

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 308/2003

(22) Anmeldetag: 03.03.2003

(45) Veröffentlicht am: 15.06.2010

(51) Int. Cl.⁸: **B32B 27/28** (2006.01)

D21H 21/48 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:

EP 0426801B DE 19907697A1

DE 3843075A1

US 2002/0113430A

US 2002/0113431A

WO 03/057501A1

JP 2000/10459A

WO 02/103457A1 EP 0615257A1

BAYTRON COATING GUIDE ISSUE
10/2002(ONLINE).

(73) Patentinhaber:

HUECK FOLIEN GES.M.B.H

A-4342 BAUMGARTENBERG (AT)

(72) Erfinder:

KASTNER FRIEDRICH DR.

GRIESKIRCHEN (AT)

BERGSMANN MARTIN DR.

LINZ (AT)

WAGNER EVELINE

WIEN (AT)

(54) **SUBSTRATE MIT ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN SCHICHTEN**

(57) Die Erfindung betrifft Substrate mit elektrisch leitfähigen Schichten, wobei die elektrisch leitfähigen Schichten aus elektrisch leitfähigen Polymeren bestehen. Die elektrisch leitfähigen Polymeren können gegebenenfalls in Gegenwart anderer elektrisch leitfähiger und/oder funktioneller und/oder dekorativer Schichten auf dem Substrat vorhanden sein.

Die Substrate werden insbesondere unter anderem als Sicherheitselemente, als Bauelemente in der Elektronikindustrie und als dekorative Elemente verwendet.

Beschreibung

SUBSTRATE MIT ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN SCHICHTEN

[0001] Die Erfindung betrifft Substrate mit elektrisch leitfähigen Schichten, Verfahren und eine Vorrichtung zu deren Herstellung und deren Verwendung.

[0002] Bei der Herstellung von beschichteten Substraten werden üblicherweise leitfähige Farben oder Lacke zum Drucken elektrisch leitfähiger Schichten verwendet. Den Farben oder Lacken werden dabei im allgemeinen elektrisch leitfähige Pigmente, beispielsweise Russ, Graphit, Silber und dergleichen zugemischt. Allerdings sind die mit diesen Pigmenten versehenen Farben und Lacke nach dem Drucken, insbesondere auch auf transparenten Substraten deutlich sichtbar.

[0003] Bei verschiedenen Anwendungen ist es jedoch unerwünscht, dass die aufgetragenen elektrisch leitfähigen Schichten sofort erkennbar sind. Dies trifft insbesondere auf die Verwendung in Sicherheitsmerkmalen für Datenträger, Wertdokumente und Produkte aller Art zu.

[0004] Aus EP 0 426 801 B sind beispielsweise Sicherheitselemente für Sicherheitsdokumente bekannt, die Zeichen aufweisen, die im Auflicht verborgen sind, im Durchlicht erkennbar werden und die außerdem elektrisch leitend ausgeführt sind, wobei das elektrisch leitende Material vollflächig über mindestens eine Oberfläche des Sicherheitselementes vorhanden ist und zumindest in Teilbereichen transparent oder semitransparent ausgeführt ist und über und/oder unter den Zeichen angeordnet ist. Das elektrisch leitfähige Material befindet sich immer an der Oberfläche des Sicherheitsmerkmals. Dabei wird das transparente bzw. semitransparente Material entweder durch eine Indium-Zinn-Oxidschicht oder durch Aufputtern einer Metallschicht, insbesondere einer Aluminiumschicht realisiert.

[0005] In der DE 199 07 697 A1 werden elektrisch leitfähige Polymere, die in Sicherheitsanwendungen eingesetzt werden können, zitiert, die auch ein Bindemittel für die Farbschicht bilden können. Diese elektrisch leitfähigen Polymere werden aber weder in der Beschreibung noch in den Ansprüchen spezifiziert.

[0006] In der DE 38 43 075 A1 wird ein Sicherheitsdokument mit einem darin eingebetteten elektrisch leitfähigen Sicherheitselement beschrieben, wobei das Sicherheitselement eine metallische elektrisch leitfähige Beschichtung aufweist, die zusätzlich eine dehnbare leitfähige Beschichtung aufweist, die aus einer elektrisch leitfähigen Folie, aber nicht aus einer Schicht aus elektrisch leitfähigen Polymeren besteht.

[0007] Aus der US 2002/0113430 sind nicht metallische Sicherheitselemente bekannt, die aus einem elektrisch leitfähigen Polymer hergestellt werden, wobei magnetische Polymere zugesetzt werden. In Absatz 25 ist PEDOT, das kommerziell erhältlich ist, als Mischung mit einem Matrixpolymer, nämlich Polystyrolsulfonat angesprochen.

[0008] Aus der US 2002/0113431 sind polymere Schaltkreise bekannt, wobei als leitfähiges Polymer Polyethylenedioxythiophen (PEDOT), das kommerziell erhältlich ist, verwendet wird.

[0009] Aus der WO 03/057501 sind elektrisch leitfähige Polymere als mögliche elektrisch leitfähige Schichten erwähnt.

[0010] Aus der JP 2000/10459 ist eine Transferfolie bekannt mit einer diffraktiven Struktur, wobei der Schichtaufbau auch eine Haftvermittlerschicht, die Polythiophen enthält, aufweisen kann. Das Polythiophen wird nicht näher spezifiziert und dient der antistatischen Abschirmung.

[0011] WO 02/103457 beschreibt einen Datenträger, der ein elektrisch leitfähiges Polymer aufweist.

[0012] EP 0 615 257 A offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer vollflächigen Schicht aus organischen Monomeren, die anschließend mit Hilfe einer Maske partiell polymerisiert werden und in diesem (polymerisierten) Bereich leitfähig sein sollen, im nicht der durch UV-Strahlung

behandelten, nicht polymerisierten Bereich jedoch als Monomere vorliegen und damit nicht leitfähig sind.

[0013] Insbesondere für Sicherheitsanwendungen sind aber für eine sichere Funktion und Identifizierbarkeit der elektrisch leitenden Merkmale gewisse Anforderungen an die elektrisch leitende Schicht zu stellen, insbesondere was den elektrischen Widerstand, die mechanische Beständigkeit, die Flexibilität, die Dehnbarkeit, die Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit betrifft, die mit den bekannten Lösungen nicht zufriedenstellend erreicht werden kann. Insbesondere bei der Verwendung als RF-Antennen für Transponder, in Diebstahlschutzetiketten, SmartCards und dergleichen muss auch eine sichere Funktion gewährleistet sein.

[0014] Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von Substraten für Sicherheitsmerkmale mit unsichtbaren, vorzugsweise transparenten, elektrisch leitfähigen Schichten, die zusätzlich die oben genannten gewünschten Eigenschaften aufweisen.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Trägern wie Kunststofffolien, Metallfolien, Papier, Papierverbunden, Vliesen und Geweben aufweisend mindestens eine polymere elektrisch leitfähige Schicht als Sicherheitsmerkmale in Datenträgern, insbesondere Werdokumenten wie Ausweisen, Karten, Banknoten oder Etiketten, Siegeln, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähige(n) Schicht(en) aus Polyethylenedioxythiophen-Toluolsulfonat (PEDT/TS, P-DOT) besteht/bestehen.

[0016] Als elektrisch leitfähiges Polymer wird Polyethylenedioxythiophen -Toluolsulfonat verwendet.

[0017] Die Polymere können in Form einer Dispersion oder in Form ihrer Monomere bzw. Vorpolymere mit nachfolgender Aufbringung eines Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysators oder bereits in Mischung mit einem Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator auf ein Trägersubstrat aufgebracht werden.

[0018] Die Aufbringung der elektrisch leitfähigen Monomeren bzw. Polymere kann auf jede bekannte konventionelle Weise erfolgen, beispielsweise durch Spin-Coating, Aufstreichen, Aufdampfen, durch Drucken, (Tiefdruck, Flexodruck, Siebdruck, Offsetdruck, Digitaldruck und dergleichen) durch Aufsprühen, Sputtern oder Walzenauftragstechniken.

[0019] Als Trägersubstrate kommen beispielsweise Trägerfolien, vorzugsweise flexible transparente Kunststofffolien, beispielsweise aus PI, PP, MOPP, PE, PPS, PEEK, PEK, PEI, PAEK, LCP, PEN, PBT, PET, PA, PC, COC, POM, ABS, PVC in Frage.

[0020] Die Trägerfolien weisen vorzugsweise eine Dicke von 5 - 700 μm , bevorzugt 5 - 200 μm , besonders bevorzugt 15 - 50 μm auf.

[0021] Ferner können als Trägersubstrat auch Metallfolien, beispielsweise Al-, Cu-, Sn-, Ni-, Fe- oder Edelstahlfolien mit einer Dicke von 5 - 200 μm , vorzugsweise 10 bis 80 μm , besonders bevorzugt 20 - 50 μm dienen. Die Folien können auch oberflächenbehandelt, beschichtet oder kaschiert beispielsweise mit Kunststoffen oder lackiert sein.

[0022] Ferner können als Trägersubstrate auch Papier oder Verbunde mit Papier, beispielsweise Verbunde mit Kunststoffen mit einem Flächengewicht von 20 - 500 g/m^2 , vorzugsweise 40 - 200 g/m^2 , verwendet werden.

[0023] Ferner können als Trägersubstrate Gewebe oder Vliese, wie Endlosfaservliese, Stapelfaservliese und dergleichen, die gegebenenfalls vernadelt und/oder kalandriert sein können, verwendet werden. Vorzugsweise bestehen solche Gewebe oder Vliese aus Kunststoffen, wie PP, PET, PA, PPS und dergleichen, es können aber auch Gewebe oder Vliese aus natürlichen, gegebenenfalls behandelten Fasern, wie Viskosefasern eingesetzt werden. Die eingesetzten Vliese oder Gewebe weisen ein Flächengewicht von etwa 20 g/m^2 bis 500 g/m^2 auf. Gegebenenfalls müssen die Vliese oder Gewebe oberflächenbehandelt werden.

[0024] Die Polymere können in Form einer Dispersion in einem Dispersionsmittel auf das Trägermaterial aufgebracht werden. Als handelsübliche elektrische leitfähige Polymersuspension

ist beispielsweise Baytron® P der Fa Bayer einsetzbar. Als Dispersionsmittel kommen beispielsweise inerte Lösungsmittel, vorzugsweise wässrige Lösungsmittel oder Alkohole, wie i-Propanol in Frage. Die Partikelgröße der Polymere in der Dispersion beträgt vorzugsweise 20 - 500 nm.

[0025] Es werden aber bevorzugt die Monomere bzw. Vopolymeren zur Bildung der elektrisch leitfähigen Polymere aufgebracht und in situ polymerisiert. Dabei können als Initiator und/oder Katalysator sowohl radikalische, als auch Redox- oder Photo-Initiatoren und/oder Katalysatoren, beispielsweise UV-, verwendet werden.

[0026] Sowohl Monomer als auch Initiator und/oder Katalysator werden bevorzugt in einem Lösungs- bzw. Dispersionsmittel bereitgestellt, beispielsweise in einem Alkohol, wie Propanol oder n-Butanol.

[0027] Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden, beispielsweise ein Ziegler-Natta- Katalysator, oder ein Pt - Katalysator, wobei dann gegebenenfalls die zugesetzte Menge an Initiator und/oder Katalysator geringer sein kann.

[0028] Als Initiator/Katalysator wird Fe(III)toluolsulfonat verwendet. Fe(III)toluolsulfonat ist ein radikalischer Initiator bzw. Katalysator, der zugleich eine Redoxreaktion bei der Polymerisation initiiert. Das Fe(III)-Ion wirkt als Initiator und das Toluolsulfonat bildet im leitfähigen Polymer die Matrix.

[0029] Wird also Ethylendioxythiophen als Monomer, beispielsweise Baytron® M bzw. Baytron® M-V2 der Fa. Bayer, und Fe(III)toluolsulfonat, beispielsweise Baytron® C- Typen, beispielsweise Baytron® CB-40 der Fa Bayer, als Initiator und/oder Katalysator verwendet, ist das auf dem Trägersubstrat nach der Polymerisation vorhandene Polymer Polyethylendioxythiophen/Toluolsulfonat (PEDT-TS; P-DOT).

[0030] Die elektrisch leitfähigen Polymerschichten können je nach Verwendung jeweils eine Dicke von 0,1 - 50 µm, vorzugsweise 0,5 - 10 µm aufweisen. Für bestimmte Verwendungen sind dünnere Schichten von 0,001 - 50 µm, bevorzugt 0,05 - 10 µm ohne weiteres herstellbar.

[0031] Die elektrisch leitfähigen polymeren Schichten sind im Allgemeinen temperaturbeständig, es können ggf. Temperaturbeständigkeiten von >100° C erreicht werden.

[0032] Mit den erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Polymerschichten kann gewünschtenfalls eine Transparenz von > 80 % erreicht werden.

[0033] Die elektrisch leitfähigen Polymere können auch pigmentiert sein, wobei alle bekannten Pigmente geeignet sind. Soll die Transparenz nicht deutlich beeinflusst werden, sind allerdings stark deckende bzw. färbende Pigmente wie Ruß oder Graphit nicht geeignet.

[0034] Der Anteil an Pigmenten im Festkörper kann bis zu 40 % betragen.

[0035] Gegebenenfalls kann das Trägermaterial vorher zur Verbesserung der Haftung des verwendeten leitfähigen Polymers mit einem Haftvermittler behandelt werden.

[0036] Die elektrisch leitfähigen Polymere können sowohl vollflächig als auch partiell auf dem Trägermaterial vorhanden sein.

[0037] Die Aufbringung der elektrisch leitfähigen Polymeren kann nach einer der beschriebenen Ausführungsformen des Verfahrens in Form von Zeichen und Mustern, flächigen oder linienförmigen, wellenförmigen oder zickzackförmigen und ähnlichen oder analogen Strukturen, wie beispielsweise Guillochen, längs und/oder quer zur Maschinenrichtung des Substrats erfolgen.

[0038] Linienförmige oder analoge Strukturen haben eine in einer Vorzugsrichtung entsprechend der Ausrichtung der Strukturen gerichtete Leitfähigkeit. Außerdem gewährleisten diese Strukturen eine zusätzliche Sicherheit gegenüber Zerstörung durch Querrisse in dieser und ggf. darüber- und/oder darunterliegenden Schicht, da diese an den Zwischenräumen am Weiterreißen gehindert werden. Wird eine derartige elektrisch leitfähige Schicht durch eine zusätzliche

Schicht, beispielsweise eine Lackschicht oder durch Kaschieren geschützt, gewährleisten die Zwischenräume bzw. Aussparungen eine verbesserte Versiegelung der leitfähigen Polymerschicht. Diese Strukturen stellen gegebenenfalls auch eine 2-dimensionale Codierung dar.

[0039] Da die elektrisch leitfähigen polymeren Schichten zwar mechanisch und thermisch sehr beständig sind, aber ggf. feuchtigkeitsempfindlich sein können, liegen diese Schichten bevorzugt nicht direkt an der Oberfläche des Substrats.

[0040] In einer Ausführungsform können beispielsweise linien- wellenförmige oder zickzackförmige Strukturen oder Guillochen zur Erhöhung des Leitungsquerschnitts über Querverbindungen, die unterschiedliche Breiten oder Formen aufweisen können und ggf. auch in unterschiedlichen Winkeln zur Grundstruktur angeordnet sein können, verbunden sein.

[0041] Die Breiten der Linien, Wellen oder zickzackförmigen Strukturen oder Guillochen können beispielsweise 0,05 - 10 mm, bevorzugt 0,1 - 0,3 mm, die der Querverbindungen 0,5 bis 100 mm, bevorzugt 1 bis 10 mm betragen.

[0042] Die Aufbringung der elektrisch leitfähigen Monomeren bzw. Polymere kann auf jede bekannte konventionelle Weise erfolgen, beispielsweise durch Spin-Coating, Aufstreichen, Aufdampfen, durch Drucken, (Tiefdruck, Flexodruck, Siebdruck, Offsetdruck, Digitaldruck und dergleichen) durch Aufsprühen, Sputtern oder Walzenauftragstechniken.

[0043] Zur partiellen Aufbringung kann eine in einem Lösungsmittel lösliche Farbe oder ein löslicher Lack auf das Trägersubstrat oder etwaige bereits darauf befindliche Schichten aufgebracht werden. Anschließend wird das leitfähige Polymer auf diese Schicht aufgebracht, worauf die lösliche Farbe in den nicht beschichteten Bereichen mit Hilfe des geeigneten Lösungsmittels, gegebenenfalls mit mechanischer Unterstützung entfernt wird.

[0044] Es kann aber auch zuerst ein entsprechender Haftvermittler partiell in der gewünschten Form auf das Trägersubstrat aufgebracht werden, anschließend vollflächig das elektrisch leitfähige Polymer aufgetragen werden, worauf das Polymer in jenen Bereichen, in denen kein Haftvermittler vorhanden ist, durch entsprechende Maßnahmen, die auf die Grundhaftfähigkeit des elektrisch leitfähigen Polymers abgestimmt sind, wieder abgelöst werden kann.

[0045] Weiters kann die partielle Aufbringung auch nach dem in der DE 100 25 522 A1 beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0046] Die elektrisch leitfähige Polymerschicht kann aber auch haftend oder releasefähig eingestellt werden.

[0047] Um die Leitfähigkeit zu erhöhen ist es auch möglich, vorerst eine Schicht aus dem elektrisch leitfähigen Polymer aufzubringen und anschließend eine weitere Schicht des elektrisch leitfähigen Polymers beispielsweise durch in-situ Polymerisation aufzubringen. Ferner können die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Polymerschichten auch in Verbindung mit einer anorganischen vorzugsweise metallischen oder pigmentierten leitfähigen Schicht besonders vorteilhaft aufgebracht werden. Dabei erfolgt nicht nur eine Verbesserung der elektrischen leitenden Eigenschaften des beschichteten Substrats sondern auch eine zusätzliche Sicherung der einwandfreien Funktion und Identifizierbarkeit.

[0048] Aufgrund der besseren Dehnbarkeit der elektrisch leitfähigen Polymere können Funktionsstörungen, die durch feine und feinste Risse in der anorganischen leitfähigen Schicht auftreten können, durch die elektrisch leitfähige Polymerschicht überbrückt werden.

[0049] Ein Mehrschichtaufbau einer vollflächigen oder partiellen Schicht eines leitfähigen Polymeren mit darüber gedruckten linienförmigen, wellenförmigen und dergleichen Strukturen desselben Polymers führt zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten in den verschiedenen Richtungen, beispielsweise parallel oder quer zur Maschinenrichtung, aber auch in jedem beliebigen Winkel zur Maschinenrichtung.

[0050] Wird die vollflächige polymere leitfähige Grundschicht beispielsweise durch einen entsprechenden tiefenvariablen Tiefdruckzylinder, in unterschiedlicher Dicke ausgeführt, werden

dabei winkelabhängige Leitfähigkeiten erreicht.

[0051] Die polymere leitfähige Grundschicht und die zweite darüber aufgebraachte polymere leitfähige Schicht können gegebenenfalls auch durch eine Isolatorschicht getrennt sein.

[0052] Es sind aber auch Aufbauten aus mehr als 2 jeweils vollflächigen und/oder partiellen polymeren elektrisch leitfähigen Schichten, die ggf. durch Isolatorschicht(en) getrennt sein können denkbar.

[0053] Bevorzugt liegt/liegen die elektrisch leitfähige(n) (polymere(n)) Schicht(en) nicht in direktem Kontakt zu metallischen Schichten und wird (werden) von diesen durch eine Isolatorschicht getrennt.

[0054] Ferner können die elektrisch leitfähigen Polymerschichten, wie auch gegebenenfalls die zusätzlichen anorganischen metallischen und/oder pigmentierten elektrisch leitfähigen Schichten als Patches codiert und damit auch maschinenlesbar und/oder strukturiert aufgebracht werden. Ferner können die elektrisch leitfähigen Polymerschichten anschließend inline oder offline geprägt werden.

[0055] Das Trägersubstrat kann bereits funktionelle oder dekorative Schichten aufweisen, oder es können nach Aufbringen der leitfähigen Schicht weitere Schichten aufgebracht werden.

[0056] Die Trägersubstrate können zusätzlich eine Lackschicht aufweisen, die unstrukturiert oder strukturiert, beispielsweise geprägt sein kann. Die Lackschicht kann beispielsweise eine releasefähige Transferlackschicht sein, sie kann durch Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung vernetzt oder vernetzbar sein und kratzfest und/oder antistatisch ausgerüstet sein. Geeignet sind sowohl wässrige als auch feste Lacksysteme, insbesondere auch Lacksysteme auf Basis Polyester-Acrylat oder Epoxyacrylat Kolophonium-, Acrylat-, Alkyd-, Melamin-, PVA-, PVC-, Isocyanat-, Urethansysteme, die konventionell und/oder reaktiv härtend und/oder strahlungshärtend sein können.

[0057] Als Farb- bzw. Lackschichten können jeweils verschiedenste Zusammensetzungen verwendet werden. Die Zusammensetzung der einzelnen Schichten kann insbesondere nach deren Aufgabe variieren, also ob die einzelnen Schichten ausschließlich Dekorationszwecken dienen oder eine funktionelle Schicht sein sollen oder ob die Schicht sowohl eine Dekorations- als auch eine funktionelle Schicht sein soll.

[0058] Diese Schichten können pigmentiert oder nicht pigmentiert sein. Als Pigmente können alle bekannten Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Zinksulfid, Kaolin, ITO, ATO, FTO, Aluminium, Chrom- und Siliciumoxide als auch farbige Pigmente verwendet werden. Dabei sind lösungsmittelhaltige Lacksysteme als auch Systeme ohne Lösungsmittel verwendbar.

[0059] Als Bindemittel kommen verschiedene natürliche oder synthetische Bindemittel in Frage.

[0060] Die funktionellen Schichten beispielsweise können bestimmte magnetische, chemische, physikalische und auch optische Eigenschaften aufweisen.

[0061] Zur Einstellung der magnetischen Eigenschaften können paramagnetische, diamagnetische und auch ferromagnetische Stoffe, wie Eisen, Nickel und Cobalt oder deren Verbindungen oder Salze (beispielsweise Oxide oder Sulfide) verwendet werden.

[0062] Besonders geeignet zur Verwendung in Verbindung mit den erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Polymerschichten sind Magnetpigmentfarben mit Pigmenten auf Basis von Fe-oxiden, Eisen, Nickel Cobalt und deren Legierungen, Barium oder Cobalt-ferrite, hart- und weich magnetische Eisen- und Stahlsorten in wässrigen bzw. lösungsmittelhaltigen Dispersionen. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise i-Propanol, Ethylacetat, Methylethylketon, Methoxypropanol und deren Mischungen in Frage.

[0063] Vorzugsweise sind die Pigmente in Acrylat- Polymerdispersionen mit einem Molekulargewicht von 150.000 bis 300.000, in Nitrocellulose, Acrylat-Urethan-Dispersionen, Acrylat-Styrol oder PVC-haltigen Dispersionen oder in lösemittelhaltige derartige Dispersionen eingebracht.

[0064] Die optischen Eigenschaften der Schicht lassen sich durch sichtbare Farbstoffe bzw. Pigmente, lumineszierende Farbstoffe bzw. Pigmente, die im sichtbaren, im UV-Bereich oder im IR-Bereich fluoreszieren bzw. phosphoreszieren, Effektpigmente, wie Flüssigkristalle, Perlglanz, Bronzen und/oder Multilayer-Farbumschlagpigmente und wärmeempfindliche Farben bzw. Pigmente beeinflussen. Diese sind in allen möglichen Kombinationen einsetzbar. Zusätzlich können auch phosphoreszierende Pigmente allein oder in Kombination mit anderen Farbstoffen und/oder Pigmenten eingesetzt werden.

[0065] Es können auch verschiedene Eigenschaften durch Zufügen verschiedener oben genannter Zusätze kombiniert werden. So ist es möglich angefärbte und/oder leitfähige Magnetpigmente zu verwenden. Dabei sind alle genannten leitfähigen Zusätze verwendbar.

[0066] Speziell zum Anfärben von Magnetpigmenten lassen sich alle bekannten löslichen und nicht löslichen Farbstoffe bzw. Pigmente verwenden. So kann beispielsweise eine braune Magnetfarbe durch Zugabe von Metallen in ihrem Farbton metallisch, z.B. silbrig eingestellt werden.

[0067] Zum Drucken löslicher Schichten auch zur Aufbringung partieller erfindungsgemäßer leitfähiger Schichten kann die verwendete Farbe bzw. der verwendete Farblack in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser löslich sein, es kann jedoch auch eine in jedem beliebigen Lösungsmittel, beispielsweise in Alkohol, Estern und dergleichen lösliche Farbe verwendet werden. Die Farbe bzw. der Farblack können übliche Zusammensetzungen auf Basis von natürlichen oder künstlichen Makromolekülen sein. Die Farbe kann pigmentiert oder nicht pigmentiert sein. Als Pigmente können alle bekannten Pigmente verwendet werden. Besonders geeignet sind TiO_2 , ZnS , Kaolin und dergleichen.

[0068] Bei Verwendung einer löslichen Farbschicht kann diese gegebenenfalls nach Aufbringung einer weiteren Schicht im erfindungsgemäßen Verfahren durch ein geeignetes Lösungsmittel, das auf die Zusammensetzung der Farbschicht abgestimmt ist, entfernt werden, um Codierungen in Form von Zeichen und/oder Mustern jeder möglichen Art herstellen zu können. Anschließend wird die Farbschicht durch ein geeignetes Lösungsmittel, das auf die Zusammensetzung der Farbschicht abgestimmt ist, entfernt. Bevorzugt ist der Farbauftrag wasserlöslich. Gegebenenfalls kann die Ablösung durch mechanische Einwirkung unterstützt werden.

[0069] Um das Anlösen der abgedeckten Farbschicht weiter zu verbessern kann auch vollflächig oder passergenau eine dünne hochpigmentierte Farbschicht und/oder eine reine Pigmentschicht aufgebracht werden, wobei die Dicke dieser Schicht etwa 0,01 - 5 μm beträgt.

[0070] Ferner können beispielsweise Isolatorschichten aufgebracht werden. Als Isolatoren sind beispielsweise organische Substanzen und deren Derivate und Verbindungen, beispielsweise Farb- und Lacksysteme, z.B. Epoxy-, Polyester-, Kolophonium-, Acrylat-, Alkyd-, Melamin-, PVA-, PVC-, Isocyanat-, Urethansysteme, die Strahlungshärtend sein können, beispielsweise durch Wärme- oder UV-Strahlung, geeignet.

[0071] Derartige Schichten können insbesondere bei der Herstellung von Multilayer-Aufbauten, beispielsweise für Leiterplatten zwischen 2 oder mehreren elektrisch leitfähigen Polymerschichten und/oder elektrisch leitfähigen metallischen und/oder pigmentierten Schichten, die voneinander getrennt werden müssen, verwendet werden.

[0072] Diese Schichten können durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Bedampfen, Sputtern, Drucken (beispielsweise Tief-, Flexo-, Sieb-, Offset-, Digitaldruck und dergleichen), Sprühen, Galvanisieren und dergleichen aufgebracht werden. Die Dicke der funktionellen Schichten beträgt im Allgemeinen etwa 0,001 bis 50 μm , vorzugsweise 0,1 bis 20 μm .

[0073] Ferner können auf dem Trägersubstrat partielle oder vollflächige metallische Schichten vorhanden sein oder anschließend aufgebracht werden. Diese Schicht besteht aus einem Metall, einer Metallverbindung oder einer Legierung wobei diese metallischen Schichten auch anorganische elektrisch leitende Schichten darstellen können. Als Metallschicht sind Schichten aus Al, Cu, Fe, Ag, Au, Cr, Ni, Zn und dergleichen geeignet. Als Metallverbindungen sind beispielsweise Oxide oder Sulfide von Metallen, insbesondere TiO_2 , Cr-Oxide, ZnS , ITO, ATO, FTO, ZnO , Al_2O_3 oder Siliciumoxide geeignet. Geeignete Legierungen sind beispielsweise Cu-

Al Legierungen, Cu-Zn Legierungen und dergleichen.

[0074] Alle diese Schichten können sowohl vollflächig als auch partiell, passer- und registergenau, gegebenenfalls auch zumindest teilweise überlappend mit den bereits vorhandenen Schichten aufgebracht werden.

[0075] Werden hochpigmentierte System im Tiefdruckverfahren aufgebracht, so entstehen auf der Folie, insbesondere in Abhängigkeit vom verwendeten Rakel, unerwünschte Tonungsreste, d. h. es werden dünne Schichten außerhalb der druckenden Bereiche auf die Folie appliziert. Dadurch kann die Haftung der anschließend aufgetragenen Schichten verschlechtert werden.

[0076] Um die Entstehung derartiger Tonungsreste auf der Folie zu vermeiden, können neben der Optimierung von Rakel und Zylinderrauigkeit auch Systeme eingesetzt werden, die diese dünnen Schichten bereits auf der Zylinderoberfläche weitgehend abtrocknen und so eine Übertragung auf die Folie verhindern.

[0077] So kann beispielsweise zwischen Rakel und Andruckwalze eine Blasleiste situiert werden, mit mehreren über die gesamte Breite angeordneten Düsen. Durch diese Düsen wird gefilterte Luft mit definierter Luftfeuchtigkeit, gegebenenfalls beheizt oder gekühlt, mit gleicher Geschwindigkeit auf den Druckzylinder gelenkt, wodurch die dünnen Schichten auf dem Zylinder abtrocknen und nicht mehr auf das Trägersubstrat appliziert werden können.

[0078] Anstelle einer derartigen Blasleiste kann auch eine über die gesamte Breite situierte IR-Trockeneinrichtung verwendet werden.

[0079] Entstandene Tonungsreste können aber auch beispielsweise durch Anwendung eines Plasma- (Niederdruck- oder Atmosphärenplasma-), Corona- oder Flammprozesses entfernt werden. Durch energiereiches Plasma, beispielsweise Ar- oder Ar/O₂-Plasma wird die Oberfläche von Tonungsresten der Druckfarben gereinigt.

[0080] Insbesondere bei der Aufbringung metallischer Schichten ist die gegebenenfalls zusätzliche Anwendung eines derartigen Prozesses vorteilhaft. Gleichzeitig wird die Oberfläche aktiviert. Dabei werden endständige polare Gruppen an der Oberfläche erzeugt. Dadurch wird die Haftung von Metallen und dergleichen an der Oberfläche verbessert.

[0081] Gegebenenfalls kann gleichzeitig mit der Anwendung der Plasma- bzw. Corona- oder Flammbehandlung eine dünne Metall- oder Metalloxidschicht als Haftvermittler, beispielsweise durch Sputtern oder Aufdampfen aufgebracht werden. Besonders geeignet sind dabei Cr, Al, Ag, Ti, Cu, TiO₂, Si-Oxide oder Chromoxide. Diese Haftvermittlerschicht weist im allgemeinen eine Dicke von 0,1 nm - 5nm, vorzugsweise 0,2 nm - 2nm, besonders bevorzugt 0,2 bis 1 nm auf.

[0082] Dadurch wird die Haftung einer weiteren partiell oder vollflächig aufgetragenen strukturierten funktionellen Schicht weiter verbessert. Das ist Voraussetzung für die Erzeugung von funktionellen Schichten mit hoher Präzision und guter Haftung.

[0083] Das Produkt ist gegebenenfalls nach entsprechender Konfektionierung daher als Sicherheitselement in Datenträgern, insbesondere Wertaschelementen wie Ausweisen, Karten, Banknoten oder Etiketten, Siegeln und dergleichen geeignet, aber auch als Verpackungsmaterial beispielsweise in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie, beispielsweise in Form Blisterfolien, Faltschachteln, Abdeckungen, Folienverpackungen und dergleichen geeignet. Besonders geeignet sind derartige Produkte auch für Anwendungen in der Elektronikindustrie, beispielsweise als Leiterplatten, RF-Antennen für Transponder und dergleichen, Displays, flexible Schaltungen, medizinische Einrichtungen, Elektrodenaufbauten, als heizbare Folien, beispielsweise für Windschutzscheiben, als transparente Reflexionsschicht unter Hologrammen und/oder strukturierten Schichten und dergleichen. Ferner können sie wegen ihrer ausgezeichneten optischen Eigenschaften, als „high refractive index“ Schicht, als dekorative oder optische Elemente, beispielsweise in der Architektur und dergleichen eingesetzt werden. Für die Anwendung als Sicherheitsmerkmale werden die Substrate bzw. Folienmaterialien bevorzugt in Streifen und Fäden geschnitten, wobei die Breite der Streifen oder Fäden vorzugsweise 0,05 –

10 mm betragen kann.

BEISPIELE

[0084] Beispiel 1:

[0085] Auf eine Trägerfolie aus PET mit einer Dicke von 50 μm , die bereits partiell mit einer optisch aktiven Schicht beschichtet ist, und auf die ein handelsüblicher Haftvermittler (A 1120, Fa. OSI) aufgebracht ist, wird aus einem Vorratsgefäß über eine Übertragswalze eine Dispersion von 2 % Polyethyldioxythiophen (Partikelgröße 100 nm in der Dispersion) mit 2 % Polystyrolsulfonat in Wasser/ i-Propanol als Dispersionsmittel vollflächig in einer Schichtdicke von 3 μm aufgebracht. Anschließend wird die aufgebrachte Polymerschicht bei 110°C getrocknet.

[0086] Die so hergestellte Folie weist eine Leitfähigkeit von 800 Ω/square auf, die leitfähige Schicht weist eine Transparenz von 87 % auf.

[0087] Beispiel 2:

[0088] Auf die analog Beispiel 1 hergestellte Folie wird anschließend eine Mischung von Ethyldioxythiophen und Fe(III)toluolsulfonat als Initiator im Gewichtsverhältnis 1:60 bei einer Temperatur von 110° C im Tiefdruckverfahren aufgebracht und polymerisiert. Diese Mischung polymerisiert in situ und wird anschließend zur Entfernung von Katalysatorrückständen mit Wasser behandelt. Anschließend wird die Schicht getrocknet und eine konventionelle Schutzlackschicht aufgebracht.

[0089] Die so hergestellte leitfähige Folie weist eine Leitfähigkeit von 220 Ω/square und die beiden leitfähigen Schichten zusammen weisen eine Transparenz von 82 % auf.

[0090] Eine anschließend auf die Folie auf bekannte Weise partiell aufgebrachte fluoreszierende Lackschicht zeigt keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit bzw. die Transparenz der freibleibenden Bereiche der leitfähigen Schichten.

[0091] Beispiel 3:

[0092] Analog zu Beispiel 1 wird eine partielle Schicht hergestellt aus Baytron® M und Baytron® CB-40 im Gewichtsverhältnis 1:60 gelöst in n-Butanol entsprechend dem in Fig. 1 und 5a beschriebenen Verfahren auf eine 6 μm Polyesterfolie aufgebracht.

[0093] Die partielle Schicht weist eine linienförmige Struktur von 0,1 mm Breite im Abstand von 0,1 mm auf.

[0094] Auf diese Schicht wird eine opake Druckfarbe partiell in Form von beliebigen Zeichen aufgebracht.

[0095] Anschließend wird das Substrat in Fäden einer Breite von 1 mm geschnitten, wodurch auf einem Faden durchschnittlich 5 Linienstrukturen vorhanden sind. Die gerichtete Leitfähigkeit beträgt 215 Ω/square .

[0096] Beispiel 4:

[0097] Die gemäß Beispiel 3 hergestellte Folie wird mit einer 10 μm PET - Folie mit einer 0,5 μm partiellen Schicht bestehend aus einer magnetischen Druckfarbe auf Basis von Fe_3O_4 in einer Acrylat-Polymerdispersion und einer 0,2 μm Schicht aus einer fluoreszierenden Druckfarbe mittels eines handelsüblichen Kaschierklebers kaschiert.

[0098] Anschließend wurden die Oberflächen mit einem Heißsiegellack versehen.

[0099] Die Leitfähigkeit betrug 215 Ω/square , die magnetischen Eigenschaften wurden mit 330 nW/m bei einer Koerzitivität von 250 Oerstedt bestimmt.

Patentansprüche

1. Verwendung von Trägern wie Kunststofffolien, Metallfolien, Papier, Papierverbunden, Vliesen und Geweben aufweisend mindestens eine polymere elektrisch leitfähige Schicht als Sicherheitsmerkmale in Datenträgern, insbesondere Werdokumenten wie Ausweisen, Karten, Banknoten oder Etiketten, Siegeln, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrisch leitfähige(n) Schicht(en) aus Polyethylenedioxythiophen-Toluolsulfonat (PEDT/TS, P-DOT) besteht/bestehen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrisch leitfähige(n) polymere(n) Schicht(en) partiell oder vollflächig auf dem Träger vorhanden sind.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren in Form von Zeichen, Mustern, flächigen, linien-, wellen-, zickzackförmigen Strukturen und/oder Guillochen auf dem Träger vorhanden ist/sind.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren in Form von linien-, wellen-, zickzackförmigen Strukturen und/oder Guillochen eine in Vorzugsrichtung gerichtete Leitfähigkeit aufweist/aufweisen.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Strukturen längs oder quer oder in einem beliebigen Winkel zur Maschinenrichtung vorliegen.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzlich weitere Farb-, Lack-, metallische Schichten und/oder Oberflächenstrukturen vorhanden sind, wobei metallische und leitfähige Schichten nicht direkt aneinander grenzen.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass zusätzliche anorganische metallische und/oder pigmentierte elektrisch leitfähige Schichten aufgebracht sind.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrische leitfähige(n) Schicht(en) als Patches codiert, maschinenlesbar und/oder strukturiert aufgebracht sind.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die elektrisch leitfähige(n) Polymerschicht(en) anschließend inline oder offline geprägt ist/sind.

Hierzu keine Zeichnungen