



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 20 387 T2** 2008.01.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 373 388 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 20 387.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/00997**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 704 909.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/072683**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.03.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.05.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 3/22** (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

B22F 9/16 (2006.01)

C01G 31/02 (2006.01)

C04B 14/20 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0106059 13.03.2001 GB

(73) Patentinhaber:

QinetiQ Ltd., London, GB

(74) Vertreter:

BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

PITT, Andrew Martin Qinet, Malvern Worcs WR14 3PS, GB; HIGGINS, David Edward, Whitby North Yorkshire YO21 2HJ, GB

(54) Bezeichnung: **Ablösefilme**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Trennfilme und Trennschichten und Materialien, die auf den Trennfilmen und Trennschichten ausgebildet sind, sowie Materialien, die von diesen Trennfilmen und Trennschichten abgelöst sind. Sie betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der oben genannten Trennfilme, Trennschichten und Materialien.

[0002] Trennfilme und Trennschichten sind bereits bekannt; so beschreibt zum Beispiel US 5 795 649 unter anderem die Verwendung von Trennschichten vom Polyacryltyp auf einem Polyesterfilm.

[0003] Typischerweise wird eine Schicht eines Materials auf einem Trennfilm abgeschieden, der einen Träger sowie eine Trennschicht aufweist, wobei die Trennschicht ein Trennmittel enthält. Die Schicht des Materials wird anschließend unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels wie Aceton von der Trennschicht/dem Trennmittel abgelöst. Die vom Trennmittel/der Trennschicht abgelöste Schicht des Materials kann von einer gewünschten Beschaffenheit sein. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Metallschuppen einer bestimmten Qualität nach einem solchen Verfahren erhalten werden können, die sie unter anderem zur Verwendung als Pigment in Beschichtungen wie Farben besonders geeignet macht. Die plättchenartige Struktur, die durch ein solches Verfahren erhältlich ist, bedeutet, dass es beispielsweise möglich sein kann, eine Farbe mit höherem Reflexionsvermögen zu erhalten, was in bestimmten Anwendungsfällen erwünscht sein kann. US 5 135 812 beschreibt optisch variable dünne Filmschuppen und ihre Verwendung in Trägern für Druckfarben und Anstrichfarben, um so optisch variable Druckfarben, Anstrichfarben und dergleichen zu erzielen.

[0004] Es besteht ein Bedarf an alternativen Trennfilmen und Trennmitteln sowie Trennschichten, die diese Mittel enthalten. Einige der mit bekannten Trennfilmen verbundenen Nachteile bestehen darin, dass es erforderlich ist, ein teures und umweltschädliches Lösungsmittel zu verwenden, um das abgeschiedene Material, z.B. eine metallhaltige Verbindung, abzulösen – so ist zum Beispiel US 5 795 649 auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln wie Aceton beschränkt. Ferner liegt die Situation vor, dass alternative Trennfilme/Trennmittel/Trennschichten einen weiteren Bereich für Materialien ergeben, die erfolgreich abgeschieden und anschließend abgelöst werden können, wobei die Möglichkeit besteht, dass das abgelöste Material von einer besonders günstigen Qualität sein kann, wobei es zum Beispiel besondere optische Eigenschaften besitzen kann.

[0005] EP 0 087 889 beschreibt die Herstellung von Vermiculit-Produkten und eine Suspension zur Ver-

wendung dabei.

[0006] US 5 571 614 beschreibt einen polymeren Verpackungsfilm, der mit Zusammensetzungen beschichtet ist, die ein Schichtmineral wie Vermiculit sowie ein vernetztes Harz enthalten. Die Funktion des Harzes besteht im Wesentlichen darin, die Vermiculit-Schicht mit dem Substrat zu verbinden, und von Vermiculit ist bekannt, dass er sich zur Erzielung von Gasbarriereigenschaften insbesondere im Hinblick auf Sauerstoff besonders eignet. Zur Erzielung dieser Funktion muss die Beschichtungsschicht in ihrer Position verbleiben; hierzu kann eine schützende Überzugsschicht aus einem filmbildenden polymeren Harz Anwendung finden.

[0007] Von den vorliegenden Erfindern wurde in unerwarteter Weise festgestellt, dass Filme auf der Basis der in US 5 571 614 beschriebenen Filme zur Verwendung als Trennfilme geeignet sind, sowie, dass diese Trennfilme zur Herstellung von dünnen Schichten von Materialien, die für eine Reihe von Anwendungen geeignet sind, verwendet werden können.

[0008] Die vorliegende Erfindung gibt einen Trennfilm an, der eine Schicht eines darauf abgeschiedenen Materials aufweist, wobei der Trennfilm einen Träger aufweist, der auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer Trennschicht beschichtet ist, wobei die Trennschicht ein Phyllosilicat-Schichtmineral enthält und die Schicht des Materials durch einen Abscheidungsprozess so darauf abgeschieden ist, dass sie einen dünnen Film von 0,005 bis 50 µm bildet, und wobei die Schicht des Materials unter Erhalt des Materials ablösbar ist.

[0009] Der Trennfilm kann einen Träger aufweisen, der auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer Trennschicht beschichtet ist, wobei die Trennschicht Vermiculit plus Bindemittel enthält. Der Vermiculit kann die Funktion eines Bindemittels ergeben, wobei dann kein zusätzliches Bindemittel erforderlich ist.

[0010] Der Trennfilm weist ferner eine Schicht eines auf der Trennschicht aufgetragenen Materials auf. Der Trennfilm kann ferner eine Schicht eines Klebers auf der freiliegenden Schicht des aufgetragenen Materials aufweisen. Der Trennfilm kann ferner auf der freiliegenden Schicht des Klebers eine Schicht einer Decklage aufweisen. Was die zuletzt erwähnten Filme anlangt, sind solche Trennfilme insbesondere sogenannte Appliqués, da sie die Möglichkeit eröffnen, die Schicht des abgeschiedenen Materials auf eine Oberfläche aufzubringen, und zwar in ähnlicher Weise, wie ein Stück Tapete auf eine Wand aufgebracht wird.

[0011] Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfasst ein Verfahren zum Aufbringen einer Schicht ei-

nes Materials auf eine Oberfläche folgende Schritte:
 Beschichten eines Trägers auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer wässrigen Lösung eines Bindemittels und von Vermiculit, Erhitzen des beschichteten Trägers auf einer Temperatur, die ausreicht, um das Bindemittel und den Vermiculit auf dem Träger aufzutrocknen,
 Aufbringen einer Schicht eines Materials auf der Beschichtungsschicht des Trägers durch einen Abscheidungsprozess in der Weise, dass ein dünner Film von 0,005 bis 50 µm gebildet wird,
 wahlweise Anwendung von Hitze vor und/oder während und/oder nach der Abscheidung des Materials, Abscheiden einer Schicht eines Klebers auf dem abgeschiedenen Material,
 Aufbringen einer Decklage auf der Kleberschicht, Trennen der Schichten an der Grenzfläche zwischen Vermiculit/Bindemittel plus abgeschiedenem Material in der Weise, dass eine Schicht des abgeschiedenen Materials freigelegt wird, Entfernen der Decklage, Inkontaktbringen der freigelegten Kleberschicht mit einer Oberfläche.

[0012] Bei dem obigen Verfahren kann die Schicht auf eine Oberfläche aufgeklebt werden, worauf der Träger plus Vermiculit/Bindemittel-Schicht entfernt werden kann. Alternativ kann anstelle der Kleberschicht eine Lösung eines Polymers, z.B. eines Kautschuks wie Kraton (von Shell Chemicals, Heronbridge House, Chester Business Park, Chester, im Handel erhältlich), das ein Polyisopren darstellt, auf der Schicht des abgeschiedenen Materials durch Beschichten aufgebracht und getrocknet werden, worauf das Polymer (z.B. Kraton) plus die Schicht des abgeschiedenen Materials dann vom Träger abgelöst werden kann, um eine Oberfläche des abgeschiedenen Materials freizulegen, die dann mit einem Kleber und wahlweise einer entfernbaren Decklage beschichtet werden kann.

[0013] Ein Appliqué kann umfassen:
 einen Träger, der auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer Trennschicht beschichtet ist, wobei die Trennschicht Vermiculit plus Bindemittel enthält, eine Schicht eines abgeschiedenen Materials auf der Trennschicht,
 eine Schicht eines Klebers auf der abgeschiedenen Schicht,
 eine Decklage im Kontakt mit der Kleberschicht.

[0014] Ein Appliqué kann erhalten werden, bei dem die Trennschicht entfernt wurde.

[0015] Auf die freiliegende Schicht des abgeschiedenen Materials wird vorzugsweise zusätzlich eine Schutzschicht aufgebracht.

[0016] Beispiele für geeignete Kleber sind Heißschmelzkleber sowie Kleber wie z.B. EVA, die aus einer Lösung oder aus Dispersionen, z.B. aus Toluol,

durch Beschichten aufgebracht sind.

[0017] Die vorliegende Erfindung gibt ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Trennfilms an, wie er oben beschrieben wurde, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

Beschichten eines Trägers auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer wässrigen Lösung eines Phyllosilicat-Schichtminerals, Erhitzen des beschichteten Trägers auf einer Temperatur, die ausreicht, um das Schichtmineral zu einem Film zu trocknen, und Abscheiden einer Schicht eines Materials auf dem beschichteten Film durch einen Abscheidungsprozess in der Weise, dass ein dünner Film von 0,005 bis 50 µm gebildet wird, wobei die Schicht des Materials unter Erhalt des Materials ablösbar ist.

[0018] Nach einer bevorzugten Ausführungsform umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Trennfilms folgende Schritte:

Beschichten eines Trägers auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer wässrigen Lösung eines Bindemittels plus Vermiculit, Erhitzen des beschichteten Trägers auf einer Temperatur, die ausreicht, um das Bindemittel plus Vermiculit zu einem Film zu trocknen.

[0019] Die Dicke der getrockneten Beschichtung aus Vermiculit plus Bindemittel beträgt vorzugsweise 0,002 bis 2 µm. Die Schichtdicke kann 0,02 bis 2 µm, noch bevorzugter 0,05 bis 0,5 µm und noch bevorzugter etwa 0,1 µm betragen.

[0020] Das Verfahren kann den weiteren Schritt der Abscheidung einer Schicht eines Materials auf dem beschichteten Film umfassen. Das Verfahren kann den weiteren Schritt der zusätzlichen Anwendung von Hitze umfassen. Das Erhitzen kann vor und/oder während und/oder nach der Abscheidung der Schicht des Materials angewandt werden.

[0021] Das Verfahren kann den zusätzlichen Schritt der Ablösung der Schicht des Materials von dem beschichteten Film umfassen.

[0022] Zusätzlich wird die Verwendung eines wie oben spezifizierten Trennfilms angegeben, wobei die Schicht des abgeschiedenen Materials von der Trennschicht abgelöst und das Material erhalten wird.

[0023] In der Lösung des Bindemittels plus Vermiculit kann ein grenzflächenaktives Mittel verwendet werden, das heißt, die Trennschicht kann ferner ein oder mehrere grenzflächenaktive Mittel enthalten.

[0024] Beispiele für grenzflächenaktive Mittel sind solche Mittel, die eine Benetzung der gesamten Oberfläche des Trägers oder im Wesentlichen der gesamten Oberfläche des Trägers erlauben. Ein Bei-

spiel hierfür ist das im Handel erhältliche Produkt Synperonic NP10, das ein Nonylphenoethoxylat darstellt, bei dem typischerweise 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Synperonic NP10 enthalten sind. Dieses Produkt ist von Uniqema, Wilton Centre, Middlesborough, Cleveland, erhältlich.

[0025] Die Trennbeschichtung enthält bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-% Feststoffe in Wasser und noch bevorzugter 1 bis 10 Gew.-% in Wasser.

[0026] Die Schicht des abgeschiedenen Materials kann allgemein eine Reihe von Schichten umfassen oder aus einer einzigen Schicht bestehen.

[0027] Die Schicht des abgeschiedenen Materials besteht bevorzugt aus einem Metall oder einer Metall enthaltenden Verbindung oder einem Glas. Beispiele für typische Metalle sind Aluminium, Chrom, Magnesium, Kupfer, Vanadium, Nickel, Zink, Zinn, Silber, Gold, Titan, Silicium und Bismut oder auch beliebige Verbindungen, welche die oben genannten Metalle oder Kombinationen davon enthalten. Beispiele für diese Verbindungen sind Oxide, Nitride, Fluoride und Carbide. Die Schicht des Materials besteht besonders bevorzugt aus Aluminium oder Vanadiumdioxid (VO_2). Die abgeschiedenen Materialien umfassen dielektrische Materialien und Halbleiter.

[0028] Die Metall enthaltende Schicht bzw. die Metall enthaltenden Schichten können bevorzugt eine Dicke aufweisen, die im Bereich von etwa 0,005 bis etwa 50 μm , insbesondere im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 5 μm und ganz besonders im Bereich von etwa 0,25 bis etwa 2 μm liegt.

[0029] Die Schicht des Materials wird im Fall von Metall enthaltenden Materialien vorzugsweise nach herkömmlichen Methoden abgeschieden, zu denen Aufdampfprozesse und Vakuumabscheidungsprozesse wie etwa die sogenannten Sputterverfahren gehören. Die Abscheidung kann auch allgemein für Materialien unter Anwendung der Sol-Gel-Techniken durchgeführt werden. Diese Verfahren sind Fachleuten auf diesem Gebiet geläufig und in verschiedenen Publikationen beschrieben, z.B. in Schmidt et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Band 121, Seiten 743–753; Huling et al., J.

[0030] Am. Ceram. Soc. 71(4), C-222-C-224, 1998; Handbook of Thin Film Technology, McGraw Hill, ISBN 007-019025-9.

[0031] Das Bindemittel ist bevorzugt ein organisches Bindemittel und noch spezieller ein polymeres Bindemittel. Das Bindemittel ist noch bevorzugter ein wasserlösliches polymeres Bindemittel, das noch bevorzugter wärmehärtbar ist. Spezielle bevorzugte Beispiele hierfür sind Formaldehyd enthaltende Materialien, z.B. Harnstoff-Formaldehyd und Mela-

min-Formaldehyd oder Derivate davon. Die Funktion des Bindemittels besteht primär darin, eine Haftung zwischen der Trennschicht und dem Träger zu erzielen. Das Bindemittel ist bevorzugt ein vernetzendes Bindemittel. Beispiele für geeignete Bindemittel sind "vernetzende" Bindemittel, die in US 5 571 614 aufgelistet sind – der Inhalt dieser Druckschrift wird hier in Bezug genommen. Die bevorzugten Melamin-Formaldehyd-Bindemittel können auch als Melamin-Formaldehyd-Harz-Derivate bezeichnet werden. Zahlreiche der im Handel erhältlichen Harze können weitere Harze als Verunreinigungen enthalten. Ein bevorzugtes Derivat ist Methoxymethylmethylolmelamin-Formaldehyd.

[0032] Der Gehalt der Trennschicht an Bindemittel beträgt bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, noch bevorzugter 10 bis 50 Gew.-% und noch bevorzugter 25 bis 45 Gew.-%.

[0033] Der Träger ist bevorzugt ein Polymer. Beispiele hierfür sind insbesondere folgende Polymere: Polyester, Polypropylen, Polyethylen, Polyethylenaphthenat, Polyethersulfon, Polybuten, Olefin-Copolymere, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate und Polyacrylnitril; als Träger noch bevorzugter sind solche Polymere, die auf etwa 450 bis 500°C erhitzt werden können. Ein besonders günstiges Beispiel für ein Polymer ist der im Handel (von DuPont) erhältliche Kapton®-Film, der aus einem Polyimid besteht. Kaladex, das von DuPont Teijin Films, UK Ltd., zu beziehen ist, ist ebenfalls geeignet. Das Substrat kann ein Metall sein.

[0034] Was das Erhitzen des beschichteten Trägers beim Verfahren der Erfindung anlangt, sind typische Temperaturen 110 bis 120°C, insbesondere, wenn das Bindemittel Melamin-Formaldehyd ist. Das Erhitzen sollte ferner idealerweise in Abwesenheit oder im Wesentlichen in Abwesenheit von Luft stattfinden; dies kann insbesondere zu einer glatteren Oberfläche führen, da die Oberfläche weniger Blasen bildet.

[0035] Unter einer Decklage wird eine beliebige Schicht eines Materials verstanden, das sich dazu eignet, zu verhindern, dass die Kleberschicht freiliegt, und das leicht entfernbar ist. Die Decklage kann auch als Trennfilm oder Trennpapier bezeichnet werden; Beispiele hierfür sind Fachleuten auf diesem Gebiet geläufig.

[0036] Die aufbeschichtete Schicht und die Schicht des Materials, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, werden auf eine Mindesttemperatur von etwa 150°C erhitzt. Diese Temperatur hängt zum Teil von der Art des Materials ab, das aufgebracht wird; wenn das aufgebrachte Material zum Beispiel Vanadiumdioxid ist, wird der Aufbau auf Temperaturen von etwa 450°C erhitzt, so dass unter bestimmten Voraussetzungen eine be-

stimmte Kristallstruktur erhalten werden kann. Wenn derartig hohe Temperaturen erforderlich sind, besteht der Träger vorzugsweise mindestens teilweise aus Kapton®, wobei der Träger noch bevorzugter ausschließlich aus Kapton® besteht.

[0037] Das Erhitzen kann vor und/oder während und/oder nach der Abscheidung der Schicht des Materials vorgenommen werden.

[0038] Das abgeschiedene Material wird vorzugsweise dadurch von dem aufbeschichteten Vermiculit/Bindemittel-Trennfilm abgelöst, dass der Trennfilm in ein Lösungsmittel gebracht wird; zusätzlich können ein oder mehrere grenzflächenaktive Mittel wahlweise vorliegen. Das Lösungsmittel ist bevorzugt Wasser. Die so erhaltene/erhältliche Schicht des Materials kann nach dem Ablösen weiterverarbeitet werden. Wenn das Material Metall enthält, kann das Metall in Form von Schuppen abgelöst werden. Solche Schuppen können leicht gewonnen und zu einem Pigment für Druckfarben oder Farbbeschichtungsanwendungen verarbeitet werden. Die Schuppen können gewonnen und zur gewünschten Größe verarbeitet werden, wie in dem Patent US 5 135 812 beschrieben ist, das hier in Bezug genommen wird. Es kann vorkommen, dass kleine Mengen von Bindemittel und/oder Vermiculit durch das abgelöste Material zurückgehalten werden. Diese zurückgehaltenen Materialien können die elektrischen und/oder optischen und/oder chemischen und/oder mechanischen Eigenschaften der abgelösten Schicht in vorteilhafter Weise modifizieren; dies kann, wenn bestimmte Kriterien erfüllt sind, als Dotierung angesehen werden. Der durch Beschichtung aufgebrauchte Trennfilm kann vor dem Inkontaktbringen mit einem Lösungsmittel ebenfalls erhitzt werden, um die Ablösung des aufgebrauchten Materials zu erleichtern.

[0039] Die Verfahren der vorliegenden Erfindung erlauben ferner in vorteilhafter Weise in bestimmten Fällen das Entfernen von Schichten, insbesondere Metallisierungsschichten, in Form eines einzigen oder im Wesentlichen einzigen Flachmaterials.

[0040] Ein Beispiel für Vermiculit ist eine in Wasser aufgeschlämmte Phyllosilicat-Schichtmaterialschicht, insbesondere Vermiculit-Plättchen/Vermiculit-Lamellen, die nach chemischer Exfoliation in Wasser aufgeschlämmt sind. Am bevorzugtesten werden darunter Vermiculit-Lamellen verstanden, die nach Innenaustausch zweiwertiger Kationen gegen Lithium-Kationen in Wasser aufgeschlämmt sind; Verfahren zur Herstellung einer solchen Vermiculit-Form sind in US 5 571 614 beschrieben, dessen Inhalt hier in Bezug genommen wird. Es ist hierzu festzustellen, dass der Ionenaustauschprozess normalerweise unvollständig ist, weshalb auch andere Kationen, wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^{+} , noch vorliegen können.

[0041] Die Struktur einer günstigen Form von Vermiculit, soweit die vorliegende Erfindung betroffen ist, ist in [Fig. 2](#) veranschaulicht.

[0042] Als Hintergrundinformation sei festgestellt, dass Vermiculit der mineralogische Name für eine Gruppe von hydratisierten Schichtmineralen ist, die Aluminium-Eisen-Magnesium-Silicate darstellen, die in ihrem Aussehen Glimmer ähneln. Bei schnellem Erhitzen bläht sich der Vermiculit auf, das heißt, er expandiert aufgrund der schnellen interlaminalen Erzeugung von Dampf.

[0043] Eine Schichtentrennung des Vermiculits kann auch auf chemischem Wege unter Erzeugung einer Aufschlammung von Vermiculit-Lamellen in Wasser erzielt werden. Dies geschieht dadurch, dass etwa Vermiculit-Mineral, das gewaschen, gemahlen und einer Sortierung unterzogen wurde, in einer konzentrierten wässrigen Lösung eines einwertigen Salzes, wie etwa eines Lithium- oder Natriumsalzes oder eines Salzes eines organischen Kations, wie etwa n-Butylammoniumchlorid, stehengelassen wird. Die zweiwertigen Magnesiumionen der Calciumionen im Vermiculit werden gegen die einwertigen Ionen ausgetauscht. Nach weiterem Waschen wird das Produkt in destilliertem Wasser stehengelassen. Hierbei absorbieren die einwertigen Kationen Wasser und werden vollständig hydratisiert, was dazu führt, dass der chemisch behandelte Vermiculit auf das Zwei- bis Zehnfache seiner Originalgröße aufquillt. Der gequollene Vermiculit wird durch mechanische Scherbeanspruchung fein zerkleinert und in eine Dispersion von Vermiculit-Lamellen in Wasser umgewandelt.

[0044] Die resultierenden Lamellen besitzen ein sehr großes Seitenverhältnis, das heißt, das Verhältnis von Länge oder Breite zu Dicke ist sehr groß. Typische Messungen ergeben, dass die Dicke der Lamellen im Bereich von 10 Å bis 0,42 µm liegt und die Lamellen eine Länge oder Breite von etwa 20 µm besitzen. Demgemäß kann das Seitenverhältnis den hohen Wert von 20 000 aufweisen.

[0045] Der Ausdruck 'Vermiculit', wie er bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist so zu verstehen, dass sämtliche Materialien gemeint sind, die mineralogisch und im Handel als Vermiculit bekannt sind.

[0046] Obgleich der Ausdruck "Lösungsmittel" im Hinblick auf die vorliegende Erfindung in Bezug auf die Verwendung von Wasser verwendet wird, sei zur Vermeidung von Missverständnissen festgestellt, dass bei den beschriebenen Verfahren keine signifikante Menge an Vermiculit in Lösung geht. Es wird angenommen, dass die Vermiculit-Schicht das Wasser absorbiert, was die Quellung der Vermiculit-Schicht hervorruft.

[0047] Die Trennfilme/Trennschichten der vorliegenden Erfindung sind mit zahlreichen Vorteilen verbunden. Die Trennschicht besitzt gute thermische Stabilität und Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, insbesondere in Wasser. Der Trennfilm der vorliegenden Erfindung ergibt einen besonders geeigneten Träger zum Aufbringen von Metall darauf, und die Metallschicht oder eine nichtmetallische Schicht kann unter wässrigen Bedingungen abgelöst werden. Die erhaltenen Metallschuppen besitzen günstige optische/elektrische/mechanische Eigenschaften und günstige Dispergiereigenschaften, die für die Anwendung für verschiedene Druckfarben und Anstrichfarben besonders geeignet sind. Hinzu kommt, dass der Träger wiederverwendet werden kann. Es wird ferner als Vorteil angesehen, dass die Trennfilme auf hohe Temperaturen erwärmt werden können, insbesondere nach dem Aufbringen des Materials; hierbei ist davon auszugehen, dass derartig hohe Temperaturen bei vielen bekannten Trennmitteln zu einem Abbau führen. Obgleich es von Vorteil ist, dass unter bestimmten Umständen Materialien (z.B. metallhaltige Verbindungen) bei hohen Temperaturen abgeschieden (oder später eingebrannt) werden können, ist es auch ein Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass Materialien bei Temperaturen aufgebracht werden können, die im Bereich von im Wesentlichen Raumtemperatur bis zu höheren Temperaturen liegen.

[0048] Es ist von Vorteil, dass bestimmte Materialien beim Abscheiden auf hohe Temperaturen erhitzt werden können; so wurde zum Beispiel VO_2 bei Temperaturen von etwa 450°C abgeschieden. Derartig hohe Temperaturen führen zu einer Form von VO_2 mit einem hohen Kristallinitätsgrad, wodurch es für einen breiten Anwendungsbereich geeignet ist. Die Verwendung der Trennfilme der vorliegenden Erfindung erlaubt ferner eine Kontrolle der Stöchiometrie.

[0049] Von den Erfindern der vorliegenden Erfindung wird angenommen, dass der Typ von VO_2 mit hohem Kristallinitätsgrad, der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, früher lediglich erhalten wurde, wenn das Material im Kontakt mit einem Substrat oder einem Träger stand, z.B. nach anderen Abscheidungsverfahren.

[0050] Durch Anwendung der Verfahren der vorliegenden Erfindung wurde ein freistehender, dünner VO_2 -Film, insbesondere mit hoher Kristallinität, unterstellmaßen erstmalig hergestellt. Dadurch kann das VO_2 auf verschiedenen Wegen weiterverarbeitet werden, was bisher nicht möglich war; das VO_2 kann so z.B. in Form von Schuppen hergestellt werden und zum Beispiel in Anstrichfarben oder Druckfarben eingebracht werden.

[0051] Die vorliegende Erfindung erlaubt die Erzielung eines freistehenden dünnen Films, der eine Va-

nadiumverbindung enthält.

[0052] Unter freistehend wird verstanden, dass der Film (oder das Flachmaterial) bei Abwesenheit einer als Träger dienenden Grundlage unabhängig vorliegen kann. Hinzu kommt, dass der Film eine große Fläche aufweisen kann, z.B. Flächen von bis zu A4 oder darüber, wobei auch Flächen zugänglich sind, die signifikant größer als A4 sind. Die Vanadiumverbindung ist bevorzugt VO_2 .

[0053] Das VO_2 besitzt noch bevorzugter einen hohen Kristallinitätsgrad.

[0054] Die Vanadiumverbindung kann auch nichtstöchiometrisch sein.

[0055] Unter einem dünnen Film wird bevorzugt ein Film einer Dicke von $0,005$ bis $50\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere von etwa $0,1$ bis etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ und ganz besonders von etwa $0,25$ bis etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ verstanden.

[0056] Ferner können VO_2 -Schuppen erhalten werden, bevorzugt von hoher Kristallinität. Die Schuppen eignen sich zur Verwendung als Pigment in einer Anstrichfarbe/Beschichtung und sind ferner zum Einbringen in ein Bindemittel geeignet.

[0057] Zu weiteren Materialien, die sich zur Abscheidung und zur Erzeugung von Schuppen eignen, gehört WO_3 und insbesondere elektrochromes kristallines WO_3 .

[0058] Die Erfindung wird im Folgenden unter Bezug auf die nachstehenden schematischen Darstellungen erläutert, wobei die Angaben lediglich beispielhaft sind:

[0059] [Fig. 1](#) veranschaulicht einen Trennfilm mit einer Schicht eines darauf abgeschiedenen Materials gemäß der vorliegenden Erfindung;

[0060] [Fig. 2](#) stellt einen Vermiculit-Ton dar, der durch einwertige Lithiumionen entlamiert ist;

[0061] die [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) sind schematische Darstellungen einer Abscheideanlage, wie sie bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, und

[0062] [Fig. 4](#) veranschaulicht einen Trennfilm zur Verwendung in einer fälschungssicheren Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0063] Typischerweise umfasst ein Trennfilm (4), wie aus [Fig. 1](#) hervorgeht, einen Träger (1), z.B. ein Polymer, wie Kapton®, auf dem eine Trennschicht (2) durch Beschichten aufgebracht ist, die ein Gemisch darstellt, das Vermiculit plus Bindemittel und wahlweise ein grenzflächenaktives Mittel enthält. Das Gemisch wird typischerweise in einer wässrigen Lö-

sung zu dem Träger zugegeben und wird nach einem beliebigen herkömmlichen Beschichtungsverfahren aufgebracht, zum Beispiel durch Tauchbeschichtung, Kaskadengießen, Gegenlaufwalzenbeschichtung oder Schlitzgießen. Der durch Beschichtung aufgebraute Film wird dann ausreichend erhitzt, sodass die Beschichtung, z.B. die Trennschicht, am Träger haftet. Dies geschieht typischerweise bei einer Temperatur von 90 bis 130°C.

[0064] Nach dem Erhitzen wird der durch Beschichten aufgebraute Film abkühlen gelassen. Der Trennfilm ist dann zum Aufbringen einer Schicht eines Materials (3) auf der Trennschicht (2) geeignet. Wenn es sich hierbei um eine metallhaltige Verbindung handelt, kann die sogenannte Metallisierung nach einer der herkömmlichen Verfahrensweisen durchgeführt werden, wie sie bei der Erzeugung von Metallisierungsfilmen angewandt werden. Hierzu gehören das Aufdampfen und die Vakuumabscheidung. Beispiele für typische Metalle sind Aluminium, Chrom, Magnesium, Kupfer, Vanadium, Nickel, Zink, Zinn, Silber, Gold, Titan, Silicium und Bismut oder beliebige Verbindungen, welche die vorstehenden Metalle oder Kombinationen davon enthalten. Beispiele für diese Verbindungen sind Oxide, Nitride, Fluoride und Carbide.

[0065] Die Abscheidung von VO_2 durch reaktives HF-Sputtern ist ein gängiges Verfahren. Die Abscheidung von kristallinem VO_2 guter Qualität erfordert allgemein ein erhitztes Substrat, was das Aufwachsenlassen in einer Box-Coater-Anlage ohne beträchtliche Modifizierung ausschließt.

[0066] [Fig. 3a](#) zeigt eine Anlage zum schnellen Prototypenbau in kleinem Maßstab auf der Basis eines modifizierten Balzers-760-Box-Coaters, der in der dargestellten Anordnung viele der Merkmale einer herkömmlichen Sputterbeschichtungsanlage aufweist. [Fig. 3b](#) zeigt einen Teil eines UHV-'Cluster-Tools', das eine Anordnung von Knudsen-Zellen zur thermischen Verdampfung, Einrichtungen zur Auger-Spektroskopie und Photoelektronenspektroskopie (XPX) zur Oberflächenanalyse, eine Halogenlampenanordnung zur Substratbeheizung sowie eine HV-Magnetron-Sputterkanone aufweist. Die beiden in den [Fig. 3a](#) und [Fig. 3b](#) dargestellten Anlagen sind mit Massenspektrometern und Quarzkristallmonitoren zur Durchführung des reaktiven Sputterns ausgerüstet.

[0067] Es ist auch möglich, die sogenannte Sol-Gel-Technik zum Aufbringen von Schichten anzuwenden. Schaltbare Vanadiumoxidfilme, die durch ein Sol-Gel-Verfahren erhalten werden, sind beschrieben in Partlow et al., J. Appl. Phys. 70(1), Juli 1991. Es wird angenommen, dass das Sol-Gel-Verfahren zur Ausbildung von poröseren Schichten führen kann, die einen höheren Grad an Verunreinigungen

in Vergleich mit den anderen (bei höheren Temperaturen durchgeführten) Abscheidungsverfahren, z.B. dem HF-Sputtern, aufweisen. Es ist ferner festzustellen, dass von Partlow et al. offensichtlich unter anderem VO_2 -Filme in Kontakt mit Trägern hergestellt wurden.

[0068] Der metallisierte Trennfilm (5) kann dann in ein Lösungsmittel wie Wasser eingetaucht oder diesem Lösungsmittel ausgesetzt werden. Die Metallschicht (3) wird entweder in im Wesentlichen schuppenartiger Form oder als im Wesentlichen einzelnes Blatt abgelöst. Die Schuppen oder das einzelne Blatt können dann gewünschtenfalls zu einer gewünschten Form weiterverarbeitet werden, wie in dem Patent US 5 135 812 beschrieben ist, das hier in Bezug genommen wird. Wenn Appliqués hergestellt werden sollen, wird der metallisierte Trennfilm nicht einem Lösungsmittel ausgesetzt, sondern es wird eine Kleberschicht auf dem Metall aufgebracht, wonach wahlweise eine Decklage oder ein Trennpapier/Trennfilm aufgebracht wird. Zum Aufbringen der Metallbeschichtung auf einer Oberfläche wird die Grenzfläche zwischen Metall plus Trennschicht aufgebrochen, z.B. unter Verwendung von Walzen; wenn eine Decklage vorliegt, wird sie entfernt, sodass die Metallschicht auf eine Oberfläche aufgebracht werden kann.

[0069] Die Vanadiumverbindungen, insbesondere das nach der vorliegenden Erfindung erhältliche VO_2 , eignen sich zur Verwendung in energieeffizienten Systemen wie Fenstern und dergleichen, vergleiche zum Beispiel Babulanam et al. in Solar Energy Materials, 16, 1987, Seiten 347–363, insbesondere hinsichtlich der Verwendung in thermochromen Beschichtungen. Thermochrome Filme sind Beispiele für hochtechnologische Materialien, die hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften und/oder optischen Eigenschaften/Konstanten (Transmission, Reflexion, Absorption) unter Ansprechen auf thermische Stimuli modifiziert werden können.

[0070] Die vorliegende Erfindung erlaubt die Erzielung von VO_2 mit hohem Kristallinitätsgrad, das in Beschichtungen, z.B. Farben und dergleichen, eingebracht werden kann. Wenn das VO_2 in einer Beschichtungsform vorliegt, kann es leicht aufgebracht werden; alternativ kann das VO_2 unter Anwendung der Appliqué-Technik aufgebracht werden. Ein hochkristalliner Typ des VO_2 eignet sich wahrscheinlich mehr für hochtechnologische Anwendungen; da die Techniken der vorliegenden Erfindung ein Aufbringen bei hohen Temperaturen erlauben, ist dies besonders vorteilhaft, da es zu einer höheren Kristallinität führt.

[0071] Auf diese Weise ist eine Oberfläche oder ein Produkt nach den Verfahren der vorliegenden Erfindung erhältlich, die bzw. das mit einer Beschichtung, die VO_2 enthält, beschichtet ist.

[0072] Zu den Zielvorgaben solcher Beschichtungen, sofern sie sich auf energieeffiziente Fenster und dergleichen beziehen, gehören höhere Werte von T_{lum} und bevorzugt Werte von T_c wie in Babulanam et al. definiert.

[0073] Je nach der endgültigen Anwendung kann es vorteilhaft sein, wenn kleine Mengen an Bindemittel und/oder Vermiculit am abgelösten Material haften bleiben. Es wird angenommen, dass bei der vorliegenden Erfindung unter bestimmten Umständen die Schicht (2) (vergleiche [Fig. 1](#)) höhere Konzentrationen an Bindemittel an den Grenzflächen der Schicht (2) mit der Schicht (1) und der Schicht (3) aufweisen kann. Dies kann zu einem mechanischen Brechen oder Abscheren der Schicht (2) während des Ablösens führen, was bedeutet, dass die Schicht (2) signifikant in das Innere der Schicht (2) hinein bricht. Eine wesentliche Menge an Schicht (2), die noch mit der nunmehr abgelösten Schicht (3) in Kontakt steht, kann eine Barriere gegen Sauerstoff ergeben und bei der Erzeugung von Schichten besonders günstig sein, die einem weiteren Abbau z.B. durch Oxidation unterliegen, zum Beispiel aus VO_2 . Daher kann das anhaftende Material (Bindemittel plus Vermiculit) die chemischen Eigenschaften der abgelösten Schicht modifizieren. Wenn erhöhte Mengen an Schicht (3) in Kontakt mit dem abgelösten Material stehen sollen, kann es von Vorteil sein, die Schichten aktiv zu delaminieren, z.B. durch Aufkleben eines Klebebands oder dergleichen auf die Schicht (3) und anschließendes Ziehen daran; dann kann ein mechanischer Bruch und/oder ein Abscheren im Inneren der Schicht (2) in [Fig. 1](#) eintreten. Bei diesem Beispiel wird bei dieser Technik die mechanisch schwache Bruchebene ausgenützt.

[0074] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

Beschichtungsformulierung 1

[0075] Die Beschichtungsformulierung 1 wurde durch Lösen von 1 g Methoxymethylmethylolmelamin-Formaldehyd (80%) in 10 ml destilliertem Wasser und anschließende Zugabe von 40 ml Microlite 963-Dispersion (7,5%) hergestellt. Microlite ist von W.R. Grace, 62 Whittemore Avenue, Cambridge, MA, USA, im Handel erhältlich und ist ein Vermiculit, der mit einem wasserlöslichen Lithiumsalz delaminiert ist. Das verwendete Melamin-Formaldehyd-Material war das Harz CYMEL® 385, das von Cytec Industries Inc., Niederlande, im Handel erhältlich ist.

Beschichtungsformulierung 2

[0076] Die Beschichtungsformulierung 2 wurde aus Beschichtungsformulierung 1 durch Zusatz von 0,1 g Synperonic NP10, d.h., eines ethoxylierten Nonylphenols, als grenzflächenaktives Mittel hergestellt.

[0077] In beiden obigen Formulierungen dient das Melamin-Formaldehyd-Harz als Bindemittel.

Versuch 1

[0078] Die Beschichtungsformulierung 1 wurde auf ein Blatt eines Films aus Kapton 200HN mit einer Meyer-Rakel Nr. 0 aufbeschichtet. Der Film wurde dann in einen Ofen bei 115°C gegeben und 3 Minuten getrocknet. Dies führte zu einer blasenfreien Beschichtung. Ein ähnliches Ergebnis wurde erhalten, wenn eine Meyer-Rakel No.5 verwendet wurde.

[0079] Der Kapton®-Film ist von DuPont im Handel erhältlich.

Beispiel für Metallisierung

[0080] Ein Verfahren, das angewandt werden kann, ist ein zweistufiges Abscheidungsverfahren. Stufe 1 ist eine DC-Sputterabscheidung von metallischem Vanadium auf ein Polymer-Flachmaterial in der Box-Coater-Anlage. Stufe 2 besteht in der kontrollierten Oxidation der Vanadiumschicht in einem Vakuumofen.

[0081] Das metallisierte Polymer wird in einen Vakuumofen mit drei Zonen gebracht, der bei 100°C über Nacht auf $\sim 10^{-3}$ mbar heruntergepumpt wird, um Sauerstoff und Wasser zu entfernen. Es wird dann in Stufen auf die Verarbeitungstemperatur von 430°C erhitzt, und der Ofen wird dicht verschlossen, wonach eine kontrollierte Dosis eines Sauerstoff/Argon-Gemischs eingeführt wird. Das Volumen des angewandten Gases ist so berechnet, dass ein Verhältnis von Sauerstoff zu Vanadium von 2:1 erzielt wird, um die Stöchiometrie des resultierenden Oxids zu kontrollieren. Der Ofen wird dann 10 Stunden auf 430°C belassen, um eine vollständige Oxidation stattfinden zu lassen. Das resultierende Material ist kristallines VO_2 mit guten Schalteigenschaften.

[0082] [Fig. 3b](#) veranschaulicht eine Beschichtungsanlage, die mit einer Heizstufe ausgerüstet ist, die dazu verwendet wird, VO_2 reaktiv auf einen Träger (z.B. Polyimid) zu sputtern, der bereits mit einem Gemisch von Vermiculit plus Bindemittel bei Temperaturen von bis zu 430°C beschichtet wurde. Die In-Situ-Analyse des abgeschiedenen VO_2 zeigt, dass das VO_2 im Wesentlichen stöchiometrisch und frei von Verunreinigungen ist.

[0083] Dieses Verfahren erlaubt die Erzeugung von VO_2 -Proben in erheblich größerem Maßstab, als dies bisher möglich war. Die Größe der verarbeiteten Proben ist durch die Größe des zur Verfügung stehenden Ofens begrenzt. Ein besonderes Beispiel, das nach den obigen Techniken erhalten wurde, besaß eine Größe von 300 × 250 mm. Dies erlaubt eine Massenerzeugung von VO_2 -Schuppen. Der metallisierte Film

wurde dann in ein Wasserbad gegeben, in dem ein oder mehrere grenzflächenaktive Mittel vorlagen.

[0084] Das Ablösen kann auch wahlweise eine mechanische Einwirkung umfassen.

[0085] Bei sämtlichen Aspekten der vorliegenden Erfindung können Schichtminerale, wie sie in US 5 571 614 beschrieben sind, anstelle von Vermiculit oder zusätzlich zu Vermiculit eingebracht werden; zu den Beispielen hierfür gehören Laponit plus die Smektite Hectorit und Montmorillonit.

[0086] US 5 571 614 beschreibt die Schichtminerale, die in dieser Erfindung verwendet werden können, in der Textpassage von Spalte 3, Zeile 21, bis Spalte 3, Zeile 36.

[0087] Diese Textpassage lautet wie folgt: "Das Schichtmineral umfasst vorzugsweise Plättchen eines filmbildenden 2:1-Phyllosilicat-Schichtminerals. Bezüglich Informationen zur Zusammensetzung und Struktur von Phyllosilicat-Schichtmineralen kann verwiesen werden auf "Clay Minerals: Their Structure, Behaviour & Use", Proceedings of a Royal Society Discussion Meeting, 9 & 10 Nov. 1983, London, The Royal Society, 1984 (insbesondere Seiten 222–223, 232–235). Der Ausdruck "Plättchen", wie er in der vorliegenden Beschreibung verwendet ist, bedeutet winzige Partikel des Schichtminerals, die dadurch erhalten sind, dass das Mineral einem chemischen Entlaminierungsprozess unter Bildung einer wässrigen kolloidalen Dispersion von Partikeln des Minerals mit hohem Seitenverhältnis unterzogen wurde, aus denen ein Film erzeugt werden kann. Das Schichtmineral wird vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die aus den Smektiten, bevorzugt Hectorit und Montmorillonit, und insbesondere Vermiculit besteht." ("The layer mineral comprises platelets of a film-forming, 2:1 phyllosilicate layer mineral. For information on the composition and structure of phyllosilicate layer minerals, reference can be made to "Clay Minerals: Their Structure, Behaviour & Use", Proceedings of a Royal Society Discussion Meeting, 9 & 10 Nov. 1983, London, The Royal Society, 1984 (particularly pages 222–223, 232–235). The term "platelets" as used in this specification means tiny particles of the layer mineral obtained by subjecting the mineral to a chemical delaminating process to form an aqueous colloidal dispersion of high aspect ratio particles of the mineral from which a film can be formed. Preferably, the layer mineral is selected from the group consisting of smectites, preferably hectorite and montmorillonite, and particularly vermiculite.").

[0088] Bei allen Aspekten der vorliegenden Erfindung kann die Trennschicht, z.B. (2) in [Fig. 1](#), auf lediglich einigen ausgewählten Teilen des Trägers (1) vorliegen. Die Trennschicht als solche kann in verschiedenen Mustern, Formen oder Designs vorlie-

gen. Nach dem Aufbeschichten einer Schicht des Materials, z.B. (3) in [Fig. 1](#), ist es dann möglich, Material eines gewünschten Designs abzulösen. Wenn in diesem Fall zum Beispiel ein Teil der vorliegenden Schicht (2) und Schicht (1) mit einer metallhaltigen Schicht (3) beschichtet ist, verbleibt nach dem Ablösen etwas von der Metallbeschichtung in Kontakt mit der Schicht (1), während eine bestimmte metallisierte Form abgelöst wird. Es könnte auch sein, dass die "gewünschte" Form oder das gewünschte Design mit der Schicht (1) in Kontakt bleibt. In bestimmten Fällen kann es nach dem Beschichten der Schicht (2) sein, dass es schwierig ist, einen Kontakt zwischen Wasser und der bildmustergemäß ausgebildeten Schicht (2) herzustellen, da die Schicht (2) in der Tat auf allen Seiten durch die Schicht (3) abgedeckt ist. Aus diesem Grund kann es erforderlich sein, im Bildmuster Wege oder Kanäle der Schicht (2) in der Weise vorzusehen, dass Wasser (oder ein anderes "Lösungsmittel") mit der Schicht (2) in Kontakt kommen kann, um die Ablösung zu erleichtern. Alternativ können auch Abstandskanäle verwendet werden.

[0089] Bei der vorliegenden Erfindung kann der Vermiculit oder das Schichtmineral durch Zerkleinern oder Mahlen in eine feinverteilte Substanz übergeführt werden. Dieser Zerkleinerungs- oder Mahlprozess findet typischerweise vor dem Mischen mit einem Bindemittel, das vorliegen kann, statt. Der vermahlene Typ eignet sich besonders für im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Anwendungen, bei denen besondere Formen und dergleichen verlangt sind. Der gemahlene Vermiculit oder das gemahlene Mineral können eine kleine Korngröße von 0,1 µm aufweisen. Die Verwendung von gemahlenem Vermiculit bedeutet, dass die Ausgestaltung einer beliebigen Form oder eines beliebigen Designs sehr genau kontrolliert oder beibehalten werden kann. Andere Vorteile der Verwendung eines gemahlene Materials bestehen darin, dass bei der Verarbeitung des Trennfilms eine kürzere Trocknungszeit des beschichteten Trägers möglich ist und eine Verringerung der Blasenbildung aufgrund des verringerten Barriereeffekts beim Übergang von einer größeren plättchenartigen Struktur zu einer mehr feinverteilten gemahlene Struktur erzielt werden kann. Außerdem kann dadurch das Eindringen von Wasser während des Ablösungsprozesses verbessert werden.

[0090] Gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Trennfilme (welche die bevorzugten Merkmale aufweisen) können in fälschungssicheren Vorrichtungen Verwendung finden. Ein Beispiel für einen solchen Trennfilm ist in [Fig. 4](#) dargestellt. In [Fig. 4](#) kann die Trägerschicht (1) eine damit in Kontakt stehende Kleberschicht (6) sowie wahlweise eine weitere Decklage (7) aufweisen, sodass der Träger (1) an einer Oberfläche wie etwa einem Behälter haften kann. Auf der Oberseite der Schicht (3) ist eine weitere Schicht (8) in der Weise aufgebracht, dass sie an der

Schicht (3) haftet. Die Schicht (8) kann eine mit ihr in Kontakt stehende Decklage (nicht dargestellt) aufweisen oder laminiert sein.

[0091] Bei der Verwendung wird die Schicht (1) auf eine Oberfläche geklebt, wobei zuvor die Schicht (7) (falls sie vorliegt) entfernt wird. Beim Versuch des Entfernens des Trennfilms von der Oberfläche wird die Grenzfläche zwischen den Schichten (2) und (3) aufgebrochen, und etwas von der Schicht (3) haftet an der Kleberschicht (8), und etwas davon verbleibt auf der Trennschicht (2).

[0092] Wenn die Schicht (3) ein bestimmtes Bildmuster aufweist, wie oben beschrieben wurde, ist ein Versuch, die Schicht (3) wieder anzukleben, aufgrund der Art des Bildmusters nicht möglich. Es wird erkennbar, dass der Streifen abgezogen und wieder aufgesetzt wurde. Als weitere Mittel zur Authentifizierung könnte ein in Schicht (3) aufgebrachtes Metall einen Teil einer elektrischen Schaltung bilden, so dass ein Bruch der Schaltung die Aktivierung eines Alarms auslöst.

[0093] Bei einer zu [Fig. 4](#) alternativen Ausführungsform kann die Schicht (3) an dem Gegenstand angeklebt werden, und es ist normalerweise nicht erforderlich, dass die Schichten (6) und (7) vorliegen. Wenn dies der Fall ist, ist die Schicht (8) eine Kleberschicht, die eine weitere Deckschicht aufweisen oder laminiert sein kann (nicht dargestellt). Bei der Verwendung wird die Schicht (1) ergriffen und abgezogen - eine solche Aktion führt zu einem Brechen an der Grenzfläche zwischen den Schichten (2) und (3), sodass eine Schicht (3), z.B. eine Metallschicht, in Kontakt mit der Oberfläche des Gegenstands verbleibt. Es kann so vorgesehen werden, dass die aufgebrachte Schicht auf dem Gegenstand eine bestimmte Ausbildung besitzt; sie könnte zum Beispiel ein Wort wie "LEER" darstellen.

[0094] Derartige fälschungssichere Behälter und Verschlussmittel sind hinsichtlich zahlreicher Aspekte in der Industrie anwendbar, einschließlich der Nahrungsmittelindustrie, der pharmazeutischen/chemischen Industrie und der Elektronikindustrie.

[0095] Der Umstand, dass eine aufgebrachte Schicht unter bestimmten Umständen in Wasser abgelöst wird, kann von Vorteil sein, um anzuzeigen, ob ein Siegel beschädigt oder verfälscht wurde oder nicht.

Patentansprüche

1. Trennfilm, der eine Schicht eines darauf abgeschiedenen Materials aufweist, wobei der Trennfilm einen Träger aufweist, der auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer Trennschicht beschichtet ist, wobei die Trennschicht ein Phyllosilicat-Schicht-

mineral enthält und die Schicht des Materials durch einen Abscheidungsprozess so darauf abgeschieden ist, dass sie einen dünnen Film von 0,005 bis 50 µm bildet, und wobei die Schicht des Materials unter Erhalt des Materials ablösbar ist.

2. Trennfilm nach Anspruch 1, bei dem das Schichtmineral ein Mineral der Gruppe Vermiculit, Laponit, Hectorit und Montmorillonit ist oder mehrere dieser Minerale umfasst.

3. Trennfilm nach Anspruch 1, bei dem das Schichtmineral Vermiculit ist.

4. Trennfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das abgeschiedene Material unter Metallen, metallhaltigen Verbindungen, Gläsern, Dielektrika und Halbleitern ausgewählt ist.

5. Trennfilm nach Anspruch 4, bei dem das abgeschiedene Material ein Metall oder eine metallhaltige Verbindung umfasst.

6. Trennfilm nach Anspruch 5, bei dem das Metall oder die Metallverbindung ausgewählt ist unter Aluminium, Chrom, Magnesium, Kupfer, Vanadium, Nickel, Zink, Zinn, Silber, Gold, Titan, Silicium und Wismut oder Oxiden, Nitriden, Fluoriden und Carbiden davon und bei dem das abgeschiedene Material wahlweise durch Vakuumabscheidung oder Aufdampfen abgeschieden ist.

7. Trennfilm nach Anspruch 5 oder 6, bei dem die Metallverbindung VO_2 ist.

8. Trennfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei dem die Schicht des abgeschiedenen Materials eine Reihe von Schichten umfasst.

9. Trennfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Dicke der Trennschicht 0,02 bis 2 µm beträgt.

10. Trennfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die Trennschicht ein Phyllosilicat-Schichtmineral und zusätzlich ein Bindemittel enthält.

11. Trennfilm nach Anspruch 10, bei dem das Bindemittel Melamin-Formaldehyd und/oder ein Derivat davon ist.

12. Trennfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 11, bei dem der Träger ein Polyimidträger oder ein Metallträger ist.

13. Trennfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem eine Schicht aus einem Kleber auf der Schicht des abgeschiedenen Materials abgeschieden ist und eine entfernbare Decklage in Kontakt mit der Schicht des Klebers vorgesehen ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines Trennfilms nach einem der Ansprüche 1 bis 13, das folgende Schritte umfasst:

- Beschichten eines Trägers auf mindestens einer seiner Oberflächen mit einer wässrigen Lösung eines Phyllosilicat-Schichtminerals,
- Erhitzen des beschichteten Trägers auf einer Temperatur, die ausreicht, um das Schichtmineral zu einem Film zu trocknen, und
- Abscheiden einer Schicht eines Materials auf dem beschichteten Film durch einen Abscheidungsprozess in der Weise, dass ein dünner Film von 0,005 bis 50 µm gebildet wird, wobei die Schicht des Materials unter Erhalt des Materials ablösbar ist.

15. Verfahren zur Herstellung eines Trennfilms nach Anspruch 14, bei dem das abgeschiedene Material ein Metall oder eine Metallverbindung umfasst und die Schicht des Materials durch einen Vakuumabscheidungsprozess oder durch einen Aufdampfprozess abgeschieden wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines Trennfilms nach Anspruch 14 oder 15, bei dem vor und/oder während und/oder nach der Abscheidung der Schicht des Materials Hitze angewandt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Erhitzen bei einer Temperatur von 150°C oder darüber stattfindet.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, das den zusätzlichen Schritt der Ablösung der Schicht des Materials von dem beschichteten Film umfasst.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Schicht des Materials unter wässrigen Bedingungen abgelöst wird.

20. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Schicht des Materials in Form von Schuppen abgelöst wird.

21. Verwendung eines Trennfilms nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die Schicht des abgeschiedenen Materials unter Erhalt des Materials von der Trennschicht abgelöst wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

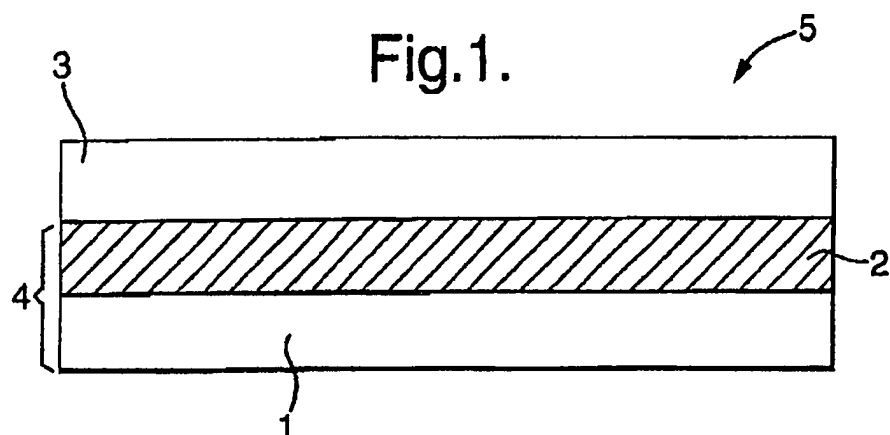


Fig.2.

Struktur von Vermiculit

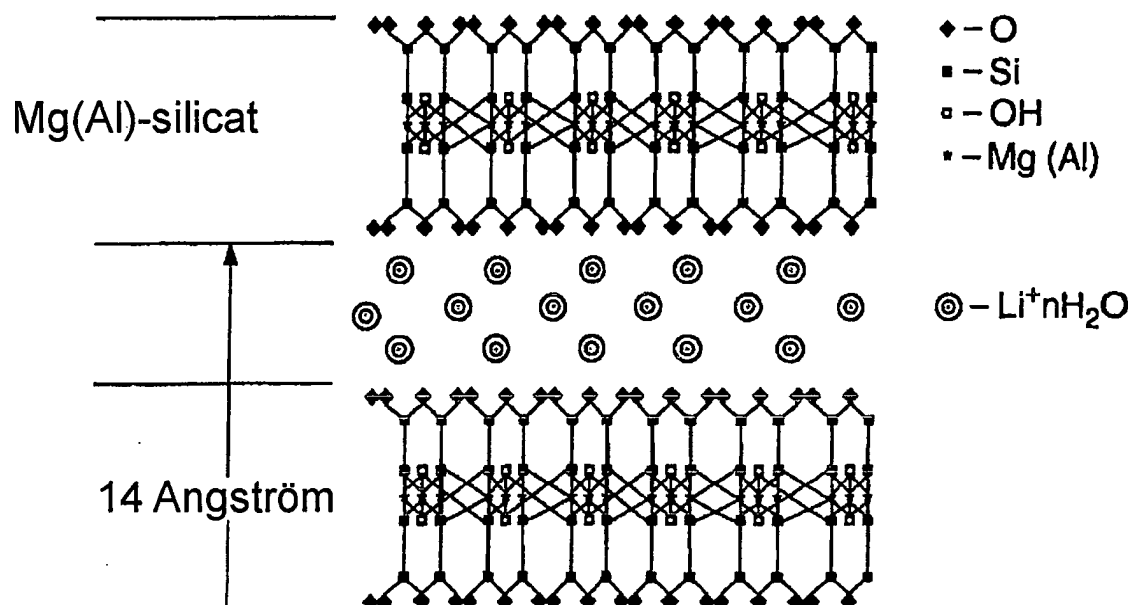


Fig.3a.

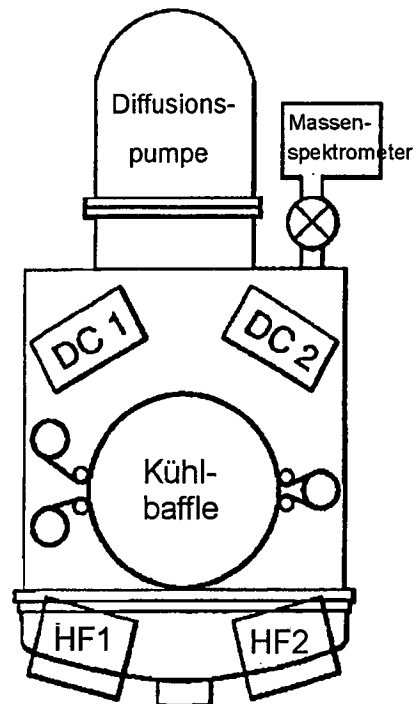


Fig.3b.

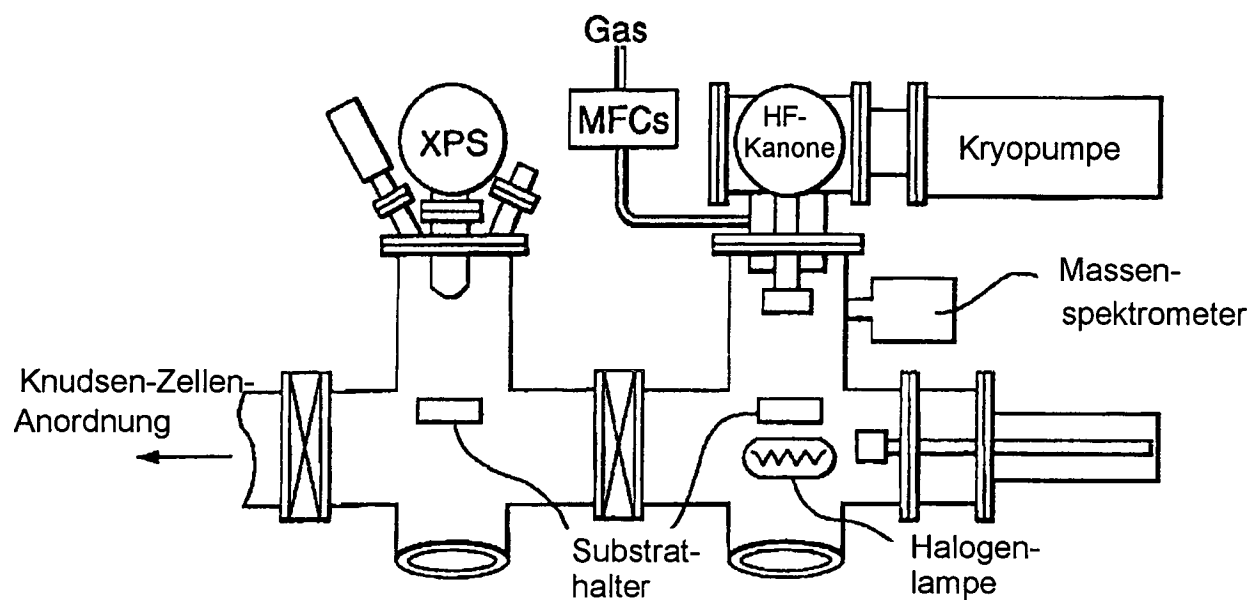


Fig.4.

