

(19)



(11)

EP 2 582 528 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
21.05.2014 Patentblatt 2014/21

(51) Int Cl.:
B41M 3/14 ^(2006.01) **B41M 7/00** ^(2006.01)
B42D 15/00 ^(2006.01) **B42D 25/00** ^(2014.01)

(21) Anmeldenummer: **11728227.7**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/060163

(22) Anmeldetag: **17.06.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/157838 (22.12.2011 Gazette 2011/51)

(54) **VERFAHREN ZUR AUFBRINGUNG VON BACTERIORHODOPSIN-ENTHALTENDEN FORMULIERUNGEN AUF SUBSTRATE UND DURCH DIESES VERFAHREN HERGESTELLTE PRODUKTE**

METHOD FOR APPLYING FORMULATIONS WHICH CONTAIN BACTERIORHODOPSIN ONTO SUBSTRATES, AND PRODUCTS PRODUCED BY THIS METHOD

PROCÉDÉ D'APPLICATION DE FORMULATIONS CONTENANT UNE BACTÉRIORHODOPSINE SUR DES SUBSTRATS ET PRODUITS PRÉPARÉS À L'AIDE DUDIT PROCÉDÉ

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **18.06.2010 CH 984102010**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.04.2013 Patentblatt 2013/17

(73) Patentinhaber: **U-NICA Technology AG**
7208 Malans (CH)

(72) Erfinder:
• **RITTER, Ulrich**
63667 Nidda-Schwickartshausen (DE)
• **LANGE, Markus**
06231 Bad Dürrenberg (DE)
• **SCHINDLER, Samuel**
74613 Oehringen (DE)

(74) Vertreter: **Detken, Andreas et al**
Isler & Pedrazzini AG
Gotthardstrasse 53
Postfach 1772
8027 Zürich (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 1 273 459 EP-A2- 0 327 788
EP-A2- 1 577 354 DE-A1- 4 105 952
DE-A1- 19 914 702

- **N. HAMPP ET AL.: "Printing Inks Containing the Photochromic Protein Bacteriorhodopsin", PROC. OF SPIE, Bd. 3973, 2000, Seiten 118-125, XP002603734,**
- **N. HAMPP ET AL.: "Bacteriorhodopsin-based Multi-level Optical Security Features", PROC. OF SPIE-IS&T ELECTRONIC IMAGING, Bd. 6075, 2006, Seiten 60750M-1-60750M-9, XP002603735,**

EP 2 582 528 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur verbesserten Aufbringung von Formulierungen, die Bacteriorhodopsin enthalten, auf Substrate, sowie unter Verwendung des Verfahrens hergestellte Produkte wie insbesondere Sicherheitsmerkmale und Produktmarkierungen.

STAND DER TECHNIK

10 **[0002]** Der lichtinduzierte Farbwechsel des aus dem extremophilen Bakterium Halobacterium Salinarum gewinnbaren Membranproteins Bacteriorhodopsin (BR) ist wohlbekannt und Gegenstand einer ganzen Reihe von Patenten, so z.B. beschrieben in den Dokumenten und in den darin geschilderten Hintergrunddokumenten EP-A-0 406 850; EP-A-0 487 099; EP-A-0 655 162; EP-A-0 532 029; EP-A-1 171 309; EP-A-1 459 301.

15 **[0003]** BR zeigt diesen Farbwechsel aber nur in membrangebundener Form, im Zusammenhang mit BR spricht man von Purpurmembran (PM). In PM gebundenes BR zeigt in einer geeigneten Zubereitung nun einen lichtinduzierbaren Farbwechsel von Violett (im Dunkeln oder nach "Zurücksetzen" mittels blauem Licht) nach Senfgelb (nach Belichten mit weißem oder grünem Licht). Dieser Farbwechsel ist nicht nachahmbar und kann zum Schutz vor Fälschungen aller Art dienen. PM kann Wildtyp, aus Mutanten (Einfach oder Mehrfach) gewonnen oder anderweitig veränderte PM sein.

20 **[0004]** Die PM liegt in Form von Zellmembran-Fragmenten oder Partikeln vor. Die Zellmembran-Fragmente sind flächige Stücke von wenigen Mikrometern Länge und Breite und von 5 Nanometern Dicke. Nur unversehrte PM ist in der Lage, den gewünschten Farbwechsel zu zeigen. Eine ganze Reihe von Stoffen, vor allem niedermolekulare Alkohole, Ester, Ketone und Tenside, sind in der Lage, die Struktur der PM zu zerstören. Ein Farbwechsel ist dann nicht mehr zu beobachten.

25 **[0005]** Ein alternatives Verfahren, mit dem unter anderem ein Schutz gegen solche den Farbwechsel zerstörenden Stoffe erzielt wird, wird z.B. in der Offenlegungsschrift "Verfahren zur Herstellung von biokompatiblen Hybrimeren", WO-A-2008/092628 beschrieben. Dieses Verfahren wird unter dem Namen "Rhodoglass" beworben.

30 **[0006]** Der lichtinduzierte Farbwechsel der PM ist nicht imitierbar. Er kann zum Schutz beliebiger Gegenstände gegen Fälschung verwendet werden. Ferner sind in flächige Applikationen von PM optisch Daten einschreib- und auslesbar ("ODS" = "Optical Data Storage"). Für PM-Datenspeicher werden, in Abhängigkeit der Anwendung, Schichten unterschiedlicher optischer Dichte oder Dicke benötigt.

35 **[0007]** Eine Applikation einer geeigneten PM-Zubereitung über Druck-Prozesse ist möglich. Dieses wird z.B. in der DE 19914702 A offenbart. Eine Applikation als druckbare Zubereitung bietet den Vorteil der leichten Integrierbarkeit in bestehende Produktionslinien für Anwendungen wie Faltschachteln, Banknoten, ID-Dokumenten oder sonstigen Gegenständen, die durch eine Bedruckung dekoriert oder überhaupt erst hergestellt werden.

[0008] Ferner hat die optisch variable Farbe, die Farbänderung von violett zu senfgelb, in bestimmten Anwendungen einen "störenden Effekt". Diese Farbgebung ist möglicherweise nicht passend zu kundenseitigen Vorgaben. Ein partiell gedrucktes Motiv ist da von Vorteil.

[0009] Allerdings haben bisherige druckbare Zubereitungen von PM eine Reihe von Nachteilen:

- 40
- Bei Druckanwendungen, wie sie dem Stand der Technik entsprechen, ist mit negativen bis irreversiblen Beeinflussungen der PM-Zubereitung durch die üblichen, dem Fachmann bekannten Druckerei-Chemikalien zu rechnen.
 - Bei druckbasierter Lösung haben die PM eine ungleichmäßige Verteilung im Druckbild, es entsteht teilweise ein fleckiger, wolkiger Eindruck.
 - 45 • Bei druckbasierter Lösung, besonders bei Applikation durch Siebdruck, ist die Oberfläche des Druckes nicht homogen und glatt, sondern unregelmässig texturiert und strukturiert. Es resultiert eine unruhige Farbverteilung. Die Siebstruktur ist unter Vergrößerung sehr gut sichtbar, der "fleckige Eindruck" wird verstärkt. Die Siebstruktur ("Eierkarton-Relief") in Kombination mit inhomogener Verteilung der PM innerhalb der Farbe verstärken den "fleckigen Eindruck" - dadurch erfolgt eine Addition negativer optischer Eigenschaften. Ferner ist beim Siebdruck das Risiko
 - 50 des Zusetzens des Siebes gegeben.
 - "Unebenheiten" im Substrat (viele Substrate, wie z.B. Sicherheitspapier, sind unbeschichtet) werden nicht ausgeglichen. Diese Unebenheiten verstärken den "unruhigen" Eindruck des Druckbildes noch weiter.
 - Unterschiedliche "Höhenprofile" - aus "Unebenheiten des Materials in Kombination mit Siebstruktur" - sind nachteilig für Laser-Anwendungen. Vereinfachte Laseranwendung ist erst bei homogenen oder bekannt strukturierten Oberflächen gegeben.
 - 55 • Weitere Nachteile des Siebdrucks sind:

○ im rotativen Siebdruck die hohen Siebkosten;

- die erzielbaren Schichtstärken sind abhängig vom Sieb und vergleichsweise dick;
- die dicken Schichten verursachen Trocknungsprobleme der gedruckten PM-Zubereitung;
- mehrere Schichten "hintereinander" (inline) sind kaum möglich. Hierfür gibt es im Markt keine Maschinen. Siebdruck ist fast ausschließlich als "Sonderfarbe" im Einsatz;
- in der Industrie überwiegen die Bogen-Anwendungen (kaum Rollen-Applikationen);

[0010] Rotativer Siebdruck ist jedoch vorteilhaft hinsichtlich des Mengenausstoßes, der Kontinuität im Druckbild und weiterhin für kombinierte Sicherheitslösungen mit anderen gedruckten Effekten.

[0011] Eine homogene Oberfläche mit idealer Verteilung von PM ist bei Gießprozessen möglich. Nachteil dabei ist aber, dass nur vollflächige Anwendungen realisierbar sind. Ein partieller "Druck" eines Motives ist bei einem Gießprozess nicht möglich.

[0012] Gegossene Schichten haben den Vorteil einer kaum texturierten, annähernd stochastischen Verteilung der PM Fragmente in der Schicht. Diese stochastische Verteilung der PM ist für Anwendungen, die ein Schreiben und Lesen von Daten beinhalten, von Vorteil ("ODS-Anwendungen").

[0013] Ferner haben gegossene Schichten sehr glatte Oberflächen. Es wird ein sehr gleichförmiger, "ruhiger" Farbeindruck erhalten.

[0014] Sehr glatte Oberflächen zeigen im Allgemeinen jedoch einen Glanz. Dieser Oberflächenglanz kann die Sichtbarkeit oder Erkennbarkeit eines Motives stark beeinträchtigen oder unmöglich machen.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0015] Der Erfindung liegt demnach unter anderem die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, um aus einer druck- oder transferierbaren PM-Zubereitung mit Farbwechsel-Funktionalität ein- oder mehrschichtig gedruckte Motive mit glatter oder beliebig und reproduzierbar strukturierter Oberfläche unter möglichst gleichzeitigem verbessertem Schutz der Farbwechsel-Funktionalität vor schädigenden Umwelt-Einflüssen zu erzeugen. Die geglättete oder beliebig und reproduzierbar strukturierte Oberfläche wird durch das hier vorgeschlagene Verfahren verdichtet, der Oberflächenglanz in gewünschter Weise beeinflusst: eine glatte Oberfläche hat einen definierten Glanz / Glanzwinkel, eine geeignet strukturierte Oberfläche erhält Eigenschaften, wie sie dem Fachmann unter dem Begriff "Lentikular-Strukturen" bekannt sind. Geeignet und reproduzierbar strukturierte Oberflächen helfen auch, die Zwischenschichthaftung bei Mehrschichtaufbauten zu verbessern.

[0016] Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erreicht, dass das Verfahren zur Erzeugung einer bereichsweisen Beschichtung auf Basis einer Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung in Form eines Farbwechsel-aktiven Motivs auf einem Substrat wenigstens folgende Schritte, normalerweise in der angegebenen Reihenfolge, umfasst:

- a) bedrucken des Substrats mit der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung in Form eines Motivs;
- b) teiltrocknen des bedruckten Substrats;
- c) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte a) und/oder b);
- d) kalandrieren des bedruckten und teilgetrockneten Substrats;
- e) vollständiges trocknen der Beschichtung.

[0017] Schritt c) ist dabei optional, und kann mehrfach durchgeführt werden, wenn beispielsweise mehrere übereinander liegende Schichten mit dem Farbwechselfigment erzeugt werden sollen. Dabei ist es dann möglich, entweder jeweils den Schritt b) durchzuführen oder einfach nur den Schritt a) mehrfach durchzuführen ohne spezifische Teiltrocknung. Alternativ oder zusätzlich ist es möglich, nach der Auftragung einer Schicht in einem Schritt a) den Schritt der Teiltrocknung (b) in mehreren Stufen das heißt mehrfach durchzuführen.

[0018] "Druck" oder "gedruckt" meint unterschiedliche Arten von Druckprozessen, wie sie dem Fachmann bekannt sind. Bevorzugt sind Hochdruck, insbesondere Flexodruck, Offsetdruck und Tiefdruck, wobei Tiefdruck aufgrund seiner Lösungsmittelbasis je nach Anwendung weniger bevorzugt als Offsetdruck sein kann. Alternativ kann aber auch Siebdruck eingesetzt werden.

[0019] Eine vorhersehbar und reproduzierbar strukturierte Oberfläche, die im Schritt d) erzeugt wurde, ist zum Beispiel in der Lage, den Glanz unter bestimmten, vorhersehbaren Winkeln zu unterdrücken.

[0020] Eine erste bevorzugte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment um ein optisch schaltbares Pigment handelt.

[0021] Insbesondere bevorzugtermassen handelt es sich dabei um ein gegebenenfalls gekapseltes Farbwechselfigment, wie es in der Anmeldung CH 00684/09, veröffentlicht als CH 701 000 A1, respektive der PCT/EP 2010/053673, veröffentlicht als WO 2010/124908 A1, beschrieben ist.

[0022] Bevorzugtermassen handelt es sich mit anderen Worten um ein Pigment auf Basis von optisch schaltbarem Bacteriorhodopsin enthaltenden Mikrokapseln mit einem Durchmesser von weniger als 50 µm, bevorzugt weniger als 10 µm mit einer Umhüllungsschicht, welche das Bacteriorhodopsin vor schädigenden Umwelteinflüssen unter gleichzeitigem Funktionserhalt schützt. Dabei ist das Bacteriorhodopsin bevorzugtermassen in Form von PMBR-Patches in einem wässrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers eingebettet und diese innere Kapsel ist mit einer für Licht im sichtbaren Bereich im wesentlichen vollständig durchlässigen Ummantelung aus einem Polymer und/oder einem langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoff und/oder einer langkettigen gesättigten Fettsäure, bevorzugt einem Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von im Bereich von 45 °C - 65 °C und/oder einem Carnaubawachs mit einem Schmelzbereich von 70 - 90 °C, versehen.

[0023] Dabei schützt die Umhüllungsschicht nicht nur vor organischen Lösungsmitteln und Tensiden sondern auch gewissermaßen vor dem pH-Wert der Umgebung. Mit anderen Worten liegt in der Mikrokapsel ein definierter pH-Wert vor, welcher durch den pH-Wert der Umgebung der Mikrokapsel im wesentlichen nicht beeinflusst wird. So kann sichergestellt werden, dass unabhängig vom pH-Wert der Umgebung die Mikrokapsel respektive das darin eingeschlossene Bacteriorhodopsin/Purpormembran-System die gewünschten optischen Eigenschaften aufweist. Die Mikrokapseln können auch als Pigmente oder Farbkörper bezeichnet werden.

[0024] Ein solches Farbwechselfigment kann vorzugsweise in einem wie folgt beschriebenen Verfahren hergestellt werden, indem in einem ersten Schritt Bacteriorhodopsin in Form von Bacteriorhodopsin/Purpormembran-Patches in einem wässrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers suspendiert wird und diese Suspension zu einem Pulver sprühtgetrocknet wird oder in einem aliphatischen Lösungsmittel mit niedrigem Dampfdruck und anfolgendem Lösemittelentzug (z.B. Wasserentzug) zu einem Pulver getrocknet wird. In diesem ersten Schritt wird gewissermaßen eine Vorläufer-Kapsel erzeugt, in welcher das System Bacteriorhodopsin/Purpormembran im für dessen optische Aktivität geeignetem pH-Bereich fixiert wird. Diese Vorläuferkapsel verfügt aber typischerweise noch nicht über eine genügend stabile Außenhaut, die Außenhaut kann nach wie vor in Wasser aufgelöst werden. Die Vorläuferkapsel, auch als schaltendes Pulver bezeichnet, weil dieses Pulver bereits stabilisierte optische Eigenschaften von Bacteriorhodopsin aufweist, kann aber bereits getrocknet werden und über längere Zeit stabil gelagert werden.

[0025] Vorzugsweise wird entsprechend in einem zweiten Schritt das so erhaltene Pulver mit einer für Licht im sichtbaren Bereich im wesentlichen vollständig durchlässigen Ummantelung aus einem Polymer (oder einer Vorstufe davon, Polymer oder Vorstufe bevorzugt in Dispersion im Prozess) und/oder einem langkettigen gesättigten (bevorzugt unverzweigten) Kohlenwasserstoff und/oder einer langkettigen gesättigten (bevorzugt unverzweigten) Fettsäure (einschliesslich Fettsäure-Derivate) versehen. Im Zusammenhang mit langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen resp. Fettsäuren heisst dabei langkettig, dass (bei einer Mischung im Mittel) wenigstens 15, bevorzugt wenigstens 18, insbesondere bevorzugt wenigstens 25 Kohlenstoffatome vorhanden sind. In Frage kommen zum Beispiel als langkettiger gesättigter Kohlenwasserstoff auch Mischungen wie z.B. Paraffin, vorzugsweise mit einem Erstarrungspunkt von im Bereich von 45 °C - 65 °C, und als langkettige gesättigte Fettsäure beispielsweise Ester von aliphatischen unverzweigten C20-bis C30-Säuren mit C30-bis C34-Alkoholen (diese ebenfalls aliphatisch und unverzweigt) wie z.B. ein Carnaubawachs (Cerotinsäuremyricylester, Carnaubasäure, Cerotinsäure und Kohlenwasserstoffe in Mischung), vorzugsweise mit einem Schmelzbereich von 70-90 °C. Die entsprechende Mikrokapsel ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass das Bacteriorhodopsin in der Kapsel bei einem pH im Bereich von 8-8.5 vorliegt und durch den außerhalb der Ummantelung vorhandenen pH-Wert im wesentlichen vollständig unbeeinflusst ist.

[0026] Die Mikrokapsel ist weiterhin vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass das Bacteriorhodopsin in der Kapsel in einem Puffersystem vorliegt, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe: Phosphatpuffer, TRIS/HCl, Ammoniakpuffer, Kohlensäure/Hydrogencarbonat System, Diglycin, Bicin, HEPPS, HEPES, HEPBS, TAPS, AMPD oder eine Kombination solcher Systeme, vorzugsweise in einer Konzentration von weniger als 0.03M, insbesondere bevorzugt in einer Konzentration von weniger als 0.02M.

[0027] Weiterhin kann gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform die Mikrokapsel dadurch gekennzeichnet sein, dass das Bacteriorhodopsin in der Kapsel in Anwesenheit eines Feuchthaltemittels vorliegt, wobei es sich dabei vorzugsweise um eine Mischung aus Kalium-Salz, bevorzugt Pottasche, mit einem Zucker oder Zuckeralkohol-basierten Feuchthaltemittel handelt, insbesondere vorzugsweise um eine Mischung aus Pottasche mit Xylit und/oder Sorbit, ganz besonders bevorzugt im Verhältnis 1:2-2:1.

[0028] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Mikrokapsel weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass das Bacteriorhodopsin in Form von Bacteriorhodopsin/Purpormembran-Patches im Wasser zurückhaltenden Polymer in einem Anteil von wenigstens 20 Gewichtsprozent vorliegt, wobei es sich vorzugsweise beim wasserzurückhaltenden Polymer um ein System ausgewählt aus folgender Gruppe handelt: Gelatine, Polyethylenglykol, Acrylsäure-Natriumacrylat-Copolymer, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polysacchariden, Gummiarabicum, derivatisierte Zellulose, Glycogen, Stärke, Zuckeralkoholen, derivatisiertes Chitin, Xanthan, Pektine, Guar, Johannisbrotkernmehl, Carageen, Superabsorber, Zeolithe sowie Kombinationen respektive Mischungen von solchen wasserzurückhaltenden Polymeren. Das Polymer der Ummantelung kann dabei ausgewählt sein aus folgender Gruppe: Polystyrol, Polyacrylat,

Styrol-Acrylat-Copolymer, Polyurethan, Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, modifizierte Stärke, modifizierte Zellulose, respektive Copolymere, Mischungen und/oder quer vernetzte respektive versetzbare Formen davon.

[0029] Die Mikrokapsel kann eine oder mehrere umhüllende Schichten umfassen. Die Dicke von mehrlagigen Hüllen um das Pulverkorn sollte im Bereich von 0.5-3%, bevorzugt im Bereich von 1 % des mittleren Korndurchmessers liegen.

[0030] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorgeschlagenen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke im Bereich von 0.03-300 Mikrometer aufweist, wobei bevorzugtermassen das gesamte Pulverkorn (die Mikrokapsel) dabei nicht größer sein sollte als 10 µm.

[0031] Es können mehrere Schichten auf dem Substrat aufgetragen werden, wobei der Gesamtaufbau aus mehreren Schichten bevorzugtermassen eine gesamte Schichtdicke im Bereich von 0.06-500 Mikrometer aufweist

[0032] Bevorzugtermassen erfolgt innerhalb des Schrittes a) der Auftrag in einem Hochdruckverfahren (insbesondere einem Flexodruck-Verfahren), einem Flachdruckverfahren, einen Tiefdruckverfahren oder in einem Siebdruckverfahren, oder in einem Verfahren unter Verwendung von InkJet-, Dispencer-, Toner-, oder transferbasierter Technologie, wobei es sich vorzugsweise beim Substrat um ein Zellstoff- und/oder Kunststoff-basiertes Substrat handelt, insbesondere um ein Papiersubstrat, Kartonsubstrat oder ein Foliensubstrat oder einen kunststoffbasierten Träger, bevorzugtermassen auf Basis von Polycarbonat, PVC, PET, ABS, PE, sowie Mischformen aus diesen Substraten respektive Trägern.

[0033] Entsprechend der Erfindung ist die Beschichtung nach dem Schritt b) nicht mehr klebrig, d.h. sie hat im wesentlichen keinen sogenannten Tack. Unter Tack versteht man die Eigenschaft, unter leichtem Anpreßdruck und nach kurzer Kontaktzeit eine Verbindung von meßbarer Festigkeit mit einem Substrat zu bilden.

[0034] Methoden zur Tackmessung: Als eine Meßgröße für den Begriff Tack kann die auf die Einheit der Grenzfläche bezogene Energie dienen, die zur Trennung des Verbundes nötig ist, wobei die Verbundherstellung mit geringem Anpreßdruck und innerhalb kurzer Kontaktzeit (z.B. 1 s) erfolgt. Diese Trennenergie kann unter definierter Variation der wichtigsten Einflußgrößen wie Anpreßkraft, Kontaktzeit, Trenngeschwindigkeit und Temperatur gemessen werden.

[0035] Die zu untersuchende Schicht wird in definierter Dicke auf eine Trägerplatte aufgebracht und mittels eines elektronisch geregelten Motors mit einem zylindrischen Prüfstempel aus Metall oder einem anderen Material in Kontakt gebracht, wobei die Anpreßkraft und die Kontaktzeit einstellbar sind. Am Ende der Kontaktphase wird der Motor umgesteuert und der Verbund zwischen Prüfstempel und Probe mit einer ebenfalls einstellbaren Abzugsgeschwindigkeit getrennt. Mit Hilfe eines z.B. piezoelektrischen Kraftaufnehmers, der starr mit dem Stempel verbunden ist, kann der zeitliche Verlauf der Kraft während des gesamten Meßvorgangs erfaßt werden. Prüfstempel und Probe können in einer Temperierkammer untergebracht werden, die Messungen in einem größeren Temperaturbereich ermöglicht. Durch eine Integration der Kraft-Zeit-Kurve wird die adhäsive Trennenergie als Maß für den Tack berechnet.

[0036] Konkret bedeutet dies, dass die Beschichtung bevorzugtermassen eine Klebrigkeit respektive einen Tack Wert (Trennenergie), gemessen bei Raumtemperatur mit einem genormten Edelstahlstempel (Messgerät TA XT plus von stable micro systems) von < 10 J/m aufweist, insbesondere von weniger als 5 J/m.

[0037] Zudem ist die Beschichtung nach dem Schritt b) noch weich und verdichtbar. Konkret bedeutet dies, dass die Beschichtung bevorzugtermassen eine Prägbarkeit, bestimmt als Mikroeindringhärte (entsprechend der DIN EN ISO 14577 gemessen mit Hilfe des Fischerscope Messgerätes der Firma Fischer mit einer maximalen Kraft von 25,6 mN), von weniger als 50 N/mm², vorzugsweise von weniger als 25 N/mm² aufweist.

[0038] Vorzugsweise erfolgt die Trocknung unter Zuhilfenahme von bewegter Warmluft-, UV-, IR-, Elektronenstrahl-Einwirkung, insbesondere vorzugsweise bei radikalisch härtenden UV-Beschichtungen unter Ausschluss von Sauerstoff.

[0039] Vor der Durchführung von Schritt a), zwischen den Schritten c) und d), oder nach dem Schritt d) können weitere Funktionsschichten ohne Bacteriorhodopsin-Farbwechselfarbstoff aufgebracht werden, wobei es sich dabei vorzugsweise um Schutzschichten, optisch absorbierende Schichten, optisch reflektierende Schichten, deckende Schichten, rückstrahlende Schichten oder mit anderen Farbstoffen eingefärbte Schichten handelt.

[0040] Grundsätzlich kann es sich beim Motiv um Symbole, Buchstaben, Muster, Rasterungen oder Kombinationen solche Elemente handeln.

[0041] Die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen weisen bevorzugtermassen wenigstens auf der der Beschichtung zugewandten Seite für die Erzeugung einer glatten Oberfläche der Beschichtung eine polierte Oberfläche auf oder für die Erzeugung einer strukturierten Oberfläche der Beschichtung eine texturierte Oberfläche, oder eine Kombination von polierten Oberflächenabschnitten mit texturierten Oberflächenabschnitten.

[0042] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des vorgeschlagenen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen eine harte Oberfläche aufweisen, eine weiche Oberfläche aufweisen, oder auf der einen Substratsseite eine harte Oberfläche und auf der anderen Substratsseite eine weiche Oberfläche aufweisen, wobei es sich vorzugsweise im Falle einer harten Walze um eine Stahl-, Chrom-oder eine Quarz-Walze handelt, und im Falle einer weichen Walze vorzugsweise um eine kunststoffbeschichtete Walze, eine papierbeschichtete Walze oder eine Gummituch-Walze, eine Neopren-Walze oder eine Elastomer-beschichtete Walze handelt.

[0043] Typischerweise werden dabei die Kalandrierparameter wie folgt gewählt: hart (Chrom-oder Quarz-Zylinder)

oder weich (Kalanderswalze entsprechend einer Gummituch-Walze mit Silikon oder Neopren oder entsprechendem elastischen Material bezogen). Zum Erzielen einer hochglatten Oberfläche ist eine harte Walze bevorzugt, zum Erzielen von erhöhter Zwischenschichthftung eine eher weiche. Walzenspalt und Liniendruck des Kalanders ergeben sich aus dem gewählten Bindemittel-System der jeweiligen PM-Zubereitung. Bindemittel mit geringem Schrumpfung (wie z.B. kationisch oder radikalisch initiiert härtende Epoxyacrylate) bedürfen eines eher großen Nips und geringeren Liniendrucks, stärker schrumpfende Bindemittel (z.B. wasser verdünnbare, acrylische Bindemittel oder radikalisch initiierte Reinacrylate) verlängern ein eher enges Nip bei hohem Liniendruck

[0044] Vor dem Schritt d) kann das beschichtete Substrat einem Schritt unterzogen werden, in welchem die Farbwechsel-Pigmente ausgerichtet und/oder texturiert werden. Bevorzugtermaßen handelt es sich bei der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung um eine Formulierung auf Basis eines wasser verdünnbaren, acrylischen Bindemittel-Systems, und/oder auf Basis eines UV-härtbaren Bindemittels, insbesondere auf Basis eines kationisch-UV-härtbaren Bindemittels.

[0045] Generell hat die Formulierung vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 0,05 bis 100 Pa s. Die angegebenen Viskositätswerte beziehen sich auf eine Temperatur von 20 °C. Bevorzugtermaßen wird die Viskosität für das jeweilige verwendete Druckverfahren eingestellt, bevorzugtermaßen für Flexo-Druck im Bereich von 0,05 - 0,5 Pa s, für Offset (Flachdruck) im Bereich von 40 - 100 Pa s, für Tiefdruck im Bereich von 0,05 - 0,2 Pa s, und für Siebdruck im Bereich von 0,5-2, bevorzugt im Bereich von 1 Pa s. Bevorzugtermaßen hat die Formulierung zudem eine Oberflächenspannung von weniger als 40 mN/m.

[0046] Generell liegt vorzugsweise das Farbwechselfigment in einem Gewichtsanteil im Bereich von 1-67 Gewichts-%, insbesondere vorzugsweise im Bereich von 15-32 Gewichts-% in der Formulierung vor.

[0047] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Substrat mit einer Beschichtung oder mehreren Beschichtungen in Form eines Motivs hergestellt nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben ist.

[0048] Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines solchen Substrats oder einer Beschichtung hergestellt nach einem der Verfahren wie oben beschrieben als papier- und/oder folienbasierte dekorative und/oder sicherheitsrelevante Elemente in Produkten wie insbesondere Pässe/Ausweise, ID-Karten, holographisch basierte/anhängige Produkte, Produkte aus dem Bereich der "Dünnefilme", etikettenbasierte Produkte wie insbesondere bevorzugt Visa-Sticker, Produkt- und Markenschutz-Etiketten, Laminier- und Transferfolien/-filme, Verpackungsfolien/-filme, Wertdrucke wie Steuermarken/-bänderchen, Aktien, Tickets, Briefmarken, Siegel, Karten, Formulare und Vordrucke sowie Kombinationen von derartigen Elementen.

[0049] Solche Substrate respektive Beschichtungen können als optische, nicht-optische oder elektronische Datenspeicher wie insbesondere bevorzugtermaßen CDs, DVDs, polymerbasierte oder Molekularspeicher und Displays eingesetzt werden.

[0050] Weitere Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen angegeben.

[0051] Es wird also generell eine druck- oder transferierbare PM-Zubereitung mit Farbwechsel-Funktionalität (wie z.B. in der Schweizer Anmeldung CH 00684/09, veröffentlicht als CH 701 000 A1, respektive der PCT/EP 2010/053673, veröffentlicht als WO 2010/124908 A1, beschrieben) in einem rasch oberflächentrocknen aushärtenden Bindemittel, bevorzugt einem UV-härtbaren Bindemittel, besonders bevorzugt einem kationisch initiiertem UVhärtenden Bindemittel oder unter Sauerstoff-Ausschluss radikalisch initiiertem UVhärtendem Bindemittel bereitgestellt.

[0052] Die Bindemittel-Systeme sind in der üblichen, dem Fachmann bekannten Weise aufgebaut. Die folgende Aufstellung kann nur exemplarisch Beispiel geben, da in realen Anwendungsfällen häufig Feinanpassungen (Rheologie, Oberflächenspannung, ...) notwendig werden, um die Verarbeitungseigenschaften den Erfordernissen der jeweiligen realen Maschinen und Substrate anzupassen.

Beispiele für wasser verdünnbare, acrylische Bindemittel-Systeme:

[0053] Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einem Dispergiermittel/Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem eigentlichen Pigment.

[0054] **Filmbildner:** rasch trocknende Acrylat-Dispersion, z.B. Acronal LR 8820 (BASF) oder Joncryl 354 (Johnson Polymer) oder verwandte Typen

[0055] **Dispergiermittel / Tenside:** Auswahl je nach Einsatzzweck und Druckverfahren, z.B. Dynwet 800 (Byk), Disperbyk 168 (Byk), Disperbyk 182 (Byk), Zonyl FSN (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), Dispers 650 (Tego) oder Dispers 755W (Tego)

[0056] **Rheologie-Additive:** Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot) **Farbkörper:** μ -Pulver, wie in Anmeldung CH 00684/09 respektive der PCT/EP 2010/053673 beschrieben, weitere neutrale Pigmente zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

Beispiele für UV-härtbare Bindemittel:

[0057] Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einem Reaktivverdünner, einem Radikalstarter, einem Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem Farbkörper-Pigment.

[0058] Filmbildner: Aus dem sehr großen denkbaren Angebot von UV-vernetzbaaren Filmbildnern (acrylierte Polyester, Urethane und Epoxyharze) beispielhaft ausgewählt: HEMA-TMDI, diverse Hersteller oder andere Bisphenol A-Derivate
Reaktiv-Verdünner: Beispielhaft und nicht abschließend: HDDA, DPGDA, TPGDA
Radikal-Starter: Bewährt hat sich eine Kombination von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (z.B. Darocur 1173 (Ciba)) mit Benzophenon (div. Hersteller) und Acylphosphinoxid-Photoinitiatoren (z.B. Lucirin TPO (BASF))

[0059] Tenside: Dynwet-Typen (Byk), Zonyl-Typen (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), Surfynol Typen (AirProducts)

[0060] Rheologie-Additive: Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

[0061] Farbkörper: μ -Pulver, wie Anmeldung CH 00684/09 respektive der PCT/EP 2010/053673 beschrieben, weitere neutrale Pigmente zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

Beispiele für ein kationisch-UV-härtbares Bindemittel:

[0062] Solche Systeme sind typischerweise aufgebaut aus einem Filmbildner, einer Starter-Kombination, einem Tensid, Rheologieadditiven (optional) und dem Farbkörper-Pigment.

[0063] Filmbildner: Bis-Vinylethermonomere oder cycloaliphatische Epoxide in Kombination mit reaktiven Acrylaten wie HEMA-TMDI oder anderen Bisphenol A-Derivaten

[0064] Starter-Kombinationen: dem Fachmann bekannt ist die Kombination eines kationischen Starters mit radikalisch wirkenden Startern. Die Auswahl kationischen Starter ist recht begrenzt und vom Einzelfall abhängig (Substrat, Maschine, verwendete Strahler).

[0065] Kationische Starter fallen unter eine der drei folgenden Stoffklassen: Diaryliodonium-Salze, Triarylsulfonium-Salze oder Ferrocenium-Salze, wobei in der hier vorliegenden Anwendung Ferrocenium-Salze weniger bevorzugt sind.

[0066] Tenside: Dynwet-Typen (Byk), Zonyl-Typen (DuPont), BRIJ-Typen (Merck), Surfynol Typen (AirProducts)

[0067] Rheologie-Additive: Aerosil-Typen (Degussa-Hüls), Cab-O-sil-Typen (Cabot)

[0068] Farbkörper: μ -Pulver, wie in Anmeldung CH 00684/09 respektive der PCT/EP 2010/053673 beschrieben, weitere neutrale Pigmente zur Hervorrufung gewünschter dekorativer Effekte (z.B. das Phthalocyanin PB 15:2)

[0069] Die fertige PM-Zubereitung liegt bei RT und einer Scherrate von 30 1/s in einem Viskositätsbereich von etwa 1 Pa s (eingestellt für Siebdruck). Die Oberflächenspannung der fertigen PM-Zubereitung ist kleiner 40 mN/m, bevorzugt kleiner 35 mN/m.

[0070] Die druck- oder transferierbare PM-Zubereitung beinhaltet PM in unterschiedlichen Konzentrationen - anwendungsspezifisch - zwischen 1 % und 67%, bevorzugt zwischen 15% und 32%.

[0071] Die Opazität der Schichten wird durch geeignete Additive, wie sie dem Fachmann bekannt und in der graphischen Chemie üblich sind, zwischen halbdurchlässig und vollständig undurchlässig eingestellt.

[0072] Die PM-Zubereitung wird in einem Druckprozess, bevorzugt in einem Druckprozess mit Schichtdicken in der Größenordnung von mehr als 10 μ m, wie Hochdruck (bevorzugt Flexodruck), aber auch Flach-, Tief-, Siebdruck-basierte Druckverfahren sowie weitere Aufbringungstechniken wie InkJet-, Dispencer-, Toner-, transferbasierte Technologie wie auch HotMelt-Verfahren mit beliebigen Motiv auf Folien- oder Papiersubstrat aufgebracht. Sodann wird die gedruckte PM-Zubereitung in einem ersten Schritt einer Teiltrocknung oder Teilhärtung unterzogen, so dass die Oberfläche nicht mehr klebrig ist.

[0073] Dies kann bei einer klassischen lösemittel- oder wasserbasierten PM-Zubereitung durch bewegte Warmluft oder eine hinreichend kurze IR-Trocknung geschehen. Bei einer kationisch initiierten UV-härtbaren PM-Zubereitung gelingt die Teilhärtung durch Bestahlen mit hinreichend geringer UV-Dosisleistungen, die noch nicht zu einem vollständigen Durchhärten der Schicht führt (der Prozess sollte bei kationischer Härtung nicht unterbrochen werden, da die Dunkelhärtung nach einiger Zeit zu vollständiger Durchhärtung führt, Stillstandszeiten können entsprechend kritisch sein). Bei einer radikalisch initiierten UV-härtbaren PM-Zubereitung gelingt die oberflächentrockene Teilaushärtung durch Bestahlen mit hinreichend geringer UV-Dosisleistungen unter Sauerstoffausschluß. Weiterhin ist auch Elektronenstrahl-Härtung möglich. Bei der Elektronenstrahl-Härtung wird analog erst mit einer Dosisleistung, die nur zu einer Aushärtung der Oberfläche, nicht aber zu einer vollständigen Durchhärtung führt, angehärtet. Radikalisch initiierte UV-Härtung unter Sauerstoffabschluß oder kationisch initiierte UV-Härtung sowie Elektronenstrahl-Härtung sind dem Fachmann bekannt.

[0074] Zur Unterdrückung der Oberflächenklebrigkeit kann es auch sinnvoll oder notwendig sein, das beschichtete Substrat zu kühlen.

[0075] Zur Prozessüberwachung empfiehlt es sich, Abrisswinkel oder Tack an dieser Stelle des Prozesses zu überwachen. Da die Prozessfähigkeit der teilgehärteten / teilgetrockneten Oberfläche von der Art der verwendeten Maschine, insbesondere von der Art der Antihalt-Beschichtung der schichtberührenden Umlenkwalzen abhängt, kann hier kein

absoluter Wert angegeben werden. Zur ersten Abschätzung genügt eine Fingerdruck-Probe: beim Berühren und wieder Ablösen der Oberfläche darf sich diese nicht mehr merklich klebrig anfühlen. Bezogen auf die oben angegebenen Bestimmungsprotokolle für die Klebrigkeit wird bevorzugtermassen diese eingestellt in einem Bereich von $< 10 \text{ J/m}$, insbesondere von weniger als 5 J/m , und in Bezug auf die oben angegebene Prägbarkeit wird diese eingestellt vorzugsweise auf weniger als 50 N/mm^2 , vorzugsweise auf weniger als 25 N/mm^2 .

[0076] Die PM-Zubereitungen trocknen - im Falle eines wasserverdünnbaren, acrylischen Bindemittels - ggf. unterstützt durch bewegte Warmluft - bevorzugt innerhalb weniger Sekunden oberflächlich ab. Im Falle der radikalisch UV-härtbaren Zubereitung ist die Härtung in jedem praktischen Falle rasch genug, solange Maßnahmen zum Ausschluss des Luftsauerstoffes in einer geeigneten, dem Fachmann bekannten Art und Weise, getroffen werden. Im Falle der kationisch UV-härtbaren Zubereitung ist die Aushärtung der Oberfläche in jedem Falle so rasch, dass der Prozess rasch fortgeführt werden kann.

[0077] Bei mehrschichtigem Aufbau können ein oder mehrere Zwischenhärtungsschritte notwendig werden.

[0078] Das Motiv auf Basis einer PM-Zubereitung wird in mindestens einer Schicht, abhängig ihrer Protonenverfügbarkeit und/oder pH-Wert anwendungsabhängig in bis zu 24 Schichten auf das Substrat aufgetragen. Die einzelnen Schichtdicken variieren hierbei abhängig vom jeweiligen Druckverfahren zwischen $0,03$ und 256 Mikrometern.

[0079] Zwischen den PM-Zubereitung enthaltenden Schichtlagen können weitere nicht-PMbasierte Trennlagen oder Funktionsschichten (mit gleicher oder anderer Farbbasis) flächig oder auch nur teilflächig sowie strukturiert eingebunden werden, weiterhin können diese auch darunter oder darüber liegen und schützenden, blockierenden, absorbierenden, reflektiven oder rückstrahlenden oder auch deckenden Charakter haben.

[0080] In einigen Anwendungen sind über oder unter der PM-Zubereitung enthaltenden Schicht transparente, semitransparente und / oder farbgebende Eigenschaften gefordert, die in ihrer Opazität variieren können. In Abhängigkeit der Anwendung und des Produktes können die Schichten anderweitig pigmentiert oder dotiert sein.

[0081] Ebenfalls ist es möglich und ggf. bevorzugt, vor dem anfolgend beschriebenen Kalandrierschritt oder aber auch, bei Auftragung mehrerer Schichten vor dem Kalandrieren, vor oder nach einem oder mehreren Teilrocknungsschritten, einen Texturierungsschritt und/oder Orientierungsschritt für die in der aufgetragenen Formulierung enthaltenen PM Pigmente durchzuführen. Ein solcher Texturierungsschritt resp. Orientierungsschritt kann z.B. darin bestehen, die bedruckte und teilgetrocknete Bahn oder Bogen serpentinenartig um Walzen zu führen, was dazu führt, dass sich die PM Fragmente, die ansonsten zufällig in der Schicht orientiert sind, im wesentlichen parallel zur Substratoberfläche auszurichten, was sich u.a. auf die optischen Eigenschaften positiv auswirkt. Beispielsweise ist es möglich, die horizontal zugeführte Bahn um eine Walze nach oben zu führen, dann um eine Umlenkwalze vertikal nach unten, um eine weitere Umlenkwalze wieder vertikal nach oben und so fort, und dann, nach z.B. 2-4 Auf- und 2-4 Abführungen, wieder in die horizontale umzulenken.

[0082] Als normalerweise vorletzter Verfahrensschritt wird das bedruckte und mit teilausgehärteter PM-Zubereitung ein- oder mehrlagig dekorierte aber noch weiche Substrat kalandriert, d.h. durch eine glatte oder mit geeignet gewählter Oberfläche versehener Walze einem hohen Pressdruck ausgesetzt, so dass die gedruckte Schicht der PM-Zubereitung verdichtet wird und die Oberfläche der Motive die Struktur (glatt oder gerillt) der Oberfläche der Kalandrierwalze annimmt.

[0083] Die Walze des Kalanders kann je nach gewünschter Anwendung hart sein (Chrom- oder Quarz-Zylinder) oder weich (Kalandrierwalze entsprechend einer Gummituch-Walze mit Silikon oder Neopren oder entsprechendem elastischen Material bezogen). Zum Erzielen einer hochglatten Oberfläche ist eine harte Walze bevorzugt, zum Erzielen von erhöhter Zwischenschichthaftung eine eher weiche.

[0084] Walzenspalt und Liniendruck des Kalanders ergeben sich aus dem gewählten Bindemittel-System der jeweiligen PM-Zubereitung. Bindemittel mit geringem Schrumpfung (wie z.B. kationisch oder radikalisch Epoxyacrylate) bedürfen eines eher großen Nips und geringeren Liniendruckes, stärker schrumpfende Bindemittel (z.B. wasserverdünnbare, acrylische Bindemittel oder radikalisch initiierte Reinacrylate) verlangen ein eher enges Nip bei hohem Liniendruck. Bevorzugt sind Liniendrucke im Bereich von $30 - 300 \text{ N/mm}$, insbesondere von $100-180$ oder $120 - 150 \text{ N/mm}$.

[0085] Abschließend folgt typischerweise unmittelbar an die Strukturierung der Oberfläche durch Kalandern ein vollständiges Durchtrocknen im Falle von lösemittelbasierten oder wässrigen PM-Zubereitungen bzw. ein vollständiges Durchhärten im Falle von UV-härtbaren oder Elektronenstrahl-härtbaren Zubereitungen.

[0086] Nach dem oben beschriebenen Verfahren lassen sich durch etablierte Druckverfahren Folien- oder Papiersubstrate mit beliebigen Motiven mit PM-Zubereitung mit Farbwechsel-Funktionalität dekorieren und die Oberfläche der gedruckten farbwechselnden Motive im nachfolgenden Kalandrier-Schritt entweder glätten oder mit einer glanzunterdrückenden, diffraktiven Schicht versehen.

[0087] Die durch den Kalandrier-Schritt verdichtete PM-Zubereitung bietet in stärkerem Maße einen Schutz vor schädigenden Umwelt-Einflüssen.

[0088] Anwendungsbereiche des Verfahrens sind papier- und/oder folienbasierte dekorative und sicherheitsrelevante Elemente in Produkten wie Pässe/Ausweise, ID-Karten, holographisch basierte/anhängige Produkte, Produkte aus dem Bereich der "Dünnschichten", etikettenbasierte Produkte (wie Visa-Sticker, Produkt- und Markenschutz-Etiketten), Laminier- und Transferfolien/-filme, Verpackungsfolien/-filme, Wertdrucke wie Steuermarken/-bänder, Aktien, Tickets, Brief-

marken, Siegel, Karten, Formulare und Vordrucke, etc. Anwendungen auf kunststoffbasierten Trägern wie Polycarbonat, PVC, PET, ABS, PE, usw. sowie Mischformen aus diesen.

[0089] Weiterhin Anwendungsbereiche im Bereich optischer, nicht-optischer oder elektronischen Datenspeichern wie CDs, DVDs, polymerbasierte oder Molekularspeicher und Displays. Anwendungen in Bereichen Security, Medizin, Pharmazie, Biologie, Chemie, Luxus- und Konsumgüter, Bildver- und -bearbeitung, Elektronik, Optik, usw.

[0090] Zusammenfassend wird hier also ein neues Verfahren vorgeschlagen, mit welchem gedruckte Schichten einer PM-Zubereitung aufgebracht und qualitativ verbessert werden. Dies hat zum Ziel, mit PM-Zubereitung bedruckte Bereiche derartig zu optimieren, dass diese für diverse Arten und Anwendungen im Bereich optischer Datenspeicher und/oder ergänzender Sicherheitselemente angewendet werden können.

[0091] Basis der Aufbringung von Schichten aus PM-Zubereitung sind hierbei Druckverfahren wie Hochdruck (bevorzugt Flexodruck), aber auch Flach-, Tief-, Siebdruck-basierte Druckverfahren sowie weitere Aufbringungstechniken wie InkJet-, Dispencer-, Toner-, transferbasierte Technologie wie auch HotMelt-Verfahren.

[0092] Die Aufbringung ist idealerweise flächig, kann aber auch teilflächig in Form von bildgebenden Motiven und variierenden Designs und/oder Textbereichen erfolgen.

[0093] Das Bindemittel ist entweder "klassisch", d.h. lösemittel- oder wasserbasiert oder aber UV- bzw. Elektronenstrahl-härtbar.

[0094] Wenn die Schicht aus PM-Zubereitung radikalisch gehärtet wird, sollte die Härtung bevorzugt in einer Sauerstoff-minimierten Umgebung, beispielsweise unter Stickstoff-, Argon- und/oder CO₂-Atmosphäre erfolgen.

[0095] Die PM-Zubereitung enthaltenden Schichtlagen werden zeitnah (d.h. "inline", ohne Prozess-Unterbrechung) nach der Aufbringung einer Härtung / Trocknung unterzogen, hierbei kann es sich auch um eine vorläufige Teiltrocknung bzw. Teilhärtung handeln (abhängig Trocknung bzw. Härtung je nach Bindemittel). Das Ausmaß der Härtung / Trocknung kann von Schichtlage zu Schichtlage variieren.

[0096] Wesentlicher Aspekt des Verfahrens ist die sich nach der ersten Härtung / Trocknung anschließende ein- oder mehrmalige Verdichtung der einzelnen oder einiger oder aller Schichtlagen mittels harter oder weicher Rolle(n), Walze(n) oder Zylinder (Kalender-Schritt). Hierbei können sowohl die PM-Zubereitung enthaltenden Schichten und/oder die Funktions- oder Trennlagen mit einer Glättung und/oder mit Strukturen (Nano- oder Mikro-Strukturen), z.B. für eine verbesserte gegenseitige Haftung oder auch zur Glanzunterdrückung oder zu anderen, dekorativen Effekten, versehen werden. Diese sind flächig oder teilflächig gerichtet, ungerichtet und/oder verfügen über Variationen in der horizontalen oder vertikalen Winkelung.

[0097] Die Aus- oder Durchhärtung der jeweiligen Schichtlagen erfolgt anwendungsbedingt entweder nach jeder Lage oder im Gesamten mittels einer oder mehrerer Härtungs- / Trocknungsschritte. Die Trocknung erfolgt gemäß des Bindemittels (siehe oben) und kann ggf. auch abgeschirmt/getrennt voneinander in Kombination angewandt werden sowie in mehreren von einander getrennten Applikationsschritten.

[0098] In vielen Anwendungen sind neben den o.a. Trocknungsmethoden auch Kühlungssysteme zur Qualitätsstabilisierung/-optimierung sinnvoll oder notwendig.

[0099] Die Umsetzung der Applikation der PM-Zubereitung kann sowohl auf Stand-Alone-Maschinen, Sondermaschinen und/oder auch in existierenden Anlagen (wie Applikations- und/oder Druckmaschinen) sowie als Einschub erfolgen.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0100] Die einzige Figur zeigt eine schematische Darstellung einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens gemäss einem bevorzugten Ausführungsbeispiel.

BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0101] Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden im Folgenden beschrieben, sie dienen lediglich zur Erläuterung und sind nicht einschränkend auszulegen.

Beispiel 1: Aufbringung mit Siebdruck

[0102] Beispielhaft sei hier eine radikalisch unter Sauerstoff-Ausschluss UV-härtbare PM-Zubereitung aufgeführt (GWT: Gewichtsteile):

Filmbildner:	HEMA-TMDI	77,20 GWT
Reaktiv-Verdünner:	TPGDA	8,90 GWT
Radikal-Starter:	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	1,75 GWT
Benzophenon		0,45 GWT

EP 2 582 528 B1

(fortgesetzt)

	Acylphosphinoxid-Photoinitiator	0,10 GWT
	Tensid: ethoxyliertes nichtionisches Fluortensid	0,05 GWT
5	Rheologie-Additive: pyrogene Kieselsäure	0,10 GWT
	Farbkörper: Solvent Red 118	0,05 GWT
	µ-Pulver nach CH 00684/09 resp. PCT/EP 2010/053673	11,40 GWT

10 **[0103]** Unter Verwendung dieser Formulierung wurde in einem Siebdruckverfahren ein Motiv auf ein Papiersubstrat in einer Dicke von 6-12 Mikrometer aufgetragen.

[0104] Anschließend wurde diese Beschichtung während einer Zeitdauer von wenigen zehntel Sekunden einer UV-Einstrahlung ausgesetzt und dann wurde das Substrat zwischen zwei polierten Stahlrollen bei einem Liniendruck von 100 Nm bei Raumtemperatur kalandriert. Anschließend wurde die kalandrierte Beschichtung wiederum einer UV-Einstrahlung während 0.5 bis wenige Sekunden unterzogen und getrocknet respektive ausgehärtet.

15 **[0105]** Die resultierende Motiv-Beschichtung war äußerst widerstandsfähig gegenüber mechanischen Belastungen und haftete gut auf dem Substrat. Sie zeigte zuverlässig lichtinduziertes Farbwechsel-Verhalten und verfügte über einen homogenen Farbeindruck und homogenen Glanz.

20 **[0106]** Nach dem gleichen Verfahren wurde in einem zweiten Experiment eine Mehrschichtstruktur aufgebracht, wobei nach jedem Druckverfahren eine Zwischentrocknung unter Verwendung von UV-Einstrahlung durchgeführt wurde. In unterschiedlichen Schichten wurden unterschiedliche Arten von Farbwechsel-Pigmentpulver eingesetzt um einen von der schicht abhängigen Farbeffekt zu erzielen.

Beispiel 2: Aufbringung mit Flexo-Druck

25 **[0107]** Für den Flexo-Druck wurde die folgende PM-Zubereitung eingesetzt:

	Filmbildner: HEMA-TMDI	77,20 GWT
	Reaktiv-Verdünner: TPGDA	8,90 GWT
30	Radikal-Starter: 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one	1,75 GWT
	Benzophenon	0,45 GWT
	Acylphosphinoxid-Photoinitiator	0,10 GWT
	Tensid: ethoxyliertes nichtionisches Fluortensid	0,10 GWT
	Rheologie-Additive: pyrogene Kieselsäure	0,05 GWT
35	Farbkörper: Solvent Red 118	0,05 GWT
	µ-Pulver nach CH 00684/09 resp. PCT/EP 2010/053673	11,40 GWT

40 **[0108]** Daraus resultierte eine dünnflüssigere Farbe als für den Siebdruck gemäss Beispiel 1. Unter Verwendung dieser Formulierung wurde in einem Flexo-Druckverfahren ein Motiv auf ein Papiersubstrat mit einem Flächenauftrags-gewicht von ca. 2 g/m² aufgetragen. Anschließend wurde diese Beschichtung während einer Zeitdauer von wenigen zehntel Sekunden einer UV-Einstrahlung ausgesetzt und dann wurde das Substrat zwischen zwei polierten Stahlrollen bei einem Liniendruck von 100 Nm bei Raumtemperatur kalandriert. Anschließend wurde die kalandrierte Beschichtung wiederum einer UV-Einstrahlung während 0.5 bis wenige Sekunden unterzogen und getrocknet respektive ausgehärtet.

45 Die resultierende Motiv-Beschichtung war wiederum äußerst widerstandsfähig gegenüber mechanischen Belastungen, haftete gut auf dem Substrat, zeigte zuverlässig lichtinduziertes Farbwechsel-Verhalten und verfügte über einen homo-genen Farbeindruck und homogenen Glanz. Die erzielte Qualität war insgesamt höher als im Beispiel 1.

50 **[0109]** Sowohl im Beispiel 1 als auch im Beispiel 2 können optional geringe Mengen, z.B. 0,20-0,50 GWT eines anorganischen Lösemittels beigefügt werden, um den Dampfdruck zu erhöhen und dadurch Sauerstoff zu verdrängen. Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere Terpene. Insbesondere falls die BR-Zubereitung wie in den vorliegenden Beispielen gekapselt vorliegt, kann auch Aceton eingesetzt werden.

Beispiel 3: Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

55 **[0110]** In der Fig. 1 ist in sehr schematischer Form eine mögliche Vorrichtung zur Durchführung eine erfindungsge-mässen Verfahrens dargestellt. Eine Substratbahn 1 aus Papier durchläuft die Vorrichtung in Richtung A. Dabei durchläuft sie zunächst eine Antistatikeinheit 10 zur Verminderung elektrostatischer Aufladungen. In einer Auftrageinheit 20 für den Flexodruck (hier beispielhaft mit Farbbad 21, Tauchwalze 22, Rasterwalze 23, Rakel 24, Druckformzylinder 25 und

Gegendruckzylinder 26) werden Motive aus einer PM-Zubereitung auf die Substratbahn 1 aufgetragen. In einem Ausrichtetunnel 30 mit mehreren Rollen 31 wird die Substratbahn 1 mehrfach umgelenkt und dabei leicht gestreckt, wodurch die Farbwechselfigmente in den Motiven ausgerichtet werden. Das Substrat mit den Motiven wird nun in einem UV-Zwischentrockner 40 teilgetrocknet, so dass es anschliessend noch klebrig ist. Anschliessend wird das Substrat zwischen Kalandrierzylindern 51, 52 kalandriert. Dabei erfolgt nicht nur eine Pressung, sondern auch eine definierte Glättung, Härtung und Trocknung, wobei der eingestellte Liniendruck, die Härte und Sorte des Zylindermaterials und die Temperatur der Zylinder eine Rolle spielen. Der Kalandrierer kann auch mehrere Zylinder und Gegendruckzylinder aufweisen, deren Materialien unterschiedlich sein können. Schliesslich wird das Substrat in einem UV-Endtrockner 60 getrocknet und in einem Kühler 70 gekühlt. Das bedruckte Substrat ist nun absolut trocken und nicht mehr klebrig.

[0111] Statt einer Auftrageinrichtung für das Flexodruckverfahren können auch andere Auftragvorrichtungen für andere Druckverfahren eingesetzt werden. Vor der Kalandrierung kann optional noch ein zusätzlicher Prägeschritt vorgesehen sein, um die Pigmente zusätzlich zu texturieren. Statt nur einer einzigen Auftrageinheit 20 und einem einzigen Zwischentrockner 40 können auch mehrere Auftrageinheiten und Zwischentrockner nacheinander angeordnet sein, um weitere Schichten auf das Substrat aufzubringen, bevor das bedruckte Substrat kalandriert wird. Dabei erfolgt jeweils nur eine Teiltrocknung. Die Endtrocknung kann auch teilweise oder vollständig im Kalandrierer erfolgen, indem als Kalandrierzylinder auf der Seite des Substrats, auf der die Druckschichten aufgetragen sind, z.B. eine Quarzwalze mit UV-Quelle eingesetzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer bereichsweisen Beschichtung auf Basis einer Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung in Form eines Farbwechsel-aktiven Motivs auf einem Substrat, umfassend die folgenden Schritte:

a) bedrucken des Substrats mit der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung in Form eines Motivs;

b) teiltrocknen des bedruckten Substrats, so dass die Beschichtung anschliessend nicht mehr klebrig, aber noch weich und verdichtbar ist;

c) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte a) und/oder b);

d) kalandrieren des bedruckten und teilgetrockneten Substrats;

e) vollständiges trocknen der Beschichtung.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment um ein optisch schaltbares Pigment handelt, bevorzugtermassen um ein Pigment auf Basis von optisch schaltbarem Bacteriorhodopsin enthaltenden Mikrokapseln mit einem Durchmesser von weniger als 50 μm , bevorzugt weniger als 10 μm mit einer Umhüllungsschicht, welche das Bacteriorhodopsin vor schädigenden Umwelteinflüssen unter gleichzeitigem Funktionserhalt schützt, wobei das Bacteriorhodopsin bevorzugtermassen in Form von PM/BR-Patches in einem wässrigen Medium bei einem pH-Wert im Bereich von 6-9 in Anwesenheit eines Wasser zurückhaltenden Polymers eingebettet ist und diese innere Kapsel mit einer für Licht im sichtbaren Bereich im wesentlichen vollständig durchlässigen Ummantelung aus einem Polymer und/oder einem langkettigen gesättigten Kohlenwasserstoff und/oder einer langkettigen gesättigten Fettsäure, bevorzugt einem Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von im Bereich von 45 °C - 65 °C und/oder einem Carnaubawachs mit einem Schmelzbereich von 70 - 90 °C, versehen ist.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung eine Dicke im Bereich von 0.03-300 Mikrometer aufweist, vorzugsweise von mehr als 10 Mikrometer.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** innerhalb des Schrittes a) der Auftrag in einem Hochdruckverfahren, einem Flachdruckverfahren, einem Tiefdruckverfahren oder in einem Siebdruckverfahren, oder in einem Verfahren unter Verwendung von InkJet-, Toner-, transferbasierte Technologie aufgebracht wird, wobei es sich vorzugsweise beim Substrat um ein Zellstoff und/oder Kunststoff-basiertes Substrat handelt, insbesondere um ein Papiersubstrat, Kartonsubstrat oder ein Foliensubstrat oder einen kunststoffbasierten Träger, bevorzugtermassen auf Basis von Polycarbonat, PVC, PET, ABS, PE, sowie Mischformen aus diesen Substraten respektive Trägern.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung nach dem Schritt b) einen Tack Wert von weniger als 10 J/m, vorzugsweise von weniger als 5 J/m, aufweist und eine

Prägarkeit von weniger als 50 N/mm², vorzugsweise von weniger als 25 N/mm², aufweist, und wobei vorzugsweise die Trocknung unter Zuhilfenahme von bewegter Warmluft-, UV-, IR-, Elektronenstrahl-Einwirkung erfolgt, insbesondere vorzugsweise unter Ausschluss von Sauerstoff.

- 5 **6.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor der Durchführung von Schritt a), zwischen den Schritten c) und d), oder nach dem Schritt d) weitere Funktionsschichten ohne Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment aufgebracht werden, wobei es sich dabei vorzugsweise um Schutzschichten, optisch absorbierende Schichten, optisch reflektierende Schichten, deckende Schichten, rückstrahlende Schichten oder mit anderen Farbstoffen eingefärbte Schichten handelt.
- 10 **7.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich beim Motiv um Symbole, Buchstaben, Muster, Rasterungen oder Kombinationen solche Elemente handelt.
- 15 **8.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen wenigstens auf der der Beschichtung zugewandten Seite für die Erzeugung einer glatten Oberfläche der Beschichtung eine polierte Oberfläche aufweisen oder für die Erzeugung einer strukturierten Oberfläche der Beschichtung eine texturierte Oberfläche aufweisen, oder eine Kombination von polierten Oberflächenabschnitten mit texturierten Oberflächenabschnitten aufweisen.
- 20 **9.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die für den Schritt d) verwendeten, auf beiden Seiten des Substrats anliegenden und dieses zwischen sich pressenden Walzen eine harte Oberfläche aufweisen, eine weiche Oberfläche aufweisen, oder auf der einen Substratsseite eine harte Oberfläche und auf der anderen Substratsseite eine weiche Oberfläche aufweisen, wobei es sich vorzugsweise im Falle
- 25 einer harten Walze um eine Stahl-, Chrom- oder eine Quarz-Walze handelt, und im Falle einer weichen Walze vorzugsweise um eine kunststoffbeschichtete Walze oder eine Gummituch-Walze, eine Neopren-Walze oder eine Elastomer-beschichtete Walze handelt.
- 30 **10.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Schritt d) das beschichtete Substrat einem Schritt unterzogen wird, in welchem die Farbwechsel-Pigmente ausgerichtet und/oder texturiert werden.
- 35 **11.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei der Bacteriorhodopsin-Farbwechselfigment enthaltenden Formulierung um eine Formulierung auf Basis eines wasserverdünnbaren, acrylischen Bindemittel-Systems handelt, und/oder auf Basis eines UV-härtbaren Bindemittels, insbesondere auf Basis eines kationisch-UV-härtbaren Bindemittel, wobei die Formulierung vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von 0,05 bis 100 Pa s, insbesondere bevorzugtermassen für Flexo-Druck im Bereich von 0,05 - 0,5 Pa s, für Offset im Bereich von 40 - 100 Pa s, für Tiefdruck im Bereich von 0,05 - 0,2 Pa s, und für Siebdruck im Bereich von 1 Pa s und/oder eine Oberflächenspannung von weniger als 40 mN/m aufweist, und wobei weiterhin vorzugsweise
- 40 das Farbwechselfigment in einem Gewichtsanteil im Bereich von 1-67 Gewicht-%, insbesondere vorzugsweise im Bereich von 15-32 Gewicht-% in der Formulierung vorliegt.
- 45 **12.** Substrat mit einer Beschichtung oder mehreren Beschichtungen in Form eines Motivs hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 50 **13.** Verwendung eines Substrats nach Anspruch 12 oder eines Substrats mit einer bereichsweisen Beschichtung hergestellt nach einem der Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11 als papier- und/oder folienbasierte dekorative und/oder sicherheitsrelevante Elemente in Produkten wie insbesondere Pässe/Ausweise, ID-Karten, holographisch basierte/anhängige Produkte, Produkte aus dem Bereich der "Dünnsfilme", etikettenbasierte Produkte wie insbesondere bevorzugt Visa-Sticker, Produkt- und Markenschutz-Etiketten, Laminier- und Transferfolien/-filme, Verpackungsfolien/-filme, Wertdrucke wie Steuermarken/-banderolen, Aktien, Tickets, Briefmarken, Siegel, Karten, Formulare und Vordrucke sowie Kombinationen von derartigen Elementen.
- 55 **14.** Verwendung eines Substrats nach Anspruch 12 oder eines Substrats mit einer bereichsweisen Beschichtung hergestellt nach einem der Verfahren nach einem der Ansprüche 1-11 als optischen, nicht-optischen oder elektronischen Datenspeicher wie insbesondere bevorzugtermassen CDs, DVDs, polymerbasierte oder Molekularspeicher und Displays.

Claims

1. A method for producing a coating, in regions, on a substrate, in the form of an active colour-change motif, said coating being based on a formulation that contains bacteriorhodopsin colour-change pigment, said method comprising the following steps:
 - a) printing of the substrate with the formulation, which contains bacteriorhodopsin colour-change pigment, in the form of a motif;
 - b) partial drying of the printed substrate, so that thereafter the coating is no longer sticky, but still soft and compressible;
 - c) optionally repetition of steps a) and/or b);
 - d) calendering of the printed and partially dried substrate;
 - e) complete drying of the coating.
2. The method according to Claim 1, **characterised in that** the bacteriorhodopsin colour-change pigment is an optically switchable pigment, preferably a pigment on the basis of microcapsules containing optically switchable bacteriorhodopsin and having a diameter of less than 50 μm , preferably less than 10 μm , with the microcapsules having an encasing layer which protects the bacteriorhodopsin against harmful environmental influences with simultaneous retention of its function, the bacteriorhodopsin preferably being embedded in the form of PM/BR patches in an aqueous medium at a pH value in the range of 6 to 9 in the presence of a water-retaining polymer, and this inner capsule being provided with a casing that is substantially completely permeable to light in the visible range and is formed from a polymer and/or a long-chain saturated hydrocarbon and/or a long-chain saturated fatty acid, preferably a paraffin with a solidification point in the range of 45 °C to 65 °C and/or a carnauba wax with a melting range of 70 °C to 90 °C.
3. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the coating has a thickness in the range of 0.03 to 300 micrometres, preferably of more than 10 μm .
4. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** in step a) application is carried out in a relief printing method, a lithographic printing method, an intaglio printing method or in a screen printing method, or in a method with use of inkjet-based, toner-based, or transfer-based technology, the substrate preferably being a cellulose-based and/or plastics-based substrate, in particular a paper substrate, cardboard substrate or a film substrate, or a plastics-based carrier, preferably on the basis of polycarbonate, PVC, PET, ABS, PE and mixtures of these substrates and carriers.
5. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the coating after step b) has a tack value of less than 10 J/m, preferably of less than 5 J/m, and an impressibility of less than 50 N/mm², preferably of less than 25 N/mm², drying preferably being carried out with the aid of the application of moved hot air, UV application, IR application or electron beam application, in particular preferably under exclusion of oxygen.
6. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** further functional layers without bacteriorhodopsin colour-change pigment are applied before carrying out step a), between steps c) and d), or after step d), these preferably being protective layers, optically absorbing layers, optically reflecting layers, covering layers, retro-reflecting layers or layers coloured with other dyestuffs.
7. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the motif is provided in the form of symbols, letters, patterns, raster graphics or combinations of such elements.
8. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the rollers used for step d), being applied to both sides of the substrate and pressing said substrate between them, have a polished surface, at least on the side facing the coating, for production of a smooth surface of the coating, or have a textured surface for the production of a structured surface of the coating, or have a combination of polished surface portions with textured surface portions.
9. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the rollers used for step d), being applied to both sides of the substrate and pressing said substrate between them, have a hard surface, have a soft surface, or have a hard surface on one side of the substrate and a soft surface on the other side of the substrate, wherein a hard roller is preferably a steel, chromium or quartz roller, and a soft roller is preferably a plastics-coated

roller or a blanket roller, a neoprene-covered roller or an elastomer-coated roller.

10. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that**, before step d), the coated substrate is subjected to a step in which the colour-change pigments are aligned and/or textured.

11. The method according to any one of the preceding claims, **characterised in that** the formulation containing bacteriorhodopsin colour-change pigment is a formulation on the basis of a water-dilutable acrylic binder system, and/or on the basis of a UV-curable binder, in particular on the basis of a cationically UV-curable binder, the formulation preferably having a viscosity in the range of 0.05 to 100 Pa s, in particular preferably in the range of 0.05 to 0.5 Pa s for flexographic printing, in the range of 40 to 100 Pa s for offset printing, in the range of 0.05 to 0.2 Pa s for intaglio printing, and in the region of 1 Pa s for screen printing, and/or a surface tension of less than 40 mN/m, the colour-change pigment preferably furthermore being present in the formulation in a proportion by weight in the range of 1 to 67 % by weight, in particular preferably in the range of 15 to 32 % by weight.

12. A substrate comprising a coating or a plurality of coatings in the form of a motif produced by a method according to any one of the preceding claims.

13. Use of a substrate according to Claim 12 or of a substrate with a coating, in regions, produced by a method according to one of Claims 1 to 11 as paper-based and/or film-based decorative and/or security-relevant elements in products, in particular such as passports/identification documents, ID cards, holographically based/holographically associated products, products from the field of "thin films", label-based products, in particular preferably such as visa stickers, product protection and brand protection labels, laminating and transfer foils/films, packaging foils/films, printed documents of value, such as revenue stamps/tax strips, shares, tickets, postage stamps, seals, cards, forms and pre-printed papers, as well as combinations of elements of this type.

14. The use of a substrate according to Claim 12 or of a substrate with a coating, in regions, produced by one of the methods according to any one of Claims 1 to 11 as an optical or non-optical or electronic data store, preferably such as CDs, DVDs and polymer-based or molecular stores and displays.

Revendications

1. Procédé destiné à produire, sur certaines zones d'un substrat, un revêtement qui est à base d'une formulation contenant un pigment de bactériorhodopsine à changement de couleur et qui prend la forme d'un motif pouvant activement changer de couleur, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

- a) soumettre le substrat à une impression mettant en oeuvre la formulation contenant un pigment de bactériorhodopsine à changement de couleur, de manière à obtenir un motif ;
- b) réaliser un séchage partiel du substrat imprimé, pour faire en sorte que le revêtement ne soit plus collant mais encore souple et compressible ;
- c) le cas échéant, répéter les étapes a) et/ou b) ;
- d) calandrer le substrat imprimé et partiellement séché ;
- e) achever le séchage du revêtement.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit pigment de bactériorhodopsine à changement de couleur est un pigment optiquement commutable, de préférence un pigment à base de microcapsules lesquelles contiennent une bactériorhodopsine optiquement commutable et lesquelles ont un diamètre inférieur à 50 μm , de préférence inférieur à 10 μm , et lesquelles sont pourvues d'une couche d'enrobage qui protège la bactériorhodopsine d'influences environnementales nuisibles tout en conservant ses fonctions, ladite bactériorhodopsine étant préférentiellement incorporée, sous forme de patches PM/BR et en présence d'un polymère retenant l'eau, dans un milieu aqueux dont le pH est compris entre 6 et 9, et cette capsule intérieure étant pourvue d'une enveloppe laquelle est quasi-complètement perméable à la lumière du domaine visible et laquelle est réalisée en un polymère et/ou en un hydrocarbure saturé à longue chaîne et/ou en un acide gras saturé à longue chaîne, s'agissant préférentiellement d'une paraffine dont le point de solidification est compris entre 45 °C et 65 °C et/ou d'une cire de carnauba ayant un intervalle de fusion de 70 à 90 °C.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le revêtement présente une épaisseur comprise entre 0,03 à 300 micromètres, de préférence supérieure à 10 micromètres.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, pendant l'étape a), la matière est appliquée au moyen d'un procédé d'impression en relief, d'un procédé d'impression à plat, d'un procédé d'impression en creux ou d'un procédé de sérigraphie, ou au moyen d'un procédé mettant en oeuvre une technologie à base de jet d'encre, à base d'encre en poudre, à base d'un processus de transfert, ledit substrat étant de préférence un substrat à base de cellulose et/ou de matières plastiques, notamment un substrat en papier, un substrat en carton ou un substrat sous forme d'une feuille, ou un support à base de matières plastiques lequel est préférentiellement réalisé à base de polycarbonate, de PVC, de PET, d'ABS, de PE, ou un mélange des substrats ou supports précités.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit revêtement présente, suite à l'étape b), un pouvoir collant inférieur à 10 J/m, de préférence inférieur à 5 J/m, tout en pouvant subir un gaufrage en appliquant moins de 50 N/mm², de préférence moins de 25 N/mm², et le séchage étant préférentiellement réalisé à l'aide d'un jet/rayon mobile d'air chaud, d'UV, d'IR, d'électrons, avec une préférence particulière sous une atmosphère exempte d'oxygène.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au préalable de l'étape a), entre les étapes c) et d), ou après l'étape d), on applique d'autres couches fonctionnelles exemptes de pigment de bactériorhodopsine à changement de couleur, s'agissant préférentiellement de couches protectrices, de couches optiquement absorbantes, de couches optiquement réfléchissantes, de couches couvrantes, de couches rétro réfléchissantes ou de couches colorées au moyen d'autres colorants.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** ledit motif représente des symboles, des lettres, des dessins, des rastérisations ou des combinaisons de tels éléments.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les cylindres utilisés pour l'étape d), lesquels prennent appui sur les deux faces du substrat pour ainsi le serrer entre eux, sont pourvus au moins sur la face tournée vers le revêtement d'une surface polie permettant de rendre lisse une surface du revêtement, ou d'une surface texturée permettant de structurer une surface du revêtement, ou d'une combinaison de parties de surface polies avec des parties de surface texturées.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les cylindres utilisés pour l'étape d), lesquels prennent appui sur les deux faces, du substrat pour ainsi le serrer entre eux, sont pourvus d'une surface dure, sont pourvus d'une surface souple, ou sont pourvus d'une surface dure sur l'une des faces du substrat et d'une surface souple sur l'autre des faces du substrat, s'agissant d'un cylindre en acier, en chrome ou en quartz en ce qui concerne le cylindre dur, et s'agissant préférentiellement d'un cylindre à revêtement en matière plastique ou d'un cylindre à blanchet ou d'un cylindre à revêtement en élastomère en ce qui concerne le cylindre souple.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**au préalable de l'étape d), on soumet le substrat revêtu à une étape consistant orienter et/ou texturer les pigments à changement de couleur.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la formulation, laquelle contient un pigment de bactériorhodopsine à changement de couleur, est une formulation à base d'un système de liant acrylique pouvant être dilué à l'eau, et/ou à base d'un liant durcissable aux UV, notamment à base d'un liant cationique durcissable aux UV, ladite formulation ayant préférentiellement une viscosité comprise entre 0,05 et 100 Pa s, avec une préférence particulière comprise entre 0,05 et 0,5 Pa s pour la flexographie, comprise entre 40 et 100 Pa s pour l'offset, comprise entre 0,05 et 0,2 Pa s pour l'impression en creux, et de l'ordre de 1 Pa s pour la sérigraphie, et/ou une tension superficielle inférieure à 40 mN/m, et la proportion pondérale du pigment à changement de couleur dans ladite formulation étant en outre préférentiellement comprise entre 1 et 67 % en poids, avec une préférence particulière comprise entre 15 et 32 % en poids.
12. Substrat pourvu d'un revêtement ou de plusieurs revêtements sous forme d'un motif, réalisé(s) conformément à un procédé selon l'une des revendications précédentes.
13. Utilisation d'un substrat selon la revendication 12 ou d'un substrat dont certaines parties sont pourvues d'un revêtement réalisé conformément à l'un des procédés selon l'une des revendications 1 à 11, en tant qu'éléments à base de papier et/ou de feuilles servant à des fins décoratives et/ou de sécurité, lesdits éléments étant destinés à des produits comme notamment des passeports/papiers officiels, à des cartes d'identité, à des produits à base de/associés à des hologrammes, à des produits issus du domaine des « films minces », à des produits à base d'étiquettes, s'agissant avec une préférence particulière de visas autocollants, à des étiquettes servant à protéger des produits

et des marques, à des feuilles/films de laminage et de transfert, à des feuilles/films d'emballage, à des éléments imprimés de valeur tels que les timbres/capsules fiscaux, à de actions, à des tickets, à des timbres postaux, à des sceaux, à des cartes, à des formulaires et à des imprimés à remplir, ainsi qu'à des combinaisons de tels éléments.

- 5 **14.** Utilisation d'un substrat selon la revendication 12 ou d'un substrat dont certaines parties sont pourvues d'un revêtement réalisé conformément à l'un des procédés selon l'une des revendications 1 à 11, en tant qu'une unité de stockage de données de nature optique, non-optique ou électronique, s'agissant avec une préférence particulière de CDs, de DVDs, d'unités de stockage à base de polymères ou de type moléculaire, et d'écrans d'affichage.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

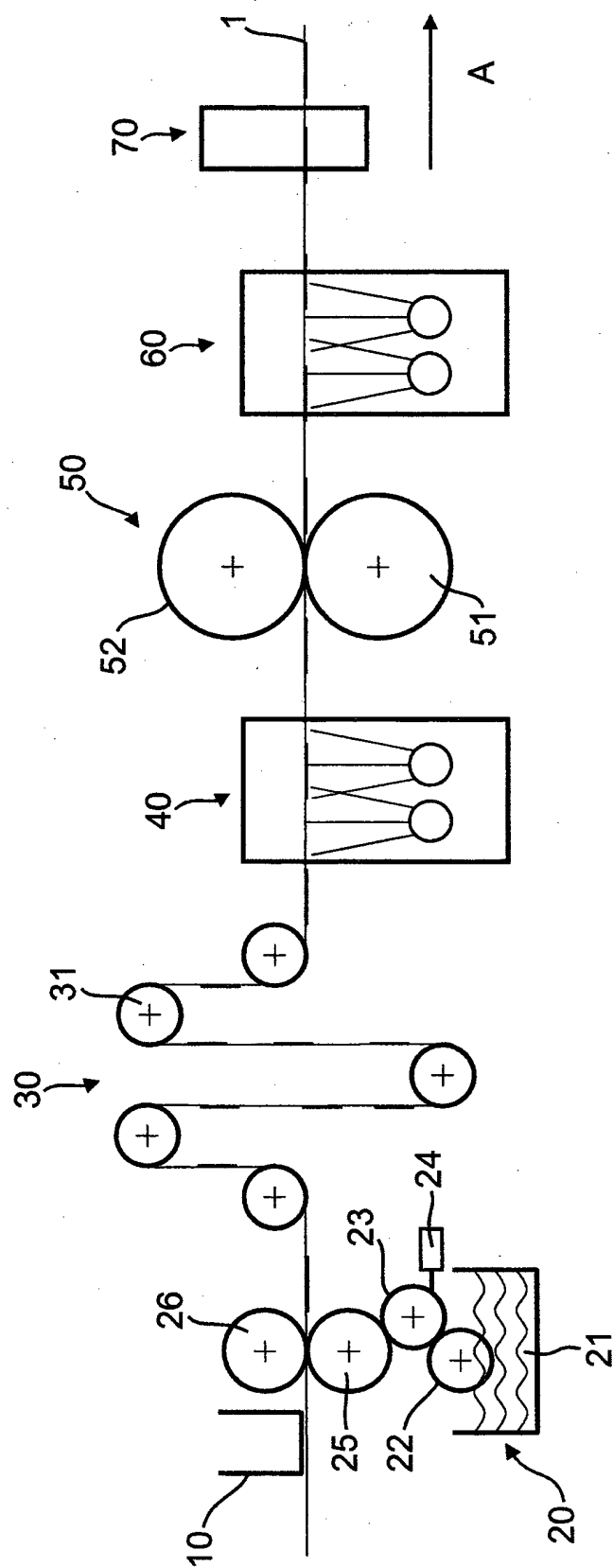


FIG. 1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0406850 A [0002]
- EP 0487099 A [0002]
- EP 0655162 A [0002]
- EP 0532029 A [0002]
- EP 1171309 A [0002]
- EP 1459301 A [0002]
- WO 2008092628 A [0005]
- DE 19914702 A [0007]
- CH 0068409 [0021] [0051] [0056] [0061] [0068] [0102] [0107]
- CH 701000 A1 [0021] [0051]
- EP 2010053673 W [0021] [0051] [0056] [0061] [0068] [0102] [0107]
- WO 2010124908 A1 [0021] [0051]