



**PTS-Abschlussbericht  
Zum Forschungsvorhaben**

**PTS-IGF BG 19957**

**„IGLU“**

**Widerstandsfähige Leiterbahnen durch Inkjet-gedruckte  
sinterfreie, leitfähige Hybridtinten auf Faltschachtelkarton  
am Beispiel faltbarer 3D-UHF Antennen**

**WIDERSTANDSFÄHIGE LEITERBAHNEN DURCH INKJET-GE-  
DRUCKTE SINTERFREIE, LEITFÄHIGE HYBRIDTINTEN AUF FALT-  
SCHACHTELKARTON AM BEISPIEL FALTBARER 3D-UHF ANTEN-  
NEN**

**FORSCHUNGSSTELLE 1:**

**Papiertechnische Stiftung – PTS, Heidenau**  
Leiter der Forschungsstelle: Clemens Zotlöterer  
Projektleiterin: Dr. Yvonne Jüttke

**FORSCHUNGSSTELLE 2:**

**INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien gGmbH**  
Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Eduard Arzt  
Projektleiter: Prof. Dr. Tobias Kraus

**LAUFZEIT: 01.03.2018 – 30.04.2020**

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Zusammenfassung</b> .....	<b>5</b>
<b>2 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung</b> .....	<b>10</b>
2.1 Stand der Forschung und Entwicklung .....	11
2.1.1 3D-UHF-Antennen.....	11
2.1.2 Faserbasierte Substrate – Papier und Karton für Faltschachtelverpackungen .....	12
2.1.3 Druck von RFID Antennen auf Verpackungen.....	12
2.1.4 Hybridtinten.....	13
<b>3 Forschungsziel</b> .....	<b>15</b>
<b>4 Gesamtvorgehen</b> .....	<b>16</b>
<b>5 Herstellung von Hybridtinten mit angepassten Benetzungseigenschaften (Arbeitspaket 1)</b> .....	<b>18</b>
5.1 Au-Hybridtinte.....	18
5.2 Ag- und Cu-Hybridtinte.....	20
5.3 Fazit .....	21
<b>6 Materialauswahl – Strichkomponenten – Datenbasis (vgl. Arbeitspaket 2 a) sowie Herstellung und Applikation der Pigmentdispersionen (vgl. Arbeitspaket 2 b) – Arbeitspaket 2</b> .....	<b>21</b>
6.1 Materialauswahl – Strichkomponenten – Datenbasis (Arbeitspaket 2 a).....	22
6.1.1 Auswahl einer geeigneten Referenz (Vorderseiten von kommerziellen inkjet-bedruckbaren Faltschachtelkartons) und kommerzieller Vergleiche .....	22
6.1.2 Substrat- und Materialauswahl .....	24
6.2 Herstellung und Applikation der Pigmentdispersion (PTS) (Arbeitspaket 2 b).....	25
6.2.1 Kombination der Streichpigmente und Binder zu verschiedenen Streichfarben ...	25
6.2.2 Beurteilung der Strichqualität auf den drei Substraten sowie Oberflächencharakterisierung.....	26
6.2.3 Mehrfachstrich – Polymerbeschichtung und Streichfarbe .....	52
6.2.4 Kalandrieren des Striches.....	54
<b>7 Inkjet-Druck zu Leiterbahnen mit systematischer Parametervariation (vgl. Arbeitspaket 3)</b> .....	<b>56</b>
7.1 Tintenformulierung und Variation der Druckparameter am Pixdro LP 50.....	56
7.2 Beurteilung der Leiterbahnen auf den gestrichenen Proben nach Druckqualität und Schichtwiderstand .....	57
<b>8 Untersuchung von Eindringverhalten und Perkolation im Substrat (vgl. Arbeitspaket 4)</b> .....	<b>58</b>
8.1 Beurteilung der lateralen Verteilung der Au-Hybridtinte im Faltschachtelkarton und die Verteilung der Tinte normal zur Oberfläche anhand von Schnitten .....	59
8.2 Perkolation und Leitfähigkeit durch elektronenmikroskopische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen .....	60
8.3 Beurteilung der Trocknung durch Wischversuche am Teststand zur Präzertifizierung von gestrichenen, für Inkjet geeignete Strichen nach Industriestandard.....	62

<b>9</b>	<b>Untersuchung von Haftung und Bruchfestigkeit der Leiterstrukturen (vgl. Arbeitspaket 5) .....</b>	<b>67</b>
9.1	Beurteilung der Haftfestigkeit .....	67
<b>10</b>	<b>Untersuchung der Leitfähigkeit nach Verarbeitung (Rillen, Stanzen, Falzen) (vgl. Arbeitspaket 6) .....</b>	<b>71</b>
<b>11</b>	<b>Modellbildung auf der Basis der statistischen Versuchsplanung (vgl. Arbeitspaket 7) .....</b>	<b>74</b>
<b>12</b>	<b>Skalierung und Rezyklierbarkeit (vgl. Arbeitspaket 8) .....</b>	<b>76</b>
12.1	Beurteilung der Skalierbarkeit des Strichaufbaus im Hinblick auf Praxistauglichkeit an kleintechnischen Anlagen .....	77
12.2	Beurteilung der Rezyklierbarkeit nach der PTS-Methode PTS-RH 021/97 zur Kennzeichnung der Rezyklierbarkeit von Packmitteln aus Papier, Karton und Pappe sowie von grafischen Druckerzeugnissen.....	77
<b>13</b>	<b>Schlussfolgerungen.....</b>	<b>81</b>
<b>14</b>	<b>Durchführende Forschungsstelle.....</b>	<b>82</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>83</b>

## 1 Zusammenfassung

### Zielstellung

Ziel des Forschungsvorhabens war, mit neuartigen flexiblen Hybridtinten Leiterbahnen für integrierte Elektronik auf faserbasierte Substrate zu drucken. Die Kombination aus neuen Materialien und verbesserten Prozessen wird folgende Vorteile bringen:

- Flexibilität: gedruckte Strukturen halten branchentypischen Verarbeitungsverfahren stand
- Sinterfreiheit: die Strukturen sind direkt nach dem Drucken leitfähig
- Einfachheit: die Tinten können mit Standard-Inkjet-Druckern verdruckt werden

Substrate wurden durch Oberflächenmodifikationen angepasst, um die Tintenhaftung zu erhöhen und ihre Leitfähigkeit bei minimalem Materialverbrauch zu optimieren. Diese Modifikation wird günstiger und einfacher gestaltet als bei gängigen Spezialpapieren. Anhand folgender Arbeitshypothesen werden die Projektergebnisse erarbeitet:

- Ein mechanisch robuster, elektrisch leitfähiger Verbund von Fasern und hybriden Nanopartikeln kann durch Inkjet-Druck aus optimierten Tinten auf vergüteten Substraten effizient, durch einen mehrlagigen Strichaufbau des Kartons hergestellt werden.
- Mechanische und elektrische Eigenschaften hängen von der Verteilung der Tintenpartikel in der Substratstruktur ab, die von Druckparametern, Tinteneigenschaften, Benetzungsverhalten und Geometrie abhängt und deshalb durch geeignete Wahl von Tintenformulierung, Druckprozess und Kartonstrich optimiert werden können.
- Über die Haupteinflussgrößen Porosität, Rauigkeit und Benetzbarkeit der Substrate, Viskosität und Oberflächenspannung der Tinte, Leitfähigkeit und Geometrie der hybriden Nanopartikel können die mechanischen Eigenschaften des Verbundmaterials gezielt eingestellt werden.

---

### Ergebnisse

Es wurde versucht verschiedene Hybridtinten herzustellen. Dafür wurden zuerst Nanopartikel der Metalle Au, Ag, und Cu hergestellt und anschließend ein Ligandenaustausch mit dem leitfähigen Polymer PEDOT:PSS durchgeführt. Dadurch konnten erfolgreich polydisperse Partikel unterschiedlicher, fast kugelförmiger Formen hergestellt werden. Die Cu-Partikel neigten allerdings bei den vorherrschenden Umgebungsbedingungen zu oxidieren, was genauer untersucht werden muss.

---

---

Verschiedene Faltschachtelkartons (FSKs) mit ungestrichener Rückseite wurden auf ihre Eignung als Rohkarton für das Projekt untersucht und drei FSKs mit unterschiedlichen Flächengewichten und Anwendungsbereichen ausgewählt. Dieses Vorgehen wurde bei der Auswahl der  $\text{CaCO}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -basierenden Pigmente und der Bindemittel wiederholt. Die ausgewählten Pigmente und Bindemittel wurden anschließend erfolgreich zu zwölf verschiedenen Streichfarben verarbeitet und auf den ausgewählten FSKs appliziert. Bei der Materialkombination des FSKs und des gewählten Striches zeigte sich eine Abhängigkeit von der Au-Hybridtinte durch auffällige Abweichungen im Wegschlagverhalten, der Saugfähigkeit des gestrichenen FSKs und der Viskosität der Tinte. Generell wurden die Oberflächen der gestrichenen FSKs nach den Kriterien für eine gute Bedruckung mit der Au-Hybridtinte durch Untersuchung der Rauheit, der Oberflächenspannung, Porosität, Porenradien und des Wegschlagverhaltens beurteilt.

Bei der Untersuchung der Oberflächeneigenschaften zeigten sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Proben beim Vergleich der Ergebnisse der Rauheit, der Oberflächenspannung, Porosität, Porenradien und des Wegschlagverhaltens. Der Einfluss der Substrate auf den jeweiligen Strich war die Begründung für die geringfügigen Abweichungen. Die Ausnahme war die Beschichtungsreihe 9 – 12, in der neben dem Calciumcarbonat das Silikat mit dem höchsten Partikeldurchmesser für die Streichrezeptur verwendet wurde. Die Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen und die Ergebnisse der Oberflächeneigenschaften legten nahe, dass die Materialkombination im erhaltenen Strich auf den FSKs zu hohen Wegschlagverhalten, hohen Porenradien und Porosität führt, was sich negativ auf die spätere Bedruckbarkeit mit der Hybridtinte auswirkte.

Die Möglichkeit eines Mehrfachstriches mit einer dichten Zwischenschicht, die ein Eindringen der Tinte bis in das Fasergefüge des Substrates unterbindet, wurde im weiteren Verlauf des Projektes verworfen. Die Haftung des Deckstriches zum Vorstrich fiel zu gering aus. Weiterhin zeigte der Deckstrich viele Mikrorisse.

Die aufgezeigte Abhängigkeit der Zusammensetzung bzw. Viskosität der Au-Hybridtinte und der Saugfähigkeit des gestrichenen FSKs wirkten sich auf die Qualität der auf dem gestrichenen FSK gedruckten Leiterbahn aus, was die ermittelten Schichtwiderstände betraf. Es konnte die Erkenntnis gewonnen werden, dass ein höherer  $\text{SiO}_2$ -Anteil im Strich zu einer qualitativ höherwertigen Leiterbahn führte. Die Höhe der Schichtwiderstände war vergleichbar mit gedruckten Leiterbahnen auf kommerziell erhaltenen Mustern (FSKs). Mit Siebdruck erhaltene Leiterbahnen auf dichten Oberflächen zeigen weiterhin einen wesentlich niedrigeren Schichtwiderstand. Das liegt an der dichten Oberfläche auf der die Leiterbahnen aufgebracht werden und der pastösen Schicht der Tinte (hoher Tinteneinsatz). Die Ergebnisse des Projektes sind aber sehr vielversprechend, da hier die Leiterbahnen mittels Inkjet-Druckes direkt auf poröses Material (direkt auf die Verpackung) gedruckt wurden und einen sehr geringen Schichtwiderstand aufwiesen. Da mit dieser Methode ein Prozessschritt eingespart und weniger Material verbraucht wird, können diese Ergebnisse als direkter Konkurrent für den etablierten Siebdruck angesehen werden.

---

---

Durch systematische Untersuchungen wurden im Rahmen dieses Projektes die Mechanismen und Wechselwirkungen zwischen Au-Hybridtinte und gestrichener Oberfläche dargelegt. Es konnte eine Abhängigkeit der Tropfenintensität aufgezeigt werden. Mit höherer Tropfenintensität nahm der Schichtwiderstand ab, da mehr Tinte und damit leitfähigeres Material vorhanden war. Die gedruckte Tinte verblieb an der Oberfläche des Striches, zeigte nur geringfügige Penetration und verursachte aber eine leichte Interaktion mit den Komponenten des Striches, was zu einer Verdichtung am Rand der Leiterbahn mündete. Die Au-Tinte wurde durch diesen Effekt stärker an die Oberfläche gebunden.

Die anschließenden Untersuchungen zur mechanischen Stabilität der gedruckten Leiterbahn zeigten, dass durch das Scheuern zweier gestrichener FSK gegeneinander, wobei einer die gedruckte Leiterbahn besitzt, eine Erniedrigung des Schichtwiderstandes erreicht werden konnte. Durch das Scheuern wurde die Oberfläche mit der gedruckten Leiterbahn extrem verdichtet und so eine durchgehend homogene Leiterbahn geschaffen. Hohes mechanisches Versagen konnte für viele der kommerziellen Muster gefunden werden. Die gedruckte Leiterbahn zeigte weiterhin keine Veränderung im Schichtwiderstand nach 250 Zyklen von Beugen und Strecken.



*Abbildung 1: Darstellung des Ablaufs der 250 Zyklen des Beugens und Streckens der gedruckten Leiterbahn.*

Mit einem Modell zur statistischen Versuchsauswertung konnte gezeigt werden, dass der größte Einfluss auf die Leistung der gedruckten Leiterbahn auf die Wegschlaggeschwindigkeit zurückzuführen ist. Eine Optimierung durch das resultierende Modell erfolgte nicht, da zu wenig Werte vorlagen, um Aussagen ableiten zu können.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen und entsprechend den Kriterien der PTS-Methode PTS-RH:021/97 (Entwurf Oktober 2019) wird das untersuchte Muster aus der Beschichtungsreihe 4 – 9 auf dem GC2 mit einem Flächengewicht von  $250 \text{ g/m}^2$ , welches die niedrigsten Schichtwiderstände aufwies, als rezyklierbar eingestuft.

---

---

**Schlussfolgerung**

Der Inkjet-Druck mit einer leitfähigen Hybridtinte auf die Oberfläche eines gestrichenen FSK zur Erzeugung einer Leiterbahn war erfolgreich. Es konnte gezeigt werden, dass die Wechselwirkungen zwischen der FSK-Oberfläche und den Eigenschaften der Tinte unmittelbar zur Qualität der Leiterbahn beitragen. Die Leiterbahn zeigte mechanische Stabilität. Die elektrische Leitfähigkeit der Antenne wurde durch äußere mechanische Einflüsse wie Reibung sogar noch verbessert. Bei Betrachtung des Lebenszyklus dieser gedruckten Leiterbahn konnten die Tintenbestandteile vom Karton separiert, konzentriert und wiederverwendet werden. Der gestrichene, mit der Leiterbahn versehene Karton ist vollständig rezyklierbar.

Allerdings zeigten erste wirtschaftliche Betrachtungen, dass die leitfähige Au-Hybridtinte in ihren Material- und Herstellungskosten eher in die hochpreisige Klasse zu zählen sind. Im Zuge von Nachhaltigkeits- und Umweltbetrachtungen wäre es daher sinnvoll andere Metalle wie Cu als Basis der Tinte zu verwenden. Es zeigte sich allerdings, dass Cu-Kleinstpartikel sensitiv gegen Luft-sauerstoff reagieren und damit in deren bisherigen Weise nicht verarbeitbar sind. Daher wurden mehrere Herangehensweisen betrachtet, wie die Einbettung der Cu-Kleinstpartikel, der direkten Cu-Abscheidung auf die Oberfläche des Kartons oder auch das Einbringen von Cu-Partikel in den Karton um die Luftempfindlichkeit der Partikel zu kompensieren. Dies zeigte weiteren hohen Forschungsbedarf in diese Richtung: wie das direkte Drucken eines Katalysators auf die Oberfläche des Kartons um anschließend darauf die Cu-Partikel aufwachsen zu lassen. Es sind auch photoempfindliche Vorstufen auf Karton möglich um daraus Cu-Partikel aufwachsen zu lassen. Diese Inhalte können Forschungsschwerpunkte eines Folgeantrages werden.

---

**Zielerreichung**

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

---

---

**Danksagung**

Das Forschungsvorhaben IGF BG 19957 der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

---

## 2 Wissenschaftlich- technische und wirtschaftliche Problemstellung

Der einfache und eindeutige Nachweis der Produkt Echtheit beim Kunden ist eine zentrale Herausforderung für die Pharmaindustrie und andere Hersteller hochwertiger Produkte. Im Wettlauf zwischen immer hochwertigeren Verpackungslösungen (Prägungen, Hologramme) und immer ununterscheidbareren Fälschungen ist „smart packaging“ eine Lösung für die Zukunft: intelligente Verpackungen, die Manipulationen anzeigen, dem Kunden mit seinem Smartphone Zugriff auf Informationen geben und Apotheken oder Vertriebsstellen die Echtheit prüfen lassen. Verpackungen enthalten „NFC“ („Near Field Communication“) -Einheiten basierend auf „RFID“-Tags, die sich auf unterschiedliche Art auslesen lassen [1]. Großflächige Leiterbahnen in der Verpackung formen die Antenne.

Derzeit muss die Elektronik in „smarte“ Verpackungen geklebt oder durch unflexibles Siebdruckverfahren aufgebracht werden. Durch den direkten Druck von Antennen mittels Inkjet-Druckes auf Verpackungskartons wird die Verpackung direkt beim Hersteller „smart“ und Designs können zum Beispiel an Schachtelformate angepasst werden. Das erlaubt Verpackern auf eine weitere aktuelle Herausforderung zu reagieren: die Digitalisierung des Handels. Kunden nutzen zunehmend Smartphones beim Einkauf [1]. Intelligente Verpackungen und Etiketten mit integrierter Elektronik, die sich mit Smartphones verbinden, können ein Abwandern der Kunden zu Online-Anbietern vermeiden und sie in den Geschäften halten.

Dieser Trend zwingt die Hersteller von Verpackungen dazu, entsprechende Produkte anzubieten. Bei vielen Logistik- und Einzelhandelsunternehmen ist eine RFID-Infrastruktur (Track & Trace), realisiert durch Hochfrequenzempfänger, schon vorhanden. Für flexibel gedruckte Strukturen angepasst an Verpackungsformate bietet sich der Inkjet-Druck zur Verwirklichung der Drucke an. Bisher fehlen die Materialien, um UHF-Antennen für smarte Verpackungen mittels Inkjet-Druckes herzustellen. Verfügbare leitfähige Materialien sind beispielsweise nur für den Siebdruck geeignet, erfordern Sintern oder lassen sich nicht auf den verfügbaren Kartons verdrucken, weil sie auf der faserigen Struktur keine durchgehenden Leiterbahnen formen. Für Elektronik geeignete Spezialpapiere können nicht zu Kartons gefaltet werden; sie sind zu empfindlich für das Falzen und Knicken der Kartonverarbeitung.

### **Flexible sinterfreie Tinten für Anwendungen der gedruckten Elektronik**

Ein Großteil der kommerziell erhältlichen Tinten für leitfähige Strukturen enthält mikroskalige Partikel, die nicht durch kleine Düsen geleitet und deshalb für Inkjet-Techniken nicht eingesetzt werden können. Viele müssen nach dem Druck gesintert werden, um hinreichende Leitfähigkeiten zu erreichen. Die gedruckten Strukturen reagieren auf Knicken oft durch vollständigen Verlust der Leitfähigkeit. Der Markt für neuartige, auf nanoskaligen Partikeln basierte Tinten ist in den vergangenen Jahren stark gewachsen [2 -5]. Mit solchen Tinten können mechanisch flexible Leiterbahnen auch mittels schnellen Inkjet-Verfahrens hergestellt werden.

---

**Anforderungen an Druck und Substrat für gedruckte Elektronik**

Der Druck leitfähiger Strukturen mit verfügbaren Tinten stellt erhebliche Anforderungen an das Substrat. In vorhergehenden Projekten der FS1 [6] wurde festgestellt, dass konventionelle Bilderdruckpapiere wegen der geringen Dimensionsstabilität für komplexe Schaltungen nicht geeignet sind. Die Rauigkeit  $R_a$  der Oberfläche sollte Bereich zwischen  $0,5 - 1,0 \mu\text{m}$  liegen, um integrierte Schaltungen aufbauen zu können [6]. Die Oberfläche muss eine geeignete Topographie, Oberflächenspannung und Porosität besitzen, um das Lösungsmittel der Tinte schnell aufzunehmen und die leitfähigen Bestandteile oberflächennah zu fixieren. Für die gedruckte Elektronik könnte das Substrat lokal oder vollflächig beschichtet werden. Letzteres erhöht die Flexibilität für den Verarbeiter (Platzierung der Antenne, Form der Schachtel) und vermeidet eine Verstimmung der Antenne, was die Leistungsfähigkeit des Systems erhöht.

---

## 2.1 Stand der Forschung und Entwicklung

### 2.1.1 3D-UHF-Antennen

**3D-UHF-Antennen**

„Smarte“ Verpackungen kommunizieren mit der Umwelt mit einer „RFID“ oder „NFC“-Komponente. Sie besteht aus einer etwa  $2 \text{ mal } 2 \text{ cm}^2$  großen UHF-Antenne und einem kleinen Silizium-Chip, der in der Mitte der Antenne aufgeklebt und elektrisch verbunden wird [7]. Gedruckte RFID-Antennen werden heute zu meist auf flache Teile der Verpackung aufgedruckt. Das bedingt eine ungerichtete Abstrahlung und führt dazu, dass die gefaltete Verpackung und das Packgut selbst die Abstrahlcharakteristik durch Dämpfung, Reflexion und Streuung der elektromagnetischen Wellen beeinflussen. Um diese Nachteile zu verhindern, die Reichweite und gleichzeitig die Verlässlichkeit der Informationsübertragung zu erhöhen, wird die Entwicklung vermehrt in die Richtung von Antennen mit gerichteter Abstrahlung geführt. Dieser Anforderung kann über „3D-UHF-Antennen“ Rechnung getragen werden. In der Forschung konnten derartige Antennen durch das Falten des Substrats ihre Funktionalität erhalten, bereits verwirklicht werden [8].

---

Für diese Antennen ist die Faltschachtel ein geeignetes Substrat, da er eine ausreichend hohe Biegesteifigkeit besitzt, wodurch gewährleistet ist, dass die Ausrichtung der Antennenteile zueinander stabil bleibt. Aufgrund ihrer gerichteten Abstrahlcharakteristik [7] wird die Lesbarkeit und Zuverlässigkeit erhöht, wodurch sich diese Antennen hervorragend für Track & Trace Anwendungen im Bereich der Logistik ebenso für Fälschungsschutz eignen.

---

## 2.1.2 Faserbasierte Substrate – Papier und Karton für Faltschachtelverpackungen

### Papier und Karton

Papier und Karton sind aufgrund ihrer Kostenvorteile [9], der hohen Recycling-Quoten (Papier: 72 %; Kunststoffe: 25-50%) [10] und vor allem der einfachen und flexiblen Weiterverarbeitbarkeit als Basismaterial für Verpackungen dominierend. Die stetige Verbesserung der Weiterverarbeitung (Drucken, Stanzen, Rillen, etc.) ist Gegenstand aktueller Entwicklungen zum qualitativ hochwertigen und flexiblen Verpackungsdruck. Faltschachtelkartons, ohne empfindliche Beschichtungen (z.B. Barrieren) zu beschädigen und gleichzeitig auch ungewöhnliche Geometrien zu erlauben, weiterzuverarbeiten. Dazu wurden Faltschachtelkartonsorten an den Inkjetdruck [11] angepasst und gute Druckqualitäten bei Verwendung konventioneller Tinten erzeugt werden. Funktionelle Tinten stellen allerdings höhere Anforderungen an Glätte, Haftung und Wegschlagverhalten. Sogenannte „Ink receiving layers“ (=IRL für Papieroberflächen), d.h. Deckstriche mit speziell einstellbarer Saugfähigkeit und Absorptionskinetik [12, 13], liefern eine geeignete Beeinflussung der Wegschlagkinetik und Kapazität für Tintenlösungsmittel. Die für funktionelle Tinten notwendige geringe Oberflächenrauigkeit wird mittels gezielt ausgewählten Pigmentkombinationen in Mehrfachstrichsystemen erzielt [14]. Bisher wurden beide Konzepte noch nicht in einem einzigen Strichsystem vereinigt. Sollen funktionelle Strukturen wie gedruckte Leiterbahnen Rillen und Stanzen überstehen, sind weitere Maßnahmen erforderlich. Flexible Zwischenschichten in Strichsysteme verringern die Belastung der Oberfläche [15]. Eine gezielte Auswahl der Strichkomponenten erhöht die mechanische Belastbarkeit des Verbundes [16 – 19]. Schließlich sind für gedruckte Antennen die dielektrischen Eigenschaften des Substrates entscheidend. Die Verlässlichkeit der Antennen nimmt zu, wenn die dielektrischen Eigenschaften des Untergrunds gut definiert sind [7], weil die Verstimmung der Resonanzfrequenz verringert wird.

---

## 2.1.3 Druck von RFID Antennen auf Verpackungen

### RFID Antennen

Das derzeit einzig verfügbare Druckverfahren für die Herstellung von RFID-Antennen ist der Siebdruck. Dieser erzeugt relativ viel Abfall, ist in der Auflösung auf etwa 50 Linien/cm (= ca. 20  $\mu\text{m}$ ) [20] begrenzt und unflexibel, weil er Schablonen erfordert. Ein im Vergleich flexibleres Verfahren bietet sich hier mit dem Inkjetdruck, einem „digitalen“ Druckverfahren an. Sidén et al. haben gezeigt, dass mit Inkjet gedruckte RFID-Antennen aus Silber den aus Kupfer geschnittenen „herkömmlichen“ Antennen ebenbürtig sind, wohingegen mit Siebdruck hergestellte weniger Empfangsstärke aufwiesen [21]. Der Inkjetdruck findet, neben den klassischen Druckverfahren (Flexo-, Offset-, Tiefdruck), im Verpackungssektor immer stärkere Verwendung, getrieben durch den starken Trend zur Individualisierung [22].

Neu entwickelte Einschubmodule mit Liniendruckköpfen auf Inkjetbasis für Verpackungsstraßen sind inzwischen auf dem Markt [23, 24]. Sie erlauben den direkten Druck auf Verpackungen und zeichnen sich durch eine hohe Flexibilität für Verpackungen der Lebensmittel- oder Pharmabranche aus [25]. Auch leitfähige Tinten werden zunehmend mit Inkjet gedruckt [9, 25]. Allerdings ist derzeit keine Tinte verfügbar, mit der man auf Kartons unmittelbar leitfähige Strukturen drucken könnte, die für RFID-Antennen geeignet sind.

---

#### 2.1.4 Hybridtinten

##### Hybridtinten

Leitfähige Tinten sind seit Jahrzehnten kommerziell verfügbar. Ursprünglich handelte es sich um Dispersionen metallischer Partikel, oft Silber („Silberleitpaste“), mit Durchmessern bis zu einigen hundert Mikrometern. Diesen Dispersionen wurden Binder zugesetzt, oder die Partikel wurden direkt in Epoxidharze oder andere aushärtende Polymervorstufen verteilt. Heutige Pasten für den Siebdruck ähneln oft diesen Materialien. Sie werden in großen Mengen z.B. in der Automobilindustrie verarbeitet. Hochauflösende Digitale Drucktechniken (z.B. Inkjet) sind mit solchen Tinten nicht kompatibel. Deshalb wurden ab 2010 Tinten basierend auf Kohlenstoff-Nanoröhrchen, leitfähigen Oxidpartikeln und auch Metallpartikeln entwickelt [26, 27]. Einzelne Arbeiten berichten vom Druck metallischer Nanopartikel auf Papier, beispielsweise Määttänen et al. [28]. Allerdings hatten viele dieser Tinten nur mäßige spezifische Leitfähigkeiten, verlangten nach aufwändigen Sinterverfahren, hatten begrenzte Lebensdauern und/oder waren sehr teuer. Poröse und komplexe Substrate wurden nicht berücksichtigt, stattdessen wurden geschlossene Polymerfilme oder beschichtete Papiere als Substrate gefordert. Die mechanische Stabilität der gedruckten Strukturen ist für die (wenigen) sinterfreien Materialien selbst auf vollkommen geschlossenen Substraten schlecht. Trotz dieser Nachteile war es Andersson et al. möglich, Schaltkreise mittels Inkjet auf Canon PT-101 Photopapier zu drucken, zu sintern und SMD-Bauteile mit den gedruckten Leiterbahnen funktionell zu verbinden [29]. Die Materialien sind also noch nicht ausreichend entwickelt, aber potentiell geeignet für funktionale Elektronik. Kommerziell verfügbare leitfähige Polymere sind leicht mittels Inkjetdruck aufzutragen [30 – 32], jedoch sind ihre Leitfähigkeiten mehrere Größenordnungen schlechter als die von Metallen und unterliegen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsangriffen [30, 33]. Leitende Strukturen müssen deshalb besonders dick sein und verkapselt werden.

---

Die Hybrid-Tinten der FS2 verbinden die Vorteile anorganischer Nanopartikel mit denen leitfähiger Polymere. Sie wurden in den letzten Jahren entwickelt, im Jahr 2016 in einer Publikation dem Fachpublikum vorgestellt [34] und 2015 zum Patent angemeldet [35]. Die Realisierung des Hybrid-Konzeptes mit leitfähigen Polymeren ist ein geschütztes Alleinstellungsmerkmal. Die Literatur kennt Hybrid-Tinten auf metallischen Nanopartikeln mit kleineren, leitfähigen Molekülen; insbesondere die Arbeiten der Gruppe um M. Kanehara sind hier zu nennen [36]. Allerdings sind diese Tinten weniger geeignet für die Herstellung flexibler Schichten und deutlich weniger flexibel bei der Formulierung speziell angepasster Tinten, weil die genutzten Moleküle nur begrenzte kolloidale Stabilität verleihen. Ein besonderes Merkmal der Hybrid-Tinten ist, dass sich beim Trocknen die dünnen Polymerhüllen auf den metallischen Nanopartikeln irreversibel verbinden. Dadurch werden die gedruckten Strukturen gegen Auflösen stabil. Für konkrete Substrate und Auftragungstechniken müssen die Tinten stets angepasst werden; Karton stellt ein besonders forderndes Substrat dar, insbesondere wenn die gedruckte Struktur geknickt werden soll. Ihalainen et al. berichten, dass zunehmende Rauigkeit der Papieroberfläche die Leitfähigkeit gedruckter Strukturen aus Silber-Nanopartikeln linear verschlechtert [37].

#### **Begrenzungen beim Stand der Forschung**

- Konstante Schichtdicke der Leiterbahnen notwendig – Spreiten und Löcher müssen verhindert werden;
- Bei Falz- bzw. Strichbruch werden Leiterbahnen sofort unterbrochen, dadurch Totalverlust der Leitfähigkeit;
- Gute Leitfähigkeit und definierte Strukturen können derzeit nur auf Polymerfolie oder teuren, vergüteten Papieren gedruckt werden, doch die Tinte ist kaum in das Papier eingebunden – dadurch begrenzte Haftung (Abplatzen);
- Existierende metallische Mikropartikel erfordern Siebdruck, existierende Nanopartikel-Tinten erfordern Sintern

### 3 Forschungsziel

<b>Arbeitshypothesen</b>	<p>Anhand folgender Arbeitshypothesen werden die Projektergebnisse erarbeitet:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ein mechanisch robuster, elektrisch leitfähiger Verbund von Fasern und hybriden Nanopartikeln kann durch Inkjet aus optimierten Tinten auf vergüteten Substraten effizient, durch einen mehrlagigen Strichaufbau des Kartons hergestellt werden.</li> <li>• Mechanische und elektrische Eigenschaften hängen von der Verteilung der Tintenpartikel in der Substratstruktur ab, die von Druckparametern, Tinteneigenschaften, Benetzungsverhalten und Geometrie abhängt und deshalb durch geeignete Wahl von Tintenformulierung, Druckprozess und Kartonstrich optimiert werden können.</li> <li>• Über die Haupteinflussgrößen Porosität, Rauigkeit und Benetzbarkeit der Substrate, Viskosität und Oberflächenspannung der Tinte, Leitfähigkeit und Geometrie der hybriden Nanopartikel können die mechanischen Eigenschaften des Verbundmaterials gezielt eingestellt werden.</li> </ul>
--------------------------	--

<b>Ziel</b>	<p>Ziel des Forschungsvorhabens ist, mit neuartigen flexiblen Hybridtinten Leiterbahnen für integrierte Elektronik auf faserbasierte Substrate zu drucken. Die Kombination aus neuen Materialien und verbesserten Prozessen wird folgende Vorteile bringen:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Flexibilität: gedruckte Strukturen halten branchentypischen Verarbeitungsverfahren stand</li> <li>• Sinterfreiheit: die Strukturen sind direkt nach dem Drucken leitfähig</li> <li>• Einfachheit: die Tinten können mit Standard-Inkjet-Druckern verdruckt werden.</li> </ul>
-------------	--

Dazu werden Substrate durch Oberflächenmodifikationen angepasst, um die Tintenhaftung zu erhöhen und ihre Leitfähigkeit bei minimalem Materialverbrauch zu optimieren. Diese Modifikation wird günstiger und einfacher gestaltet als bei gängigen Spezialpapieren.

## 4 Gesamtvorgehen

### Übersicht

Das folgende Schema gibt einen Überblick über den Lösungsweg (mit Verweisen auf die Arbeitspakete):

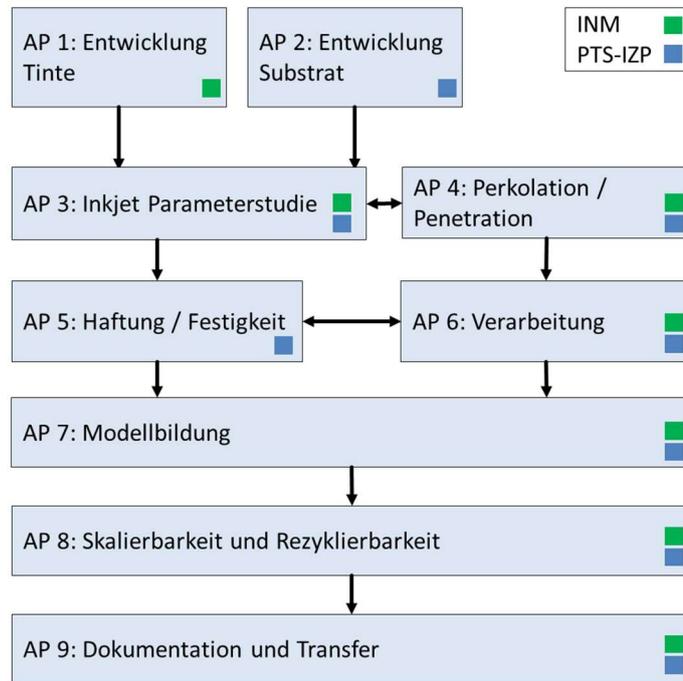


Abbildung 1: Lösungsweg

Die durchzuführenden Arbeiten erfolgen in enger Zusammenarbeit der Forschungsstellen PTS und INM. Die Verknüpfung der Arbeitspakete erfordert eine gemeinsame Erstellung des Versuchsprogramms und die Sicherstellung des Versuchsablaufs.

### Arbeitspaket 1

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes ist die Herstellung neuer Hydriddinten. Dazu werden die metallischen Nanopartikel-Kerne angepasst, mit einem leitfähigen Polymer überzogen und somit eine Tinte formuliert, die mittels Inkjet druckbar ist.

Es erfolgte die Entwicklung von leitfähigen polymerbeschichteten Au-Nanopartikeln für die Formulierung von hochelektrisch leitfähigen Tinten für den Inkjet-Druck. Größe und Form der Partikel in der Tinte wurden chemisch kontrolliert. Die leitende Polymerhülle ermöglicht eine hohe elektrische Leitfähigkeit ohne Sinterprozess.

### Arbeitspaket 2

Im Rahmen dieser Arbeitspakete erfolgte die Definition und Auswahl der Strichkomponenten (Pigmente, Bindemittel, Additive). Das beinhaltet die Charakterisierung der Einzelkomponenten für die Parametrisierung in der späteren Datenbasis des DoE (Design of Experiment) – Modells, innerhalb dessen mit den gewonnenen Daten die Wechselwirkungen auf die Zielgrößen ermittelt werden sollen.

---

<b>Arbeitspaket 3</b>	Ziel ist hier die systematische Variation der Parameter der Tintenformulierung am DoD-Inkjetdruckgerät an ausgewählten Proben. Als Teststrukturen werden isolierte Linien verschiedener Breite gedruckt. Der Einfluss der Tintenformulierung auf Linienbreite und Leitfähigkeit wird direkt durch optische Mikroskopie, Kontaktierung und Widerstandsmessung geprüft.
<b>Arbeitspaket 4</b>	Ziel ist die Analyse und Bewertung des Eindringverhaltens und der Perkolation der Tinte im Substrat. Dazu werden an Proben aus AP 2 und AP 3 in Abhängigkeit der Tintenformulierung, Papiereigenschaften und Druckparameter untersucht. Das umfasst die laterale Verteilung im Papier, die Wegschlaggeschwindigkeit, Porosität und Wischtests.
<b>Arbeitspaket 5</b>	Ziel ist den Einfluss typischer industrieller papiertechnischer Verarbeitungsverfahren auf die Stabilität und Funktionalität aufgedruckter Leiterbahnen zu untersuchen. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Haftung und der mechanischen Stabilität der gedruckten Leiterbahnen.
<b>Arbeitspaket 6</b>	Ziel ist die Untersuchung der Robustheit der leitfähigen Strukturen durch Stanz- und Ritzprozesse. Dies umfasst auch die Erstellung von REM-Aufnahmen um Beeinträchtigungen der Leitfähigkeit durch eventuelles Versagen der Papier-Tinten-Grenzfläche oder der leitfähigen Hybridtinte zu analysieren.
<b>Arbeitspaket 7</b>	Ziel ist durch Nutzung des Programmes Cornerstone ein DoE (Design of Experiment) zu erstellen um im Anschluss durch Analyse mit zu Grunde liegenden mathematischen Modellen folgende Fragen zu beantworten: Eindringen und Trocknen der Tinte, strukturelle Voraussetzungen der Leitfähigkeit und Versagensmechanismen der leitfähigen Strukturen.
<b>Arbeitspaket 8</b>	Ziel ist die Untersuchung der Aufskalierbarkeit aus dem Labormaßstab zu Pilotanlagen sowie die Beurteilung der Rezyklierbarkeit der gedruckten Leiterbahn auf dem gestrichenen Faltschachtelkarton (FSK).

---

## 5 Herstellung von Hybridtinten mit angepassten Benetzungseigenschaften (Arbeitspaket 1)

### 5.1 Au-Hybridtinte

#### Ziel und Umsetzung

Im Rahmen dieses Arbeitspaketes wurden neue Hybridtinten hergestellt. Dazu werden die metallischen Nanopartikel-Kerne angepasst, mit einem leitfähigen Polymer überzogen und somit eine Tinte formuliert, die mittels Inkjet druckbar ist. Als leitfähiges Polymer wurde ein Ligand gefällt, dessen physikalische Eigenschaften und Löslichkeit einfach zu kontrollieren ist.

Es erfolgte die Entwicklung von leitfähigen polymerbeschichteten Au-Nanopartikeln für die Formulierung von hochelektrisch leitfähigen Tinten für den Inkjet-Druck. Größe und Form der Partikel in der Tinte wurden chemisch kontrolliert. Die leitende Polymerhülle ermöglicht eine hohe elektrische Leitfähigkeit ohne Sinterprozess. Nach der Trocknung soll der Widerstand minimiert werden (ca.  $0,28 - 0,04 \Omega/\text{mm}^2$ ) (Abbildung 1).

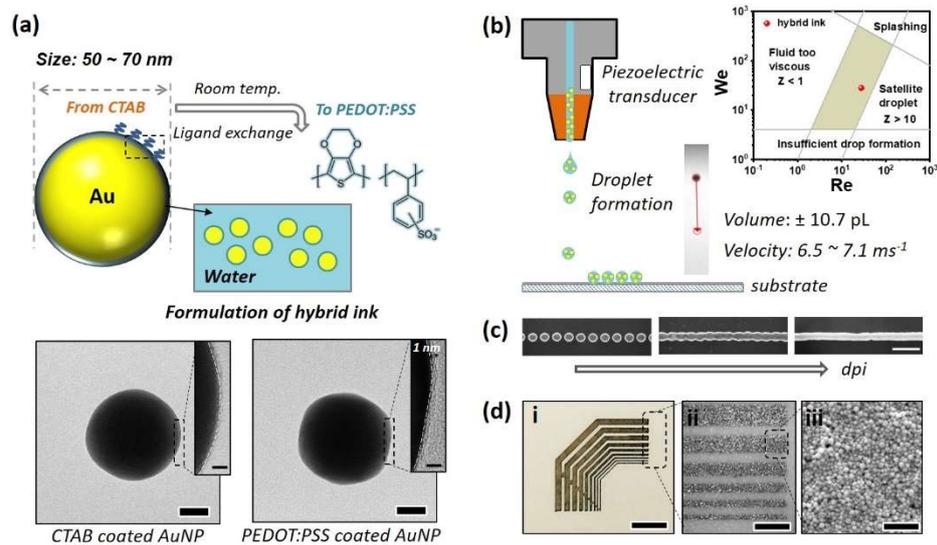


Abbildung 2: Tintenstrahldrucken von sinterfreier Au-Tinte auf beschichtete Kartons. (a) Schematische Darstellung von PEDOT:PSS-beschichteten Au-Nanopartikeln (NPs) und TEM-Bildern vor und nach dem Ligandenaustausch. Der Maßstabsbalken ist 20 nm und 2 nm (eingelassen). (b) Schematische Darstellung des piezoelektrischen Tintenstrahldruckers DOD zum Drucken der sinterfreien Hybrid-Tinte und einer Parameterkarte mit den jeweiligen Re und We Nummern. Beachten Sie, dass alle Formulierungen in dem Bereich lagen, der für den Druck geeignet ist. (c) Druckbilder als Funktion von dpi, (d) Photographie (i), optisches Mikroskopbild (ii) und Rasterelektronenmikroskopbild (iii) einer tintenstrahlbedruckten leitfähigen Struktur. Die Maßstabsbalken sind 4 mm, 500  $\mu\text{m}$  und 500 nm.

### Synthese der Au@CTAB Nanopartikel

Es wurden Proben mit unterschiedlichen Au-Precursoren- und Additivkonzentrationen vorbereitet, wie in Tabelle 1 dargestellt. Der Syntheseprozess wurde zunächst in einem 1 L-Reaktor optimiert und später auf 10 L hochskaliert. Die Synthese basierte auf einem Keimwachstumsprotokoll, bei dem eine Au-Precursor ( $\text{HAuCl}_4$ ) langsam mit Ascorbinsäure reduziert und in Gegenwart von CTAB, Na-oleat und  $\text{AgNO}_3$  auf zuvor gebildeten Au-Keimen abgeschieden wurde. Am Ende der Synthese wurden die Partikel durch Zentrifugation gereinigt und schließlich in 5 mM CTAB dispergiert.

Tabelle 1: Synthese der Hybridtinte und Formulierung.

Chemicals	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [mM]	CTAB [mM]	NaOL [mM]	$\text{AgNO}_3$ [ $\mu\text{M}$ ]	Ascorbic acid [mM]	Seeds [mM]	Particle size [nm]
Contents	4.6	120.4	17.8	110	650 (0.6mL/h)	190	$54 \pm 21$

### Ligandenaustausch mit PEDOT:PSS:

Der Ligandenaustausch der Au@CTAB NP durch das leitfähige Polymer PEDOT:PSS wurde, wie bereits im INM-Forschungs-Artikel (Chem. Sci. 2016, 7, 4190) berichtet, nur durch Beibehaltung der NP- und Polymerkonzentration mit der proportionalen Erhöhung des Reaktionsvolumens durchgeführt. In allen Fällen betrug das Verhältnis von Au@CTAB NPs zu PEDOT:PSS 1:0,8 und die CTAB-Restkonzentration 80  $\mu\text{M}$ . Dieser Ligandenaustausch war sowohl für den 1 L-Ansatz Au@CTAB wie auch im 10-Liter-Reaktor erfolgreich. Nach der Zentrifugation wurden hochkonzentrierte Suspensionen, bestehend aus Au@PEDOT:PSS NP, erhalten. Die Konzentration wurde auf 200 mg mL<sup>-1</sup> Feststoffgehalt angepasst, um eine Tinte mit einer Oberflächenspannung von  $47 \pm 5 \text{ mN m}^{-1}$ , einer Viskosität von 7 mPa s und einer Dichte von  $1,33 \pm 0,23 \text{ g/cm}^3$  herzustellen.

Ausgewählte Eigenschaften der Au-Hybridtintenformulierung zeigt folgende Abbildung:

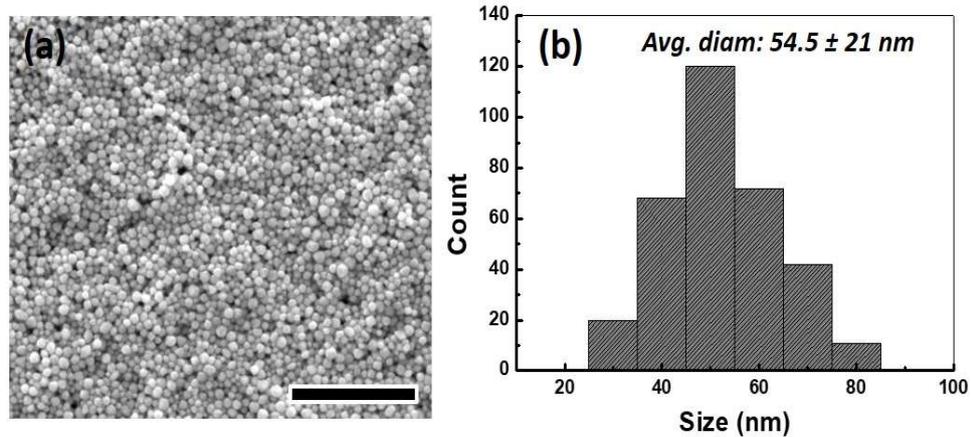


Abbildung 3: Größenverteilung der Hybridpartikel in der sinterfreien Tinte. (a) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Hybridpartikel (Maßstabsbalken 1 µm). (b) Größenverteilung der Partikel, wie durch Bildanalyse von REM-Bildern mit ImageJ bestimmt.

## 5.2 Ag- und Cu-Hybridtinte

### Synthese der M@CTAB Nanopartikel

M = Ag, Cu

Die Synthese der Ag- und Cu-Hybridtinte erfolgte nach dem sogenannten Polyol-Prozess, der in Abschnitt 6.1 beschrieben wurde. Die Herstellung erfolgte in Gegenwart von 6-Aminocapronsäure ( $\epsilon$ -Ahx) und Ethylenglycol. Anschließend erfolgte der Ligandenaustausch mit PEDOT:PSS.

Im Vergleich zu den Au-Nanopartikeln wurden geringe Änderungen in der Herstellungsschritten vorgenommen. Jede Synthese folgte dem Prinzip – harter Metallkern und weiche Polymerhülle.

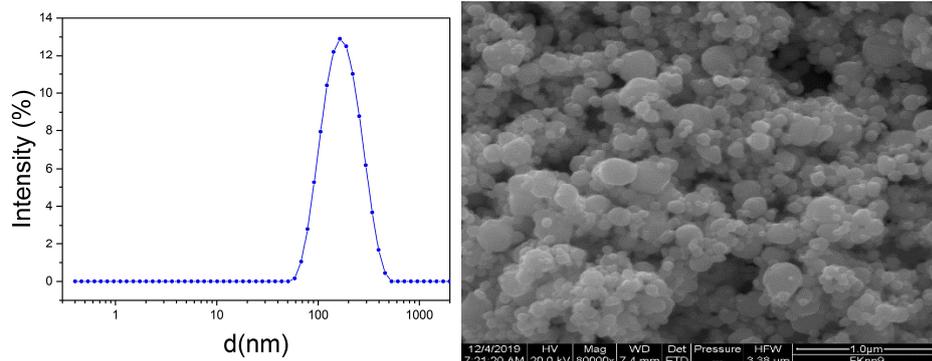


Abbildung 4: DLS-Messung von Ag-Nanopartikeln zur Bestimmung des Partikeldurchmessers (links), REM-Aufnahmen von polydispersen Ag-Nanopartikeln.

---

<b>Probleme</b>	Die Nanopartikel sind sehr polydispers. Aufgrund des komplexen Wachstumsmechanismus besitzen die Partikel unterschiedliche, fast kugelförmige Formen. Darüber hinaus neigt die Formulierung mit den Cu-Nanopartikeln dazu, bei den vorherrschenden Umgebungsbedingungen zu oxidieren.
-----------------	--

---

### 5.3 Fazit

<b>Fazit zu M-Hybridtinten</b>	Die Oxidation unter Umgebungsbedingungen der Cu-Nanopartikel muss näher untersucht werden, um die Widerstandsfähigkeit zu erhöhen. Unter Umständen eignet sich eine Schutzhülle über den Partikeln. Diese Schicht kann aus einem organischen Polymer, Alkenketten, amorphen Kohlenstoff oder Graphen bzw. anorganischen Materialien wie SiO <sub>2</sub> oder einem inerten Metall bestehen.
--------------------------------	--

---

## 6 Materialauswahl – Strichkomponenten – Datenbasis (vgl. Arbeitspaket 2 a) sowie Herstellung und Applikation der Pigmentdispersionen (vgl. Arbeitspaket 2 b) – Arbeitspaket 2

<b>Arbeitspaket 2 a – Ziel und Vorgehen</b>	<p>Ziel ist hier die Definition und Auswahl der Strichkomponenten (Pigmente, Bindemittel, Additive). Das beinhaltet die Charakterisierung der Einzelkomponenten für die Parametrisierung in der späteren Datenbasis des DoE (Design of Experiment) – Modells, innerhalb dessen mit den gewonnenen Daten die Wechselwirkungen auf die Zielgrößen ermittelt werden sollen.</p> <p>In einem vorgelegten Schritt erfolgte die gezielte Referenzsuche für die späteren inkjet-gedruckten Faltschachtelkartons (FSK). Dazu wurden ein inkjet-bedruckbares Fotopapier und vier inkjet-bedruckbare Faltschachtelkartons ausgewählt und an das INM zum Bedrucken mit der Hybridtinte gesendet. Die FSKs wurden hinsichtlich ihres Kontaktwinkels mit H<sub>2</sub>O, ihres Druckbildes und der erzielbaren Leitfähigkeit untersucht. Darüber hinaus wurden Zugversuche mit den FSKs durchgeführt.</p> <p>Weiterhin wurden verschiedene Muster kommerzieller Faltschachtelkartons für das INM bereitgestellt um deren Rückseiten mit der Hybridtinte zu bedrucken.</p> <p>In einem nächsten Schritt erfolgte die Auswahl geeigneter Substrate, deren Rückseiten im Folgenden beschichtet werden sollten. In diesem Rahmen erfolgte auch die Auswahl geeigneter Pigmente, Bindemittel und Additive. Zur Erhebung der Datenbasis wurden die Substrate wie auch die Strichkomponenten auf ihre mechanischen Eigenschaften, Partikelgrößen und –verteilung charakterisiert.</p>
---	---

---

### Arbeitspaket 2 b – Vorgehen

Aus den ausgewählten Streichkomponenten erfolgte die Herstellung einer Streichfarbenrezeptreihe. In dieser Verdünnungsreihe nehmen der Anteil an  $\text{CaCO}_3$ -Pigment ab und der Ca-Silikat-Gehalt zu. Anschließend erfolgte die Einstellung der Viskosität und die Ermittlung des Wasserrückhaltevermögens. Auch die Dispersionseigenschaften wie Schaumneigung, Dispersionsstabilität und Absetzverhalten wurden dokumentiert. Mit diesen Streichfarben wurde auf den drei gewählten Substraten ein Deckstrich mit einem Strichgewicht von  $30 \text{ g/m}^2$  aufgebracht. Anschließend wurde die folgende Analysemethoden zur Erhebung der Datenbasis vorgenommen: Rauheitsuntersuchungen, REM-Aufnahmen von der Oberfläche und des Querschnitts zum Ableiten der Porosität, CIE-Weiße und Opazität, Kontaktwinkelmessungen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Formamid zur Ermittlung der Oberflächenpolarität, Untersuchungen zum Wegschlagverhalten mit einer lösungsmittelbasierten Standardtinte.

Ausgewählte Proben wurden dann zum Bedrucken mit der Inkjet-Tinte zum INM geschickt.

## 6.1 Materialauswahl – Strichkomponenten – Datenbasis (Arbeitspaket 2 a)

### 6.1.1 Auswahl einer geeigneten Referenz (Vorderseiten von kommerziellen inkjet-bedruckbaren Faltschachtelkartons) und kommerzieller Vergleiche

#### Auswahl geeigneter Referenz

Es wurden drei verschiedene kommerzielle Faltschachtelkartons ausgewählt:

- R1 mit einem Flächengewicht von  $250 \text{ g/m}^2$
- R2 mit einem Flächengewicht von 180, 260,  $350 \text{ g/m}^2$
- R3 mit einem Flächengewicht von  $275 \text{ g/m}^2$

Am INM erfolgten das Bedrucken dieser Faltschachtelkartons mit der Au-Hybridtinte und das Bestimmen des Schichtwiderstandes. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 2** *Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.* zu sehen. In **Abbildung 5** sind die Druckbilder dargestellt.

*Tabelle 2: Die ausgewählten Muster wurden auf ihren Kontaktwinkel in  $\text{H}_2\text{O}$ , Schichtwiderstand und Porosität getestet.*

Referenzmuster	Flächengewicht [ $\text{g/cm}^2$ ]	Kontaktwinkel [°]	Schichtwiderstand [ $\Omega/\text{sq}$ ]	Porositätseffekt
<b>R1</b>	250	$81,3 \pm 2,0$	100	
<b>R2</b>	180, <b>260</b> , 350	$81,2 \pm 3,2$ , <b><math>84,5 \pm 3,0</math></b> , $82,8 \pm 3,2$	200, <b>2</b> , 10	<b>Milde Diffusion</b>
<b>R3</b>	275	$70,2 \pm 2,5$	200	Hohe Diffusion

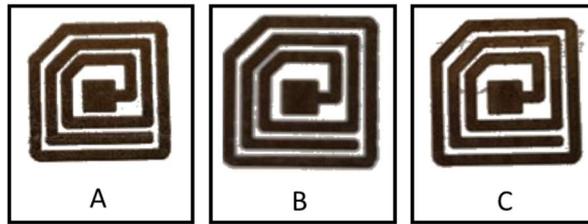


Abbildung 5: Druckbilder (RFID-Antennen) der ausgewählten Referenzmuster: R1 (A), R2 (B) und R3 (C).

Der Schichtwiderstand in den gedruckten RFID-Antennen ist neben der Bedruckbarkeit der Faktor für die Leistungsfähigkeit der Antenne. Daher wurde sich im Rahmen dieses Projektes für das Referenzmuster R2 (B) entschieden. In dem Fall handelte es sich um den R2 mit einem Flächengewicht von 260 g/m<sup>2</sup>. Diese Referenz wurde für die weitere Beurteilung von Druck und Leitfähigkeit als Vergleich herangezogen.

**Auswahl kommerziell erhältlichen inkjet-bedruckbaren Faltschachtelkartons**

Ziel des Projektes ist der Druck von RFID-Antennen auf der Rück- oder Innenseite des Faltschachtelkartons. Es wurde einer Auswahl aus allen kommerziell verfügbaren inkjet-bedruckbaren Faltschachtelkartons getroffen. Bei diesen Kartons lag die Inkjet-Bedruckbarkeit auf der Vorderseite des Kartons. Die jeweiligen Rückseiten wurden vom Hersteller unterschiedlich behandelt. Es konnte sich dabei um einen Einfach- oder auch Mehrstrich handeln.

- Vergleich 1 mit einem Flächengewicht von 300 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 2 mit einem Flächengewicht von 300 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 3 mit einem Flächengewicht von 300 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 4 mit einem Flächengewicht von 250 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 5 mit einem Flächengewicht von 300 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 6 mit einem Flächengewicht von 300 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 7 mit einem Flächengewicht von 275 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 8 mit einem Flächengewicht von 350 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 9 mit einem Flächengewicht von 350 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 10 mit einem Flächengewicht von 265 g/m<sup>2</sup>
- Vergleich 11 mit einem Flächengewicht von 350 g/m<sup>2</sup>

Die Rückseiten dieser Faltschachtelkartons wurden nicht weiter veredelt, aber hinsichtlich ihrer Bedruckbarkeit, ihrer mechanischen und Oberflächeneigenschaften untersucht. Die Ergebnisse zu den mechanischen und optischen sowie den Oberflächeneigenschaften sind im Anhang ((siehe **Tabelle 6**) zu finden.

### 6.1.2 Substrat- und Materialauswahl

**Substratauswahl** Es wurden drei Rohkartons für die weitere Veredelung ausgewählt.

- T mit einem Flächengewicht von 250 g/m<sup>2</sup>
- M mit einem Flächengewicht von 176 g/m<sup>2</sup>
- P mit einem Flächengewicht von 350 g/m<sup>2</sup>

Bei T handelt es sich um einen Faltschachtelkarton, der meist in Verpackungen eingesetzt wird. Aus dem Lebensmittelverpackungsbereich wurde sich für P entschieden. M wurde ausgewählt, da es sich hier um einen recycelten Faltschachtelkarton mit nur einem geringen Anteil an Primärfasern handelt.

**Rohstoffauswahl** Von den ausgewählten Pigmenten wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (ISO 22412) die Partikelgrößenverteilung ermittelt und als d<sub>50</sub>-Wert angegeben. Die Werte sind in **Tabelle 3** dargestellt.

*Tabelle 3: Ausgewählte CaCO<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-haltige Pigmente sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den dazugehörigen Partikelgrößen (d<sub>50</sub>) in µm.*

Pigment	Modifikation/Summenformel	Partikelgröße (d <sub>50</sub> ) [µm]
CaCO <sub>3</sub>	MCC	0,8
CaCO <sub>3</sub>	GCC	0,65
CaCO <sub>3</sub>	PCC	0,9
CaCO <sub>3</sub>	PCC	5
SiO <sub>2</sub> (1)	SiO <sub>2</sub>	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14
SiO <sub>2</sub> (2)	CaAlSiO <sub>3</sub>	7,5
SiO <sub>2</sub> (3)	CaSiO <sub>3</sub>	1,5

**Bindemittelauswahl**

Von den ausgewählten Bindern wurden die mechanischen Eigenschaften der polymeren Bindemittel in einem modifizierten Zugversuch auf Folien untersucht und neben den dazugehörigen Viskositäten in **Tabelle 4** festgehalten.

*Tabelle 4: Die ausgewählten Binder sind in ihrer Zusammensetzung mit ihren Viskositäten und den mechanischen Eigenschaften in Form der Zugdehnung gezeigt.*

Binder	Zusammensetzung	Viskosität [mPas]	Zugdehnung [N]
Sty/Bu	Styren/Butadien	350	39,7
PV	Polyvinylalkohol	5	50,3
Sty/Ac	Styren/Acrylat	100 – 400	-18,6

**Fazit**

Als Referenz wurde R2 gewählt und die Druck- und Schichtwiderstandsergebnisse damit verglichen. Die kommerziellen Faltschachtelkarton dienen auch als Vergleich mit der Leistung, der in diesem Projekt entwickelten Leiterbahnen.

Die Beschichtung der PE-Folie gestaltete sich gerade beim Sty/Ac als sehr schwierig. Der Binder besaß eine geringere Haptik und nach der Trocknung klebte die Oberfläche leicht mit anderen Oberflächen zusammen und löste sich dabei von der PE-Folie. Es konnte keine homogene Schicht über die gesamte Fläche generiert werden. Das erklärt den negativen Wert bei der Zugdehnung. Der Wert wurde nicht für weitere Vergleiche oder Betrachtungen herangezogen.

## 6.2 Herstellung und Applikation der Pigmentdispersion (PTS) (Arbeitspaket 2 b)

### 6.2.1 Kombination der Streichpigmente und Binder zu verschiedenen Streichfarben

#### Streichfarbenu- sammensetzung

Aus den  $\text{CaCO}_3$ -, den  $\text{SiO}_2$ -haltigen Pigmenten und den Bindern wurden 12 Streichfarbenrezepturen formuliert. Die einzelnen Rezepturzusammensetzungen sind in **Tabelle 5** gezeigt.

Es wurden nicht nur die jeweiligen Zusammensetzungen der Streichfarben variiert, sondern auch die Verhältnisse zwischen den  $\text{CaCO}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Pigmenten. Es wurden Konzentrationsreihen mit den Verhältnissen  $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$  von 100:0, 90:10, 60:40 und 30:70 mit gleichbleibenden Binderanteil hergestellt.

*Tabelle 5: Gliederung der einzelnen Rezepturen in ihre Zusammensetzung, ( $\text{SiO}_2$ -Pigment) kennzeichnet eine Konzentrationsreihe.*

	Rezeptur 4 – 7	Rezeptur 9 – 12	Rezeptur 13 – 16
$\text{CaCO}_3$	MCC	PCC	GCC
$\text{SiO}_2$	( $\text{CaSiO}_3$ )	( $\text{CaAlSiO}_6$ )	$\text{SiO}_2$
Binder	PV	Sty/Ac	Sty/Bu

Zur Fertigung einer Konzentrationsreihe mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ist ein hoher Feststoffgehalt erforderlich. Deshalb wurden zunächst Verträglichkeitstests durchgeführt.

Die Formulierungen erwiesen sich mit den zwei  $\text{SiO}_2$ -Pigmenten ((2) und (3)) als schwierig. Eine Dispersion war nur mit einem Feststoffgehalt von 10% im basischen pH-Bereich möglich. Auf diesen Feststoffgehalt wurde sich bei ((2) und (3)) beschränkt. Daher war es nicht möglich die Rezepturen 12 und 16 mit einem Verhältnis  $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$  von 30:70 zu formulieren.

**Eigenschaften der Streichfarben**

Die Streichfarben neigten nicht zur Schaumbildung oder Absetzverhalten. In einzelnen Fällen war es notwendig zur Einstellung der Viskosität einen Verdicker zuzusetzen. Die Viskosität wurde mit dem Brookfield Digitalviskosimeter für den low-shear Bereich nach 20, 50 und 100 s bestimmt und das Quellvermögen untersucht. Dazu wurde gravimetrisch das Wasserrückhaltevermögen ermittelt.

Bei Streichfarbe 10 kam zu einem leichten Entmischen über die Zeit des Streichvorganges. Bei Streichfarbe 11 verringerte sich die Viskosität innerhalb einer Stunde auf 425 mPas. Die Streichfarben 13 und 14 wirkten scherverdünnend. Streichfarbe 15 konnte nicht homogenisiert werden. Es kam zu Klümpchenbildung. Mit dieser Streichfarbe erfolgte keine Beschichtung der Substrate M, P und T.

**Fazit**

Eine Dispergierung aus MCC-Slurry mit einem basischen pH-Wert und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Slurry war nicht möglich. Schon bei Zusammengeben kleinster Mengen kam es durch Neutralisierungsvorgänge zur Flockung und starker Agglomeration. Auch als alleiniges Pigment ließ sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer sauren Dispersion mit den drei Bindern PV, Sty/Bu und Sty/Ac nicht verarbeiten. Das Aufbringen eines Striches war mit den Dispersionen nicht möglich. Auch die Verwendung von teilverseiftem Polyvinylalkohol, im sauren pH-Bereich einsetzbar, führte nicht zu einer geeigneten Dispersion.

Streichfarbe 15 konnte nicht homogenisiert werden und wurde nicht zur Beschichtung der Substrate M, P und T eingesetzt.

### 6.2.2 Beurteilung der Strichqualität auf den drei Substraten sowie Oberflächencharakterisierung

**Rezeptur 4 – 7**  
Mechanische Eigenschaften

Alle Substrate (M, P, T) ließen sich sehr gut streichen. Ab Rezeptur 6 nahm die Strichqualität ab. Es kam zum Auftreten von Raketstreifen. Das Einstellen des Strichgewichtes war mitunter erschwert. Das Massegleichgewicht der Stanzlinge ließ sich nur sehr langsam einstellen.

Die mechanischen und optischen Eigenschaften sowie die dazugehörigen Flächengewichte der Konzentrationsreihe 4 – 7 sind in **Tabelle 7** im Anhang zu finden. Das anvisierte Flächengewicht von  $30 \text{ g/m}^2$  wurde annähernd konstant eingestellt. Die mechanischen Eigenschaften sind in Form der Zugfestigkeit und des E-Moduls gezeigt. Durch Aufbringen der Streichfarbe auf die Substrate nimmt die Zugfestigkeit zu. Mit Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes im Strich nehmen die Bruchdehnung bei allen drei Substraten und das E-Modul zu. In der folgenden graphischen Abbildung sind die jeweiligen Zugfestigkeiten der gestrichenen Proben mit den dazugehörigen Zugfestigkeiten der Substrate zum Vergleich aufgetragen.

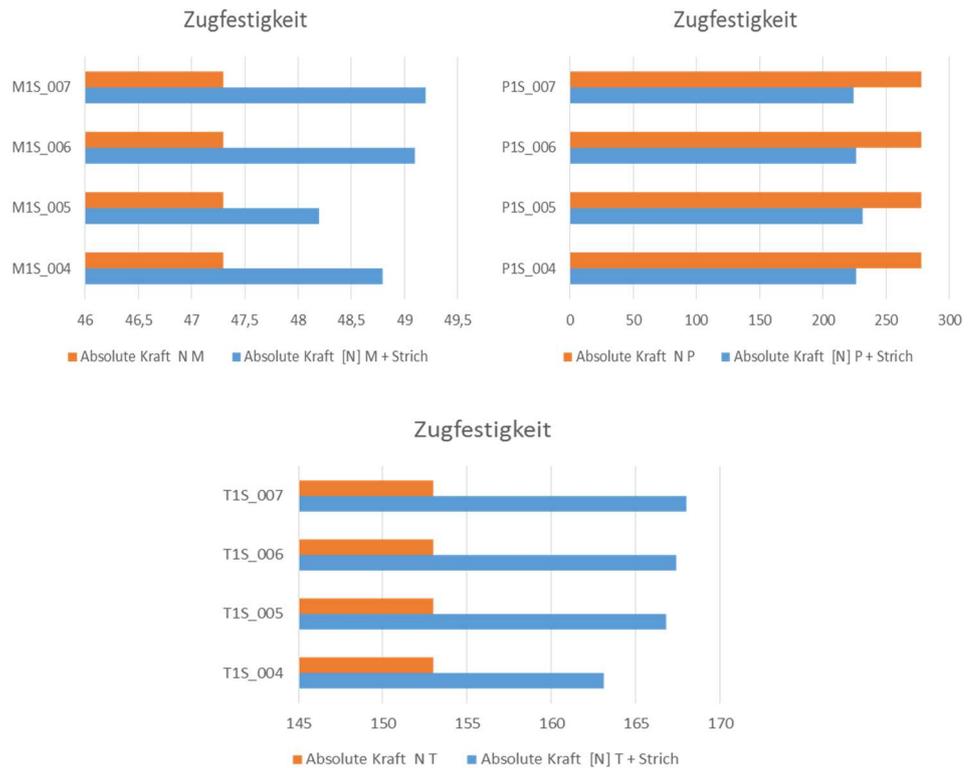


Abbildung 6: Darstellung der gemessenen Zugfestigkeiten als Absolute Kraft [N] der Substrate und der nach Rezept 4 – 7 gestrichenen Proben.

Mit Aufbringen eines 30 g/m<sup>2</sup>-Striches nach den Rezepturen 4 – 7 erhöht sich die Kraft, die zum Reißen des FSKs notwendig ist bei den Substraten M und T. Bei P mit dem höchsten Flächengewicht kommt es zur Verringerung der absoluten Kraft. Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt in den Konzentrationsreihen steigt die Zugfestigkeit. Bei P verzeichnet sich ein gegensätzliches Bild. Mit sinkendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt steigt die Zugfestigkeit an.

#### Rezeptur 4 – 7

Oberflächeneigenschaften

Die Oberflächeneigenschaften der gestrichenen Einfachsysteme wurden ermittelt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9** zusammengefasst. Bei den ermittelten Oberflächenenergien zeigten sich annähernd die gleichen Trends wie bei der Wegschlaggeschwindigkeit. Diese und die Oberflächenenergie lagen beim Strich mit reinem  $\text{CaCO}_3$  stets niedriger als bei der 90:10 Mischung (Rezeptur 5). Anschließend nahmen mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Strich die Wegschlaggeschwindigkeit und die Oberflächenenergie beim Substrat M und T ab. Die allgemeine Rauigkeit lag bei allen drei Substraten bei rund  $1\ \mu\text{m}$ . Das Verhältnis zwischen Tälern und Bergen war annähernd ausgeglichen mit der Tendenz zu etwas mehr Tälern. Laut der Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie (HgP) konnte bei allen Proben nach den Rezepten 4 – 7 ein mittlerer Porenradius von  $100\ \text{nm}$  erreicht werden. Mit Erhöhung des Silicaanteiles in der Reihe konnten sogar Porendurchmesser von  $80 - 90\ \text{nm}$  eingestellt werden. Die Wegschlaggeschwindigkeit wurde mittels der lösungsmittelbasierten Modelltinte bestimmt. Im Ergebnis zeigte sich, dass sie bei allen drei Reihen ähnlich und damit weitestgehend unabhängig von der Dicke des Substrates ausfiel. Die schnellsten Geschwindigkeiten wurden bei Verwendung des T-Substrates gefunden.

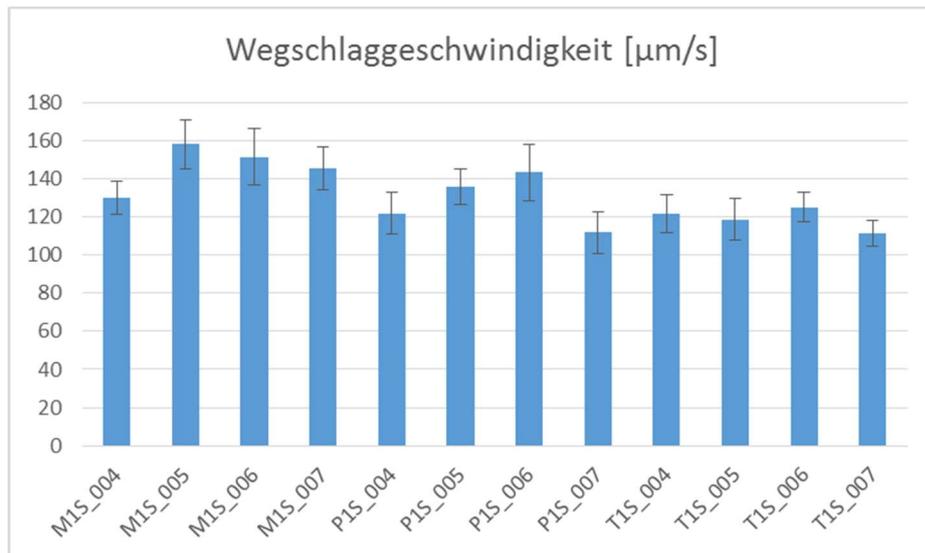


Abbildung 7: Graphische Darstellung der Wegschlaggeschwindigkeit mit der lösungsmittelbasierten Modelltinte von einfachgestrichenen FSK mit M, P, T als Substrat nach den Rezepten 4 – 7.

Anschließend wurde die Summe aus dem dispersen und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie der Proben M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 graphisch dargestellt.

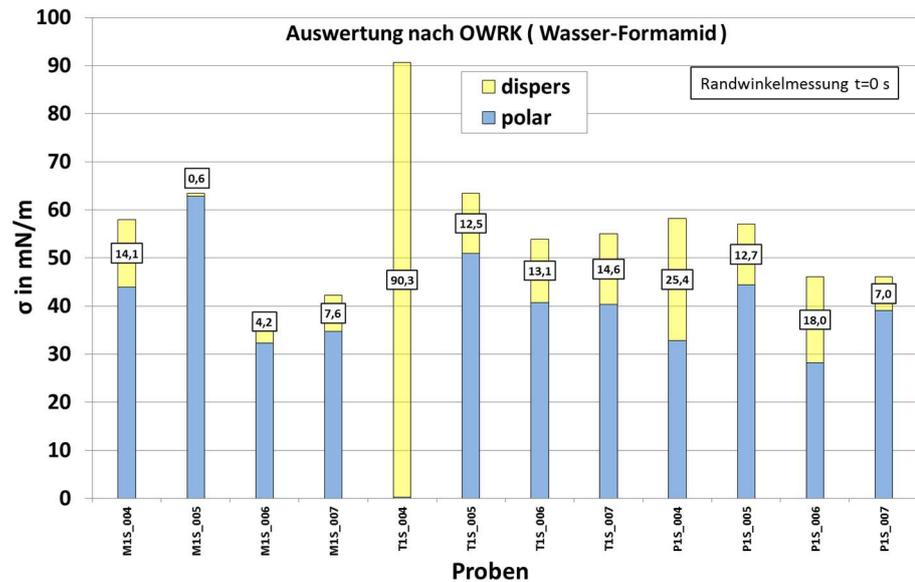


Abbildung 8: Die Summe aus dem dispersen und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie der Proben M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007.

Die Proben M1S\_005 und T1S\_004 werden nicht in die Bewertung miteingezogen. Die Oberflächenenergie schien mit Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes substratunabhängig ein Minimum zu durchlaufen, welches in den Absolutwerten variiert. Generell lagen die Gesamtenergien bei den Strichen nach Rezeptur 4 am Höchsten. Die Oberflächenenergie zeigte bei allen Proben einen höheren polaren als dispersen Anteil.

In **Abbildung 9** sind die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Proben M1S\_004 – M1S\_007 auf dem Substrat M dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Morphologieänderung von Plättchen zu Stäbchen durch den Zusatz des SiO<sub>2</sub> und dessen sukzessive Anteilerhöhung. Dadurch erhöhte sich die Porosität und die Porendurchmesser wurden verkleinert. Die dichteste Packung schien bei der 90:10 Mischung (M1S\_005) vorzuliegen.

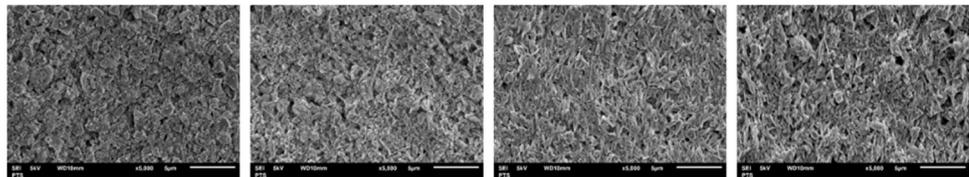


Abbildung 9: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von M1S\_004 – M1S\_007 (von links nach rechts).

In **Abbildung 10** sind die (REM)-Aufnahmen der Proben P1S\_004 – P1S\_007 auf dem Substrat P dargestellt. Hier konnten ähnliche Erkenntnisse gewonnen werden.

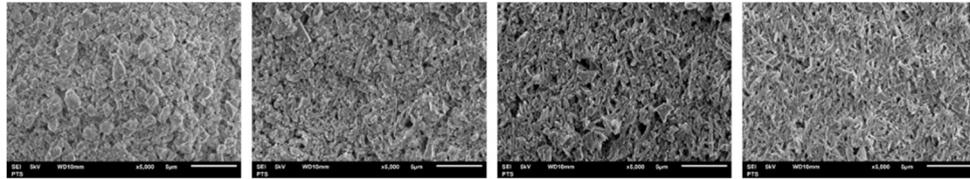


Abbildung 10: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von P1S\_004 – P1S\_007 (von links nach rechts).

In **Abbildung 11** sind die (REM)-Aufnahmen der Proben T1S\_004 – T1S\_007 auf dem Substrat T dargestellt. Hier konnten ähnliche Erkenntnisse gewonnen werden.

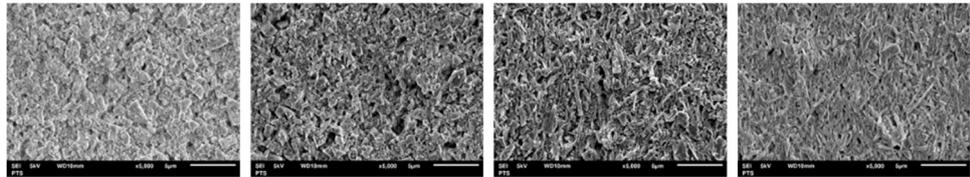
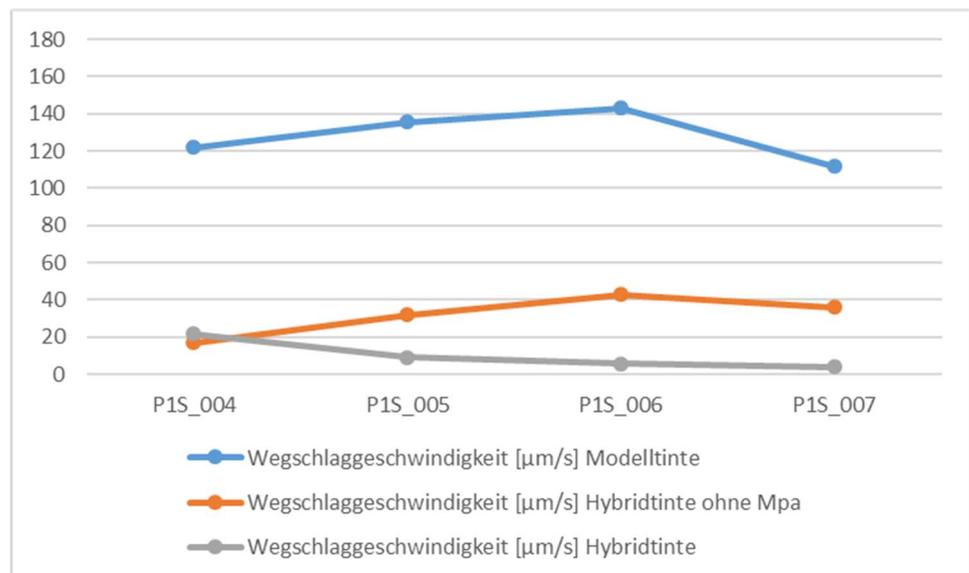
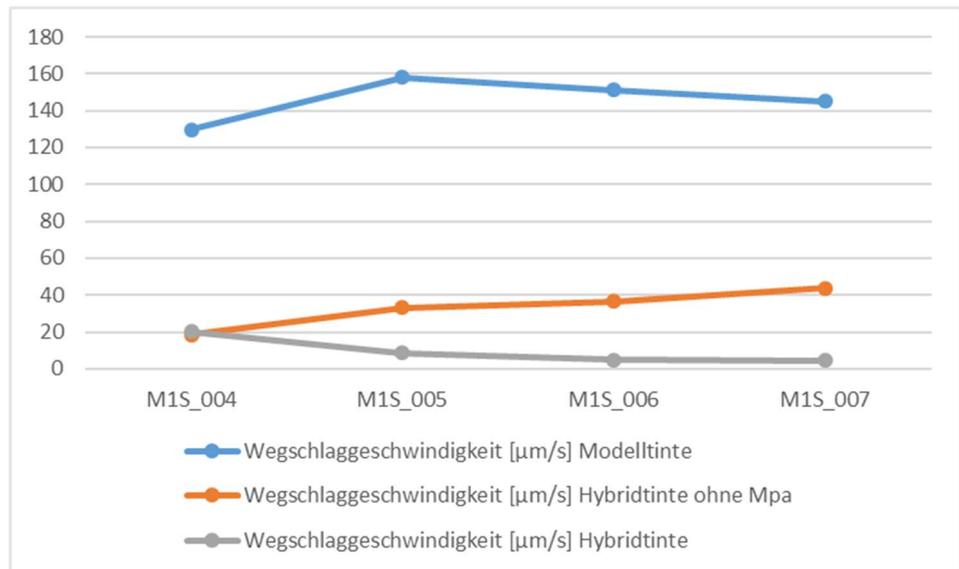


Abbildung 11: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von T1S\_004 – T1S\_007 (von links nach rechts).

#### Rezeptur 4 – 7

##### Vergleich der Tinten

Im nächsten Schritt wurde das Wegschlagverhalten der Proben M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 mit der Tintenformulierung analog zur Hybridtinte ohne Au-Partikel der Hybridtinte bestimmt und anschließend mit der Hybridtinte selbst. Die Tinte ohne Metallpartikel wurde zum Applizieren mit H<sub>2</sub>O stark verdünnt (60 mL). Das Zielvolumen von 20 pL konnte mit dieser Tinte nicht eingestellt werden (40 – 55 pL). Nach jedem dritten Messpunkt musste die Piezo-Einheit zur Erzeugung neuer Tropfen gespült werden. Wahrscheinliche Ursache war die auch nach der Verdünnung vorliegende sehr hohe Viskosität von 16 mPas und das Fehlen von Tintenadditiven, die sich negativ auf die Stabilität (Eintrocknungseffekte an der Kapillarspitze) auswirkten. Die Hybridtinte wurde ebenfalls zum Applizieren mit H<sub>2</sub>O im Verhältnis 1:1 verdünnt. Auch hier fiel das Zielvolumen mit 50 – 65 pL höher aus. Nach fast jedem Messpunkt wurde ausgiebig gespült. Die Daten sind in **Tabelle 10** gezeigt. Die Messdaten für die Wegschlaggeschwindigkeiten wurden im Folgenden auch graphisch aufgetragen.



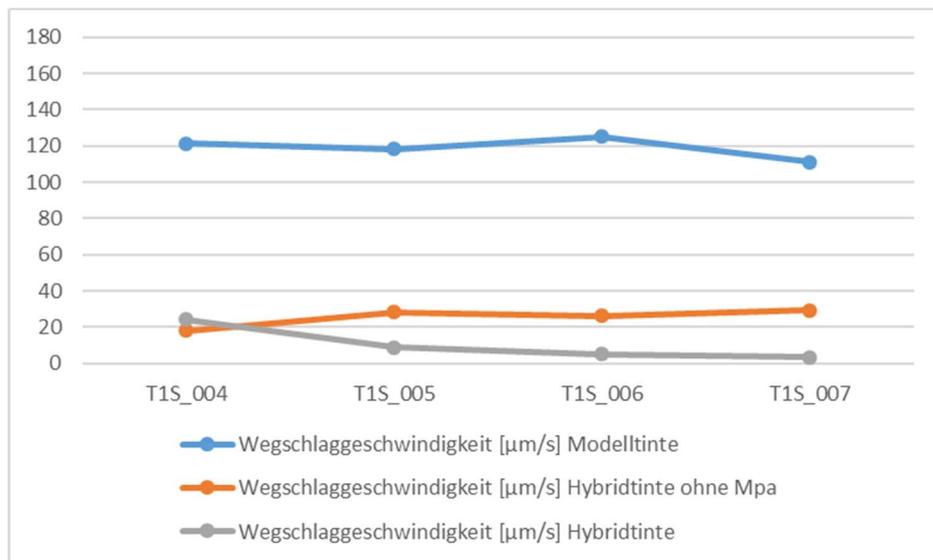


Abbildung 12: Graphische Darstellung der Wegschlaggeschwindigkeiten der Modelltinte (blau), der Tintenformulierung ohne Au-Partikel (orange) und der Hybridtinte (grau) auf den Proben M1S\_004-007 (oben), P1S\_004-007 (Mitte) und T1S\_004-007 (unten).

Bei Verwendung der Tintenformulierung ohne Au-Partikel auf den einzelnen Proben stieg die Wegschlaggeschwindigkeit bei M mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt an. Bei P lag das Maximum bei dem Verhältnis 60:40, während bei T kein Trend erkennbar ist. Nur bei der Rezeptur 4 findet sich bei jeder Reihe die niedrigste Wegschlaggeschwindigkeit. Bei Verwendung der Hybridtinte ließ sich für alle Probenreihen ein vergleichbarer Verlauf erkennen. Bei der Rezeptur 4 ohne SiO<sub>2</sub> wurden die höchsten Wegschlaggeschwindigkeiten gemessen. Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt nahm die Wegschlaggeschwindigkeit bei allen Proben ab. Das wies auf eine Wechselwirkung zwischen den Au-Partikeln und der Oberfläche der gestrichenen Systeme hin.

**Rezeptur 4 – 7**  
Zusammenhang  
zwischen Poren-  
radius und Poro-  
sität

Aus dem Diagramm in **Abbildung 13** ist für die Proben M1S\_004 – 007 und T1S\_004 – 007 erkennbar, dass sich in Gegenwart und Erhöhung eines SiO<sub>2</sub>-Anteils der mittlere Porenradius verkleinert. Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Anteil wurde immer mehr die dichte Partikelverteilung erreicht. Im Gegensatz dazu stieg die Porosität. Es wurden immer kleinere Poren gebildet. Bei P1S\_004 – 007 sank der mittlere Porenradius erst beim Erreichen des höchsten SiO<sub>2</sub>-Gehaltes. Allerdings stieg auch bei diesen Proben die Porosität mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Anteil. Es bildeten sich daher immer mehr Poren durch die dichtere Packung.

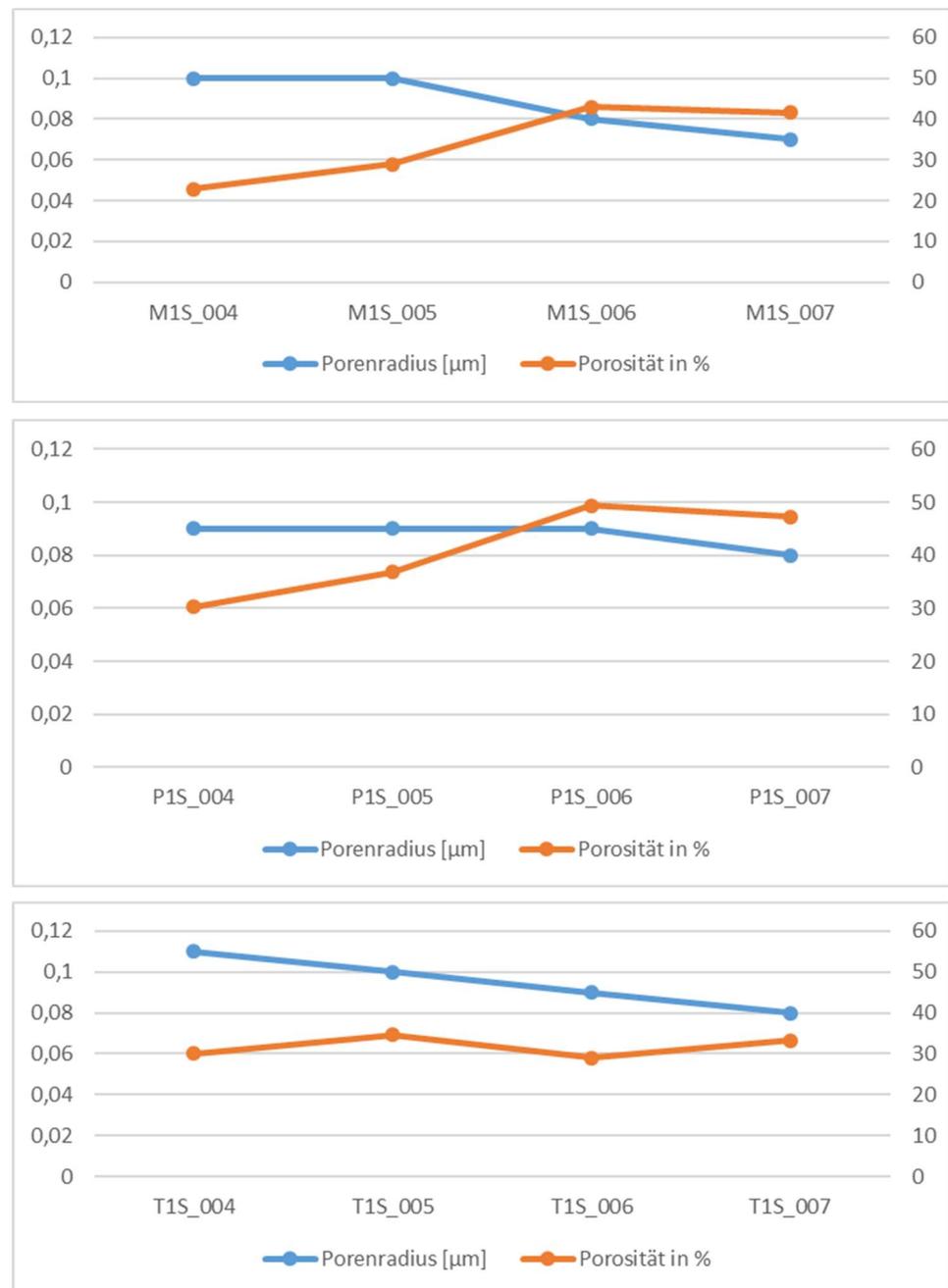
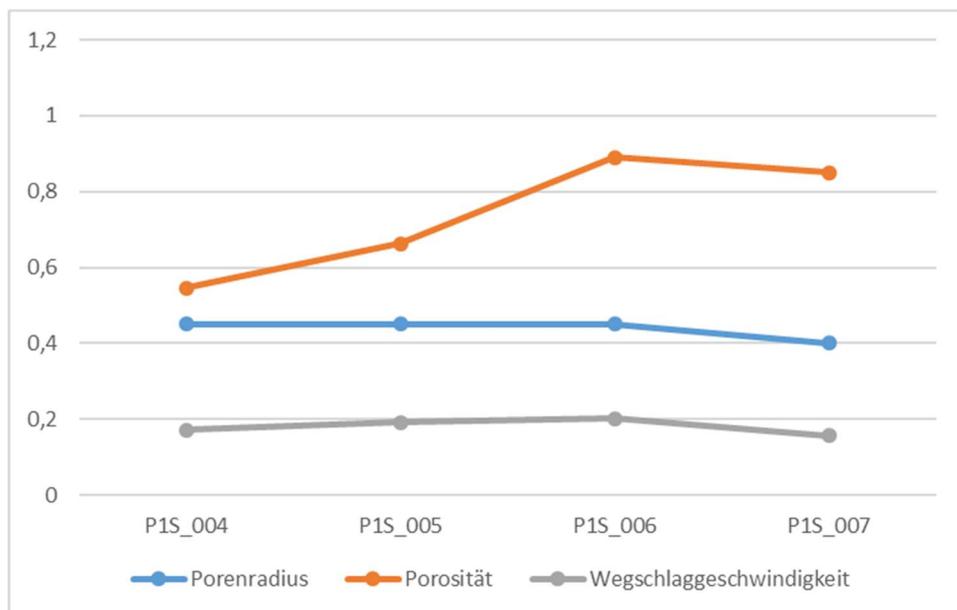
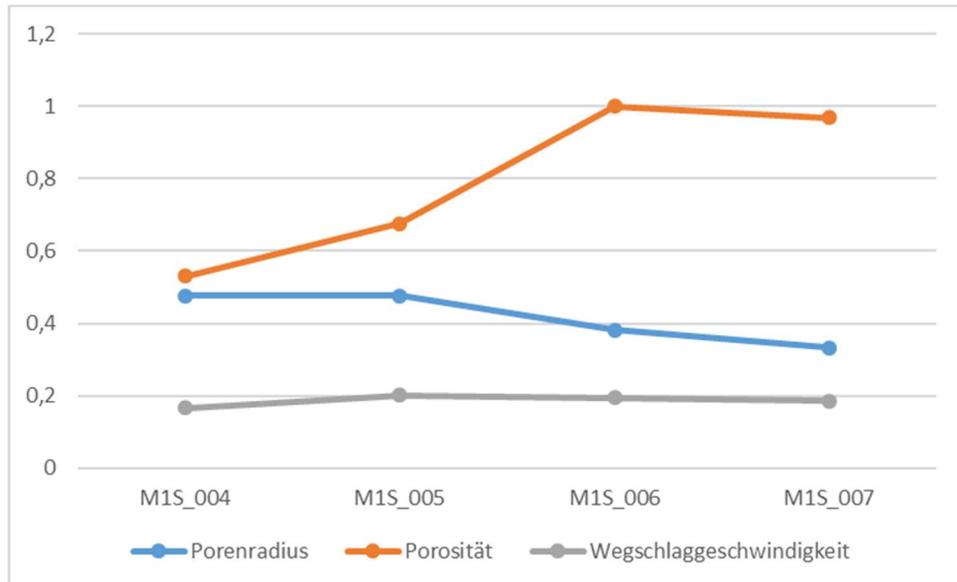


Abbildung 13: Graphische Darstellung der ermittelten mittleren Porenradien und der dazugehörigen Porosität der Proben M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007.

**Rezeptur 4 – 7**

Zusammenhang zwischen Porenradius, Porosität und Wegschlagverhalten

Zum besseren Vergleich der mittleren Porenradien, der Porosität und der Wegschlaggeschwindigkeiten der Proben untereinander wurden die einzelnen Werte normiert und dann in drei Diagrammen dargestellt.



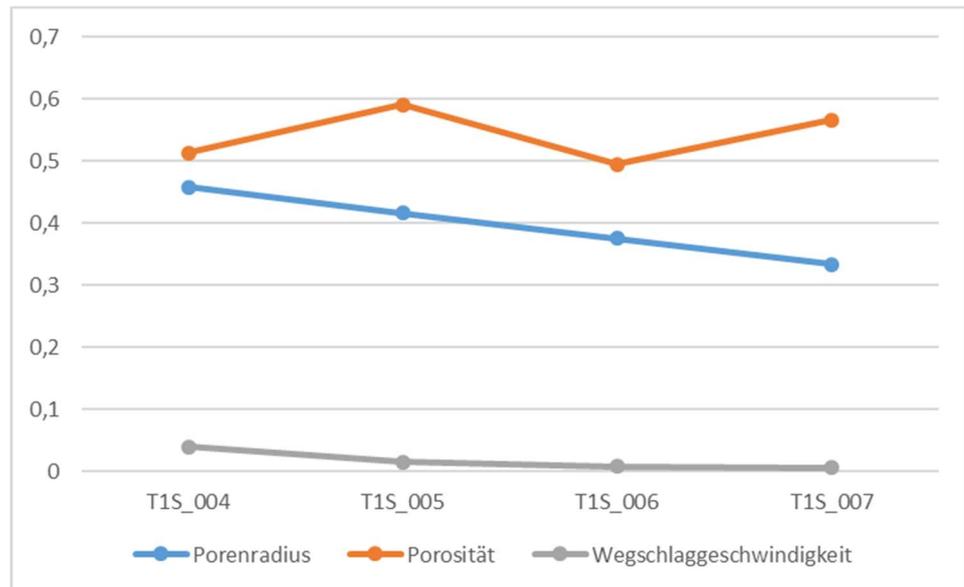


Abbildung 14: Graphische Darstellung der normierten Werte der Porenradien (blau), der dazugehörigen Porosität (orange) und der Wegschlaggeschwindigkeiten (grau) der Hybridtinte der Proben M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007.

Bei der M-Reihe (oben links) stieg die Porosität mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt an und durchlief ein Maximum bei der 60:40-Mischung. Gleichzeitig nahm der mittlere Porenradius ab. Die Wegschlaggeschwindigkeit nahm auch in Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  zu. Das Maximum lag hier allerdings bei der 90:10-Mischung. Bei der P-Reihe war das gleiche Verhalten für die Porosität und die Wegschlaggeschwindigkeit beobachtbar. Das Maximum lag bei der Wegschlaggeschwindigkeit allerdings bei der 60:40-Mischung. Die mittleren Porenradien blieben in dieser Reihe nahezu unverändert. Bei der T-Reihe nahm der mittlere Porenradius mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ab. Die Wegschlaggeschwindigkeit durchlief ein Maximum bei der 60:40-Mischung. Ein Trend war nicht erkennbar.

Das gewählte Substrat hatte auf die spätere Porosität keinen Einfluss. Es beeinflusste die Lage des Maximums bei der Wegschlaggeschwindigkeit. Je höher das Flächengewicht des Substrates war, umso mehr verschob sich das Maximum der Wegschlaggeschwindigkeit in Richtung des höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes.

### Rezeptur 9 – 11

Mechanische Eigenschaften

Alle Substrate (M, P, T) ließen sich sehr gut streichen. Das erzielte Flächen-gewicht von 30 g/m<sup>2</sup> (**Tabelle 7**) konnte nahezu bei allen Proben eingestellt werden. Im Vergleich zu den Strichen nach Rezeptur 4 – 7 konnte bei dieser Reihe bei allen Proben eine Abnahme der absoluten Kraftereinwirkung und des E-Moduls beobachtet werden. In der folgenden graphischen Abbildung sind die jeweiligen Zugfestigkeiten der gestrichenen Proben nach den Rezepturen 4 – 6 und 9 – 11 zum Vergleich aufgetragen.

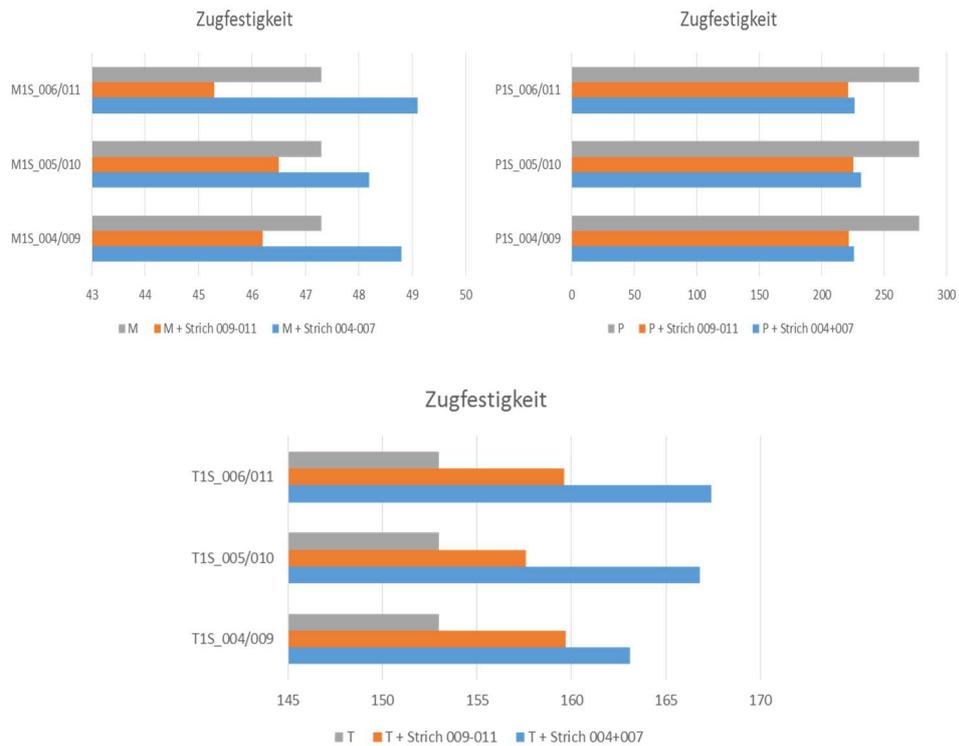


Abbildung 15: Darstellung der gemessenen Zugfestigkeiten als Absolute Kraft [N] der Substrate und der nach Rezept 4 – 6 und 9 – 11 gestrichenen Proben.

Mit Aufbringen eines 30 g/m<sup>2</sup>-Striches nach den Rezepturen 4 – 6 und 9 – 11 erhöht sich bei Verwendung von T als Substrat die Kraft, die zum Reißen des FSKs notwendig ist. Generell liegen die Zugfestigkeiten der zweiten Rezepturreihe niedriger als 4 – 6. Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt erniedrigt sich die Zugfestigkeit.

### Rezeptur 9 – 11

#### Oberflächeneigenschaften

Die Oberflächeneigenschaften der gestrichenen Einfachsysteme wurden ermittelt. Die Ergebnisse wurden in **Tabelle 9** zusammengefasst. Bei den ermittelten Oberflächenenergien nahmen mit steigendem Si-Gehalt der polare Anteil auf allen Substraten ab und der disperse Anteil zu. Auch die Wegschlaggeschwindigkeit nahm mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Strich auf allen drei Substraten zu. Die allgemeine Rauigkeit lag bei allen drei Reihen im Bereich von 1 – 1,5 µm. Nur bei den P-Proben lagen die Werte unterhalb 1 µm. In den Proben wurden mehr Täler als Berge gebildet. Das Verhältnis betrug nahezu 2:1. Bei T1S\_011 lag das Verhältnis zwischen Tälern und Bergen annähernd gleich. Alle mittleren Porenradien lagen über 160 nm. Mit steigendem Si-Gehalt wurde ein Anstieg des mittleren Porenradius gefunden. Mit steigendem Porenradius nahm die dazugehörige Porosität in den P- und T-Reihen ab.

Die Wegschlaggeschwindigkeit der Proben M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011 sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Es zeigte sich eine klare Abhängigkeit vom SiO<sub>2</sub>-Gehalt. Die Absolutwerte zeigten keine oder nur geringfügige Abhängigkeiten vom verwendeten Substrat (M, P, T). Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Strich stieg die Wegschlaggeschwindigkeit bei allen drei Reihen an.

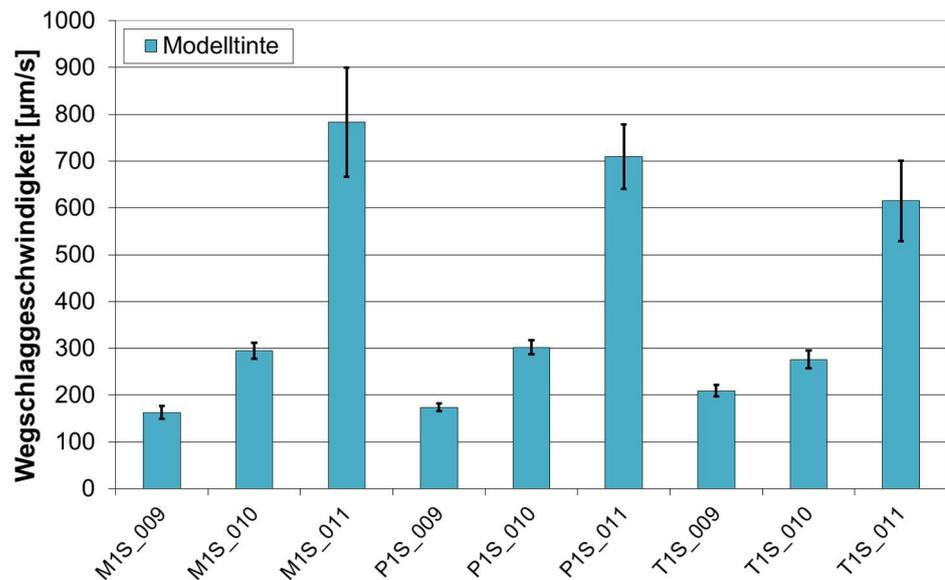


Abbildung 16: Graphische Darstellung der Wegschlaggeschwindigkeit mit der lösungsmittelbasierten Modelltinte von einfachgestrichenen FSK mit M, P, T als Substrat nach den Rezepten 9 – 11.

Anschließend wurde die Summe aus dem dispersen und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie der Proben M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011 graphisch dargestellt.

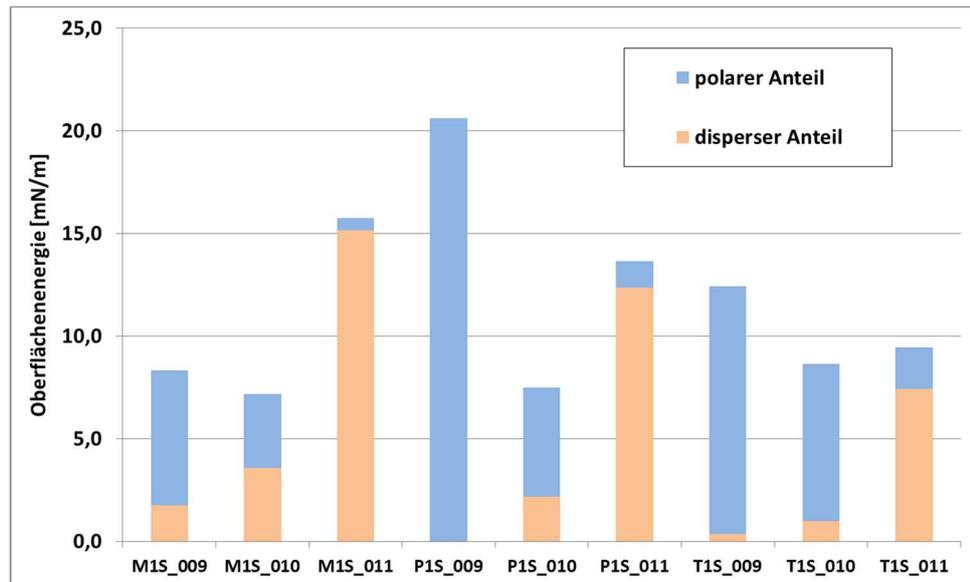


Abbildung 17: Die Summe aus dem dispersen und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie der Proben M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011.

Die Messungen M1S\_011 und P1S\_009 wurde nicht in die Auswertung mit herangezogen.. Die Gesamtsumme der Oberflächenenergie schien in den Absolutwerten substratabhängig zu sein. Ansonsten durchlief jede Reihe ein Minimum bei Rezeptur 10. Mit steigendem Anteil an SiO<sub>2</sub> nahm der disperse Anteil der Oberflächenenergie zu.

In **Abbildung 18** sind die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Proben M1S\_009 – M1S\_011 auf dem Substrat M dargestellt. Deutlich erkennbar ist die Morphologieänderung von Stäbchen zu Plättchen durch den Zusatz des SiO<sub>2</sub> und dessen sukzessive Anteilerhöhung. Dadurch vergrößert sich die Porosität und der Porenradius.

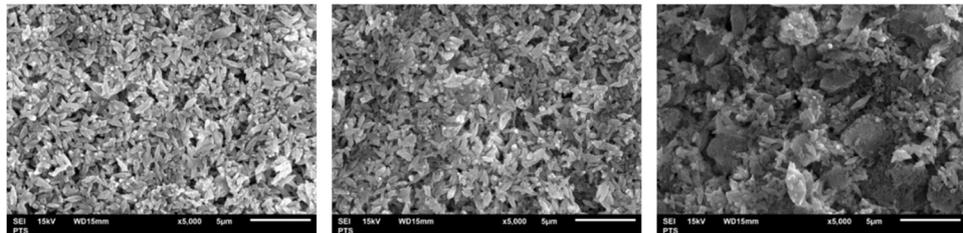


Abbildung 18: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von M1S\_009 – M1S\_011 (von links nach rechts).

In **Abbildung 19** sind die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Proben P1S\_009 – P1S\_011 auf dem Substrat T dargestellt. Hier konnten ähnliche Erkenntnisse gewonnen werden.

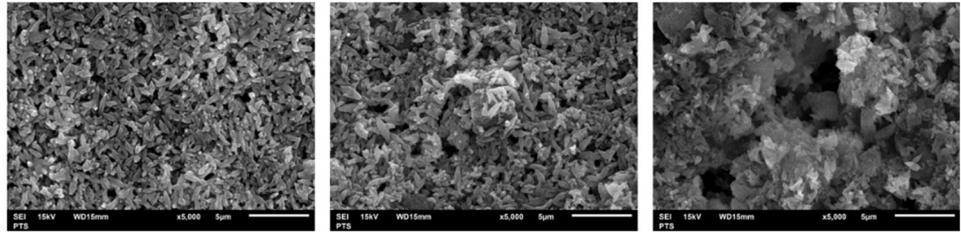


Abbildung 19: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von P1S\_009 – P1S\_011 (von links nach rechts).

In **Abbildung 20** sind die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Proben T1S\_009 – T1S\_011 auf dem Substrat T dargestellt. Hier konnten ähnliche Erkenntnisse gewonnen werden.

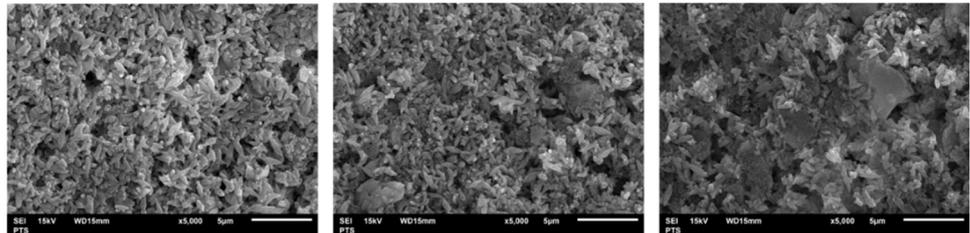


Abbildung 20: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von T1S\_009 – T1S\_011 (von links nach rechts).

#### Rezeptur 9 – 11

Zusammenhang zwischen Porenradius und Porosität

Aus dem Diagramm in **Abbildung 21** ist für jede Proben M1S\_009 – 011, P1S\_009 - 011 und T1S\_009 – 011 erkennbar, dass sich der mittlere Porenradius mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt erhöht. Die jeweiligen Absolutwerte schwankten abhängig vom verwendeten Substrat. Den gegenläufigen Trend zeigte die Porosität, die mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt sank. Ausnahme war die Probe M1S\_011. Die Schlussfolgerung lag nahe, dass mit höherem Silica-Anteil mehr Defekte (Risse) in die Oberfläche eingebracht wurden, d.h. weniger Poren aber dafür große Defekte.

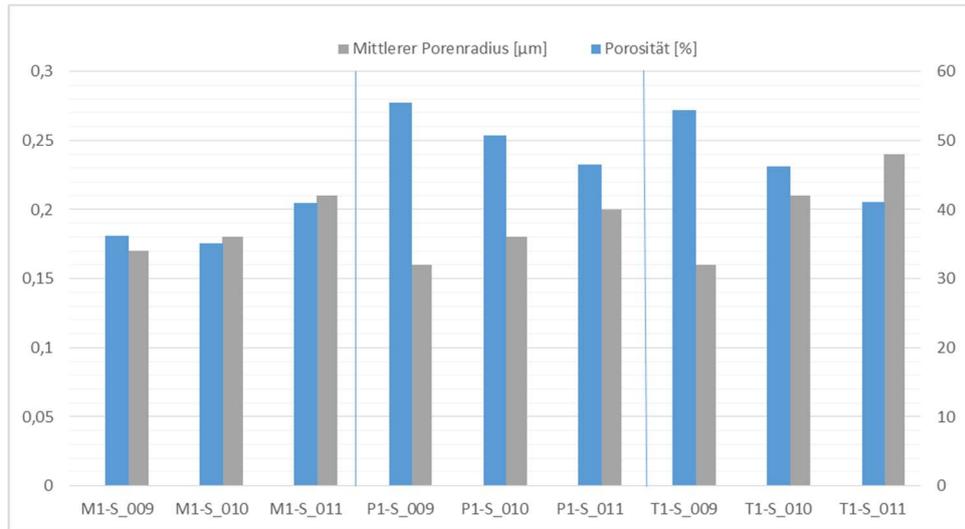
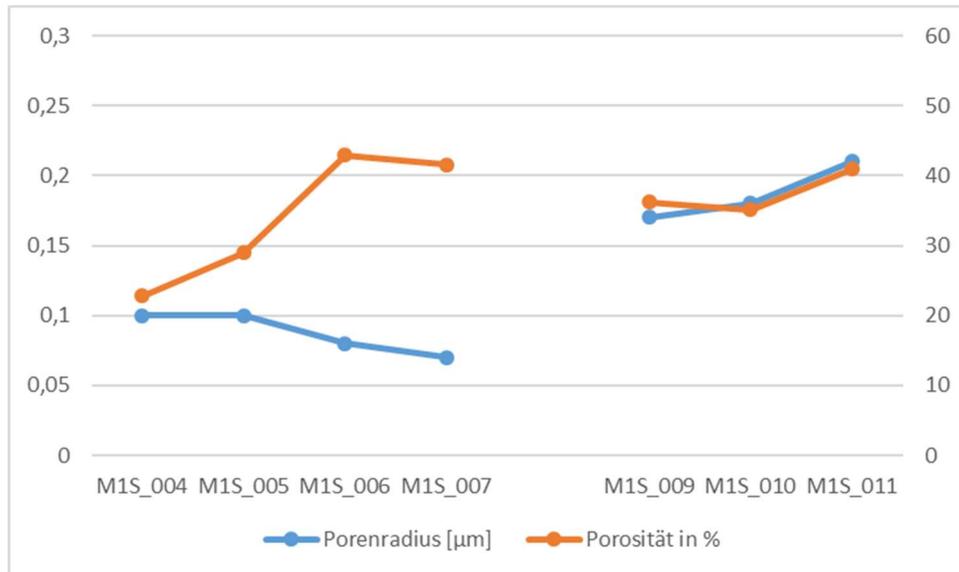


Abbildung 21: Graphische Darstellung der ermittelten mittleren Porenradien und der dazugehörigen Porosität der Proben M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011.

In **Abbildung 22** sind zum Vergleich die mittleren Porenradien und die Porosität von beiden Streichfarbenreihen M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011 dargestellt.



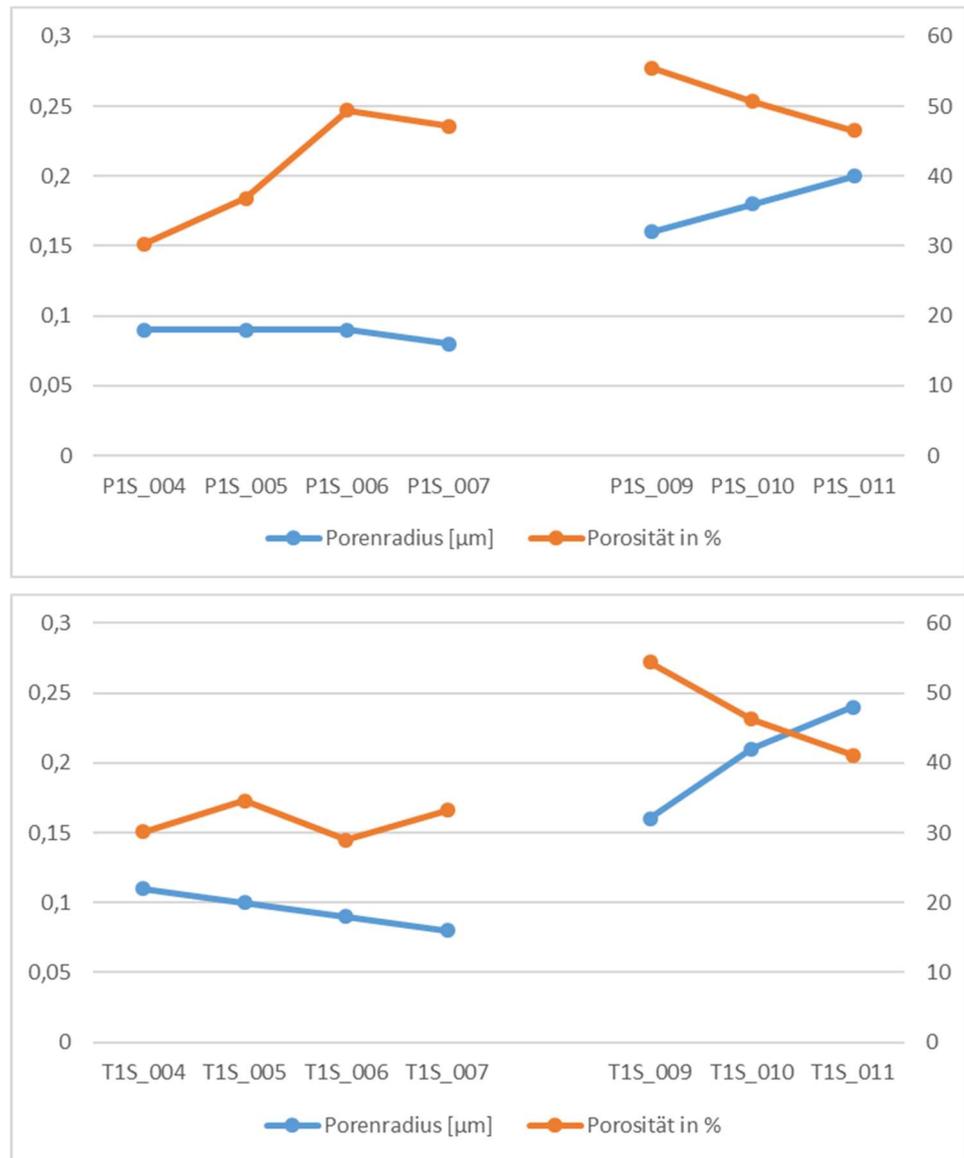


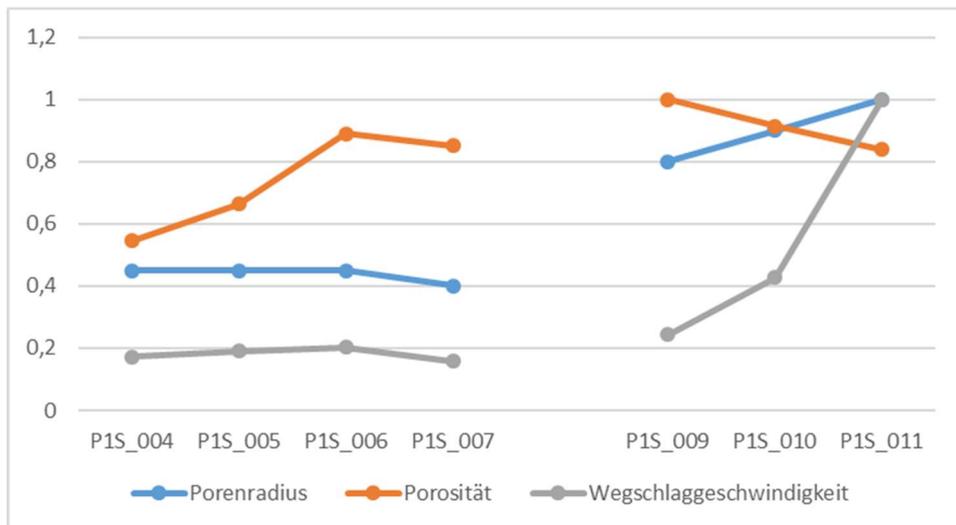
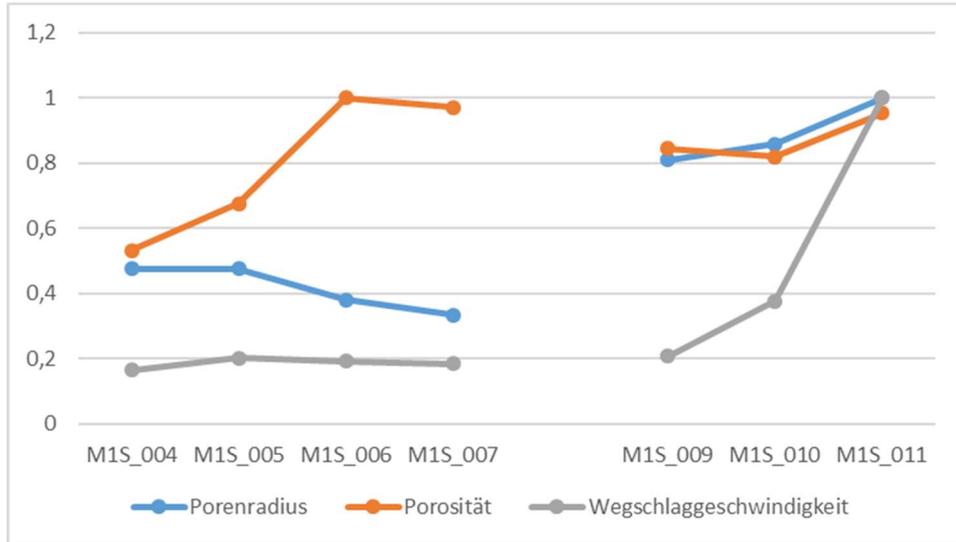
Abbildung 22: Graphische Darstellung der ermittelten mittleren Porenradien (blau) und der dazugehörigen Porosität (orange) von beiden Streichfarbenreihen: M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011.

Es ist eindeutig erkennbar, dass die mittleren Porenradien der zweiten Streichfarbenreihe nach den Rezepturen 9-011 höher ausfallen als bei 4-7. Mit Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes stieg der Porenradius noch weiter an. Der gegenteilige Effekt ist für die Reihe 4-7 zu sehen. **Fazit:** Wenn der Porenradius über die Reihe sank, stieg die Porosität oder vice versa.

**Rezeptur 4 – 7, 9 – 11**

Zusammenhang zwischen Porenradius, Porosität und Wegschlagverhalten

Zum besseren Vergleich der mittleren Porenradien, der Porosität und der Wegschlaggeschwindigkeiten der Reihen untereinander wurden die einzelnen Werte normiert und dann in drei Diagrammen dargestellt.



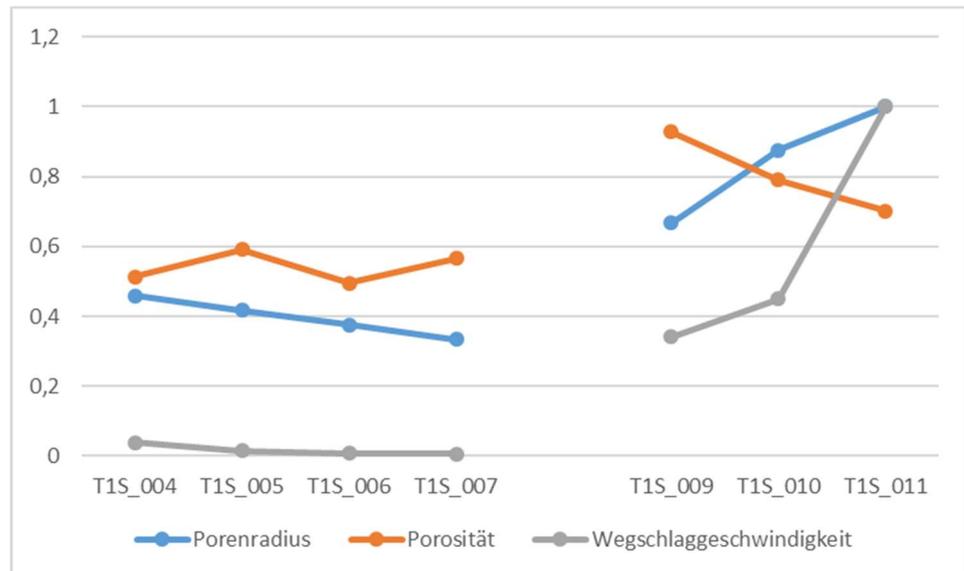


Abbildung 23: Schematische Darstellung der normierten Werte der Porengröße (blau), der Porosität (orange) und des Wegschlagverhaltens (grau) von beiden Streichfarbenreihen: M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011.

Der Einfluss des Wegschlagverhaltens war analog zum mittleren Porenradius in beiden Streichfarbenreihen M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011 und folgte damit den gleichen Trends.

#### Rezeptur 13, 14

##### Mechanische Eigenschaften

Das erzielte Flächengewicht von  $30 \text{ g/m}^2$  (*Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.*) konnte nahezu bei allen Proben eingestellt werden. Im Vergleich zu den Strichen nach Rezeptur 4 – 7 und 11 - 13 nahmen bei dieser Reihe bei allen Proben die Zugfestigkeit und das E-Modul ab. Bei der Pigmentzusammensetzung 90:10 konnten in dieser Rezepturreihe Maxima bei den mechanischen Eigenschaften gefunden werden. Mit Ausnahme der Probenreihe, die auf dem Substrat T appliziert wurde. Dort zeigte sich ein Minimum bei der 90:10 Zusammensetzung.

In der folgenden graphischen Abbildung sind die jeweiligen Zugfestigkeiten der gestrichenen Proben nach den Rezepturen 4, 5, 9, 10, 13 und 14 mit den dazugehörigen Zugfestigkeiten der Substrate zum Vergleich aufgetragen.

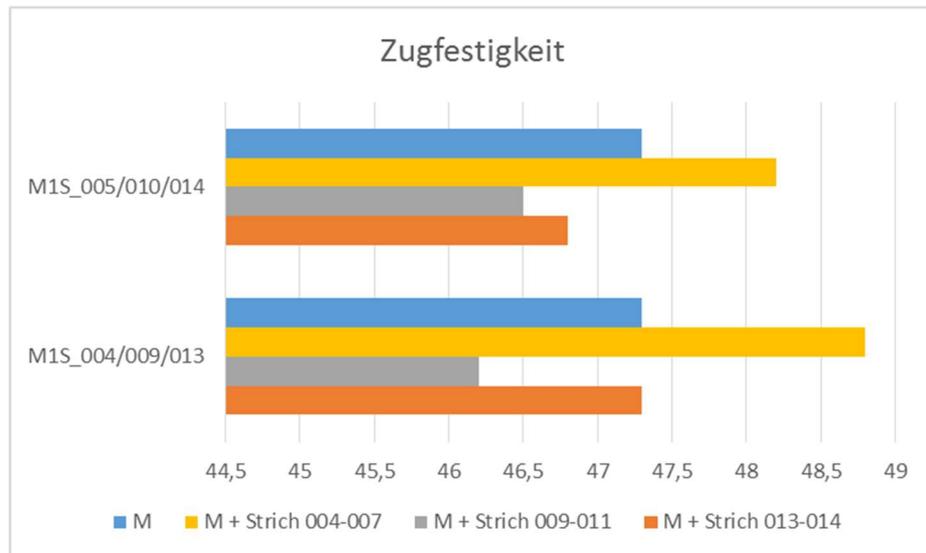


Abbildung 24: Darstellung der gemessenen Zugfestigkeiten als Absolute Kraft [N] der Substrate und der nach Rezept 4, 5, 9, 10, 13 und 14 gestrichenen Proben.

Generell lagen die Zugfestigkeiten der dritten Rezepturreihe zwischen den Werten der ersten 4 und 5 sowie der zweiten Reihe 9 und 10. Der Einfluss des Striches auf die Zugfestigkeit wurde hauptsächlich vom Substrat bestimmt. Der jeweilige Strich besaß nur maginalen Einfluss. Die Zugfestigkeiten von P1S\_013 und 014 sowie T1S\_013 und 014 konnten mit den anderen Reihen nicht verglichen werden, da die Untersuchung in CD und nicht in MD-Richtung erfolgte.

#### Rezeptur 13, 14 Oberflächeneigenschaften

Die Oberflächeneigenschaften der gestrichenen Einfachsysteme wurden ermittelt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9** zusammengefasst. Bei den ermittelten Oberflächenenergien nahmen mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt der polare Anteil auf allen Proben ab und der disperse Anteil zu (**Abbildung 25**). Insgesamt setzte sich die Oberflächenenergie aus einem höheren dispersen Anteil als polaren zusammen. Ausnahme waren die T-Proben. Hier wurde der gegenteilige Effekt festgestellt. Auch die Wegschlaggeschwindigkeit nahm mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Strich in allen drei Reihen zu (**Abbildung 26**). Die Wegschlaggeschwindigkeiten fielen generell sehr gering aus. Es war eine klare Abhängigkeit vom SiO<sub>2</sub>-Gehalt erkennbar. Die Absolutwerte zeigten keine oder nur geringfügige Abhängigkeiten vom verwendeten Substrat (M, P, T). Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt im Strich stieg die Wegschlaggeschwindigkeit bei allen drei Reihen an. Die allgemeine Rauigkeit lag bei allen drei Reihen im Bereich von 1 – 1,5 µm. In den Proben wurden mehr Täler als Berge gebildet. Ausnahme war die Probe T1S\_013. Hier lag das Verhältnis zwischen Tälern und Bergen annähernd gleich. Die gefundenen mittleren Porenradien sehr gering aus und lagen zwischen 30 – 70 nm. Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt nahm der mittlere Porenradius ab. Mit sinkendem Porenradius nahm die dazugehörige Porosität zu.

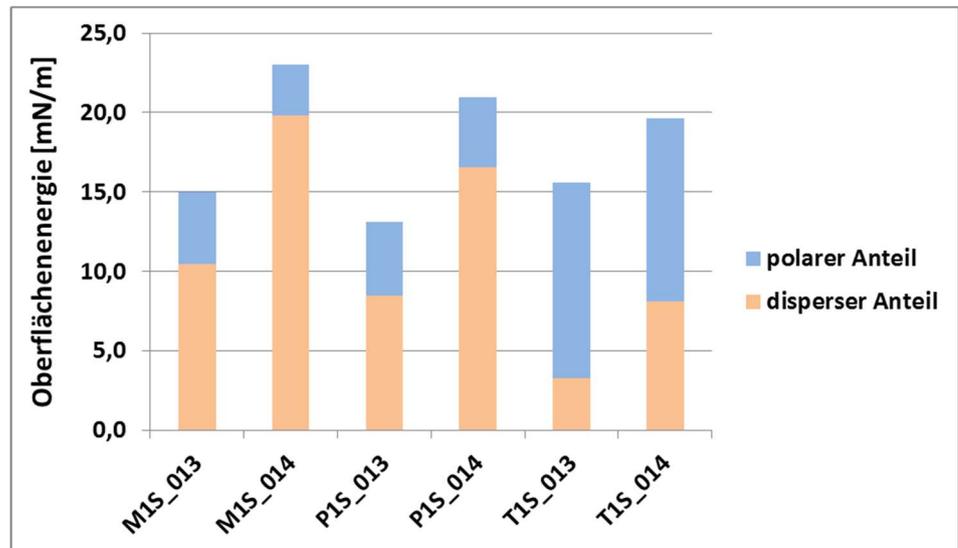


Abbildung 25: Die Summe aus dem dispersen und dem polaren Anteil der Oberflächenenergie der Proben M1S\_013-014, P1S\_013-014 und T1S\_013-014.

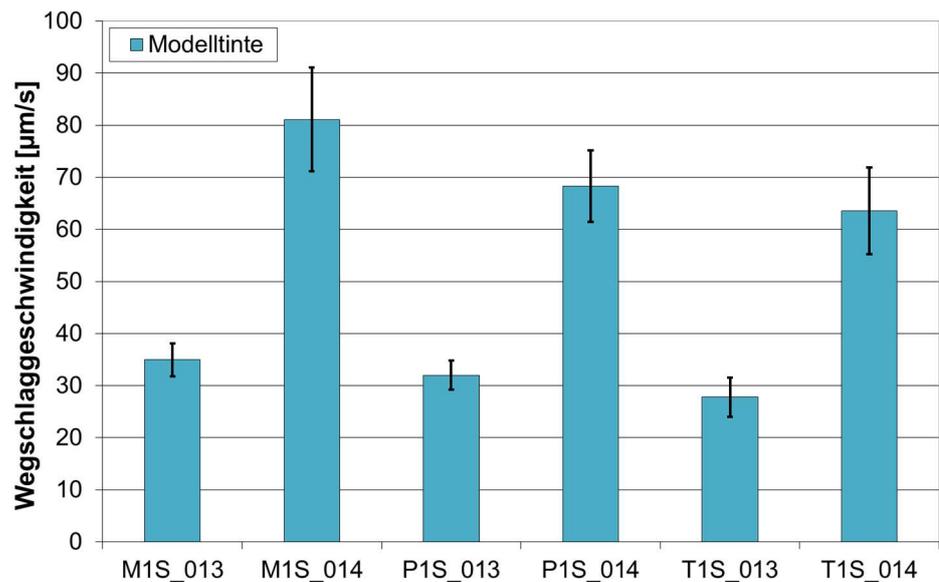


Abbildung 26: Graphische Darstellung der Wegschlaggeschwindigkeit mit der lösungsmittelbasierten Modelltinte von einfachgestrichenen FSK mit M, P, T als Substrat nach den Rezepten 13 und 14.

In **Abbildung 27** sind die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Proben M1S\_013 – M1S\_014 auf dem Substrat M dargestellt. Bei beiden Proben scheint sich eine dichte poröse Oberfläche gebildet zu haben. Es sind keine Unterschiede durch die SiO<sub>2</sub>-Gehalterhöhung erkennbar.

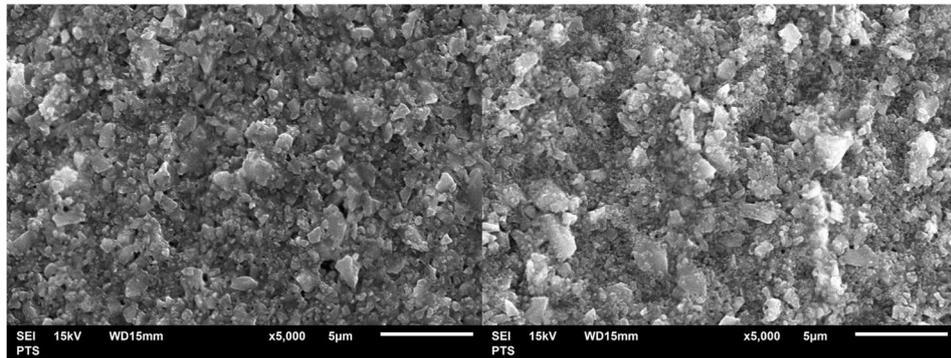


Abbildung 27: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von M1S\_013 – M1S\_014 (von links nach rechts).

In **Abbildung 28** sind die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Proben P1S\_013 – P1S\_014 auf dem Substrat T dargestellt. Bei beiden Proben scheint sich eine dichte poröse Oberfläche gebildet zu haben. Es sind keine Unterschiede durch die SiO<sub>2</sub>-Gehalterhöhung erkennbar.

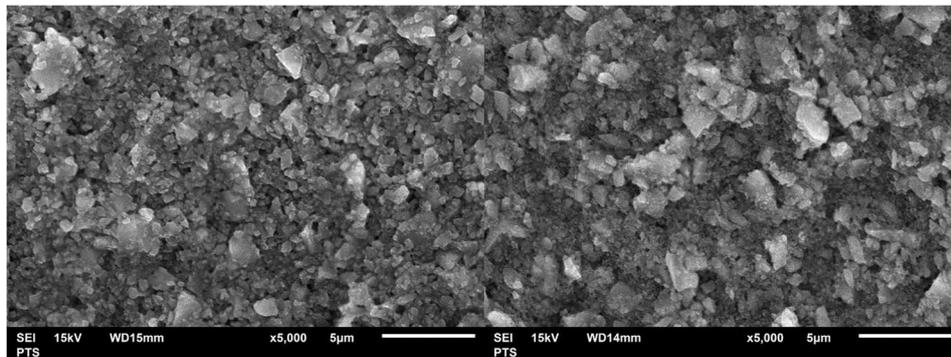


Abbildung 28: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von P1S\_009 – P1S\_011 (von links nach rechts).

In **Abbildung 29** sind die Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Proben T1S\_013 – T1S\_014 auf dem Substrat T dargestellt. Bei beiden Proben scheint sich eine dichte poröse Oberfläche gebildet zu haben. Es sind keine Unterschiede durch die SiO<sub>2</sub>-Gehalterhöhung erkennbar.

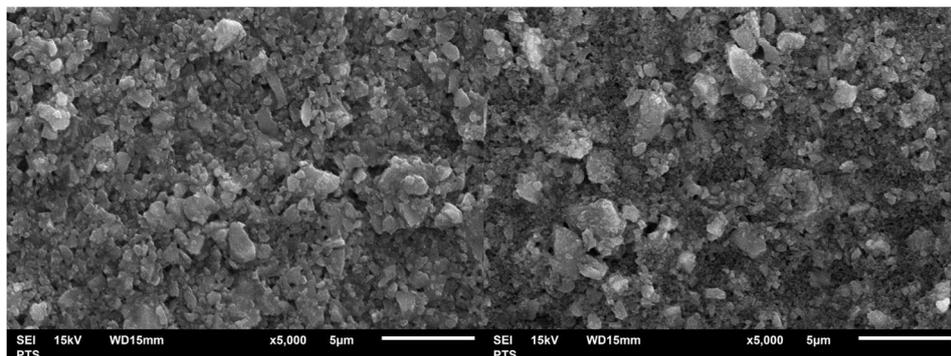
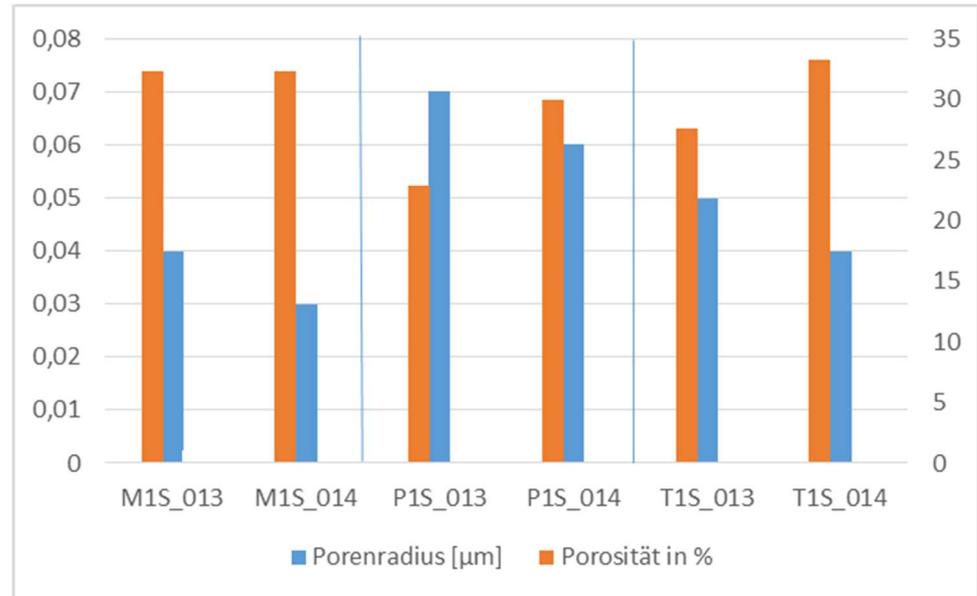


Abbildung 29: Die Querschnittfläche in 5000-facher Auflösung von P1S\_009 – P1S\_011 (von links nach rechts).

**Rezeptur 4 – 7, 9 – 11, 13, 14**

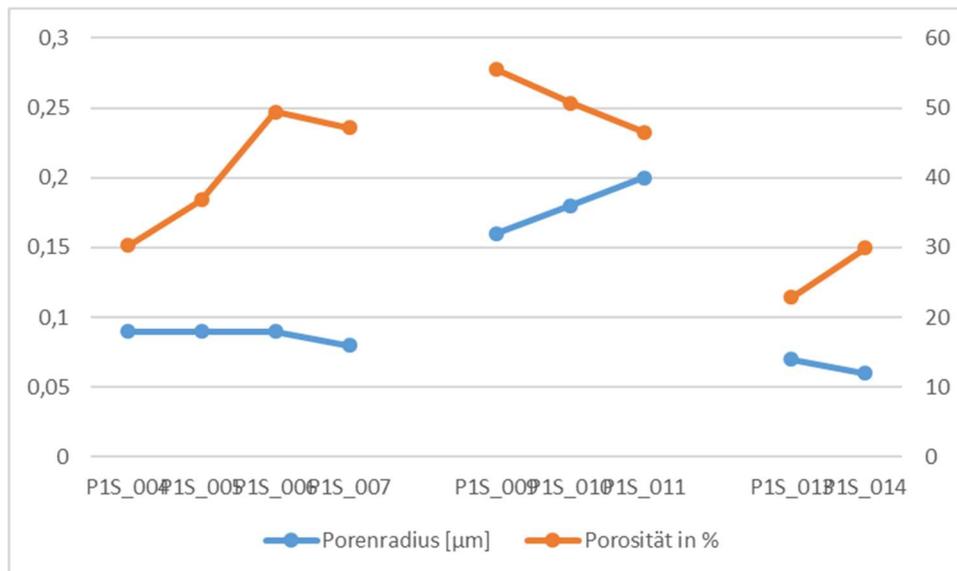
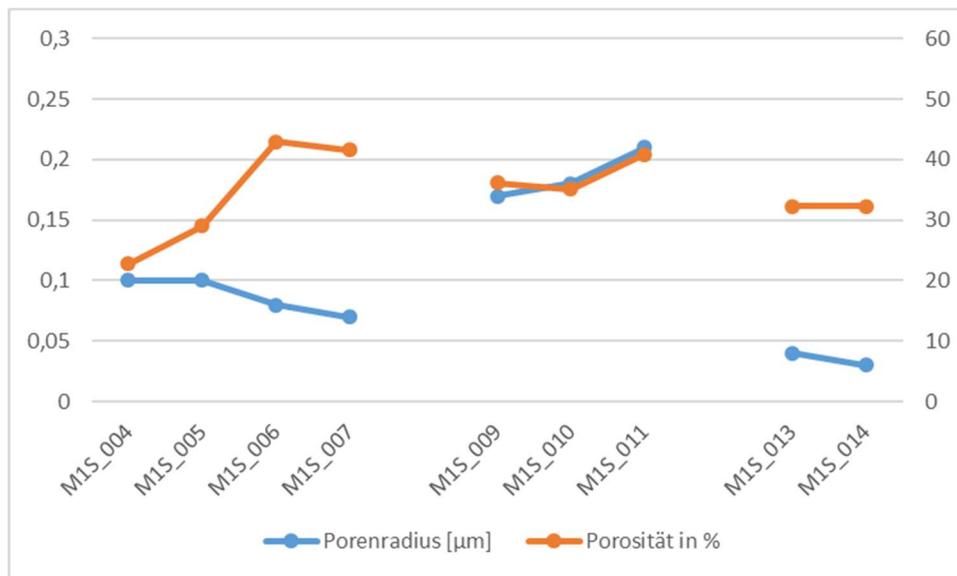
Zusammenhang zwischen Porenradius und Porosität

Aus dem Diagramm in **Abbildung 30** ist für die Proben M1S\_013 – 014, P1S\_013 - 014 und T1S\_013 – 014 erkennbar, dass sich der mittlere Porenradius bei zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt verringert. Die jeweiligen Absolutwerte schwankten abhängig vom verwendeten Substrat. Den gegenläufigen Trend zeigte die Porosität, die mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt stieg. Ausnahme waren die Proben auf Substrat M. In dieser Streichfarbenreihe wurden die geringsten Porenradien bei dazugehöriger Porosität gewonnen. Die mikroskopischen Aufnahmen zeigten keine Defekte. Es wurde eine geschlossene Schicht mit vielen kleinen Poren geschaffen.



*Abbildung 30: Graphische Darstellung der ermittelten mittleren Porenradien und der dazugehörigen Porosität der Proben M1S\_013-014, P1S\_013-014 und T1S\_013-014.*

In der folgenden Abbildung sind zum Vergleich die mittleren Porenradien und die Porositäten jeder Streichfarbenreihe (M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011 sowie M1S\_13 – 014, P1S\_013 – 014 und T1S\_013 – 014) dargestellt.



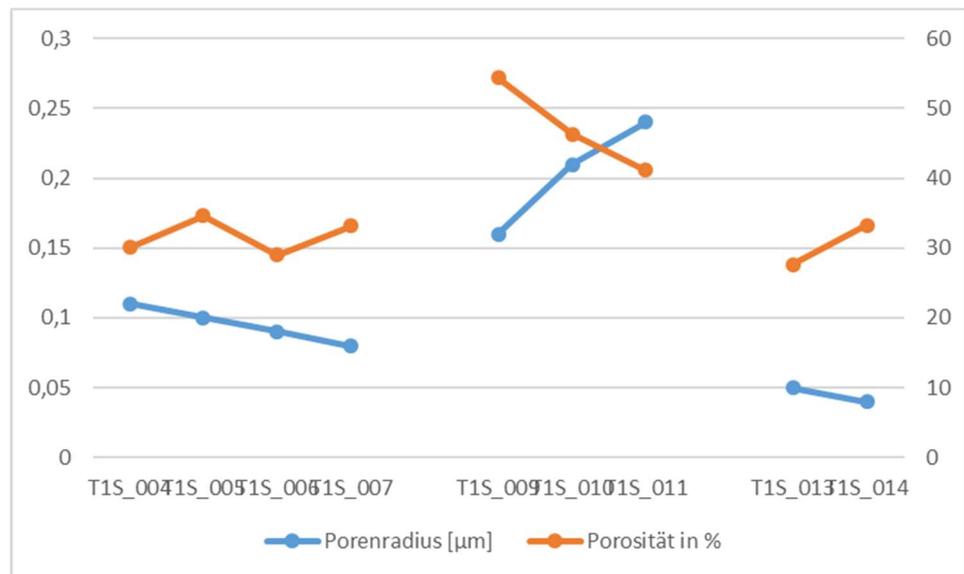


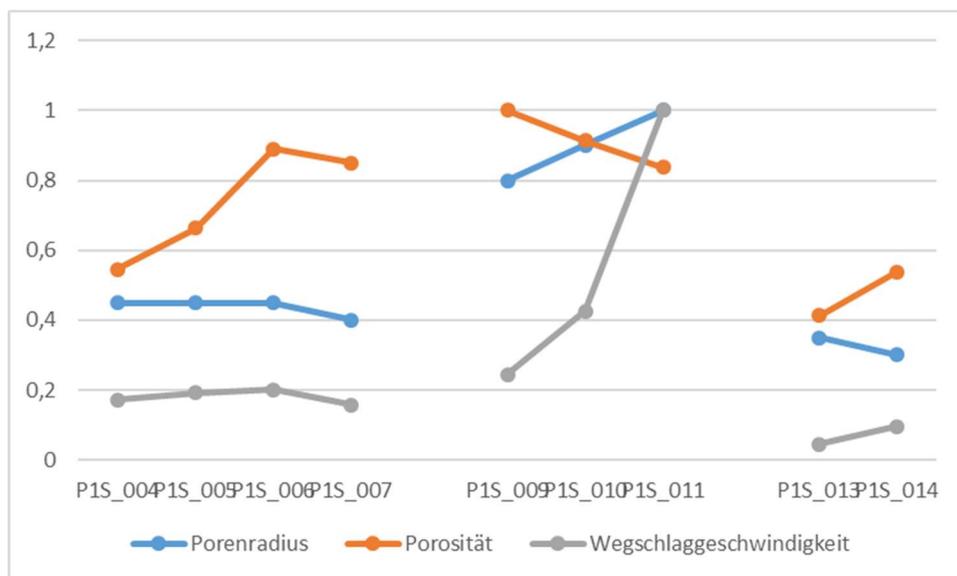
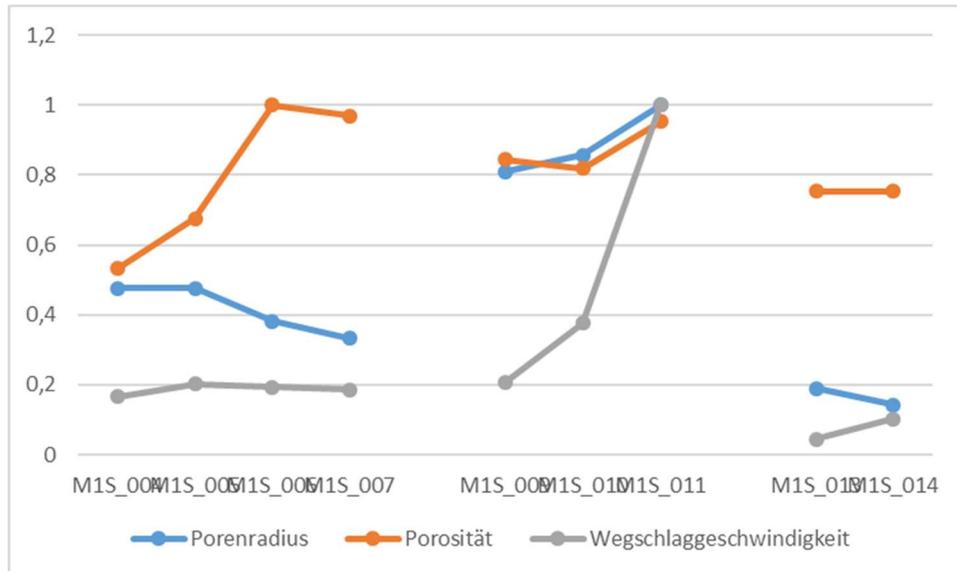
Abbildung 31: Graphische Darstellung der ermittelten mittleren Porenradien (blau) und der dazugehörigen Porosität (orange) jeder Streichfarbenreihe: M1S\_004-007, P1S\_004-007, T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011, T1S\_009-011 und M1S\_13 – 014, P1S\_013 – 014 sowie T1S\_013 – 014.

Es ist eindeutig erkennbar, dass die mittleren Porenradien der zweiten Streichfarbenreihe nach den Rezepturen 9-011 höher ausfallen als bei 4-7. Die niedrigsten Porenradien mit den höchsten Porositäten konnten für die Rezepturen 13 und 14 erreicht werden. **Fazit:** Wenn der Porenradius über die Reihe sinkt, steigt die Porosität oder vice versa.

**Rezeptur 4 – 7, 9 – 11, 13, 14**

Zusammenhang zwischen Porenradius, Porosität und Wegschlagverhalten

Zum besseren Vergleich der mittleren Porenradien, der Porosität und der Wegschlaggeschwindigkeiten der Proben untereinander wurden die einzelnen Werte normiert und dann in drei Diagrammen dargestellt.



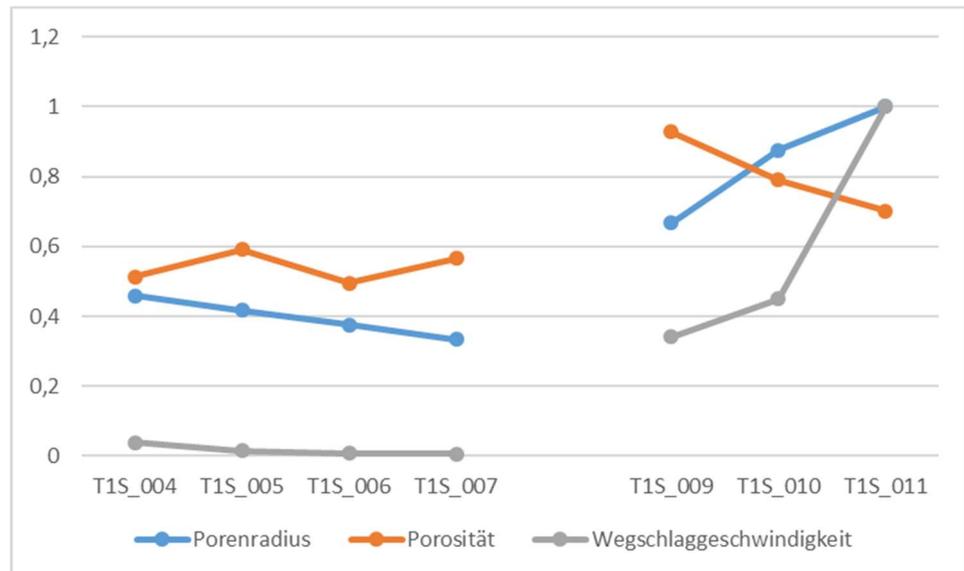


Abbildung 32: Schematische Darstellung der normierten Werte der Porengröße (blau), der Porosität (orange) und des Wegschlagverhaltens (grau) jeder Streichfarbenreihe: M1S\_004-007, P1S\_004-007, T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011, T1S\_009-011 und M1S\_13 – 014, P1S\_013 – 014 sowie T1S\_013 – 014.

Der Einfluss des Wegschlagverhaltens war analog zum mittleren Porenradius in den Streichfarbenreihen M1S\_004-007, P1S\_004-007 und T1S\_004-007 sowie M1S\_009-011, P1S\_009-011 und T1S\_009-011 sowie M1S\_13 – 014, P1S\_013 – 014 und T1S\_013 – 014 und folgte damit den gleichen Trends.

## Fazit

Eine Dispergierung aus MCC-Slurry mit einem basischen pH-Wert und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Slurry war nicht möglich. Schon bei Zusammengeben kleinster Mengen kam es durch Neutralisierungsvorgänge zur Flockung und starker Agglomeration. Auch als alleiniges Pigment ließ sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer sauren Dispersion mit den drei Bindern PV, Sty/Bu und Sty/Ac nicht verarbeiten. Das Aufbringen eines Striches war mit den Dispersionen nicht möglich. Auch die Verwendung von teilverseiftem Polyvinylalkohol, im sauren pH-Bereich einsetzbar, führte nicht zu einer geeigneten Dispersion.

Streichfarbe 15 konnte nicht homogenisiert werden und wurde nicht zur Beschichtung der Substrate M, P und T eingesetzt. Bei den gestrichenen Proben der Rezeptur 16 zeigte die Bestimmung des Strichgewichtes, dass nur eine sehr geringe Haftung auf den Substraten erzeugt werden konnte. Die Striche waren sehr brüchig.

Die Unterschiede in den Zugfestigkeiten der Konzentrationsreihen sind höchstwahrscheinlich mit dem Einsatz der verschiedenen Binder erklärbar.

### 6.2.3 Mehrfachstrich – Polymerbeschichtung und Streichfarbe

#### Polymerbeschichtung P1

Zur Minimierung des Substrateinflusses der Substrate (M, P, T) wurde zwischen Rohkarton und Strich eine Polymerschicht aufgebracht. Zur Fertigung der Polymerbeschichtung wurden ein wasserlösliches, hydrophiles Ethylvinylalkohol-Polymer (P1) mit einem Hydrolysegrad von 99 mol% und ein hydrophobes Polyvinylacetat/Ethylen-Copolymer (P2).

**Die P1-Beschichtung** erfolgte auf den drei Substraten (M, P, T) mittels Rakelauftrag. Das Strichgewicht betrug 10 g/m<sup>2</sup> auf allen drei Substraten. Alle drei Substrate wurden anschließend bei 105 °C im Trockenschrank für ca. 2 min getrocknet. Anschließend wurde die Luftdurchlässigkeit der polymerbeschichteten Substrate gemessen (**Tabelle 8**). Die Luftdurchlässigkeit wurde im Vergleich mit den Substraten stark reduziert. Es handelte sich aber nicht um eine dichte Schicht. Als Nächstes folgte der Auftrag des zweiten Striches auf der Exceval-Schicht. Dazu wurde die Rezeptur 4 mit dem Handrakel aufgetragen. Die Beschichtung gelang und wurde anschließend mikroskopisch untersucht. Nach dem Aufbringen der **P1-Schicht und der Streichfarbe** wurde anschließend mikroskopisch die Oberfläche näher untersucht. Am optischen Mikroskop bei einer Auflösung von 250 µm wurde bei allen Proben Mikrorisse gefunden. Aus den Aufnahmen ist die geringe Haftung der Streichfarbe auf der Oberfläche des Polymers erkennbar.

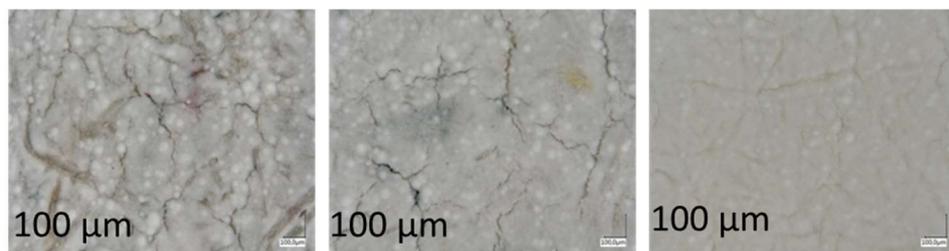


Abbildung 33: Aufnahmen am optischen Mikroskop mit einer Auflösung von 250 µm von den Proben MmS\_02 (links), PmS\_02 (mitte), TmS\_02 (rechts) mit den über die gesamte Oberfläche verteilten feinen Rissen.

Im folgenden wurde daher auf die P1-Streichfarben-Beschichtung verzichtet.

## Polymerbeschichtung P2

**Die P2-Beschichtung** erfolgte auf den drei Substraten (M, P, T) mittels Rakelauftrag. Der Strichauftrag betrug 10 und 15 g/m<sup>2</sup> auf allen drei Substraten. Der 5 g/m<sup>2</sup>-Auftrag war bei dem hohen Feststoffgehalt nicht einstellbar. Anschließend wurde die Luftdurchlässigkeit der polymerbeschichteten Substrate gemessen (**Tabelle 8**). Die Luftdurchlässigkeit wurde durch Aufbringen der Polymerschicht deutlich verringert. Eine gasdichte Beschichtung lag nicht vor. Ein Unterschied im Ergebnis der Luftdurchlässigkeit bei den beiden gewählten Strichgewichten war nicht erkennbar. Deshalb wurde sich im Weiteren für das niedrigere Strichgewicht (10 g/m<sup>2</sup>) entschieden. Darauf wurde in einem weiteren Schritt die Streichfarbe nach der Rezeptur 4 aufgebracht. Der Auftrag der Streichfarbe auf die mit **P2 beschichteten Substrate** (M, P, T) erfolgte vergleichend mit dem Handrakel und –blade. Die Beschichtung gelang auf der Polymerschicht. Der Probestrich mit dem Handblade führte zu Inhomogenitäten auf der Oberfläche. Deshalb wurde für die weiteren Arbeiten das Handblade empfohlen. Nach dem Aufbringen der **P2-Schicht und der Streichfarbe** wurde die Oberfläche näher charakterisiert. Eine mikroskopische Übersichtsaufnahme bei 250fache Auflösung zeigte bei den M-Proben Mikrorisse. Diese wurden bei weiteren Aufnahmen auch bei den P- und T-Proben gefunden. Deshalb wurden REM-Untersuchungen von allen Proben vorgenommen.

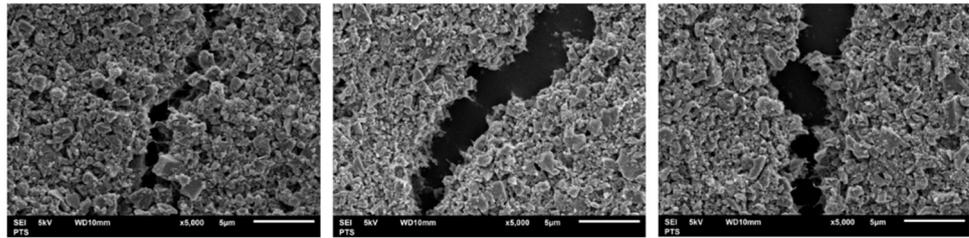


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Mehrfachsysteme MmS\_03 (links), PmS\_03 (mitte) und TmS\_03 mit den jeweiligen Mikrorissen (Defekten).

In der Abbildung sind die aufgenommenen REM-Aufnahmen dargestellt. Bei allen drei Proben waren die Mikrorisse deutlich sichtbar und über die gesamte Oberfläche verteilt. Die Risse setzten sich durch den Strich zur Polymerschicht fort. Daraus ließen sich eindeutig Rückschlüsse auf die geringe Haftung zwischen Strichzusammensetzung und Polymerschicht schließen. Im Folgenden wurde daher auf die P2-Polymerschicht verzichtet.

## 6.2.4 Kalandrieren des Striches

### Oberflächeneigenschaften

Die Oberfläche der Einfachstrichsysteme wurde kalandriert. Dadurch verdichtete und glättete sich die Oberfläche. Als Druck wurden bei M1S\_004 – M1S\_007 30 N/mm, bei P1S\_004 – P1S\_007 50 N/mm und bei T1S\_004 – T1S\_007 80 N/mm eingestellt. Die Werte korrelierten mit der vorliegenden Kartondicke. Die Geschwindigkeit blieb für alle drei Probenreihen konstant. Anschließend wurde erneut die Oberfläche betrachtet (**Tabelle 15**). Die Rauigkeit wurde durch den Kalandriervorgang signifikant gesenkt und lag überwiegend bei 0,5 – 0,75  $\mu\text{m}$ . Das anvisierte Ziel einer Rauigkeit unter 1  $\mu\text{m}$  einzustellen, war somit erfolgreich. Die Wegschlaggeschwindigkeiten, die für die Tintenformulierung ohne Au-Partikel aufgenommen wurden, wurden für M1S\_004 – 006 erhöht. Bei den 007-Proben blieb die Geschwindigkeit annähernd konstant. Bei P1S\_004 und 005 wurde durch das Kalandrieren eine Erhöhung der Wegschlaggeschwindigkeit erreicht. Bei 006 und 007 kam es zur Verringerung der Geschwindigkeit. Die T-Reihe zeigte ein ähnliches Verhalten wie die M-Reihe. Durch das Kalandrieren wurde die Porosität deutlich erhöht und erreichte über 50% bei dem höchsten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt für die M- und T-Reihe. Dabei blieb bei der M-Reihe der mittlere Porenradius konstant. Hier konnten durch das Kalandrieren mehr Poren erzeugt werden, was auch die Erhöhung der Wegschlaggeschwindigkeit erklärt. Bei der T-Reihe wurde der mittlere Porenradius durch das Kalandrieren weiter verringert. Hier kam es somit zur Erhöhung der Porenanzahl und gleichzeitiger Verdichtung, was sich auch im Wegschlagverhalten zeigte. Innerhalb der P-Reihe kam es durch das Kalandrieren mit Erhöhung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes zu einer Verringerung des mittleren Porenradius. Somit wurden die vorliegenden Poren verdichtet oder auch teilweise verblockt, da die entsprechende Porosität niedriger ausfiel als bei den unkalandrierten Proben. Die Ergebnisse wurden in **Tabelle 16** zusammengefasst.

---

**Vergleich des Wegschlagverhaltens von kalandrierten und unkalandrierten Proben**

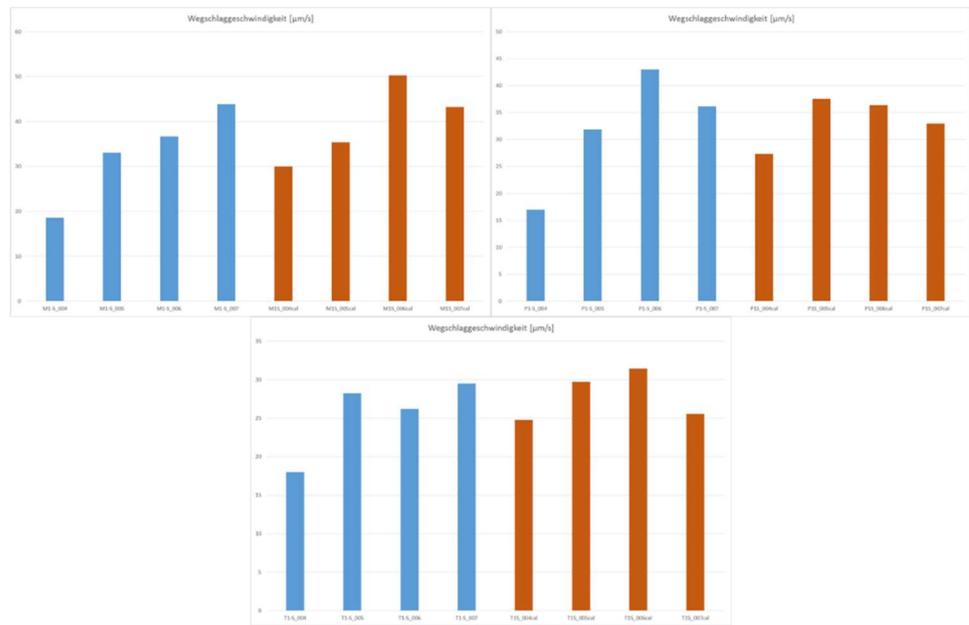


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Wegschlaggeschwindigkeiten der Tintenformulierung ohne Au-Partikel auf den ursprünglichen M, P, T-Reihen und den kalandrierten M, P und T-Reihen.

## 7 Inkjet-Druck zu Leiterbahnen mit systematischer Parametervariation (vgl. Arbeitspaket 3)

### Arbeitspaket 3 – Ziel und Vorgehen

In diesem Arbeitspaket werden Parameter der Tintenformulierung und des DoD-Inkjet-Druckes (Drop-on-Demand) systematisch variiert. In Vorversuchen werden Tinten aus AP1 untersucht und zwei vielversprechende Basistypen ausgewählt. Die Tinten werden dann mit unterschiedlichem Feststoffgehalt, Viskosität und Oberflächenspannung formuliert und durch DoD-InkJet-Drucker aufgebracht, die an FS1 und FS2 zur Verfügung stehen. Auch steht an der FS1 ein „Pixdro LP-50“ Drucker zur Verfügung. Dieser kann in industrienahe Maßstab eine Vielzahl verschiedener Tinten verdrucken. Er ist mit Druckköpfen der Firmen Fujifilm Dimatix, Konica Minolta, XAAR und OCE kompatibel, so dass die Analysen für die spätere Anwendung beim Faltschachtelhersteller aussagekräftig sind. Zur Begrenzung des experimentellen Aufwandes und zur optimalen Abdeckung des Versuchsparameterraumes sollen Techniken der statistischen Versuchsplanung zum Einsatz kommen. Als Teststrukturen werden isolierte Linien verschiedener Breite von wenigen Mikrometern bis zu 1 Millimeter gedruckt, ferner parallele Linien mit variablen Lücken. Der Einfluss der Tintenformulierung auf Linienbreite und Leitfähigkeit wird direkt durch optische Mikroskopie, Kontaktierung und Widerstandsmessung geprüft. Die Messungen werden in Anlehnung an den aktuellen Normentwurf DIN EN 62899-2-1 und die bestehende ASTM-Norm F 1896 – 16 durchgeführt. Zunächst wird auf geschlossene Substrate gedruckt, deren Eignung für leitfähige Strukturen bekannt ist, dann werden die neu entwickelten Substrate aus AP 2 eingesetzt.

---

### 7.1 Tintenformulierung und Variation der Druckparameter am Pixdro LP 50

#### Tintenformulierung

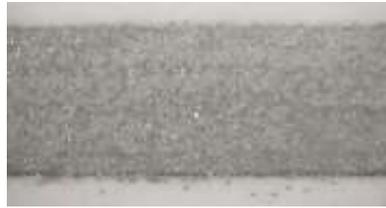
Die am INM entwickelte Hybridtinte bestand aus einem leitfähigen Polymer und Metallnanopartikeln (siehe Arbeitspaket 1). Die **Tintenformulierung** erfolgte ohne weitere Anpassung der physikalischen Eigenschaften sowie der Löslichkeit des Polymers und der Nanopartikel. Die Tinte war ohne Sinterprozess leitfähig und zeigte eine hervorragende Leitfähigkeit von 0,28 – 0,04  $\Omega/\text{sq}/\text{mil}$  direkt nach der Trocknung. Die Tinte war daher direkt nach dem Beschreiben oder Bedrucken einer Papier-/Kartonoberfläche anwendbar. Als Vergleich wurde eine Ag-Nanopartikel-tinte, die ihre Leitfähigkeit nach dem Sinterprozess erhält, verwendet. Der benötigte Sinterprozess führte zu temporären (unerwünschten) Änderungen im papierbasierten Substrat.

Der Inkjet-Druck erfolgte am Pixdro LP50 der Firma Meyerburger und als Druckkopf diente der Dimatrix DMC 11610/01. Wichtige Parameter zum Einstellen der Bedruckbarkeit waren die Viskosität der Tintenformulierung, die Tropfengröße und Druckgeschwindigkeit. Auch das Adhäsions- und Diffusionsverhalten zwischen Tinte und Kartonoberfläche spielte eine entscheidende Rolle. Weiterhin waren die Porosität des Karton und dessen Wegschlagverhalten bekannt. Durch die Ergebnisse aus den vorangegangenen Arbeitspaketen konnte die technischen Druckparameter für die Hybridtinte angepasst werden. Als Druckbild wurde sich für eine RFID-Antenne mit einer Auflösung von 1500 dpi entschieden.

---

### Beurteilung der Teststrukturen der Muster

Die Druckqualität auf den hergestellten Proben wurde mit der Referenz R2 verglichen. Hier erfolgte der Druck des Testbildes auf die Vorderseite des Faltschachtelkartons. Das Druckbild ist in **Abbildung 36** zu sehen.



*Abbildung 36: Mikroskopische Aufnahme eines Abschnittes aus der gedruckten RFID-Antenne (1500 dpi) mit der Hybridtinte von der Referenz.*

Der Schichtwiderstand von R2 betrug 0,002 k $\Omega$ /sq.

In **Tabelle 16** ist eine Übersicht dargestellt, die die Qualität des Druckbildes auf der Rückseite kommerzieller Faltschachtelkartons (Muster) wiedergibt und weiterhin den unmittelbar nach der Trocknung gemessenen Schichtwiderstand der Leiterbahn zeigt. Ziel ist ein minimierter Schichtwiderstand. Dies wurde bei Vergleich 1 – Vergleich 4 erzielt, wobei Vergleich 2 mit 50  $\Omega$ /sq am Kleinsten ausfiel.

Zusammenfassend war die Gesamtqualität der Druckbilder bei den kommerziellen Faltschachtelkartons überwiegend vergleichbar mit der R2 ist. Die besten Ergebnisse lieferten die Vergleich 1 – Vergleich 4. Die Besonderheit von Vergleich 2 war die gleiche Beschichtung (Mehrfachstriche) auf der Vorder- und Rückseite des Faltschachtelkartons.

## 7.2 Beurteilung der Leiterbahnen auf den gestrichenen Proben nach Druckqualität und Schichtwiderstand

### Beurteilung der Teststrukturen der Proben

**Tabelle 17** stellt die Qualität des Druckbildes auf der Rückseite der gestrichenen Proben (M1S\_004 – 007, P1S\_004 – 007 und T1S\_004 – 007) und weiterhin die unmittelbar nach der Trocknung gemessenen Schichtwiderstand der Leiterbahn dar. Die Leiterbahn wurde mit der Au-Hybridtinte in einer Dimension von 3 x 15 mm bei 1500 dpi gedruckt. Die erfolgte bei 70 °C für 5 min. Die besten Ergebnisse lieferte die T-Reihen (T1S\_004 – T1S\_007) mit einem Schichtwiderstand von 0,2 k $\Omega$ /sq und lag damit im Größenordnungsbereich einiger kommerzieller Muster (siehe **Tabelle 16**).

Anschließend erfolgte der Vergleich der Schichtwiderstände zwischen den unkalandrierten und den kalandrierten Proben. Die Proben wurden mit der leitfähigen Hybridtinte bedruckt (1500 dpi) und deren Schichtwiderstand gemessen. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 18** zusammengefasst. Beim überwiegenden Anteil der Proben wirkte sich die Kalandrierung, die Verdichtung der Oberfläche, negativ auf deren Leitfähigkeit aus. Eine Verdichtung der Oberfläche verschließt die offenen Poren und beeinflusst die Wechselwirkung der Au-Partikel mit der Pore. Eine hohe, offene Porosität wirkte sich vorteilhaft auf die Leitfähigkeit aus.

**Fazit** Eine vergleichbare Qualität des Druckbildes mit der Referenz wurde bei T1S\_007 erreicht. Bei dieser Probe wurde der kleinste Schichtwiderstand gemessen. Der Schichtwiderstand betrug 2 k $\Omega$  bei T1S\_004, 10 k $\Omega$  bei T1S\_005, 1 – 3 k $\Omega$  bei T1S\_006 und rund 0,2 k $\Omega$  bei T1S\_007. Damit lieferte die Probe T1S\_007 den geringsten Widerstand aller sechs bedruckten Proben und wurde für weitere Untersuchungen herangezogen.

**Vergleich der Au-Hybrid- mit kommerzieller Ag-Tinte**

Die Leiterbahnen (3 x 15 mm, 1500 dpi) wurden sowohl mit der Au-Hybridtinte wie auch einer kommerziell erhältlichen Ag-Tinte gedruckt. Bei Verwendung der Ag-Tinte folgte eine thermische Behandlung der Proben für 1 h bei 120 °C. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 19** zusammengefasst. Die gemessenen Schichtwiderstände mit der kommerziellen Ag-Tinte fallen im Vergleich mit der Au-Hybridtinte sehr hoch aus.

## 8 Untersuchung von Eindringverhalten und Perkolation im Substrat (vgl. Arbeitspaket 4)

**Arbeitspaket 4 – Ziel und Vorgehen**

Ziel dieses Arbeitspakets ist die Analyse und Bewertung des Eindringverhaltens und die Perkolation der Tinte im Substrat. Dazu werden an Proben aus AP3 in Abhängigkeit von Tintenformulierung, Papiereigenschaften und Druckparameter

- die laterale Verteilung im Papier durch Auswertung mikroskopischer Aufnahmen,
- die Verteilung der Tinte normal zur Papieroberfläche anhand von Schnitten,
- Perkolation und Leitfähigkeit durch elektronenmikroskopische Untersuchung und Leitfähigkeitsmessungen untersucht.

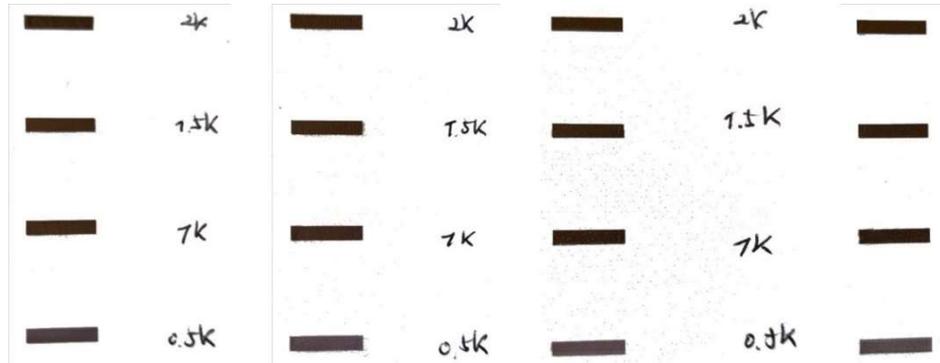
Weiterhin werden Daten zur Wegschlaggeschwindigkeit und Porosität (Hg-Porosimeter) aufgenommen. Diese Daten werden durch Randwinkelmessungen und Wischtests und die Ermittlung der Strichtopografie mittels Laserscanner vervollständigt. Zur in situ-Beurteilung des Eindringverhaltens der Tinten in das Substrat steht an der PTS eine High-Speed Kamera zur Untersuchung des Penetrationsverhaltens von Inkjet Tinten zur Verfügung.

Für Analysen nach Industriestandards verfügt sie über einen Teststand zur Präzertifizierung von gestrichenen, für Inkjet geeigneten Strichen.

## 8.1 Beurteilung der lateralen Verteilung der Au-Hybridtinte im Faltschachtelkarton und die Verteilung der Tinte normal zur Oberfläche anhand von Schnitten

### Druckbilder in Abhängigkeit des dpi

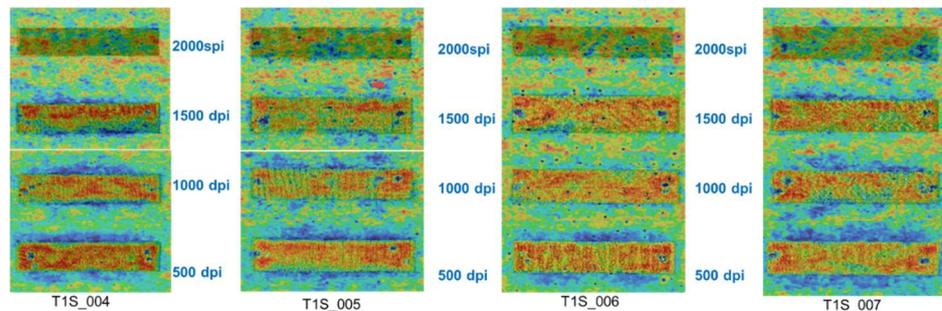
In **Abbildung 37** sind die einfach gestrichenen Proben T1S\_004 – T1S\_007 beim Projektpartner INM mit der Au-Hybridtinte bedruckt worden. Als Druckbild wurde eine Linie mit einer Dicke von 2 mm gewählt. Es wurden insgesamt vier Linien mit unterschiedlicher dpi-Zahl gedruckt.



*Abbildung 37: Mit Au-Hybridtinte gedruckte 2 mm dicke Leiterbahn auf T1S\_004 – T1S\_007 (von rechts nach links).*

Die laterale Verteilung der Au-Hybridtinte auf der Papieroberfläche war unter dem optischen Mikroskop auf Grund der starken Reflexion der Au-Partikel nicht messbar. Entweder war das Papier zu dunkel oder das Au überbelichtet. Selbst im hochdynamischen Modus (Kombination aus verschiedenen Belichtungsstufen) konnte keine zusammenhängende Fläche errechnet werden. Daher wurde sich für die Streifenprojektion als sinnvollste Messmethode entschieden. Hier erfolgten die Aufnahmen bei einer Auflösung von 100  $\mu\text{m}$  und die einzelnen wurden zusammengesetzt.

### Oberflächenprofil der Leiterbahnen



*Abbildung 38: Bildhafte Darstellung der Oberflächenprofile der mit Au-Hybridtinte gedruckten 2 mm dicken Leiterbahn auf T1S\_004 – T1S\_007 (von links nach rechts).*

Aus den zusammengesetzten Einzelbildern konnte für alle vier Proben mit steigendem dpi das Tiefenprofil ermittelt werden. Bei 500 dpi waren keine Veränderungen im Querschnittsprofil erkennbar. Die starke Reflexion der Au-Hybridtinte führte im Querschnittsprofil zu falsch negativen Daten am Rand der Leiterbahn ab 1000 dpi. Diese optische Täuschung verstärkte sich mit steigendem dpi. Die Tinte verblieb an der Oberfläche, da ein Anstieg im Profil erkennbar wurde. Allerdings war nicht die gesamte Ausprägung im Tiefenprofil am Rand mit steigendem dpi auf Reflexion zurückzuführen. Durch leichtes Anlösen des Striches durch die Au-Partikel kam es zur Verdichtung am Rand der Leiterbahn und einer Vertiefung, durch die gelösten Elemente aus dem Strich.

## 8.2 Perkolation und Leitfähigkeit durch elektronenmikroskopische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen

### Schichtwiderstände in Abhängigkeit des dpi

Die Untersuchung der Perkolation und der elektrischen Eigenschaften der Hybridtinte erfolgte ausgehend von den Druckbildern in **Abbildung 39**. Die einzelnen Schichtwiderstände wurden gegenüber der Tropfenintensität aufgetragen.

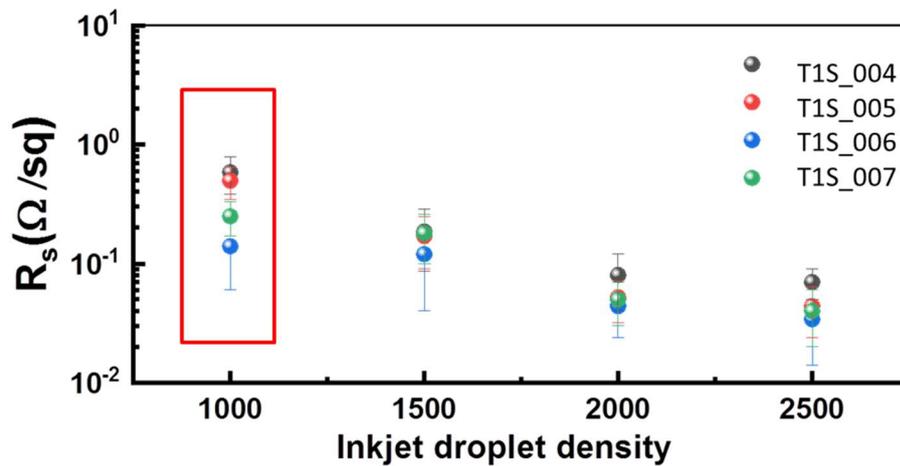


Abbildung 39: Druckbilder mit verschiedenen Tropfintensitäten sind gegen die dazugehörigen Schichtwiderstände auf den gestrichenen Proben T1S\_004 – T1S\_007 aufgetragen.

Mit höherer Tropfenintensität nahm der Schichtwiderstand ab, da mehr Tinte und damit leitfähigeres Material vorhanden war. Bei 1000 dpi (rote Umrandung) wurde der Einfluss der Perkolation nachvollzogen. Mit zunehmendem Anteil an  $\text{SiO}_2$  im Strich nahm die Perkolation ab und die Au-Partikel bzw. Tintenbestandteile wurden an der Oberfläche stärker gebunden. Die besten Ergebnisse lieferten T1S\_007 und T1S\_006. Die Verteilung der Tinte auf der Strichoberfläche wurde auch anhand der Tropfengröße überprüft (**Abbildung 40**).

### Tropfengröße der Hybridtinte

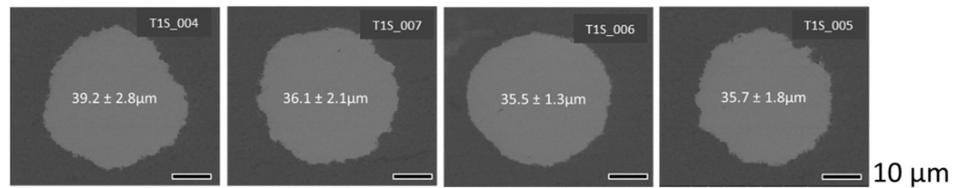


Abbildung 40: Gemessene Tropfengröße der Hybridtinte auf den gestrichenen Proben T1S\_004 – T1S\_007.

Abbildung 40 zeigt die unterschiedliche Tropfenbildung und –größe bei Verwendung der Hybridtinte, die von der spezifischen Oberfläche der Proben T1S\_004 – 007 beeinflusst wurde. Die Verteilung war am größten bei T1S\_004, die kein SiO<sub>2</sub> im Strich enthielt. Mit sinkendem Anteil an SiO<sub>2</sub> nahm die Verteilung und damit die Tropfengröße ab: T1S\_007 > T1S\_006 > T1S\_005. Die Messung der Tropfengröße erfolgte bei 1000 dpi.

Zur anschaulichen Darstellung der Verteilung der Hybridtinte im Querschnitt des Striches wurden rasterelektronische mikroskopische Aufnahmen erstellt (Abbildung 41).

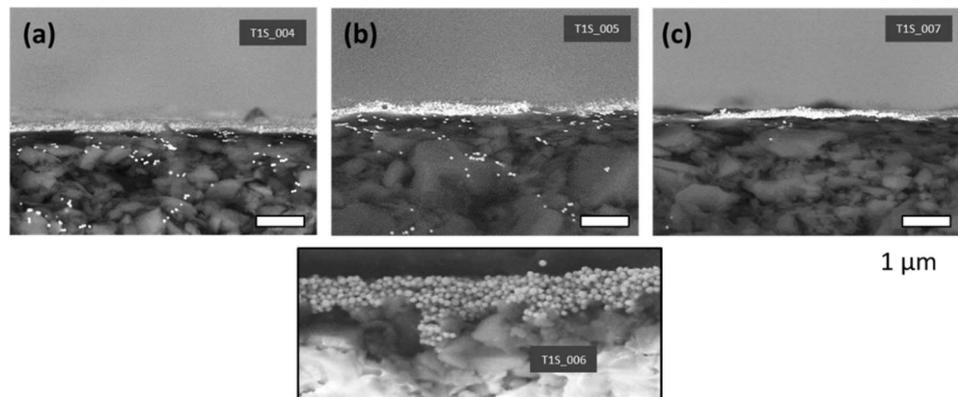


Abbildung 41: Rasterelektronische Aufnahmen der Verteilung der Hybridtinte über den Querschnitt der Striche der Proben T1S\_004 – T1S\_007.

Der überwiegende Anteil der Tintenbestandteile wurde verstärkt durch Adsorption auf der Oberfläche gebunden. Die Begründung lag in der jeweiligen Strichporosität. Die Adsorption der Tintenbestandteile verstärkte sich, wenn die Poren des Striches eine ähnliche oder kleinere Größe als die Nanopartikel der Tinte aufwiesen.

Dabei war auf eine exakt homogene Oberfläche zu achten. An lokalen Stellen ohne Strichbeschichtung wurde eine höhere Partikeldichte erforderlich, um einen leitfähigen Film zu formen. Die Tintenpartikel penetrierten in die Mikroporen des Kartons (Substrat).

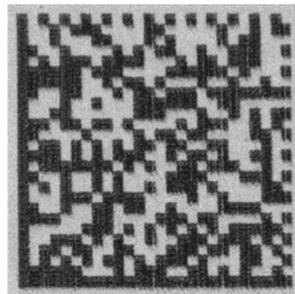
### 8.3 Beurteilung der Trocknung durch Wischversuche am Teststand zur Präzertifizierung von gestrichenen, für Inkjet geeignete Strichen nach Industriestandard

**Wischtestversuche** Die Untersuchung erfolgte nicht mit der Au-Hybridtinte, da es nicht möglich war ausreichend Tinte für den Versuch zu formulieren. Der Teststand verwendete Kartuschen mit einer Füllmenge von mindestens 40 ml. Weiterhin müsste, falls die Verwendung der Hybridtinte möglich gewesen wäre, die Viskosität der Hybridtinte an die Kartusche und den Thermo-Digitaldrucker angepasst werden und ein Befüllen der Kartusche erlaubt. Die resultierende Tinte besäße veränderte Eigenschaften und wäre nicht mehr repräsentativ. Die Durchführung des Versuches erfolgte mit der Modelltinte Universal Black von HP (Pigment basierte Tinte) um eventuell einen Trend anzuzeigen, aber nicht die wahren Verhältnisse.

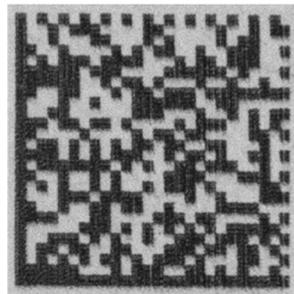
---

**Wischttest  
M1S\_004 –  
M1S\_007**

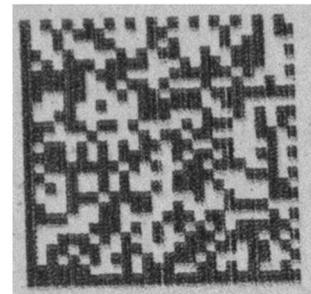
In **Abbildung 42** sind die Kontrastaufnahmen von den M1S\_004 – 007 direkt nach dem Druck und nach dem Wischtest bei 0,3 s und 1 s dargestellt. Mit Hilfe eines Bild-Kontrast-Analysengerätes (DOMAS) wurden die einzelnen Aufnahmen untersucht und nach dem Notensystem bewertet. Die Proben M1S\_005 – 007 wurden mit der Note zwei (genügend) bewertet ohne Wischtest und nach 0,3 s. Die Werte verschlechterten sich nach 1 s sogar auf Note 1 (schlecht). Die Probe M1S\_004 schnitt mit der Note 3 (gut) aus dieser Reihe auch nach Durchführung der Wischttests am besten ab.



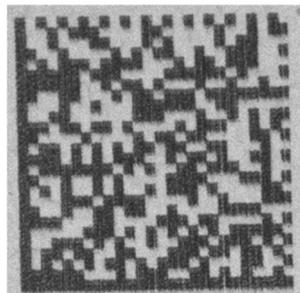
M1S\_004



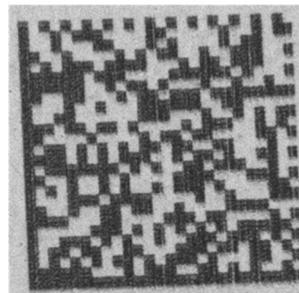
nach 0,3 s



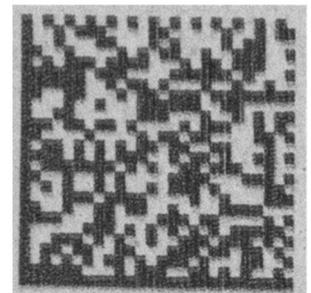
nach 1 s



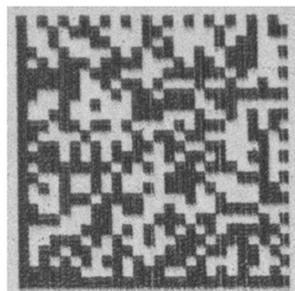
M1S\_005



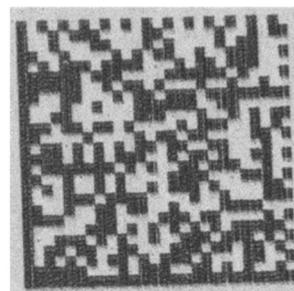
nach 0,3 s



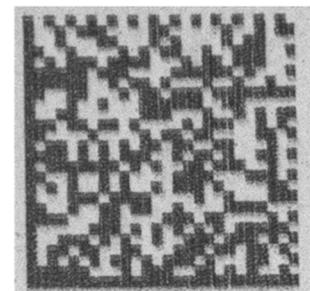
nach 1 s



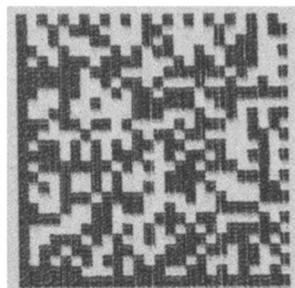
M1S\_006



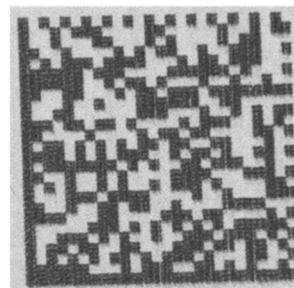
nach 0,3 s



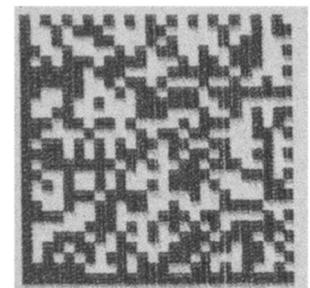
nach 1 s



M1S\_007



nach 0,3 s



nach 1 s

Abbildung 42: Schematische Darstellung des Wischtestversuches nach 0,3 und 1 s mit der Standardmodelltinte Universal Black der M1S\_004 – M1S\_007.

**Wischtest  
P1S\_004 –  
P1S\_007**

In **Abbildung 43** sind die Kontrastaufnahmen von den P1S\_004 – 007 direkt nach dem Druck und nach dem Wischtest bei 0,3 s und 1 s dargestellt. Mit Hilfe eines Bild-Kontrast-Analysengerätes (DOMAS) wurden die einzelnen Aufnahmen untersucht und nach dem Notensystem bewertet. Die Proben P1S\_005 – 007 wurden mit der Note zwei (genügend) bewertet ohne Wischtest und nach 0,3 s und 1 s. Die Probe P1S\_004 schnitt mit der Note 3 (gut) aus dieser Reihe auch nach Durchführung der Wischtests am besten ab.

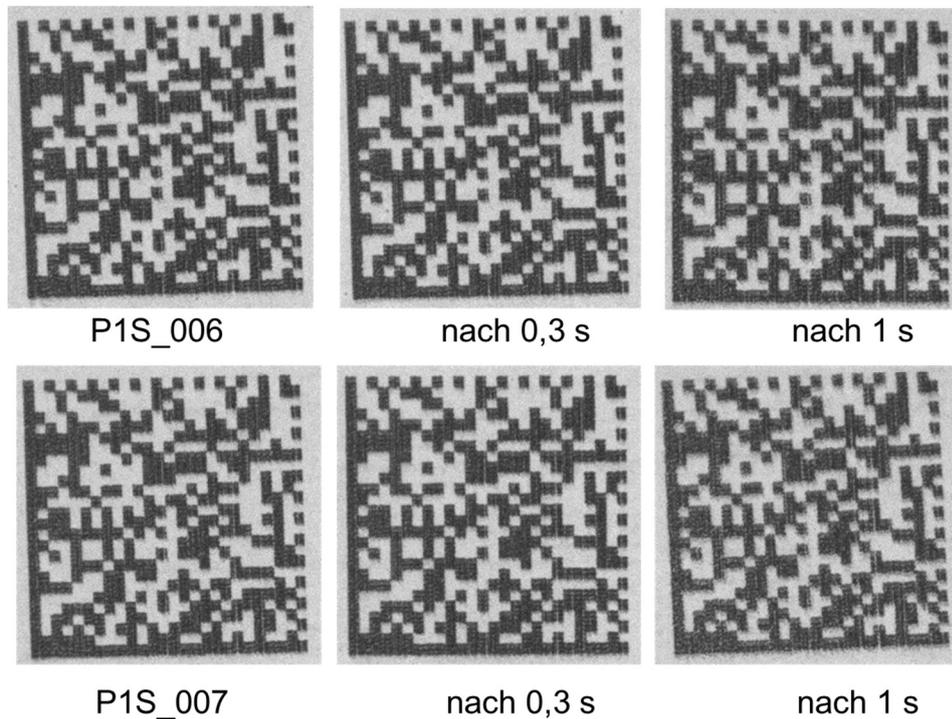
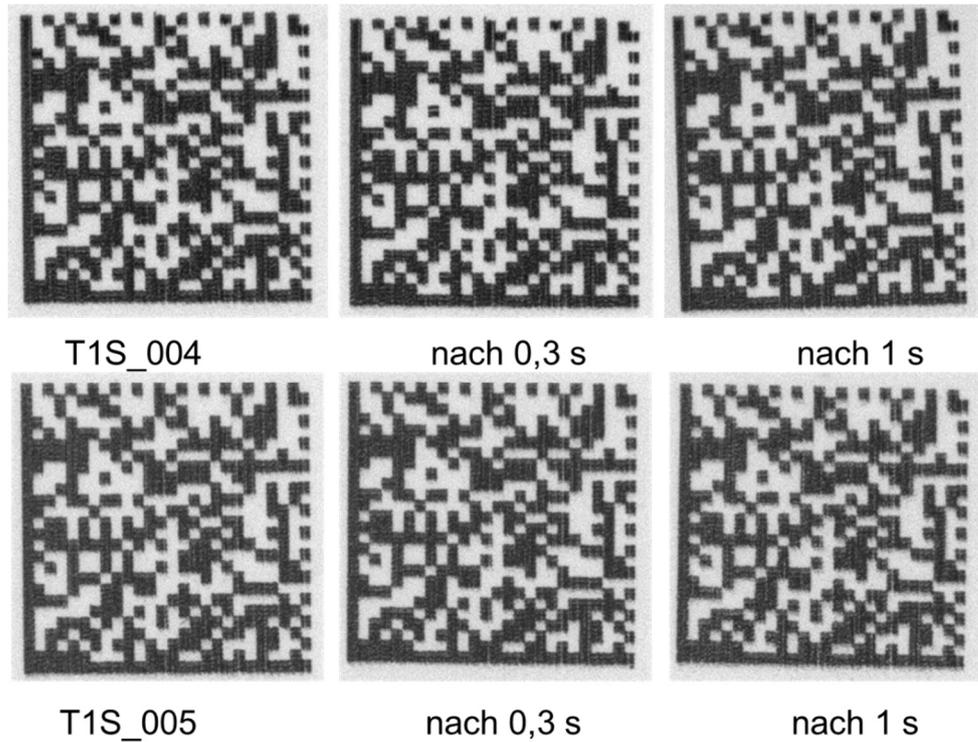


Abbildung 43: Schematische Darstellung des Wischtestversuches nach 0,3 und 1 s mit der Standardmodelltinte Universal Black der P1S\_004 – P1S\_007.

**Wischtest  
T1S\_004 –  
T1S\_007**

In **Abbildung 44** sind die Kontrastaufnahmen von den T1S\_004 – 007 direkt nach dem Druck und nach dem Wischtest bei 0,3 s und 1 s dargestellt. Mit Hilfe eines Bild-Kontrast-Analysengerätes (DOMAS) wurden die einzelnen Aufnahmen untersucht und nach dem Notensystem bewertet. Die Proben T1S\_005 – 007 wurden mit der Note drei (gut) bewertet ohne Wischtest und nach 0,3 s und 1 s. Die Probe T1S\_004 schnitt mit der Note vier (sehr gut) aus dieser Reihe auch nach Durchführung der Wischtests am besten ab.



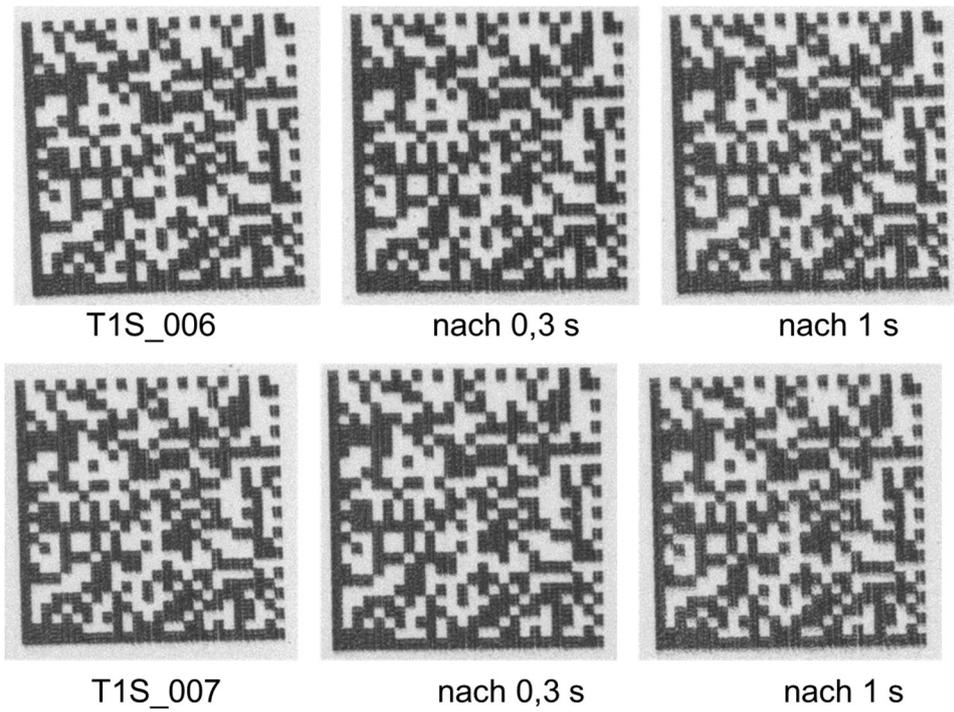


Abbildung 44: Schematische Darstellung des Wischtestversuches nach 0,3 und 1 s mit der Standardmodelltinte Universal Black der T1S\_004 – T1S\_007.

---

## 9 Untersuchung von Haftung und Bruchfestigkeit der Leiterstrukturen (vgl. Arbeitspaket 5)

### Arbeitspaket 5 – Ziel und Vorgehen

In diesem Arbeitspaket soll der Einfluss typischer industrieller papiertechnischer Verarbeitungsverfahren auf die Stabilität und Funktionalität aufgedruckter Leiterbahnen untersucht werden. Hauptaugenmerk ist die Haftung und die Bruchfestigkeit der gedruckten Leiterstrukturen. Die gedruckten Leiterstrukturen werden mit mechanischen Messverfahren auf ihre Haftung und Bruchfestigkeit untersucht. Eine ausreichend hohe Haftung und Belastbarkeit der Leiterbahnen ist essentiell, um die Funktionsfähigkeit der elektronischen Strukturen gewährleisten zu können. Die Haftfestigkeit soll mit folgenden Methoden untersucht werden:

- Scheuertest (Schachtel gegen Schachtel; vgl. Transport)
- Haftfestigkeit: Scott bond & Finat 180°
- Klebstreifentest

Mit diesen Analysemethoden wird der mechanische Widerstand der gedruckten Strukturen gegen Schälkräfte bewertet, ebenso wie die Haftfestigkeit der gedruckten Strukturen an der Oberfläche. Der Scheuertest soll dabei die Haltbarkeit der Strukturen gegenüber periodischen Scherkräften aufzeigen. Die Bewertung der Bruchfestigkeit erfolgt mit Hilfe von Zugtests (DIN EN ISO 1924-2) und ergänzend mit optischen Dehnfeldmessungen an gefalzten und ungefalzten Proben. Das Falzen der Proben wird mit definierten Gewichten durchgeführt, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Aus den Messungen soll ermittelt werden, welchen mechanischen Widerstand die Leiterbahnen einer mechanischen Beanspruchung entgegensetzen können, d.h. bis zu welcher Höhe der Zugkräfte, die gedruckten Leiterbahnen funktionstüchtig bleiben. Zusammengefasst sollen mechanische Kennwerte erhoben und daraus Grenzwerte für die Belastung ermittelt werden. Die Ergebnisse sollen zur Modifizierung der leitfähigen Tinten im AP1 genutzt werden.

### 9.1 Beurteilung der Haftfestigkeit

#### Durch den Scheuertest nach Scott bond & Finat

Auf die Haftfestigkeitsprüfung nach Scott bond und Finat wurde an dieser Stelle verzichtet, da diese Methode eher auf die Spaltfestigkeit des Faltschachtelkartons, der aus mehreren Lagen aufgebaut war, zielte. Die Mittel- lage war der schwächste Punkt im Kartonaufbau und dort würde die Spaltung erfolgen. Die Haftfestigkeit der Leiterbahn war damit nicht nachweisbar.

#### Durch den Klebstreifentest

Das Abreißen des Klebestreifens von der Leiterbahn war zu subjektiv um eine eindeutige Aussage zur Haftfestigkeit treffen zu können. Allerdings wurde der Versuch für eine subjektive Aussage zur Haftfestigkeit der Leiterbahn unter Verwendung von tesa-Film herangezogen. Die Untersuchung zeigte, dass es nicht zur Ablösung der Leiterbahn, sondern zur Ablösung des Striches führte. Die Haftung des Striches auf den Substraten muss weiter optimiert werden.

**Durch den Scheuertest**

Für den Scheuertest (Schachtel gegen Schachtel mit gedruckter Leiterbahn) wurden je zehn Proben mit einer Prüf­fläche 15 x 1 cm in Form einer gedruckten Linie im Abstand von 4,5 cm zueinander verwendet. Bei dem zu bedruckenden Material handelte es sich um ausgewählte kommerzielle Faltschachtelkartons: Vergleich 1, Vergleich 2, Vergleich 3, Vergleich 4, Vergleich 5, Vergleich 9, Vergleich 10, Vergleich 11 sowie die gestrichenen Proben mit einem gemessenen Schichtwiderstand der Leiterbahnen von  $\leq 2 \text{ k}\Omega$  (T1S\_004, T1S\_006 und T1S\_007). Bei dem Scheuertest wurde ein ringförmiger unbedruckter, gestrichener Ausschnitt der Probe gegen die mit der Leiterbahn bedruckte, gestrichene, rechteckige Probe desselben FSK gescheuert in 50, 100 und 300 Hüben. Beispielhaft sind die Ergebnisse einmal für T1S\_004 (**Abbildung 45**), T1S\_006 (**Abbildung 46**) und T1S\_007 (**Abbildung 47**) gezeigt.

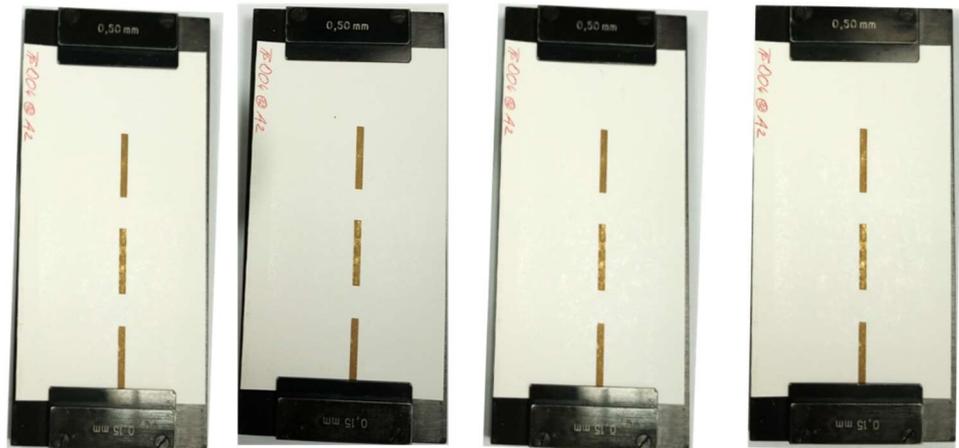


Abbildung 45: Aufnahmen der T1S\_004-Proben vor (links) dem Scheuertest, nach 50 (zweiter von links), 100 (zweiter von rechts) und 300 Scheuerhübe (rechts).

Nach 50 Scheuerhüben zeigte die ringförmige unbedruckte Form kaum Scheuerhübe, leichte nach hundert Hüben und deutliche nach dreihundert Hüben.



Abbildung 46: Aufnahmen der T1S\_006-Proben vor (links) dem Scheuertest, nach 50 (zweiter von links), 100 (zweiter von rechts) und 300 Scheuerhübe (rechts).

Dagegen blieb es bei T1S\_006 auch nach dreihundert Hüben bei leichten Scheuerspuren.

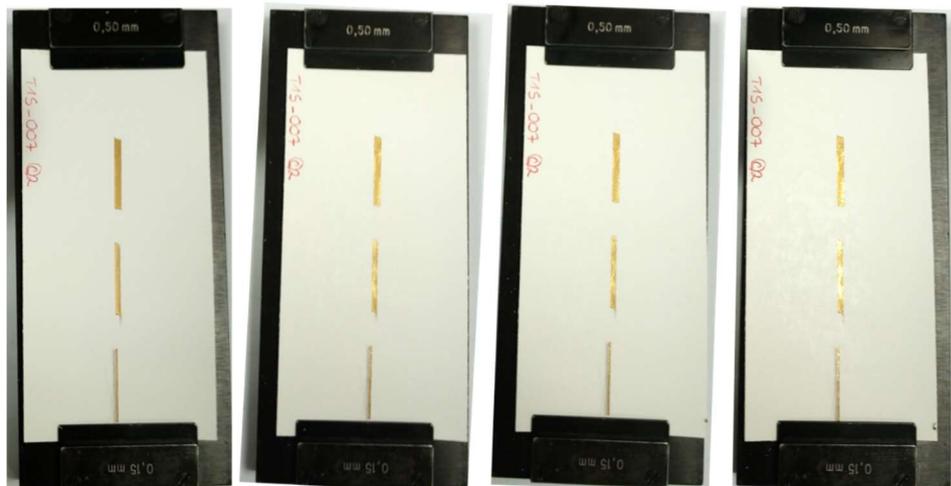


Abbildung 47: Aufnahmen der T1S\_007-Proben vor (links) dem Scheuertest, nach 50 (zweiter von links), 100 (zweiter von rechts) und 300 Scheuerhübe (rechts).

T1S\_007 verhielt sich ähnlich wie T1S\_004.

Anschließend wurde von den Proben erneut der Schichtwiderstand gemessen. Die Ergebnisse aller Proben auch der kommerziellen sind in der folgenden Tabelle (**Tabelle 20**) zusammengefasst. Es wurden die Einflüsse des mechanischen Verformens auf die elektrische Leitfähigkeit untersucht. Dabei erfolgte die Charakterisierung des mechanischen Versagens anhand der elektrischen Eigenschaften. Auf diesem Weg konnte auch die Probe mit der besten Leistung und hohes mechanisches Versagen für die kommerziellen FSKs gefunden werden. Nur die innerhalb dieses Projektes hergestellten bedruckten Proben T1S\_006 und T1S\_007 zeigten eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit nach dem Scheuertest. Hier wurde durch das Scheuern die Oberfläche extrem verdichtet und so eine durchgehend homogene Leiterbahn geschaffen.

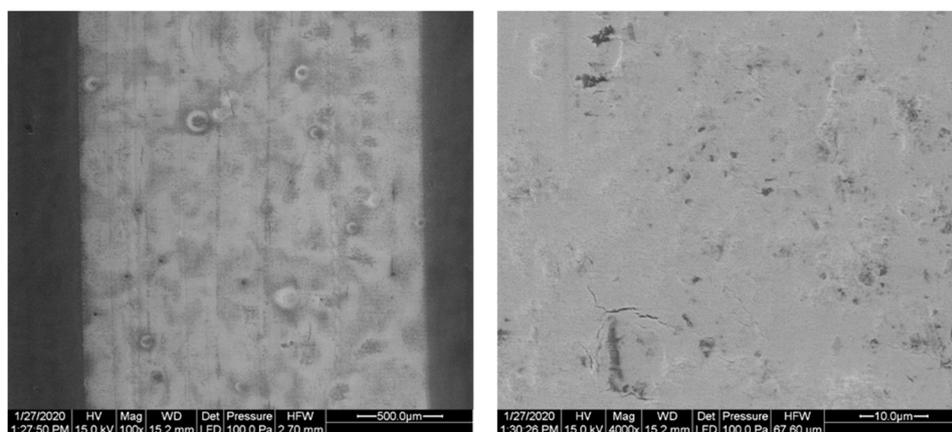


Abbildung 48: REM-Aufnahmen der Probe T1S\_006 vor (links) und nach dem Scheuertest (rechts) – rechts mit deutlich verdichteter Oberfläche.

## 10 Untersuchung der Leitfähigkeit nach Verarbeitung (Rillen, Stanzen, Falzen) (vgl. Arbeitspaket 6)

### Arbeitspaket 6 – Ziel und Vorgehen

Nach der Beurteilung von Haftung und Bruchfestigkeit soll in diesem Arbeitspaket die Robustheit der leitfähigen Strukturen, sowie die der entwickelten speziellen Strichaufbauten im industriellen Verarbeitungsprozess analysiert werden. Dazu werden ausgewählte Schichtaufbauten aufbauend aus den Ergebnissen der vorhergehenden Arbeitspakete verarbeitet.

Die Muster sollen dabei einem konventionellen Rill- und Stanzprozess unterzogen werden. Die FS1 verfügt hierfür über geeignete Untersuchungsmethoden:

- Heidelberger Tiegel & Hubstanze
- Stanzkraftmessung (Zwick)
- Biege- und Torsionsuntersuchungen (PTS-Methode [2])

Durch diese Versuche soll die Widerstandsfähigkeit der Tinten-Substrat-Kombinationen unter industrienahen Bedingungen untersucht werden. Sie bilden somit die Grundlage für Aussagen bzgl. der Skalierbarkeit und Industrierelevanz der entwickelten Tinten und Substrate. Um die auftretenden Versagensmechanismen auf einzelne Bestandteile bzw. Schichten des Strichsystems zurückführen zu können, sollen REM Aufnahmen im Querschnitt und in Draufsicht erstellt werden. Durch Elektronenmikroskopie an der FS2 wird untersucht, ob Schädigungen, die die Leitfähigkeit des Verbundes senken, durch das Versagen der Papier-Hybrid-Grenzfläche (und dann beispielsweise Abplatzen) oder das Versagen des leitfähigen Hybridmaterials selbst verursacht werden.

### Beurteilung der mechanischen Stabilität mittels Rill- und Stanzprozesse

Die Untersuchung erfolgte nicht am Heidelberger Tiegel oder der Hubstanze. Zur Untersuchung der leitfähigen Strukturen hätte eine Stanzvorrichtung angefertigt werden müssen. Dementsprechend konnte auch die Stanzkraftmessung nicht vorgenommen werden. Ein weiterer Nachteil ergab sich aus dem nicht Vorhandensein von bedruckten Proben zum Ende des Projektes hin.

Nach dem Druck der leitfähigen Strukturen wurde ein Robustheitstest vergleichbar mit den konventionellen Methoden durchgeführt. Der Schichtwiderstand der leitfähigen Strukturen wurde vor und nach der Methodendurchführung bestimmt und graphisch dargestellt (*Abbildung 49*).

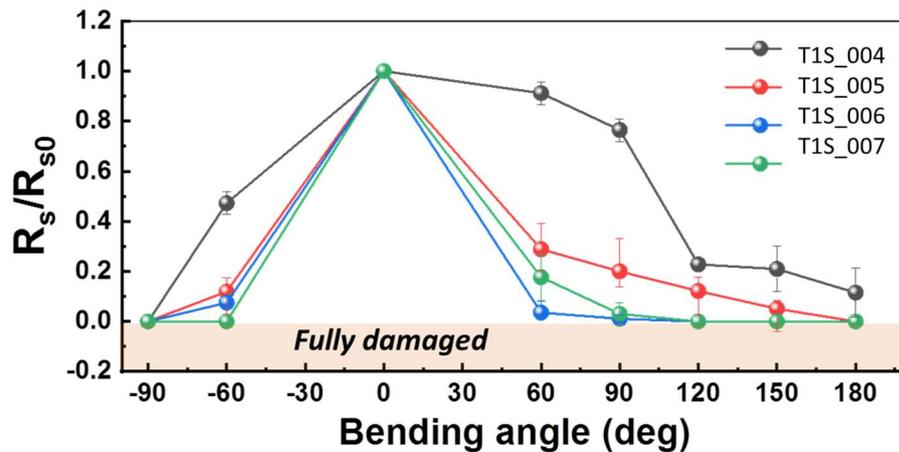


Abbildung 49: Graphische Darstellung des Robustheitstest der vier Proben T1S\_004 – 007. Aufgetragen ist der Biegewinkel gegen die relative Änderung der Schichtwiderstände. Dabei wurden die Änderungen in beiden Biegerichtungen separat bestimmt (dargestellt als negative im Gegensatz zur positiven Biegewinkeln).

Dabei wurde die Probe in beiden Richtungen bis zu verschiedenen Winkeln gebogen und die Veränderung des Widerstandes bestimmt. Negative Winkel bezeichnen dabei eine Stauchung der gedruckten Schicht (weil sie eingefaltet wurde), während positive Winkel eine Dehnung bezeichnen. Für jeden Strich wurden mehrere Proben getestet.

In allen Proben nahm die Leitfähigkeit der Schicht beim Biegen der Probe ab. Bei drei Strichen war die Zunahme des Widerstandes bereits bei +/- 60° stark, bei einer Probe (T1S\_004) erst ab -90° bzw. 120°. Um die Mechanismen dieses unterschiedlichen Verhaltens aufzuklären, wurden Raster-Elektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen angefertigt (Abbildung 49).

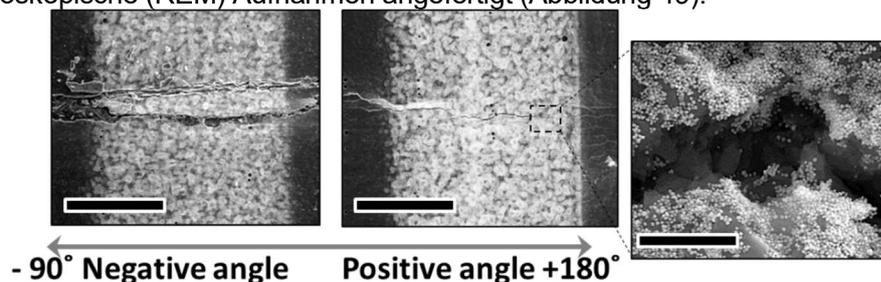


Abbildung 50: REM-Aufnahmen als Bildnachweis für Defekte in der leitfähigen Struktur durch den Robustheitstest.

Die zwei Aufnahmen zeigen die Probe nach einer Biegung um -90° und um 189°. Obwohl die Stauchung bei -90° deutlich erkennbar ist, entstehen offenbar Risse, die zu einer Abnahme der Leitfähigkeit führen. Aus den Aufnahmen lässt sich vermuten, dass diese Risse an der Papier-Tinten-Grenzfläche entstehen und die getrocknete Schicht der Hybrid-Tinte in Mitleidenschaft ziehen. Bei Dehnung unter 180° Biegung ist der Riss in der getrockneten Tintenschicht viel deutlicher zu erkennen; hier hat offenbar der gebrochene Strich die Partikel der Hybridtinte voneinander getrennt und auf diese Weise die Leit-

fähigkeit der gesamten Schicht verringert. Insgesamt zeigt sich, dass Rissbildung in jeder Form – selbst unter kompressiver Belastung – zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit führte.

### Vergleich der Robustheit der Au-Hybridtinte und Ag-Tinte

Die Probe T1S\_007 zeigte den geringsten Schichtwiderstand aller sechs bedruckten Proben und wurde für weitere Untersuchungen herangezogen. Es wurden Belastungszyklen mit der Probe (RFID-Antenne, 1500 dpi) vorgenommen (180° Beugen und Strecken) mit der kommerziellen Ag-Inkjet-Tinte und der Au-Hybridtinte.

Die Ergebnisse zur Belastung der Leiterbahn auf der Probe T1S\_007 mit beiden Inkjet-Tinten sind in der **Tabelle 21** zusammengefasst. Während die Leitfähigkeit bei der Ag-Inkjet-Tinte bei dem Belastungszyklus stark reduziert wurde, blieb die Leitfähigkeit der Au-Hybridtinte weitestgehend erhalten. Allerdings lag der Anfangsschichtwiderstand bei der Ag-Inkjet-Tinte deutlich niedriger als bei der Au-Hybridtinte. Damit zeigten beide Inkjet-Tinten nach dem Belastungszyklus den gleichen Schichtwiderstand. Allerdings ist die Au-Hybridtinte kosteneffizienter, da der Sinterschritt zur Leitfähigkeit nicht notwendig.

*Tabelle 21: Übersicht über die Änderung des Schichtwiderstandes nach Belastung durch stetiges 180° Beugen und Strecken mit beiden Tintenformulierungen auf der Probe T1S\_007.*

Tintenformulierung	Schichtwiderstand [Ω/sq]	Schichtwiderstand nach der Belastung (Beugen/Strecken) [Ω/sq]
Ag-Inkjet-Tinte	~ 20 ± 9	~ 250 ± 50
Au-Hybridtinte	~ 200 ± 50	~ 250 ± 15

## 11 Modellbildung auf der Basis der statistischen Versuchsplanung (vgl. Arbeitspaket 7)

### Arbeitspaket 7 – Ziel und Vorgehen

Zur Abdeckung eines Großteiles des untersuchten Versuchsraumes werden für alle Untersuchungen innerhalb des Projektes die Methoden der statistischen Versuchsplanung angewendet. Damit soll sichergestellt werden, dass optimale Ergebnisse erreicht werden, die auf statistisch gesichertem Vorgehen beruhen. Weiterhin dienen die Ergebnisse dieser Versuchsreihen als Datenbasis für die nachfolgende Modellierung des Verhaltens der Bestandteile des Strichsystems. Zur Abschätzung der Ergebnisse werden auch einfache geometrische und mechanische Modelle (Balkenmodell, Perkolation, etc.) zur Beschreibung

Aufgrund der ermittelten Ergebnisse werden dabei Modelle aufgestellt für

- Eindringen und Trocknen der Tinte
- Strukturelle Voraussetzungen der Leitfähigkeit
- Versagensmechanismen der leitfähigen Strukturen

Die Ergebnisse zur Leitfähigkeit des Papier-Tinten-Verbunds aus AP4, 5 und 6 werden einheitlich dargestellt und mit elektronenmikroskopischen Aufnahmen verglichen. Ein Modell der Leitfähigkeit abhängig von der geometrischen Verteilung der Tinte innerhalb des Substrates wird erarbeitet.

Basierend auf diesem Modell werden die Veränderungen der Leitfähigkeit bei mechanischer Belastung aus AP5 und 6 interpretiert. Das Modell für die Versagensmechanismen ergibt verallgemeinerbare Aussagen zu den Anforderungen an Tinte und Papier.

### Versuchsplanung

Die Erstellung des DoE's (Design of Experiment) mit dem Programm Cornerstone umfasste das Ermitteln der verwendbaren Parameter wie Partikelgrößen und Anteile der Pigmente der Streichrezeptur und die zu erwartenden Ergebnisse zum Ableiten möglicher Wechselwirkungen zwischen Oberfläche des Kartons und der Qualität der Leiterbahn. Es konnte dadurch ein großer Bereich an Pigmenten und Bindemittel auf deren Eignung als Strichkomponenten für die Bedruckung der Leiterbahn untersucht werden. Nach der Festlegung der Versuchsparameter wurden Oberflächeneigenschaften des Striches und die Qualität der Leiterbahn (Schichtwiderstand) als Ergebnisparameter bestimmt. Anschließend erfolgte die Auswertung des Versuches.

---

**Modellbildung**

Die zur Abschätzung der Ergebnisse genutzten geometrischen Modelle (Balkenmodell, Diagramme) sind in Abschnitt 7.2 dargestellt, diskutiert und bewertet. Zur genaueren Abschätzung und Ableitung der wichtigsten Korrelationen zwischen der Oberfläche und der gedruckten Leiterbahn wurde Cornerstone genutzt. Im ersten Schritt wurde der Einfluss der Ergebnisparameter (Rauigkeit, Porosität, Porendurchmesser und Wegschlaggeschwindigkeit) mit dem Schichtwiderstand der Hybridtinte in einem linearen Modell eingebracht. Es zeigte sich, dass die einzelnen Strichkomponenten und deren Zusammensetzung auf die Oberflächeneigenschaften gar keine oder nur sehr geringe Korrelation zeigen. Ausnahme war die Wegschlaggeschwindigkeit. Der Aufbau und die Zusammensetzung des Striches beeinflusst die resultierende Wegschlaggeschwindigkeit der Hybridtinte nach dem gewählten linearen Modell. An Hand dieses Modells ist es künftig möglich, die gewünschte Wegschlaggeschwindigkeit der Hybridtinte definiert einzustellen.

Die Zusammensetzung und der Aufbau des Striches zeigten einen „weichen“ Einfluss auf den Schichtwiderstand der Leiterbahn. Damit wird eine Auffälligkeit bezeichnet. Es handelte sich nicht um einen starken Hinweis auf einen statistischen Zusammenhang.

---

**Fazit**

Mit dem von Cornerstone verwendeten Rechenmodell konnte kein statistischer Zusammenhang zwischen den Oberflächeneigenschaften und dem Schichtwiderstand der Leiterbahn gefunden werden. Daraus konnten weitere Forschungsschwerpunkte abgeleitet werden. Die Auswertung zeigte Hinweise auf nicht berücksichtigte Faktoren und auf eine Auffälligkeit bei der Korrelation zwischen Strich und Leiterbahn, die weiter untersucht werden sollte.

---

## 12 Skalierung und Rezyklierbarkeit (vgl. Arbeitspaket 8)

### Arbeitspaket 8 – Ziel und Vorgehen

Mit Hilfe dieses Arbeitspaketes soll die Skalierbarkeit des Strichaufbaus und der Tinte untersucht werden. Dazu sollen im Hinblick auf die Praxistauglichkeit an einer kleintechnischen Anlage (Labor-Curtain-Coater, Jagenberg- oder SUMET-Coater) an der FS 1 das Auftragen der Strichschichten untersucht werden. Zusätzlich ist, abhängig von den Ergebnissen aus AP2 eine Satinage am Laborkalender mit in die Untersuchungen einzubeziehen. Auf den erhaltenen kleintechnisch hergestellten Mustern sollen die optimierten Hybrid-Tinten mittels industrienaher Inkjet Druckköpfe aufgetragen werden. Dazu werden der bereits in AP3 durch die FS1 eingesetzte „Pixdro LP-50“ Laborinkjetdrucker und das Inkjet Probedruckgerät von „prüfbau“ eingesetzt. Damit soll die Verwendbarkeit der Tinten für konventionelle Tintenstrahldrucker demonstriert werden. Durch das Verdrucken der Hybrid-Tinten auf die kleintechnisch hergestellten Muster soll zudem die Abstimmung von Strich und Tinte aufeinander bewertet und demonstriert werden. Danach soll durch Rillung und Faltung die prinzipielle Machbarkeit und Widerstandsfähigkeit während der Verarbeitung von 3D UHF Antennen auf den hergestellten Substraten gezeigt werden. Anschließend wird mit Hilfe von etablierten Verfahren die Rezyklierbarkeit der Tinten-Strich-Verbunde untersucht, wozu folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

- Rezyklierbarkeit der gestrichenen, bedruckten Papiere (PTS-RH: 021/97)
- Abschätzung der Migration von Tintenbestandteilen durch das Strichsystem
- Abschätzung der Freisetzung von Nanopartikeln aus den leitfähigen Bereichen

Die FS2 ist kompetent im Bereich der Nanotoxizität und der Detektion der Freisetzung von Nanopartikeln. Es wird experimentell festgestellt, wie groß der freigesetzte Anteil von Partikeln ist. Aufgrund einer Mengenbilanz ergibt sich daraus eine Abschätzung der Gesamtfreisetzung, wenn das Material in einem breiten Markt eingesetzt wird. Diese Mengen werden mit den bekannten Mengen von Nanopartikeln verglichen, die heute z.B. aus antibakteriell mit Silber-Nanopartikeln ausgerüsteten Textilien freigesetzt werden.

---

## 12.1 Beurteilung der Skalierbarkeit des Strichaufbaus im Hinblick auf Praxistauglichkeit an kleintechnischen Anlagen

**Skalierbarkeit** Als kleintechnische Anlage wurde der Curtain Coater verwendet. Mit der Streichfarbe konnte trotz der hohen Viskosität von 700 mPas ein stabiler Vorhang generiert werden.

Der Strichauftrag betrug 18 g/m<sup>2</sup>. Das Zielauftragsgewicht von 20 - 30 g/m<sup>2</sup> ist definitiv erreichbar. Eine Skalierung war in dieser Hinsicht erfolgreich. Die Streichfarbe (10 l) wies Luftblasen auf und neigte zur leichten Schaumneigung. Der resultierende Strich zeigte daher vereinzelte Artefakte. Eine Verhinderung der Artefakte wäre durch Entgasung der Streichfarbe möglich. Die entsprechende technische Ausrüstung für eine Entgasung von 10 l Streichfarbe war technologisch an der PTS nicht möglich. Die Zugabe des Netzmittels Surfynol SE-F brachte keine Verbesserung, sondern führte zur Verschlechterung der Vorhangbildung durch die Erhöhung der Oberflächenaktivität.

---

## 12.2 Beurteilung der Rezyklierbarkeit nach der PTS-Methode PTS-RH 021/97 zur Kennzeichnung der Rezyklierbarkeit von Packmitteln aus Papier, Karton und Pappe sowie von grafischen Druckerzeugnissen

**Rezyklierbarkeit** Unter Rezyklierbarkeit im Sinne dieser Prüfmethode ist die Eigenschaft eines gebrauchten oder gebrauchsfähigen Produktes aus Papier, Karton oder Pappe zu verstehen, in einer den anerkannten Regeln der Technik entsprechenden Altpapieraufbereitungsanlage so aufbereitbar zu sein, dass der erzeugte Altpapierstoff die störungsfreie und kosteneffiziente Herstellung eines qualitativ akzeptablen, altpapierhaltigen Neupapiers erlaubt. Die Kriterien, die zur Bewertung der Rezyklierbarkeit herangezogen werden, sind:

- Zerfaserbarkeit Massenanteil der nicht zur Papierherstellung nutzbaren Bestandteile (Trockenentfernte, papierfremde Produktbestandteile und Rückstände von nicht zerfaserten Faserstoffbestandteilen nach einer 0,7 mm-Lochplatten-Fraktionierung (Brecht-Holl))
- Störungsfreie Blattbildung (keine klebenden Verunreinigungen und optischen Inhomogenitäten) Sauberkeit des zur Papierherstellung nutzbaren Massenanteils

Eine Bewertung möglicher Auswirkungen auf Kreislauf- bzw. Abwässer ist nicht Bestandteil dieser Methode.

Packmittel sowie Papier, Karton und Pappe zur Herstellung von Packmitteln (Halbzeug) werden der Produktkategorie II nach PTS-RH 021/97 (Entwurf Oktober 2019) zugeordnet. Diese umfasst Altpapiere, die vorwiegend für die Herstellung von Verpackungspapieren eingesetzt werden. Im Altpapieraufbereitungsprozess für Verpackungspapiere findet kein Deinking zur Abtrennung von Druckfarben statt. Deshalb sieht die Prüfmethode (Kategorie II) für diese Altpapiere keine Deinkbarkeitsuntersuchung vor.

Alle Messungen wurden mindestens als Doppelbestimmung ausgeführt. Ausgewiesen sind jeweils die Mittelwerte der Ergebnisse. Das Kriterium der Zerfaserbarkeit und der damit einhergehenden Ausbeute an recyclingfähigen Faserstoff wird anhand der folgenden Untersuchungen bewertet:

- Rückstandsgehalt nach einer Brecht-Holl-Fraktionierung: Dieser kann sowohl nicht desintegrierte Faseragglomerate, Strich- und Kleberpartikel als auch mögliche papierfremde Produktbestandteile, wie bspw. flächige Partikel von Beschichtungen enthalten. Die Zerfaserbarkeit wird durch den Massenanteil des Rückstands bewertet und zusätzlich qualitativ beschrieben.
- Anteil Papierfremder Produktbestandteile: Der Anteil basiert entweder auf Herstellerangaben oder ist abgeschätzt. Bei einer Abschätzung werden folgende Anteile und Bewertungen mit berücksichtigt: Händisch trockenentfernte papierfremde Produktbestandteile wie Verschlüsse, Henkel, Sichtfenster bei Probenvorbereitung; Beschichtungen und Kaschierungen, welche zum einem anhand des Rückstandsgehalts nach einer Brecht-Holl-Fraktionierung bewertbar sind und zum anderen bei der visuellen Bewertung der Gutstoffblätter nach einer Haindl-Sortierung erkennbar sind. Druckfarbenpartikel und Klebstoffapplikationen sind hier nicht mit inbegriffen.
- Gesamtrückstand: Dieser Anteil ergibt sich aus dem Anteil des Rückstands der Brecht-Holl-Fraktionierung und dem Anteil der ggf. trockenentfernten papierfremden Produktbestandteile
- Faserstoffausbeute: Dieser Anteil ergibt sich aus der Masse des Ausgangsmaterials abzüglich der Masse des Gesamtrückstands. Der Anteil bezieht sich auf die ofentrockene Gesamtmasse des Ausgangsmaterials.

Das Kriterium der störungsfreien Blattbildung wird mit den folgenden beiden Untersuchungen bewertet:

- Blattklebetest an Laborblättern aus den gewonnenen Faserstoffen (Gesamtstoff und sortierter Gutstoff) zur Beurteilung auf vorhandene klebende Verunreinigungen, verursacht durch bspw.: Verklebungen, von Seiten und Bodenlaschen, Strichbindemittel, Beschichtungen und Kaschierungen, Haftetiketten und Klebebänder, Klebende Partikel (Sticky) in Papieren, Karton und Pappe, welche aus Recyclingfasern hergestellt sind
- Visuelle Beurteilung auf optische Inhomogenitäten, wie bspw.: Schmutzpunkte durch Druckfarben-, Strich-, Metall-, Lack-, Kleberpartikel, etc.; Transparente oder weiße Stellen bzw. Fehlstellen durch klebende Verunreinigungen, Kunststoffpartikel, Strichpartikel, etc.; Durchgefärbte auffällige Fasern und signifikante Verfärbung des Prüfblatts durch Farbstoffe

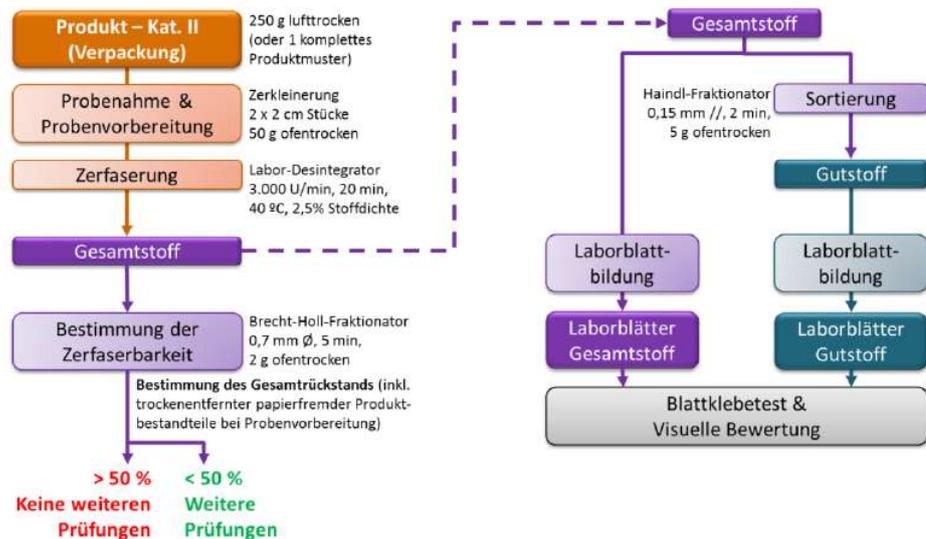


Abbildung 51: Schematische Darstellung zum Ablauf der PTS-Methode zum Testen der Rezyklierbarkeit.

Bewertung Gesamtrückstand (inkl. trockenentfernter papierfremder Produktbestandteile)		
< 20 %	20 – 50 %	> 50 %
Rezyklierbar	Das Produkt ist rezyklierbar, aber hinsichtlich der Produktgestaltung verbesserungswürdig.	Im Papierrecycling nicht sinnvoll verwertbar.

Abbildung 52: Aus dem Differenzbetrag von Ausgangsmaterial (ofentrocken, 100%) und Gesamtrückstandsgehalt lässt sich die Faserstoffausbeute in rezyklierbar, verbesserungswürdig und nicht sinnvoll ableiten.

### Ergebnisse des durchgeführten Rezyklierbarstest

Der untersuchte Faltschachtelkarton, dessen Rückseite innerhalb des Projektes mit einem Strich versehen wurde. Die Strichzusammensetzung umfasste zwei Pigmente  $\text{CaCO}_3$  und Ca-Silikat mit einem PVA-Binder. Auf den Karton wurde teilweise eine Au-Hybridtinte gedruckt. Die Abmessung der Druckstreifen betrug 2,0 x 0,2 cm. Insgesamt wurden 44 Streifen eingewogen. Dies entsprach einer Fläche von 17,6 cm<sup>2</sup>.

Der Rückstandsgehalt der Brecht-Holl-Fraktionierung betrug im Mittel 1,0%. Der Rückstand bestand ausschließlich aus Faserstippen. Die Faserstoffausbeute betrug 99,0 %.

<b>Bewertung Gesamtrückstand</b> (inkl. trockenentfernter papierfremder Produktbestandteile)		
<b>&lt; 20 %</b>	<b>20 – 50 %</b>	<b>&gt; 50 %</b>
<b>Rezyklierbar</b>	Das Produkt ist rezyklierbar, aber hinsichtlich der Produktgestaltung verbesserungswürdig.	Im Papierrecycling nicht sinnvoll verwertbar.

Abbildung 53: Darstellung der Bewertung des Gesamtrückstandes zeigt, dass der FSK komplett rezyklierbar ist.

Die Prüfblätter des Gesamtstoffs und des Gutstoffs zeigten keine Klebewirkung am Trägerkarton und Deckblatt. Die Prüfblätter des Gutstoffs zeigten keine Klebewirkung am Trägerkarton und Deckblatt. Die klebenden Verunreinigungen konnten durch die Haindl-Sortierung entfernt werden.

<b>Bewertung Blattklebetest (Gutstoff)</b>		
<b>Keine Klebewirkung</b>	<b>Leichte Klebewirkung mit geringen Beschädigungen</b>	<b>Klebewirkung mit Beschädigungen</b>
<b>Rezyklierbar</b>	Wegen klebender Verunreinigungen im aufbereiteten Stoff <b>bedingt</b> rezyklierbar.	Wegen klebender Verunreinigungen im aufbereiteten Stoff <b>nicht</b> rezyklierbar.

Abbildung 54: Darstellung der Bewertung des Blattklebetestes zeigt, dass der FSK komplett rezyklierbar ist.

Die Prüfblätter des Gutstoffs wiesen keine optischen Inhomogenitäten auf.

<b>Bewertung Visuelle Beurteilung auf optische Inhomogenitäten</b>		
<b>Keine bzw. keine störenden optischen Inhomogenitäten</b>	<b>Störende optische Inhomogenitäten</b>	<b>Stark störende optische Inhomogenitäten</b>
<b>Rezyklierbar</b>	Wegen optischer Inhomogenitäten im aufbereiteten Stoff <b>bedingt</b> rezyklierbar.	Wegen optischer Inhomogenitäten im aufbereiteten Stoff <b>nicht</b> rezyklierbar.

Abbildung 55: Darstellung der Bewertung der visuellen Beurteilung auf optische Inhomogenitäten zeigt, dass der FSK komplett rezyklierbar ist.

Anhand der durchgeführten Untersuchungen und entsprechend den Kriterien der PTS-Methode PTS-RH:021/13 (Entwurf Oktober 2019) wird das untersuchte Muster IGLU als **rezyklierbar** eingestuft.

### 13 Schlussfolgerungen

Eine Grundvoraussetzung für intelligente Verpackungen sind konstante Schichtdicken bei den Leiterbahnen – Spreiten und Defekte müssen beim Drucken verhindert werden. Die Leiterbahn muss robust genug sein um einen Falz- bzw. Strichbruch zu vermeiden, da sonst die Leiterbahnen sofort unterbrochen werden, was zu einem Totalverlust der Leitfähigkeit führt. Gute Leitfähigkeit und definierte Strukturen können derzeit nur auf Polymerfolie oder teuren, vergüteten Papieren gedruckt werden. Die Tinte verbleibt auf der Oberfläche und wird nicht eingebunden. Das resultiert in einer begrenzten Haftung (Abplatzen) der Leiterbahn. Existierende metallische Mikropartikel in kommerziellen Tinten erfordern Siebdruck und existierende Nanopartikel-Tinten erfordern einen Sinterschritt.

Mit der neuartigen flexiblen Hybridtinten sind Leiterbahnen für integrierte Elektronik auf faserbasierte Substrate druckbar. Die Kombination aus optimierten Strich und der Au-Hybridtinte bringt folgende Vorteile:

- Flexibilität: gedruckte Strukturen halten branchentypischen Verarbeitungsverfahren stand
- Sinterfreiheit: die Strukturen sind direkt nach dem Drucken leitfähig
- Einfachheit: die Tinten sind mit Standard-Inkjet-Druckern verdruckbar.

Der gestrichene Faltschachtelkarton wurde durch Oberflächenmodifikationen angepasst, um die Tintenhaftung zu erhöhen und ihre Leitfähigkeit bei minimalem Materialverbrauch zu optimieren. Diese Modifikation ist günstiger und einfacher als bei gängigen Spezialpapieren. Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Leiterbahn hingen von der Verteilung der Tintenpartikel in der Substratstruktur ab, die stark vom Penetrations- bzw. Wegschlagverhalten der Tinte und damit auch der Oberfläche des Striches beeinflusst wird. Viskosität und Oberflächenspannung der Tinte, Leitfähigkeit und Geometrie der hybriden Nanopartikel beeinflussen die mechanischen Eigenschaften des Verbundmaterials. Erstmals konnten durch systematische Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes die Mechanismen und Wechselwirkungen dargelegt werden.

Das KnowHow zur Weiterentwicklung der Hybridtinten mit Au-, Ag- und Cu-Partikeln konnte im vorliegenden Projekt wesentlich gesteigert werden. Ziel wird es jetzt sein, Hybridtinten deutlich preiswerter bei gleicher oder besserer Leistung herzustellen. Dazu soll die Oberfläche (also der Strich) noch besser an die Tinte angepasst werden, um einerseits die Leiterbahn flexibler und beständiger zu machen und andererseits die Kosten zu senken, indem die Tinten einfacher formuliert werden können. In dem Projekt konnte gezeigt werden, dass die Benetzungsfähigkeit der Tinte zur Oberfläche die ausschlaggebende Eigenschaft ist. Daher wird dieser Punkt zukünftig weiter untersucht.

Ein vielversprechender Ansatz zur Kostenreduktion, der Ergebnisse dieses Projekt aufnimmt und noch weiter über das derzeitige verwendete Tinten-Konzept hinausgeht, basiert auf der Bildung von Metallpartikeln *im* Strich. Es ist denkbar, statt Metall (Ag/Cu-)Nanopartikel chemische Vorstufen zu drucken, die in die Oberfläche eindringen und dort – entweder direkt aufgrund vorhandener Reaktanden oder durch zusätzliche thermische oder optische Behandlung – in Metall reduziert werden. Auf diese Weise lassen sich Tinten deutlich einfacher als molekulare Lösungen formulieren und die Benetzung der Papieroberfläche noch weiter optimieren. Andererseits muss erforscht werden, ob die Leitfähigkeit solcher „in situ“-Metallstrukturen im Papier für die angestrebten Anwendungen ausreicht.

Die Realisierung der umwelt- und Verbraucherschutzrelevanten Vorgaben von smarten Verpackungen, d. h. Verpackungen mit Leiterbahn und Sensor, wird weiter vorangetrieben. Bisher wird diese Verpackung als Elektromüll klassifiziert. Eine einfache Separation des elektrisch funktionellen Teils kann die Akzeptanz steigern und sicherstellen, dass die Verpackung trotz der integrierten Intelligenz in die etablierten Recycling-Ströme gebracht werden kann.

#### **14 Durchführende Forschungsstelle**

Forschungsstelle 1:	Papiertechnische Stiftung (PTS) Pirnaer Str. 37 01809 Heidenau
Forschungsstelle 2:	INM – Leibniz-Institut für neue Materialien gGmbH Campus D2 2 66123 Saarbrücken
Leiter der Forschungsstelle 1: Projektleiter:	Herr Clemens Zotlöterer Dr. Yvonne Jüttke
Leiter der Forschungsstelle 2: Projektleiter:	Prof. Dr. Eduard Arzt Prof. Dr. Tobias Kraus
Laufzeit	01.03.2018 – 30.04.2019

## Anhang

**Oberflächeneigenschaften der unmodifizierten Rückseiten der kommerziellen Muster (Rückseitencharakterisierung) (siehe AP 2a Punkt 2)**

*Tabelle 6: Übersicht über die Oberflächeneigenschaften (Wegschlaggeschwindigkeit, Oberflächenenergie, Rauigkeit und Porosität der Rückseiten der kommerziellen Muster für inkjet-bedruckbare Faltschachtelkartons.*

	Flächengewicht [g/m <sup>2</sup> ]	Wegschlaggeschwindigkeit [µm/s]	Oberflächenenergie		Rauigkeit [µm]			
			polar	dispers	Sa	S10z	Spk	Svk
<b>Vergleich 1</b>	300	3,54	9,7	11,2	0,34	4,05	0,42	0,43
<b>Vergleich 2</b>	300	1,66	2,2	12,1	0,77	16,68	0,88	1,42
<b>Vergleich 3</b>	300	1,94	13,8	2,8	0,41	12,25	0,46	0,70
<b>Vergleich 4</b>	250	5,47	10,9	10	0,39	4,92	0,51	0,49
<b>Vergleich 5</b>	275	15,6	21,2	8	0,53	5,85	0,67	0,74
<b>Vergleich 6</b>	350	10,18	3,3	27,6	2,47	22,08	3,15	2,70
<b>Vergleich 7</b>	350	14,50	4,2	21,2	1,07	12,57	1,79	1,58
<b>Vergleich 8</b>	260	1,77	12,4	13,6	0,4	5,1	0,56	0,52

<b>Vergleich 9</b>	300	4,11	16,2	11	0,46	8,79	0,51	0,83
<b>Vergleich 10</b>	265	5,47	1,3	39	2,24	33,03	2,59	3,52
<b>Vergleich 11</b>	350	54,32	0,4	25,7	2,66	28,00	3,76	3,98

## Mechanische und optische Eigenschaften der Einstrichsysteme nach Rezeptur 4 – 7 (siehe AP 2b)

Tabelle 7: Darstellung der Strichgewichte der jeweiligen Substrate mit Einstrichsystemen und den dazugehörigen mechanischen und optischen Eigenschaften.

	Rezept	Strichgewicht [g/m <sup>2</sup> ]	Mechanische Eigenschaften (MD)		Optische Ei- genschaften
			Absolute Kraft [N]	E-Modul [MPa]	CIE-Weiße [%]
<b>M1-S_004</b>	004	31,9	48,8 (CD)	2410 (CD)	82,9
<b>M1-S_005</b>	005	31,7	48,2 (CD)	2522 (CD)	82,2
<b>M1-S_006</b>	006	31,1	49,1 (CD)	2546 (CD)	86,8
<b>M1-S_007</b>	007	29,7	49,2 (CD)	2784 (CD)	88,7
<b>M1-S_009</b>	009	32,3	46,2 (CD)	1913 (CD)	86,0
<b>M1-S_010</b>	010	30,4	46,5 (CD)	1881 (CD)	85,8
<b>M1-S_011</b>	011	30,3	45,3 (CD)	1742 (CD)	85,3
<b>M1-S_013</b>	013	29,9	47,3 (CD)	2040 (CD)	
<b>M1-S_014</b>	014	29,0	46,8 (CD)	1979 (CD)	80,0
<b>P1-S_004</b>	004	30,7	226,0	4553	82,3
<b>P1-S_005</b>	005	32,9	231,8	4736	82,4
<b>P1-S_006</b>	006	32,9	226,3	4747	86,7
<b>P1-S_007</b>	007	28,3	224,2	4758	88,0
<b>P1-S_009</b>	009	29,3	221,7	4055	85,4
<b>P1-S_010</b>	010	31,6	225,5	3971	86,3
<b>P1-S_011</b>	011	32,3	221,2	3840	85
<b>P1-S_013</b>	013	30,4	106,2 (CD)	1993 (CD)	71,8
<b>P1-S_014</b>	014	30,4	103,5 (CD)	1937 (CD)	80,4
<b>T1-S_004</b>	004	31	163,1	2787	80,1
<b>T1-S_005</b>	005	30,7	166,8	2852	78,9
<b>T1-S_006</b>	006	30,1	167,4	2974	82,9
<b>T1-S_007</b>	007	29,4	168,0	3037	83,3
<b>T1-S_009</b>	009	28,4	159,7	2484	81,4
<b>T1-S_010</b>	010	31,0	157,6	2378	84,1
<b>T1-S_011</b>	011	30,8	159,6	2325	80,9
<b>T1-S_013</b>	013	31,6	100,0 (CD)	1430 (CD)	72,0

<b>T1-S_014</b>	014	30,0	100,7 (CD)	1446 (CD)	76,8
-----------------	-----	------	------------	-----------	------

### Dichtheitsbestimmung der Polymerbeschichtung auf den Substraten (M, P, T)

*Tabelle 8: Angaben zur Luftdurchlässigkeit der P1-Beschichtung von den Substrate (M, P, T) bei zwei verschiedenen Strichgewichten (10 und 15 g/m<sup>2</sup>).*

<b>P1-Beschichtung</b>	<b>Luftdurchlässigkeit [ml/min]</b>
<b>T</b>	2,81
<b>TmS_01</b>	0,658
<b>TmS_02</b>	0,67
<b>TmS_03</b>	0,69
<b>M</b>	41,05
<b>MmS_01</b>	1,352
<b>MmS_02</b>	0,53
<b>MmS_03</b>	0,47
<b>P</b>	5,25
<b>PmS_01</b>	0,456
<b>PmS_02</b>	0,47
<b>PmS_03</b>	0,45

**Oberflächeneigenschaften der Einfachstrichsysteme nach Rezeptur 4 – 7, 9 – 11 und 13, 14 (siehe AP 2b Punkt 2)**
*Tabelle 9: Übersicht über die Oberflächeneigenschaften (Wegschlaggeschwindigkeit, Oberflächenenergie, Rauigkeit und Porosität) der Einstrichsysteme nach den Rezepten 4 – 7, 9 – 11 und 13, 14 auf M, P und T.*

	Wegschlaggeschwindigkeit [µm/s]	Oberflächenenergie		Rauigkeit [µm]				Porosität [%]	Mittlerer Porenradius [µm]
		polar	dispers	Sa	S10z	Spk	Svk		
<b>M1-S_004</b>	129,7	43,9	14,1	1,38	25,6	2,43	3,0	22,8	0,10
<b>M1-S_005</b>	157,9	62,8	0,6	0,98	23,0	1,48	2,0	29,0	0,10
<b>M1-S_006</b>	151,2	32,2	4,2	1,01	16,2	1,58	1,6	42,9	0,08
<b>M1-S_007</b>	145,1	34,7	7,6	1,07	17,8	1,64	1,7	41,6	0,07
<b>M1-S_009</b>	162,9	6,6	1,7	1,3	17,3	1,24	2,86	36,2	0,17
<b>M1-S_010</b>	294,5	3,6	3,6	1,5	17,0	1,55	2,93	35,1	0,18
<b>M1-S_011</b>	783,0	0,6	15,1	1,5	14,8	1,49	2,51	40,9	0,21
<b>M1-S_013</b>	34,97	4,5	10,5	1,23	14,45	1,49	2,19	32,3	0,04
<b>M1-S_014</b>	81,11	3,2	19,8	1,44	23,54	1,69	2,89	32,3	0,03

<b>P1-S_004</b>	121,8	32,8	25,4	1,11	11,1	1,3	2,0	30,3	0,09
<b>P1-S_005</b>	135,6	44,4	12,7	1,16	13,1	1,3	2,2	36,8	0,09
<b>P1-S_006</b>	143,2	28,2	18,0	1,01	9,3	1,2	1,3	49,4	0,09
<b>P1-S_007</b>	111,7	39,1	7	1,06	11,32	1,4	1,5	47,2	0,08
<b>P1-S_009</b>	173,4	20,6	0	0,9	11,0	0,98	1,67	55,5	0,16
<b>P1-S_010</b>	302,2	5,3	2,2	1,0	12,2	1,16	1,81	50,7	0,18
<b>P1-S_011</b>	709,2	1,3	12,4	0,9	10,5	1,13	1,26	46,5	0,2
<b>P1-S_013</b>	32,01	4,7	8,5	1,1	11,81	1,35	1,69	22,9	0,07
<b>P1-S_014</b>	68,28	4,4	16,5	1,09	21,69	1,42	1,66	29,9	0,06
<b>T1-S_004</b>	121,5	0,3	90,3	0,95	25,2	1,5	2,0	30,1	0,11
<b>T1-S_005</b>	118,4	50,9	12,5	0,78	16,0	0,9	1,5	34,6	0,10
<b>T1-S_006</b>	125,0	40,8	13,1	0,84	21,7	1,4	2,4	29,0	0,09
<b>T1-S_007</b>	111,3	40,4	14,6	0,78	10,3	1,0	1,1	33,2	0,08

<b>T1-S_009</b>	209,3	12,1	0,3	1,0	13,2	0,99	1,75	54,4	0,16
<b>T1-S_010</b>	276,0	7,7	1,0	1,2	14,3	1,26	2,13	46,3	0,21
<b>T1-S_011</b>	614,8	2,0	7,4	1,0	10,5	1,27	1,21	41,1	0,24
<b>T1-S_013</b>	27,77	12,3	3,3	0,96	16,06	1,1	1,38	27,6	0,05
<b>T1-S_014</b>	63,52	11,5	8,1	1,07	26,49	1,46	2,31	33,3	0,04

**Vergleich des Wegschlagverhalten mit drei Tinten: der lösungsmittelbasierten Tinten, der Tintenformulierung ohne Au-Partikel und der Au-Hybridtinte**

*Tabelle 10: Gemessene Wegschlaggeschwindigkeiten der Modelltinte, der Tintenformulierung (ohne Au-Partikel) und der Au-Hybridtinte.*

	<b>Wegschlaggeschwindigkeit [<math>\mu\text{m/s}</math>]</b>		
	Der Modelltinte	Tintenformulierung ohne Au-Partikel	Tintenformulierung mit Au-Partikel
M1S_004	129,7	18,59	20,2
M1S_005	157,9	33,06	8,73
M1S_006	151,2	36,7	4,96
M1S_007	145,1	43,86	4,4
<hr/>			
P1S_004	121,8	16,96	21,7
P1S_005	135,6	31,84	9,06
P1S_006	143,2	42,97	5,75
P1S_007	111,7	36,16	3,84
<hr/>			
T1S_004	121,5	17,97	24,06
T1S_005	118,4	28,22	8,93
T1S_006	125,0	26,21	5,01
T1S_007	111,3	29,48	3,3

*Tabelle 115: Übersicht über das Wegschlagverhalten mit der Tintenformulierung ohne und mit M-Partikel als Vergleich zwischen den unkalandrierten und den kalandrierten Einfachstrichsysteme auf M, P und T.*