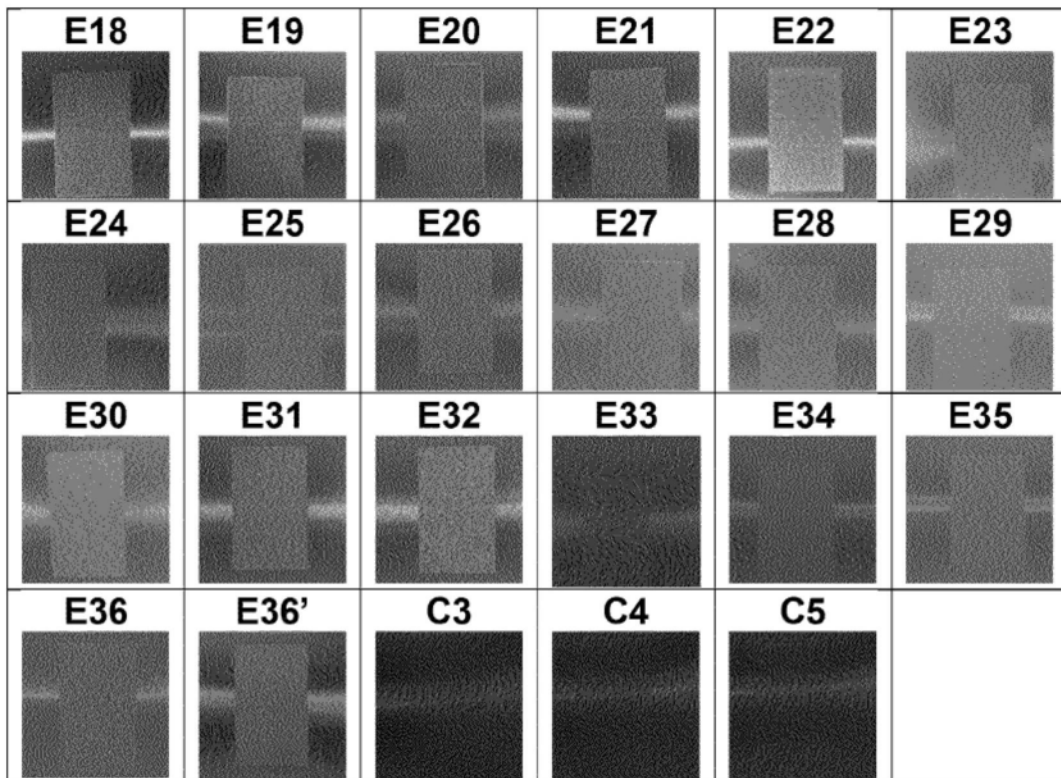


图3B

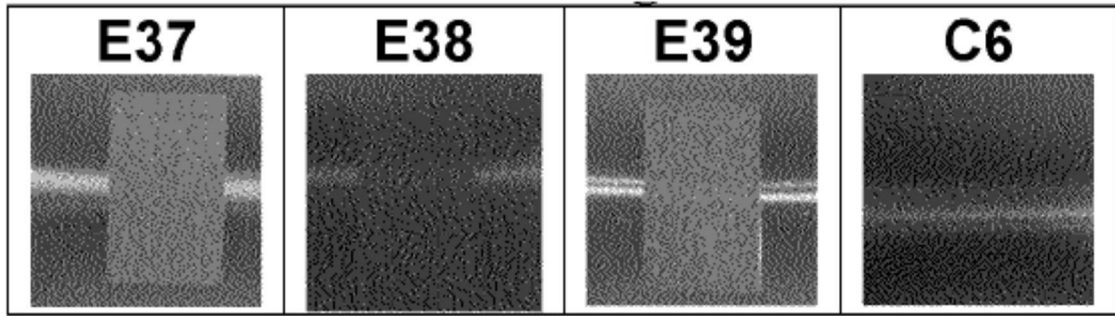


图3C