



PTS-FORSCHUNGSBERICHT IK_MF 130120

DRUCKBARES NEUES MULTI-SICHERHEITSLABEL DURCH EINSATZ
HYGROCHROM-THERMOCHROM SCHALTBARER POLYMERE
(HAUCHZEICHEN)

Druckbares neues Multi-Sicherheitslabel durch Einsatz hydrochrom-thermochrom schaltbarer Polymere (Hauchzeichen)

PTS-Forschungsbericht 05/16

Juni 2016

Papiertechnische Stiftung (PTS)
Heißstraße 134
D - 80797 München
www.ptspaper.de

Download-Information:

Diese Arbeit steht auf der Homepage der PTS zum Download bereit:
www.ptspaper.de/forschungsdatenbank

Ansprechpartner:

Dr. Arne Krolle
Tel. 03529-551 685
arne.krolle@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Institut für Zellstoff und Papier IZP
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens MF 130120 gewonnen, das im Programm zur "Förderung von Forschung und Entwicklung bei Wachstumsträgern in benachteiligten Regionen" mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) über den Projektträger EuroNorm Gesellschaft für Qualitätssicherung und Technologie mbH aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert wurde. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen für die Musterbereitstellung und für die freundliche Unterstützung bei der Projektbearbeitung.

Titel

Druckbares neues Multi-Sicherheitslabel durch Einsatz hydrochrom-thermochrom schaltbarer Polymere

P. Behnsen

Inhalt

1	Zusammenfassung	4
2	Abstract	5
3	Einleitung.....	7
4	Versuchsdurchführung	8
5	Vorbetrachtung: Stand der Technik bei Anbindung der schaltbaren Polymerbürsten...	9
6	Auswahl der Rohstoffe und Festlegung der Zielparameter.....	10
7	Applikation der schaltbaren Polymerbürsten	10
8	Konformitätsuntersuchungen der Strichbestandteile und der Polymerbürsten.....	15
9	Verarbeitbarkeit der schaltbaren Polymerbürsten und Erzeugung von Labormustern	16
10	Vorgehen zur Polymerbürstenapplikation und Untersuchungen der Eigenschaften der Papiere	18
11	Optimierungen von Papieroberfläche, Polymerbürsten und Auftragsverfahren	20
12	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.....	22

Abkürzungen

BV	Brookfield-Viskosität
CA	Kontaktwinkel
CD	Cellulosederivat
CHCl ₃	Chloroform
ERP	Etikettenrohpapier
FG	Feststoffgehalt
LF	Luftfeuchte
MEK	Methylethylketon (n-Butanon)
PAA	Polyacrylsäure
PGMA	Poly (glycidylmethacrylat)
PNIPAAm	Poly (N-isopropylacrylamid)
PS	Polystyren
PtBA	Poly (tertbutylacrylat)
PVOH	Polyvinylalkohol
P2VP	Poly (2-vinylpyridin)
Ra	Arithmetische Durchschnittsabweichung des Rauheitsprofils
SB	Styrol-Butadien
SiW	Silicium-Wafer
sPB	schaltbare Polymerbürsten
THF	Tetrahydrofuran

1 Zusammenfassung

Thema	Druckbares neues Multi-Sicherheitslabel durch Einsatz hydrochrom-thermochrom schaltbarer Polymere
Zielstellung	Das Ziel des Forschungsvorhabens war, einen neuen, druckbaren Produktschutz auf Basis schaltbarer Polymerbürsten zu entwickeln, der durch Anhauchen sichtbar wird.
Ergebnisse	<ul style="list-style-type: none">• Es konnten schaltbare Polymerbürsten (sPB) auf Rohpapiere nachweislich kovalent gebunden werden.• Zum Nachweis des Schalteffektes der Polymer-Funktionsschicht wurden Papieroberflächen mit sehr hoher Glätte geschaffen, die außerdem noch die für die kovalente Polymeranbindung erforderlichen funktionellen Gruppen wie –OH, –NH oder –COOH vorwiesen.• Es wurden solche Vorstriche entwickelt, die auch gegenüber Lösemitteln beständig waren und den Temperprozess bei der Anbindung der schaltbaren Polymerbürsten überstanden.• Die Schicht auf Basis sPB reagierte bei Feuchtigkeit durch den Schalttrigger hydrophob/hydrophil. Messtechnisch nachweisbar durch Kontaktwinkeländerungen, visualisierbar durch Tröpfchenbildung bei Sprühnebelauftrag.• Eine Kombination verschiedener sPB war für den genannten Effekt nicht erforderlich.• Die Funktion war reversibel, d. h. immer wieder abrufbar.• Ein Auftrag der Funktionspolymere mittels Flexodruck war möglich, dies sowohl auf den speziellen Vorstrichen als auch auf metallisierten Papieren.• Die sPB auf Papieroberflächen reagierten bevorzugt auf Feuchteänderung. Die Thermosensitivität konnte noch nicht realisiert werden.• Eine Änderung des Schalteffektes durch (Temperatur)alterung konnte vermieden werden. Gewöhnliche mechanische Beanspruchungen im Scheuertest führten nur zu geringen Änderungen der Oberfläche, stärkere Beanspruchung zeigte in einigen Fällen eine Reduzierung der Wirkung.
Ausblick	Die erzielten Teilergebnisse im Rahmen dieses Vorhabens, insbesondere die kovalente Anbindung von schaltbaren Polymerbürsten auf bisher dafür eher untypischen Substraten wie z. B. unbeschichteten oder beschichteten Papieren sind wesentlich, um zukünftig z. B. als Sicherheitsmerkmal auf Verpackungen (Faltschachteln, Wellpappen), Etikettenpapieren (selbstklebende Etiketten, metallisierte Etiketten) zu funktionieren oder auch folgend daraus auf Folien (Kunststoffe, Metalle) oder Textilien in dieser Art zu arbeiten. Nach weiteren Entwicklungsanpassungen sind neben großtechnischen Anwendungen auch andere Anwendungen denkbar. Eine auf verschiedene Einflüsse sich anpassende selektiv schaltbare Filtration oder der Einsatz dieser Funktionspolymere in der Biosensorik / Mikrofluidik.

2 Abstract

Theme New printable multi-safety label based on switchable hygro-chromic/thermochromic polymers

Objective Aim of the research project was to develop a new, printable product safety feature based on switchable polymer brushes that becomes visible when breathed on.

Results

- It could be demonstrated that it is possible to attach switchable polymer brushes on base papers by covalent bonding.
- To prove the switch effect of functional polymer layers, paper surfaces were prepared that combine extremely high smoothness with the functional groups required for covalent polymer bonding (e.g. –OH, –NH or –COOH).
- Pre-coating formulations were developed that are both solvent-resistant and capable of withstanding the tempering process used for attaching the switchable polymer brushes.
- The switchable polymer brush-based coating responded to moisture changes by switching between hydrophobic/hydrophilic, which could be demonstrated by contact angle measurements and visualised by droplet formation in response to spray mist application.
- It was not necessary to combine different switchable polymer brushes to achieve the desired effects.
- The function was reversible, i.e. could be activated repeatedly.
- The functional polymers could be applied by flexographic printing both on the special pre-coats developed in the project and on metallised papers.
- The switchable polymer brushes on paper surfaces responded preferably to moisture changes. Thermo-sensitivity could not be realised so far.
- Changes in switching behaviour due to (thermal)ageing could be prevented. Abrasion tests under typical mechanical loads showed only minor surface changes, whereas higher loads were found to reduce the functionality in some cases.

Outlook The interim results achieved in this project, especially the covalent bonding of switchable polymer brushes on previously uncommon substrates like uncoated or coated papers, are important steps towards realizing this functionality e.g. as safety feature on packages (folding boxes, corrugated board), label papers (pressure-sensitive labels, metallised labels), or for using them on films and foils (plastic, metal) or textiles for similar purposes in future. Full-scale and further applications of the new functional polymers are conceivable, but require more research and adaptation work, for example to develop selectively switchable filters that are capable of adapting to various influences, or to use the functional polymers in biosensor technology/microfluidics.

Acknowledgement

The research project MF 130120 was funded by the German Federal Ministry of Economic Affairs and Energy BMWi in the programme for the "Promotion of Research, Development and Innovation in disadvantaged areas" based on the decision of the German Parliament and carried out under the umbrella of Euro-Norm in Berlin. We would like to express our warm gratitude for this support.

Supported by:



Federal Ministry
for Economic Affairs
and Energy

on the basis of a decision
by the German Bundestag

We would also like to express our thank to the involved German companies for providing proper samples as well as for supporting project performance.

3 Einleitung

Entwicklung

Die Verletzung des Rechts des geistigen Eigentums durch Produkt- und Markenpiraterie ist ein globales Problem. Beim Produktschutz wird in den meisten Fällen auf Eigenentwicklungen verzichtet und auf verfügbare Lösungen zurückgegriffen. Gerade in den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an Sicherheitstechnologien weiter- bzw. neu entwickelt. Eine umfangreiche Recherche zum Stand der Technik zeigte dies. Folgend einige interessante Optionen für Produktschutzlösungen:

- Erstöffnungsschutz - vollverklebte Laschen von Faltschachteln, verschlossen mit Klebstoff, Etiketten, Siegeln, Klebebändern, Komplettumhüllungen oder über konstruktive Originalitäts-verschlüsse mit sichtbarer Beschädigung an Perforationen und / oder Sicherheitsstanzungen. [1,2,3,4,5,6] Auch PTS entwickelte in diesem Zusammenhang eine Fälschungssichere Hotmeltverklebung für Pharmafaltschachteln. [7]
- Merkmalbasierte Systeme - Verwendung optisch variabler Farben, welche in Abhängigkeit des Blickwinkels/der Beleuchtung Farbton ändern oder stark glänzen wie z. B. das Aufdampfen sehr dünner Schichten von diffraktiven Partikeln mit unterschiedlichem Brechungsindex. [8]
- Merkmalbasierte Systeme (mit Hilfsmittel prüfbar) - Einsatz von Lumineszenzfarben, deren leuchtende Farbänderung/-entstehung nach Einwirkung bestimmter Lichtwellenlängen außerhalb des sichtbaren Spektrums messbar sind. Aufgrund ihrer einzigartigen, spektralen Fingerabdrücke durch ihre sehr nah beieinander liegenden Spektrallinien sowie ihrer langanhaltenden Lumineszenz finden Lanthanoidkomponenten Anwendung. [9,10,11,12, 13,14,15,16,17,18]

Der Herausforderung, Produkte sicherer zu gestalten, kann mit einer Vielzahl an Möglichkeiten begegnet werden. Jedoch ist der Qualifizierungs- und Implementierungsprozess nicht zu unterschätzen. Offene Sicherungstechnologien sind als solche erkennbar. Die Reaktion der Verbraucher auf den Anblick von Sicherheitsmerkmalen kann unterschiedlich ausfallen. Solange der Kunde die Merkmale nicht in ihrer eigentlichen Funktion wahrnimmt, können diese ohne Furcht vor negativen Effekten bspw. als dekorative Elemente verwendet werden. Auf diese Weise kann der Schutz des Produktes auf Herstellerseite mit dessen Aufwertung auf Verbraucherseite kombiniert werden. Basierend auf dem heutigen Stand der Technik ist zusammenfassend zu resümieren, dass der erzielbare Fälschungsschutz größer wird, je versierter offene und verborgene Sicherheitsmerkmale, Chiffrierungen und Gestaltungselemente kombiniert werden.

Schaltbare und adaptive Bürstenstrukturen sind erst in den letzten ca. 5 Jahren entwickelt worden. Polymere, die ihre chemischen bzw. physikalischen Eigenschaften kontrollierbar an äußere Einflüsse wie Temperatur, pH, Redoxgleichgewicht, elektrische oder magnetische Felder oder auch Licht anpassen können werden heute als stimuli-responsive, smart, stimuli-sensitive, adaptiv oder auch schaltbar bezeichnet. [19; 20].

Schaltbare Polymerbürsten können auf spezifische äußere Parameter wie Feuchtigkeit, UV-Strahlung, Temperatureinflüsse [21] oder korrosive Medien funktionell reagieren und Eigenschaftsänderungen einer Beschichtung initiieren. [22] Die Anbindungsmöglichkeiten auf Papieroberflächen und eine Funktion

solcher Polymere auf Papier sind noch nicht Stand der Technik.

Verfahren im Vergleich zum Stand der Technik bei Vorhabensabschluss

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde die kovalente Anbindung der sPB auf Celluloseoberflächen erfolgreich durchgeführt. Die praktizierte grafting-Methode wurde außerdem auf Primerschichten auf Papiersubstraten durchgeführt, die Lösemittelbeständig waren. Metallisiertes Papier lieferte das beste Ergebnis. Das Verfahren zur Anbindung der sPB, welches ursprünglich auf SiW als besonders glattes/stabiles Substrat entwickelt wurde, konnte an einigen für Anwendungen auf Papier kritischen Punkten geändert bzw. optimiert werden.

Produkte im Vergleich zum Stand der Technik

Papierprodukte wie z. B. intelligente Verpackungen, die aus der Funktionalität der sPB neue Eigenschaften liefern, sind auch mit Abschluss des Projektes im Stand der Technik nicht bekannt. Ein Hauchzeichen mit sPB für den Einsatz als Sicherheitsmerkmal existiert noch nicht. Für eine solche Anwendung bzw. ein solches Produkt konnte die Basis in diesem Vorhaben gelegt werden. Weitere Prozessseitige Optimierungen bei der Produktherstellung im Druckverfahren sind für ein Scale up noch erforderlich. Nach deren Realisierung sind Anwendungen mit anderen sPB für die Mikrofluidik, bei der Luftfiltration oder im Textilbereich denkbar.

Forschungsziel

Das Ziel des Forschungsvorhabens war es, einen neuen, druckbaren Produktschutz auf Basis schaltbarer Polymerbürsten zu entwickeln. Durch entsprechende Auftragsverfahren der Polymerbürsten war ein Hauchzeichen auf einer Papieroberfläche zu erzeugen.

4 Versuchsdurchführung

Vorgehen

Zum Aufbau eines Hauchzeichens im Sinne der Zielstellung waren drei wesentliche Punkte zu realisieren:

- 1 Die Erzeugung sehr glatter und Lösemittelbeständiger Vorstriche aus Papier.
 - 2 Die kovalente Anbindung der schaltbaren Polymerbürsten mit einem auf die spezielle Oberfläche angepasstem grafting-Verfahren.
 - 3 Der Funktionsnachweis der angebondenen Polymerbürsten.
-

5 Vorbetrachtung: Stand der Technik bei Anbindung der schaltbaren Polymerbürsten

Verfahren zur Anbindung der Funktionspolymere

Die Anbindung der sPB findet prinzipiell auf SiW wie folgt statt:

1. Waferausschnitt in Ethanol im Ultraschallbad reinigen,
2. Sauerstoff-Plasmabehandlung,
3. PGMA (0,02%ig Lösung in CHCl_3) spincoaten,
4. Tempern der Probe bei 150°C über 16h,
5. Schichtdickenbestimmung (Ellipsometrie) des PGMA,
6. Funktionspolymer (1%ige Lösung in THF bzw. Ethanol) auf Wafer spincoaten,
7. Abspülen nicht angebundener Polymere (2h im Soxhlet in THF oder Ethanol extrahieren),
8. Schichtdickenbestimmung (Ellipsometrie) des Funktionspolymers,
9. Kontaktwinkelmessung. [23]

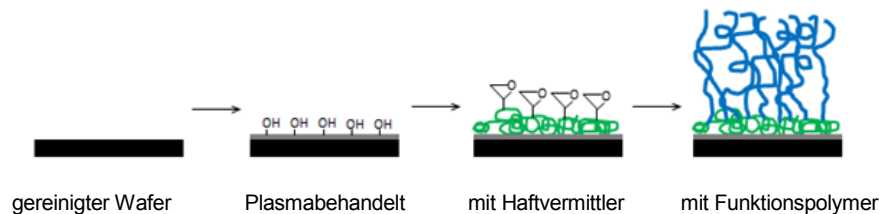


Abbildung 1: Anbindung der Funktionspolymere [24]

Für die Anwendung auf Papier musste diese Prozedur abgewandelt werden.

6 Auswahl der Rohstoffe und Festlegung der Zielparameter

Vorgehensweise Resultierend aus der Recherche konnten die chemische Eigenschaften von Polymerbürsten (hygro- und thermochrom) sowie deren Forderungen an die Oberflächen für deren Anbindung beschrieben werden. Überlegungen zur Applikation in Streichfarben oder auf Primerschichten wurden diskutiert, Rohstoffe beschafft und wichtige Kriterien zur Polymeranbindung benannt.

Chemische Eigenschaften

Bei den ausgewählten Funktionspolymeren wurden Modellpolymere gewählt, die bereits gut untersucht worden sind. Dazu gehörten PS, P2VP, PNIPAAm, PtBA und PAA.

Zur Anbindung der sPB ist es erforderlich, einen Haftvermittler (PGMA) einzusetzen. Dieser benötigt an der Oberfläche z. B. freie OH-Gruppen zur Anbindung. Auch Aminogruppen oder COOH-Gruppen sind denkbar, um im nächsten Schritt sPB kovalent auf dieser Oberfläche anzubinden. Um solche frei verfügbaren Gruppen an der Oberfläche zu platzieren, waren mehrere Wege theoretisch möglich:

- der Einsatz von Sauerstoffplasma schafft eine hohe Anzahl an –OH-Gruppen auf jeder Oberfläche, die stabil fixiert sind. Der Einsatz einer solchen Technologie ist in der Kunststoff- und Werkstoffindustrie Stand der Technik. In der Papierindustrie ist diese Technologie nur vereinzelt anzutreffen. Die Nutzbarkeit war im Projekt zu prüfen.
- Das Beschichten der Substrate mit entsprechenden Formulierungen. Ziel war, die genannten funktionellen Gruppen für das PGMA damit vorliegen zu haben. Die Formulierungen sollten eher Polymere oder Harze sein, um sehr glatte Oberflächen zu erzeugen.
- Die Behandlung der Substrate kann mit modifiziertem Cellulosederivat stattfinden. Dieses Material besitzt sowohl –OH als auch –NH₂-Gruppen. Die Eignung zur Anbindung der sPB war nachzuweisen.

Daneben mussten die erzeugten Oberflächen am Ende sehr glatt (R_q unter 50nm) sein, um den Schalteffekt der sPB-Schicht (max. 10nm-30nm) visualisieren zu können. Im Vergleich, das Etikettenpapier hatte eine Rauigkeit nach Bendtsen von unter 100 ml/min, oder einen R_a von ca. 3 μ m. Metallisierende Untergründe bzw. Pigmente sollten dabei unterstützen.

Polymerauftrag Es wurden die Druckverfahren Flexo- und Inkjetdruck zur Applikation der sPB und damit auch entsprechende Beschichtungsformulierungen in Betracht gezogen.

7 Applikation der schaltbaren Polymerbürsten

Vorgehensweise Es waren geeignete Polymerbürstensysteme hinsichtlich ihrer Eigenschaften thermo- und/oder feuchtesensitiv (hydrophob/hydrophil) zu testen. Es war die Oberflächenbepropfung durchzuführen und die kovalente Anbindung an die Substrate (Modellsubstrat / Papier) zu überprüfen.

Temperatur-schaltbarkeit von PNIPAAm

Es wird von folgendem Modell bei der Schaltung von PNIPAAm aufgrund einer Temperaturänderung ausgegangen: Wasserlösliche Polymere können mit polaren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemischen spezielle Hydratationsstrukturen bilden, was zu einem komplexen Verhalten bezüglich der Wechselwirkungen der Ketten untereinander führt. PNIPAAm weist eine untere kritische Lösungstemperatur (lower critical solution temperature, LCST) auf, wobei das wasserlösliche Polymer bei Erhöhung der Temperatur über einen entropisch begünstigten Phasenübergang vom gequollenen (hydrophilen) in den kollabierten (hydrophoben) Zustand übergeht. Hierbei wird angenommen, dass die Hydratationsstruktur um das Polymer zusammenbricht, Wassermoleküle freigesetzt werden und die Wechselwirkungen zwischen den Struktureinheiten zunehmen bzw. begünstigt werden.[23]

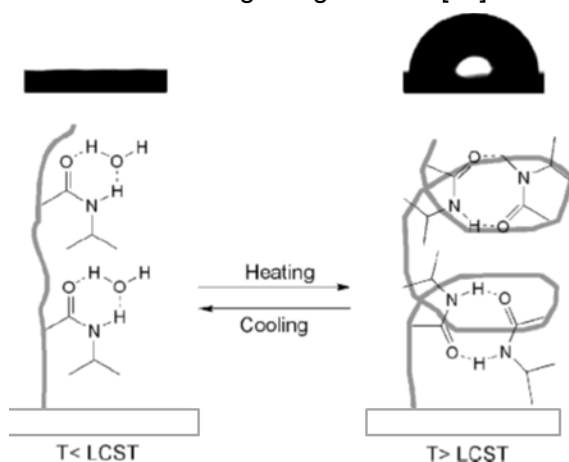


Abbildung 2: Illustration des temperaturabhängigen Schaltverhaltens von PNIPAAm auf molekularer Ebene [25]

pH-Schaltbarkeit von P2VP und PAA

Das Polymer P2VP wurde bei einem pH-Wert kleiner 7 protoniert. Das heisst, dass der Stickstoff des Pyridinrings einfach positiv geladen ist. Entsprechend stieg die Hydrophilie. Dieser Effekt überträgt sich auf eine präparierte Polymerbürstenschicht. Wird die Oberfläche anschließend in eine alkalische Lösung getaucht, erfolgt eine Deprotonierung und die Ketten sind anschließend ungeladen. Die Oberfläche sollte nun einen höheren Kontaktwinkel vorweisen. Damit kann basierend auf P2VP eine Schaltbarkeit der Benetzungseigenschaften einer Oberfläche variiert werden.

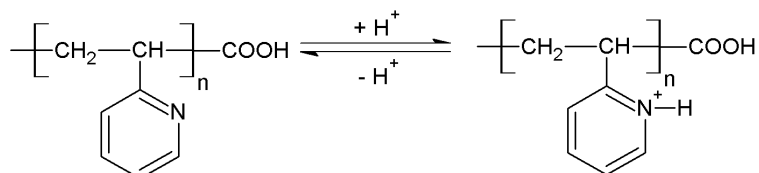


Abbildung 3: Protonierung und Deprotonierung von P2V2

Das entgegengesetzte Verhalten zeigt eine PAA-Guiselin Bürste. Bei pH-Werten größer 7 sind die Carboxylgruppen deprotoniert und die Kette geladen. Damit steigt auch die Hydrophilie der Oberfläche. Im sauren pH-Wert Bereich sinkt die Hydrophilie aufgrund der Protonierung der Carboxylgruppen (Abb. 6). Der Kontaktwinkel dieser Oberfläche würde ansteigen.

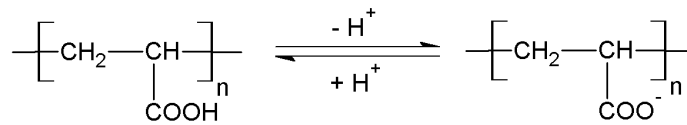


Abbildung 4: Protonierung und Deprotonierung von PAA

Schichtdicken (Ellipsometrie) der Funktionspolymere (gelöst in MEK)

Tabelle 1: Vergleich Schichtdicken geänderte Prozedur zur Pfropfung mit Standardprozedur auf SiW [23]

Standardprozedur Schichtdicken d [nm]	Abgewandelte Prozedur Schichtdicken d [nm]
PGMA aus CHCl ₃ 2,1-2,4	PGMA aus MEK 1,3-1,6
PtBA aus THF 8,5	PtBA aus MEK 7,5-10,8
P2VP aus THF 7-8	P2VP aus MEK 7,4-8,2
PS aus THF 16,5	PS aus MEK 2,7-3,1
PAA aus Ethanol 5-7	PAA aus Ethanol 5,5
PNIPAAM aus THF 8-9	PNIPAAM aus MEK 5,7-7,4

Eigenschaften von Polymerbürsten

Ableitend aus den Arbeiten aus AP 1 waren folgende charakteristische Größen der Polymerbürsten zusammenzufassen:

- Molekulargewicht,
- Glasübergang,
- funktionelle Endgruppe (bei linearen Polymeren),
- Block-Zusammensetzung,
- Block-Länge (bei Block-Copolymeren),
- Polymerchemie: Hydrophilie (mit oder ohne Ladungen), Hydrophobie (ohne (bevorzugt) oder mit Verwendung fluorierter Moleküle)

Rohpapier und auch Streichfarben müssen resistent gegen die Einwirkung der Lösungsmittel sein (kein An- oder Auflösen/ Quellen/Vermischen).

Die Polymere selbst halten Temperaturen zwischen 80 – 160°C stand.

Die Zeiten zur Anbindung variieren. Je nach Polymermenge liegen diese von einigen Minuten bis hin zu 16h. Die Bepfropfungen im Labor wurden so durchgeführt, dass die maximale Graftingdichte erzielt wurde.

Oberflächenbepfropfung Si-Wafer

In „Material und Methoden“ wurde die prinzipielle Vorgehensweise der Anbindung der sPB auf Modells substraten wie SiW beschrieben. Diese Methode wurde parallel bei der Bepfropfung auf Papier noch mit absolviert, da hier der Nachweis mittels Ellipsometrie erfolgen konnte. Kritisch und deswegen bereits Eingangs abzuändern waren folgende Punkte:

Anpassung 1

Das Spincoating appliziert nur sehr wenig Material auf die vornehmlich porösen Papierbeschichtungen. Folglich wechselte man zum Dipcoating, um ausreichend Polymer auf die Oberflächen aufzutragen.

Anpassung 2

Der mehrstündige Extraktionsprozess zum Entfernen nicht gebundener Polymerbürsten wurde durch einfaches Abspülen mit Lösemittel ersetzt. Diese Anpassung war bereits eine große Änderung, sollte jedoch bei Überführung in die Praxis weiteren Optimierungen unterzogen werden.

Anpassung 3

Lösemittel wie Tetrahydrofuran (THF) oder Chloroform (CHCl_3) sind z. B. in der Druckindustrie nicht einzusetzen. Entsprechend Beständigkeit und Löslichkeit wurde als Kompromisslösung 2-Butanon (MEK) gewählt.

Erforderlich war der Vorgriff auf später vorgesehene Optimierungen, da die Änderungen der Bedingungen notwendig waren, um die Praxisrelevanz weiter mit zu beachten und u. a. die Anpassung des Lösemittels wesentlich war. Die Art des Lösemittels konnte sich wesentlich auf den Schichtaufbau der Vorstriche sowie die Polymerwirkung auswirken. Die Temperzeiten wurden entsprechend der Charakterisierung gewählt. Es ließ sich feststellen, dass die Änderungen der Prozedur nur bei PS wesentliche Abweichungen in der Anbindung ergaben. Bei allen anderen Funktionspolymeren konnte wie angepasst vorgegangen werden. Ein objektiver Nachweis der Funktion konnte durch den Kontaktwinkel (CA) erbracht werden. Durch Lösemittel wie MEK sollte der CA sich in einer Beschichtungsstufe nicht ändern.

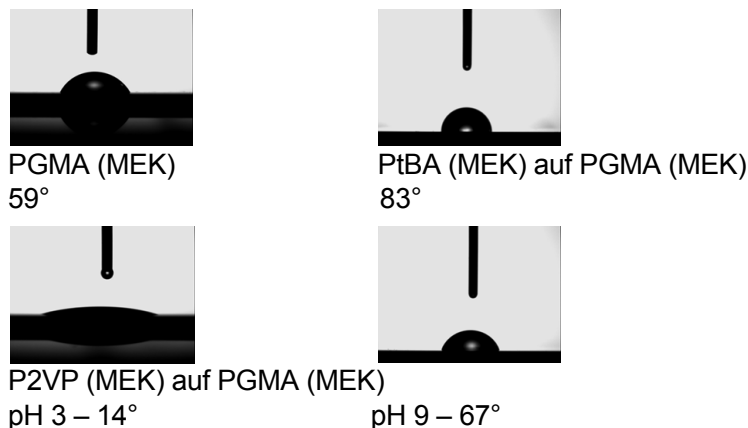


Abbildung 5: Funktionsnachweis hydrophil / hydrophob durch Kontaktwinkelmessung (Schalttrigger Wasser oben und pH-Wert unten)

Die Kontaktwinkelmessungen zeigten eine erfolgreiche Pfropfung des Haftvermittlers PGMA auf dem Modells substrat unter abgewandelten Bedingungen. Diese Schicht konnte verwendet werden, um die hydrophoben Polymere PtBA und PS auf den Oberflächen kovalent zu binden. Auch durch intensives Spülen veränderten sich die Kontaktwinkel nur wenig. Eine Beschichtung mit P2VP war ebenso möglich. Durch die Veränderung des pH-Wertes konnte die Benetzbarkeit der Oberfläche verändert werden. Dies konnte anhand der Schaltung bei saurem bzw. basischem pH-Wert gezeigt werden. Ebenfalls eine zusätzliche Möglichkeit. [23]

Oberflächenbepfropfung Papier

Es wurde die Polymerbepfropfung an Papieroberflächen (ERP) getestet. Die Anwendung der Ellipsometrie zur Schichtdickenbestimmung der Funktionspolymere ließ sich für diese inhomogenen Oberflächen nicht anwenden. Die CA-Bestimmung war hier das Mittel der Wahl.

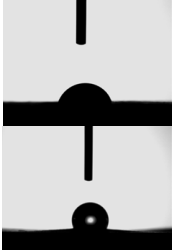
CA-ERP	81°		
mit MEK	89°		→
mit PGMA in MEK	96°		
mit PtBA in MEK	106°		→

Abbildung 6: Funktionsnachweis hydrophil / hydrophob durch Kontaktwinkel-messung (Schalttrigger Wasser) bei ERP

Eine Anbindung der Funktionspolymere PtBA (Schalttrigger Wasser), P2VP und PAA (Schalttrigger pH-Wert) konnte auf ERP nachgewiesen werden. Die Anbindung des thermosensitiven PNIPAAm war nicht erfolgreich. Auf TL ließ sich der Funktionsnachweis über den CA nicht erbringen, da bereits das Substrat einen sehr hohen CA lieferte. Dies gestattete nach der Prozedur mit diesem Verfahren keine Differenzierung mehr. [23]

8 Konformitätsuntersuchungen der Strichbestandteile und der Polymerbürsten

Vorgehensweise Zur Festlegung der späteren Applikationsbedingungen der Polymerbürsten sollten die Funktionspolymere unter verschiedenen Bedingungen bei Einsatz unterschiedlicher Komponenten der Beschichtung untersucht werden. Da die Herstellung der Funktionspolymere im Labormaßstab bei geringer Ausbeute noch sehr langwierig war, wurde ein Ersatzpolymer – ein temperatursensitives PNIPAAm – ausgewählt. Dieses Polymer wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln, mit zwei verschiedenen Konzentrationen sowie unter Scherbelastung beansprucht. Außerdem wurde die Kompatibilität mit Pigment sowie mit Polyvinylalkohol und Stärke geprüft.

sPB und Einsatz unter verschiedenen Bedingungen Das Funktionspolymer PNIPAAm kam in einer 1%igen Lösung zum Einsatz. Es wurde nach den Untersuchungen im Standardverfahren auf Si-Wafern appliziert und die Schichtfunktionalität mittels Kontaktwinkel geprüft. Hilfsmittel oder Dispergier-Additive wurden nicht geprüft, da die Polymere nicht in herkömmlichen Streichfarben eingesetzt werden können. Hintergründe sind

- zu hohe Kosten, da viel mehr Material benötigt würde, die sPB jedoch nur an der Oberfläche und auf kleinen Flächen benötigt werden,
- Einsatz nur in Lösemitteln, wobei dies wiederum die Eigenschaften der Streichfarben und damit der Schichten ändern würde.
- Die verschiedenen Polymere beeinflussen sich in der Streichfarbe (aus Kompatibilitätsuntersuchungen).

Lösemittelbeständigkeit Die sPB sind im grafting-Prozess mit Lösemitteln einzusetzen. Diese Forderung ist nicht zu umgehen, da dies sonst eine völlig neue Polymerentwicklung zur Folge haben müsste. Aus diesem Grund wurden in diesem Rahmen parallel die ersten Standardschichten mit den Lösemitteln beprüft. Dazu erfolgte nach Betropfen mit den entsprechenden Lösemitteln eine Trocknung bei 100°C über 1h. PVOH lieferte an dieser Stelle die besten Resultate, war gut beständig.

Tabelle 2: Lösemittelbeständigkeit (- nicht beständig, ++ gut beständig)

Schicht	Flexo	Kombi	Offset	Inkjet	PVOH
Toluol	-	-	+	++	++
THF	-	-	++	++	++
Ethanol	++	++	++	++	++
CHCl ₃	-	-	++	++	++
MEK	-	-	++	++	+

9 Verarbeitbarkeit der schaltbaren Polymerbürsten und Erzeugung von Labormustern

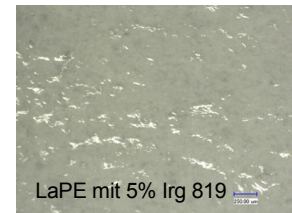
Vorgehensweise Die Untersuchung zur Scherbeanspruchung der sPB und unter verschiedenen Temperaturen bzw. Stoffsystemen erfolgte zuvor. Die sehr geringe Viskosität, die Unverträglichkeit mit Viskositätsregulierern und der erforderliche Lösungsmittelleinsatz führten u. a. dazu, dass ein Einsatz der sPB in Streichfarben nicht möglich ist. Folglich waren Flexo- und Inkjet-Druckverfahren zu untersuchen. Mit beiden Verfahren sind kleine Flächen applizierbar, die Kombination verschiedener Polymere prinzipiell möglich und auch der Einsatz von Lösemitteln ist denkbar.

Für das prinzipielle Verdrucken der sehr niederviskosen Polymerlösungen (unter 10mPas) wurde zuerst eine entsprechende PVOH-Lösung und später das Testpolymer PNIPAAM genutzt. Um das Druckergebnis besser bewerten zu können, wurden die Polymerlösungen bzw. die Lösemittel angefärbt.

Substrat

Um die sPB später nach deren kovalenter Anbindung auch als Hauchzeichen nutzen zu können, wurde bereits festgestellt, dass die Schichten neben der Lösemittelbeständigkeit eine hohe Glätte vorweisen und die erforderlichen funktionellen Gruppen zur Polymeranbindung vorhanden sein mussten. So wurden folgende Vorstriche auf ERP ausgetragen:

- Stärke 8% Vernetzer TSI mit 6 g/m²,
- A 1061 Kaolin 10 Teile / 30 Teile mit 15 g/m²,
- Laromer PE 5% Irgacure 819 (UV bei 5 m/min ca. 5000 mJ/cm²) mit ca. 25 g/m².






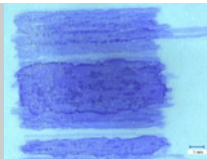
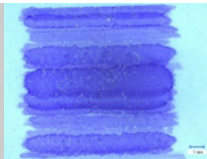
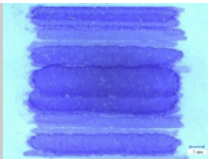

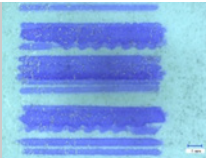


Die Schichten wurden geglättet (50 N/mm², 40°C, 1 Nip) eingesetzt. Die Eigenschaften dieser Schichten sind folgend dargestellt.

Tabelle 3: Bewertung der Vorstriche (++ beständig, - nicht beständig)

Parameter	Stärke-8%TSI-Vernetzer	A 1061	A 1061 – 10 Teile Kaolin	A 1061 - 30 Teile Kaolin	UV-Laromer PE55
visuell	wenige Fehler, Cracking	teilweise inhomogen	homogen	homogen	wenige Fehler
Ethanol	++	++	++	++	-
MEK	++	++	++	++	+
R _q [nm]	90	18	15	30	47
AFM-Messfeld Bsp.					

Tabelle 4: Verarbeitbarkeit im Druck an ausgewählten Beispielen (Modellpolymer)

Parameter	Stärke-8%TSI-Vernetzer	A 1061	A 1061 – 10 Teile Kaolin	A 1061 - 30 Teile Kaolin	UV-Laromer PE55
Flexo (in MEK)					
Inkjet (in Ethanol)					
Bewertung	hohe Anzahl an Defekten in beiden Verfahren	mangelhafte Haftung, hoher Abrieb	Druckbild mit höherem Pigmentanteil im Flexo sehr gut, Inkjet Ausbluten (Druckpunkte)		mangelhafte Haftung, hoher Abrieb

Verarbeitbarkeit im Flexodruck

Beim Test des Flexodruckverfahrens wurde zum Anfärben der Polymerlösungen bzw. der Lösemittel der Farbstoff Kristallviolett in verschiedenen Verdünnungen sowie wahlweise Methylenblau genutzt. Die Ergebnisse zwischen den verschiedenen Lösungen unterschieden sich nicht wesentlich. Unter Nutzung der Keramikwalze, Stichwinkel 60° ließ sich eine Volltonfläche gut auf Beschichtungen auftragen. Für Rasterdruck wurden die Parameter auf einen Winkel von 120° bei einer Nüpfchentiefe von 22 µm eingestellt. Bei 17 µm waren die Konturen der Einzelpunkte nicht scharf zu erkennen.

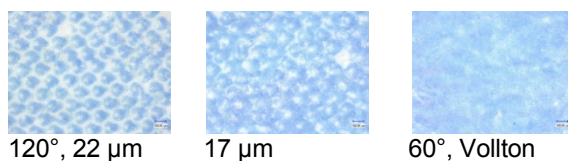


Abbildung 7: Flexodruck mit Funktionspolymer auf ERP (VHX-500F)

Das Flexodruckverfahren ließ sich gut im Volltondruck mit Einkomponentensystemen handhaben. Die Kombinationen von 2 verschiedenen Polymeren (2-Komponenten) führten durch Ausbluten der einzelnen Druckpunkte zum teilweisen Vermischen der verschiedenen Polymere. Viskositätsregler beeinflussten die Funktionalität der Polymere, es waren Einkomponentensysteme zu nutzen.

Verarbeitbarkeit im Inkjetdruck

Das Spreitverhalten der Tropfen beim Inkjetdruck ist u. a. für die Qualität des Druckes relevant. Da auf die Tropfengröße der Druckfarbe kein Einfluss genommen werden konnte, wurden die Polymerlösungen mit 2-3 sowie 12 mPas beim Druck eingesetzt. In beiden Fällen ließen sich nur Volltonflächen drucken.

10 Vorgehen zur Polymerbürstenapplikation und Untersuchungen der Eigenschaften der Papiere

Vorgehen

Die Möglichkeit des Verdrucken von Funktionspolymeren konnte im vorangegangenen AP4 mit dem Flexodruckverfahren im Vollton für Einkomponentensysteme gut nachgewiesen werden. Im AP5 war die Vorgehensweise des Polymerauftrages für die Erzielung des Identifikationsmerkmals im Sinne eines Hauchzeichens zu entwickeln. Nach den Erkenntnissen und Erfahrungen aus AP1 und 2 war klar, welche Forderungen die Primerschicht auf einem Papier erfüllen musste, um sowohl die sPB kovalent anzubinden als auch eine Visualisierung des Hauchzeichens zu erreichen. Die Papiervorbehandlung war demnach unbedingt erforderlich, die entweder als funktioneller Vorstrich oder durch Plasmabehandlung erfolgen sollte. Auch eine Kombination beider Möglichkeiten wurde in Betracht gezogen.

Es wurden die Schichten ohne und mit sPB (nach Anbindungsversuchen) untersucht. Die Schichten mit sPB wurden einer Schnellalterung unterzogen und auf ihre Funktion (Kontaktwinkel-CA) nach mechanischer Behandlung geprüft.

Forderungen an die Primerschicht

Eine Beschichtung zur Anbindung der sPB aufzubauen, dies war die Schwierigkeit und gleichzeitig der Anspruch dieser Arbeiten. Zusammengefasst die Forderungen an die Primerschicht:

- freie funktionale Gruppen (-OH, -COOH, -NH₂)
- sehr glatt ($R_a < 50\text{nm}$), homogen und glänzend,
- kein Schrumpf zwischen 100 und 150°C,
- Beständigkeit gegen MEK und/oder Ethanol.

Primerschicht I

Es wurden weit über 50 verschiedene Rezepturen mit verschiedenen Stoffsystemen untersucht. Innerhalb dieser Stoffgruppen wurden Rezepturbestandteile, Konzentrationen oder Trocknungsbedingungen für die Primerschichten variiert.

Tabelle 5: Parameter-Arbeitsbereiche einiger Vorstrich-Formulierungen

Formulierungen	FG [%]	Viskosität [BV 100 mPas]	Trocknung [°C/min]	Auftragsmenge [g/m ²]
Bindemittel (z. B. carboxylierter Latex, PVOH, Wachscopolymer A1061)	10-47	10-60	120/3	8
UV-Bindemittel (Laromer PE, Ormocer)	50-68	500-1600	ohne	16-45
Bindemittel (Stärke, Stärke mit Vernetzer TSI)	5-39	30-1100	60/5	3-6
A 1061 mit Kaolin	30-35	30-250	120-125/3	15-20
Harz	40-49	n.b.	120/5	11-18
SolGele	3	n.b.	105/2	2

Cellulosederivat CD-N	0,5	n.b.	37/240	n.b.
-----------------------	-----	------	--------	------

Die ausgewählten Formulierungen besaßen die prinzipielle Voraussetzung der entsprechenden freien funktionellen Gruppen. In einigen Fällen war erst nach Vorlage der Ergebnisse (CA) ableitbar, dass die Dichte der –OH, –COOH oder NH₂-Gruppen nicht ausreichend war, um das PGMA und letztlich die sPB an die Oberflächen zu binden.

Der Wachscopolymer (A-1061) legte mit der Änderung des CA die Annahme nahe, dass sPB angebonden werden konnten. Ein weiterer Nachweis konnte hier nicht erfolgen, da nach dem Abspülvorgang die Schicht sehr matt geworden war.

Die vernetzten Stärken lieferten ausreichend funktionelle Gruppen, überstanden jedoch den temperaturabhängigen grafting-Prozess mit den sPB nicht bzw. den darauffolgenden Abspülvorgang. Diese Schichten waren sehr spröde geworden.

Die Harzsysteme wurden ohne und mit Flexibilisierer untersucht. Ohne Flexibilisierer war eine Änderung des CA von PGMA zu sPB (10°) vorhanden, wenn auch noch zu gering. Der Flexibilisierer führte scheinbar zu einem Vernetzungsvorgang, der ebenfalls die freien funktionellen Gruppen an der Schichtoberfläche reduzierte. Ein Anbinden der sPB schlug hier fehl.

Die SolGel-Schichten waren schlecht aufzutragen, die Schichtdicken mit maximal 2g/m² sehr gering. Eine sPB-Anbindung war erfolgreich, die CA-Änderung von 6° sprach jedoch eher von nur sehr geringen Mengen an sPB.

Primerschicht II Plasma

Ein Problem bei der kovalenten Anbindung der sPB schien die geringe Dichte der erforderlichen funktionellen Gruppen an der Oberfläche zu sein. Um dieser Tatsache entgegen zu wirken, wurde zusätzlich zu den Beschichtungen, eine Oberflächenbehandlung durch Einsatz von Sauerstoffplasma durchgeführt. Durch diese Behandlung wurden u. a. die SolGel- und auch die UV-Schichten mit sehr hydrophilen Gruppen ausgestattet (CA nach Plasma zwischen 14 und 20°). Dies führte dann dazu, dass diese Proben einen positiven Funktionsnachweis nach Anbindung der sPB lieferten.

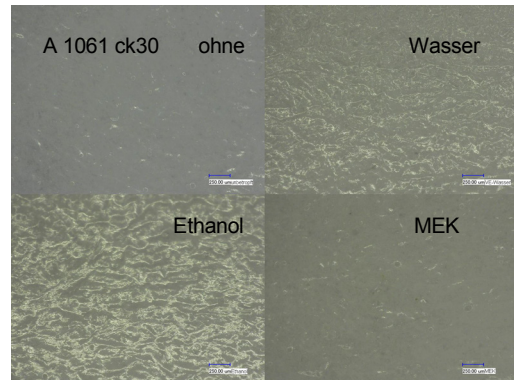
Prüfung der Schichten

Die Untersuchung der Primerschichten war ein laufender Prozess, der stets nach deren Aufträgen stattfand.

Haftung, Glätte, Kontaktwinkel (CA) und Lösemittelbeständigkeit wurden stets mit untersucht. Neben dem MEK gehörten auch Ethanol und / oder Wasser zu den Prüfflüssigkeiten. Die UV-Schichten zeigten Inhomogenitäten, was durch die Rezepturen, die Art der Vernetzung und den Schrumpf zu begründen war. Alle anderen Primerschichten waren nach den zusätzlichen mikroskopischen Untersuchungen unauffällig (siehe Beispiel-Abbildung).

Bei den mit Plasma behandelten und mit sPB beschichteten Papieren wurden neben den Haftungstests, der Bestimmung des CA als Funktionsnachweis auch ein Alterungstest sowie der mech. Abrieb geprüft. Die Überprüfung danach erfolgte wieder mittels CA-Bestimmung.

Während die Alterung bei 105°C über 3 Tage bei den durch UV vernetzten Primerschichten sowie bei den Schichten mit modifiziertem Cellulosederivat Änderungen der CA ergaben, zeigten alle anderen Schichten keine signifikanten Änderungen. Bei den UV-Vorstrichen schien eine Alterung zur Veränderung der Schichten zu führen, da auch die Haftung etwas schlechter war. Ein weiteres Schrumpfen konnte nicht ausgeschlossen werden. Ebenso schien das Cellulosederivat diesem Prozess nicht Stand zu halten.



Die plasmabehandelten SolGel- und Harzschichten erwiesen sich als positiv auch nach der Alterung.

Einer mechanischen Beanspruchung im Abrieb (Prüfbau mit Kopierpapier) konnten alle Schichten mit guten Ergebnissen bestehen. Bei Einsatz eines Metallprüfkörpers, mit dem man manuell über die Oberfläche rieb, hielt keine der Schichten vollständig Stand. Die sPB-Schichten sind nur ca. 10 bis 30 nm dick. Anhand der CA-Werte war deutlich erkennbar, dass sich die Schichten durch diese Beanspruchung veränderten. Bei plasmabehandeltem Harz-Vorstrich und SolGel waren die Änderungen weniger signifikant. Bei Letztgenannter ist davon auszugehen, dass die Werte eher dem darunterliegenden Substrat entsprachen (PE). Für den Harz-Vorstrich gab es keine feststellbaren Änderungen. Die sPB kamen demnach noch ihrer Funktion nach, die nach stärkerer Beanspruchung dann ebenfalls so nicht mehr vorlag.

11 Optimierungen von Papieroberfläche, Polymerbürsten und Auftragsverfahren

Vorgehensweise Wesentlich für die Optimierung war zum Einen die Betrachtung des grafting-Prozesses, da dieser die kritischste Prozessstufe darstellt. Zum Anderen wurden die Vorstriche noch einmal einer Optimierung unterzogen.

Optimierung Grafting-Prozess Der Anbindungsvorgang der sPB wurde bereits in 3 wesentlichen Schritten zu Beginn angepasst. Dies war erforderlich, da u. a. die Standardmäßig eingesetzten Lösemittel wie Toluol oder Chloroform so nicht in der Praxis Einsatz finden konnten. In Gesprächen mit einem international agierenden Unternehmen (Entwicklung von Digitaldrucktechnik) wurde der Einsatz von Lösemitteln diskutiert und ein Lösemittel, welches zum Einsatz zugelassen ist, festgelegt – MEK (n-2Butanon) wurde eingesetzt. Die folgende Tabelle zeigt im Vergleich die Anpassungen zum Standard auf SiW.

Tabelle 6: Optimierung des Grafting-Prozesses von sPB [26]

Standard auf SiW	Optimierung auf Papier
Waferausschnitt in Ethanol im Ultraschallbad reinigen	-
Sauerstoff-Plasmabehandlung	wahlweise

PGMA (0,02%ig Lösung in CHCl ₃) spincoaten	PGMA (0,02% oder 0,05%ig) Lösung in MEK, Dipcoating
Tempern der Probe bei 150°C über 16h	Tempern der Probe bei 100°C über 20 min
Schichtdickenbestimmung (Ellipsometrie) des PGMA	Kontaktwinkelbestimmung des PGMA
Funktionspolymer (1%ige Lösung in THF bzw. Ethanol) auf Wafer spincoaten, 16h	Funktionspolymer (1%ig in MEK oder Ethanol), Dipcoating , 16h
Abspülen nicht angebundener Polymere (2h im Soxhlet in THF oder Ethanol extrahieren,	Abspülen (MEK, Ethanol, Wasser) ohne Extraktion
Schichtdickenbestimmung (Ellipsometrie) des Funktionspolymers,	Kontaktwinkelbestimmung

Neben dem Dipcoating erfolgte der Polymerauftrag auch im Flexo-Druckverfahren. Die prinzipielle Machbarkeit konnte mit einem Modellpolymer bestätigt werden. Allerdings wurden die Funktionspolymere auf die Vorstriche damit nur sehr inhomogen appliziert. Durch die geringe grafting-Quote von unter 20% der aufgetragenen sPB lagen zu geringe Mengen an funktionellen Gruppen auf der Oberfläche vor. Deshalb wurde überwiegend das Dipcoating angewandt.

Optimierung Vorstrich

Neben den Rezepturseitigen Optimierungen wurde der Vorstrich mittels Sauerstoffplasma optimiert. Ziel weiterer Primerschicht-Optimierungen war, die Dichte der frei zur sPB-Funktionalisierung zur Verfügung stehenden –OH, –COOH oder –NH₂-Gruppen auf den Strichen zu erhöhen. U. a. kamen

- ein silanisierter PVOH zur Anwendung,
- ein speziell für die Anwendung mit einem Zulieferer mit zusätzlichen funktionellen Gruppen ausgestatteter Latex und
- es wurde ein Lösemittelbeständiges Cellulosederivat mit –NH₂-Funktionalitäten auf Papier gebracht [27].

Die Oberflächenglätte der letztgenannten Schicht verhinderte einen Einsatz bezüglich der Aufgabenstellung.

Die zusätzliche Plasmafunktionalisierung führte zu den besten Resultaten. In diesem Zusammenhang wurde ein metallisiertes Papier eingesetzt. Prinzipiell war dieser Schritt als sehr positiv zu bewerten, die Resultate der Anbindung sehr gut. Die Haftung der sPB nach mechanischer Beanspruchung zeigte noch Optimierungspotenzial. Das Ergebnis der Anbindung ist in der nächsten Abbildung deutlich zu erkennen.



Abbildung 8: Metallisiertes Papier mit sPB PAA (nach Plasma- und PGMA-Behandlung), links hydrophob = unbehandelt, rechts hydrophil = behandelt

12 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Erzeugniskalkulation Nach den Preisinformationen von Polymerherstellern, Rücksprachen zum Einsatz von Plasma für eine Oberflächenbehandlung sowie am Beispiel der Sol Gel-Beschichtung erfolgte eine Kostenabschätzung für ein Hauchzeichen. Folgende Punkte sind dazu anzumerken:

- Das Hauchzeichen wird auf einer Fläche von 25 cm² im Flexodruck mit 10g/m² nass aufgetragen.
- Als Vorstrich wurde die SolGel-Schicht mit 10% TEOS einbezogen.
- Es wird sowohl von aktuellen Polymerpreisen für Kleinmengen als auch für spätere größere Mengen Polymer ausgegangen. Preise für endgruppenfunktionalisiertes Polymer bzw. Di-blockcopolymer liegen bei Herstellung unter 2 kg bei 140 €/g (PGMA) sowie 140-235 €/g (PtBA oder PAA). Eine Preisreduzierung kann über die herzustellende Menge erfolgen. Es ist davon auszugehen, dass die Endpreise für solche Polymere auch bei 20-50 €/g liegen können.
- Die Polymerlösungen wurden 0,1%ig bzw. 0,5%ig berücksichtigt.
- Der Produktionsprozess fand darin keine Berücksichtigung, da der Anbindungsmechanismus noch weiter optimiert werden muss.
- Für die zukünftigen Produktionsmengen an Polymeren wurden 0,5% des Etikettenmarktes berücksichtigt.

Tabelle 7: Kostenabschätzung Rohstoffe Hauchzeichen - Funktionspolymer

Polymer	Rohstoffpreis [€/g]	Hauchzeichen [Cent]
PGMA	140	0,35
	20	0,05
PtBA	140	1,76
	20	0,25
PAA	235	2,94
	30	0,37

Tabelle 8: Kostenabschätzung bei Bezug größerer Polymermengen

Position	Hauchzeichen [Cent]
Step I - Beschichtung SolGel	2,32
Step II - Plasmainertisierung	0,025
Step III - PGMA	0,05
Step IV - PtBA	0,25
Gesamt	2,65

Nur für den Etikettenmarkt würden sich die jährlichen Produktionsmengen an Funktionspolymeren bei PGMA auf ca. 280 kg und bei PtBA oder PAA auf insgesamt 1400 kg. Nur wenige Unternehmen kommen bei einer solchen Produktionsmenge in Frage. Aktuell wird eingeschätzt, dass nur ca. 5 Firmen in Deutschland dafür das Potenzial besitzen.

Vergleich

Mit 2,65 Cent pro Hauchzeichen (ohne grafting-Prozess, Trocknung usw.) bewegt man sich in einem Preiskorridor mit anderen Produktschutzlösungen, selbst wenn die Produktionskosten durch weitere Lösemittel noch auf 3,5 Cent ansteigen. Bereits bei einer Reduzierung der Fläche auf 9 cm² halbiert sich der

Preis fast. D. h. mit 1,3-2 Cent kann ein Hauchzeichen durch seinen hohen Sicherheitsstandard mit Preisen von z. B. anderer Produktschutzlösung (Dispersion) mit speziellen Sol-Gelen (einigen Cent), Barcodes (2 Cent), Hologrammen (2-3 Cent) gut mithalten. Insbesondere, da noch Optimierungspotenziale in der Prozedur vorliegen.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dr. Arne Krolle
Tel. 03529 / 551-685
petra.behnsen@ptspaper.de

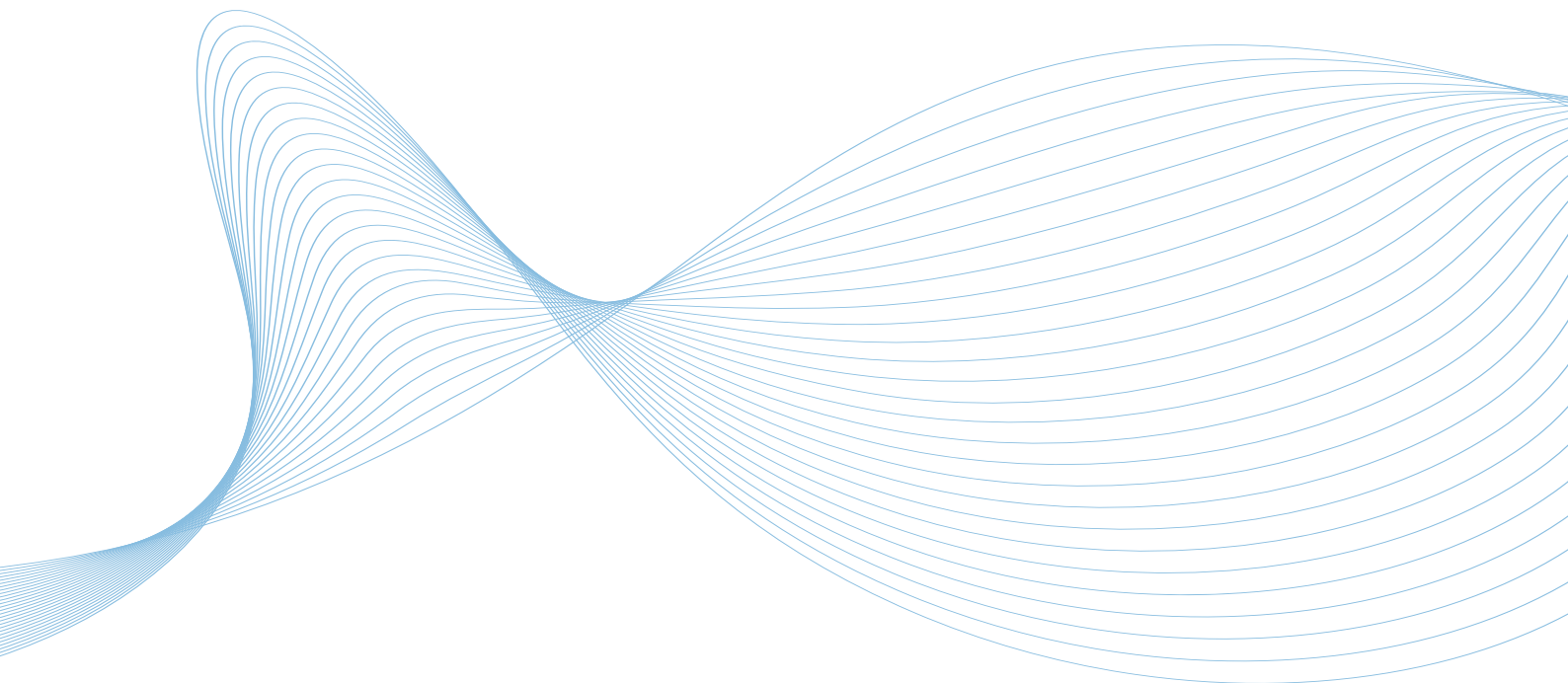
Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. 03529 / 551-60
Fax 03529 / 551-899

e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 Völcker, T.
Sichere Medikamentenverpackung für die Zukunft
Neue Verpackung, 2014 [3], S. 26-27
- 2 Hilsmann, C.
Es geht nicht nur um Sicherheitsmerkmale. Verpackungshersteller als Partner der
Implementierung des EU-Fälschungsschutzes
CHEManager, 2014, 23 [1/2], S. 16
- 3 Security seal for medical products
Emballage Digest, 2013
- 4 Kleine Etiketten - große Sicherheit
Neue Verpackung, Juli 2012
- 5 Seals, security labels and serialisation: effective against counterfeiting
Pack Report, 2012
- 6 Llewellyn, W.
Tamper evidence: protecting products from counterfeiting and tampering
Paper, Film and Foil Converter, Juli 2011
- 7 Eiblmeier, J.;
„Fälschungssichere Hotmelt-Verklebung – Manipulationsnachweis für Pharma-Faltschach-
teln“Entwicklung eines innovativen Manipulationskennzeichens für Hot-Melt-Verklebungen in
pharmazeutischen Faltschachteln; PTS-Abschlussbericht (PTS-BAY IGF - 1311-0004)
- 8 Baloukas, B. and Martinu, L.
Optical coatings for security and authentication devices,
In: “Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications”, 2013, S. 631-663
- 9 Andres, J., Hersch, R. D., Moser, J. E., and Chauvin, A. S.
A new anti-counterfeiting feature relying on invisible luminescent full color images printed with
lanthanide-based inks
Advanced Functional Materials, 2014, 24 [32], S. 5029-5036
- 10 Baque, T.
POLYSECURE - eine neue Dimension für den robusten Plagiatschutz und die lebenslange
Produktkennung
Medizintechnik und Diagnostik, 2014
- 11 Eccles, S.
A bright new light dawns for inkjet
Digital Printer, 2014
- 12 Weiler, J.
Leuchtende Pigmente gegen Produktpiraterie. Gefälschte Waren anhand von Farbstoffen mit
dem Smartphone identifizieren
Rubin, 2014, S. 26-29
- 13 Fight counterfeiting through brand protection
Packaging & Converting Intelligence, 2013
- 14 Chen, Q., Chen, F., and Yan, Y.

- Fluorescent semiconductor nanocrystals, a promising fluorescent anti-counterfeiting material for specialty paper
BioResources, 2013, 8 [1], S. 6-7
- 15 Probst, B.
Protection against counterfeiting - new solutions with special viscose fibres
MFC Dornbirn, 52.Chemiefasertagung Dornbirn, 2013, S. 1-20
- 16 Jiang, M., Long, Z., Fu, Q., Zhang, H., and Dong, C.
Application of environment-friendly insoluble Azo dyes on anti-counterfeiting paper
Applied Mechanics and Materials, 2011, 80-81, S. 355-359
- 17 Kumpel, R.
Not magic: patented security printing
Druckspiegel, 2011
- 18 Professional brand protection becoming more important: printing presses that offer brand protection
<http://www.i-grafix.com/features/professional-brand-protection-becoming-more-important>, 2010
- 19 A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge
Adv. Pol. Sci. 100 (1992) 31-71
- 20 J. Rühle et al.
Adv. Pol. Sci. 165 (2004) 79-150
- 21 H. K. Hirokazu Kago, K. Matsuura
Temperature-responsive polymer brush constructed on a colloidal gold monolayer by Journal of Colloid and Interface Science 331: 2009, 343-350
- 22 J. A. Howarter and J. P. Youngblood
Self-Cleaning and Anti-Fog Surfaces via Stimuli-Responsive Polymer Brushes
ADVANCED MATERIALS: 2008
- 23 Münch, A.; Uhlmann, P.
Herstellung von funktionalisierten, schaltbaren Polymerbürsten und deren Funktionsprüfung
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Institut für Physikalische Chemie und Physik der Polymere, Abteilung für Nanostrukturierte Materialien, Zwischenbericht 12/2014
- 24 Münch, A.; Genest, S.
Entwicklung einer verfahrenstechnischen Vorgehensweise zur schaltbaren Funktionalisierung von Papieroberflächen am Beispiel antimikrobieller Ausrüstung – SWAMPaper
IGF 18696, 2. PbA-Treffen 2015 (interne Unterlagen)
- 25 Lindqvist et al.
„Intelligent Dual Responsive Cellulose Surfaces via Surface-Initiated ATRP“
Biomacromolecules 2008, 9, 2139.
- 26 Münch, A.; Uhlmann, P.
Herstellung von funktionalisierten, schaltbaren Polymerbürsten und deren Funktionsprüfung
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., Institut für Physikalische Chemie und Physik der Polymere, Abteilung für Nanostrukturierte Materialien, Zwischenbericht 12/2015
- 27 Wellhöfer, T.
Interner Versuchsbericht zum Auftragen des Cellulosederivates, 11.11.2015, FZMB GmbH



www.ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung

Heßstraße 134 · 80797 München · Telefon +49 (0)89-12146-0 · Telefax +49 (0)89-12146-36 · Mail info@ptspaper.de

Pirnaer Straße 37 · 01809 Heidenau · Telefon +49 (0)3529-551-60 · Telefax +49 (0)3529-551-899 · Mail info@ptspaper.de