



(10) **DE 10 2012 011 464 A1** 2013.12.12

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 011 464.8**

(22) Anmeldetag: **12.06.2012**

(43) Offenlegungstag: **12.12.2013**

(51) Int Cl.: **B44C 1/20 (2012.01)**

B05D 3/00 (2012.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293, Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

**Goetz, Thomas, 64291, Darmstadt, DE; Tasch,
Johannes, 64546, Mörfelden-Walldorf, DE;
Clauter, Peter, 64319, Pfungstadt, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Erzeugung von dreidimensionalen Mustern in flüssigkristallinen Beschichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von dreidimensionalen Mustern in flüssigkristallinen Beschichtungen, damit hergestellte gemusterte flüssigkristalline Materialien enthaltende Schichten, sowie deren Verwendung in Dekorations- und Sicherheitsprodukten.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung von dreidimensionalen Mustern in flüssigkristallinen Beschichtungen, auf damit hergestellte gemusterte flüssigkristalline Materialien enthaltende Schichten sowie auf die Verwendung von Produkten, die solche Schichten aufweisen.

[0002] Dekorative dreidimensionale Beschichtungen, insbesondere auf haushaltsnahen Gebrauchsgütern wie Tapeten, Dekorationsfolien und Bodenbelägen, sind bekannt und bereits seit längerer Zeit im Einsatz. Sie verleihen den genannten Gütern ein exklusives Erscheinungsbild, das Tiefe suggeriert und sich in vorteilhafter Weise von üblichen Musterungen unterscheidet. Oft werden zu diesem Zwecke feste Substrate oder auch auf festen Substraten befindliche, ganz oder teilweise unverfestigte Beschichtungen einem Prägeprozess unterworfen. In manchen Anwendungsfällen wird die dreidimensionale Prägung des Substrates oder der Beschichtung optisch durch darin enthaltene plättchenförmige Pigmente verstärkt, da sich solche Pigmente in der Beschichtung entlang der Prägelinien ausrichten und damit an unterschiedlichen Orten in der Beschichtung unterschiedliche Reflexions- oder Streueigenschaften für das auftreffende Licht aufweisen, was einen räumlich tiefen optischen Eindruck hervorruft.

[0003] Ähnlich den Beschichtungen mit darin enthaltenen plättchenförmigen Pigmenten, insbesondere Effektpigmenten, sind auch bereits Beschichtungen auf Substraten, die flüssigkristalline Materialien enthalten, mit dreidimensionalen Strukturen versehen worden, wobei es sich jedoch in der Regel um diffraktive Strukturen handelt, die für klassische Displayanwendungen oder für Sicherheitsprodukte von Interesse sind.

[0004] Aus den Erfahrungen mit flüssigkristalline Materialien enthaltenden Displays ist bekannt, dass sich flüssigkristalline Materialien beziehungsweise reaktive mesogene Materialien (solche Materialien, die reaktive Gruppen tragen und entweder selbst ein flüssigkristallines Verhalten aufweisen oder aber durch Reaktion mit weiteren Reaktionspartnern ein flüssigkristallines Verhalten annehmen können) an Strukturen von Oberflächen, mit denen sie in unverfestigtem Zustand in Kontakt kommen, in Vorzugsrichtungen der einzelnen Moleküle ausrichten können. Durch diese Form der Ausrichtungen können je nach Bedarf kleine oder größere Areale von mit flüssigkristallinen Materialien beschichteten Flächen bestimmte optische Eigenschaften aufweisen, die insbesondere von der Art des flüssigkristallinen Materials und der speziellen Ausrichtung bestimmt werden.

[0005] Derartige Orientierungsschichten, die in der Regel über einfaches Reiben in eine Vorzugsrichtung oder durch Aufrauen der Substratoberfläche mit Kratzelementen erzeugt werden, werden regelmäßig für die Ausrichtung flüssigkristalliner Verbindungen in LCD-Anwendungen (Flüssigkristalldisplays) eingesetzt.

[0006] Flüssigkristalline Verbindungen werden, bedingt durch ihre besonderen optischen Eigenschaften, auch gelegentlich in Sicherheitsprodukten eingesetzt. So führen beispielsweise Substratstrukturen, die in der Ebene in verschiedene Richtungen weisen, beim Einsatz cholesterischer flüssigkristalliner Verbindungen in Beschichtungen auf solchen Substraten zu einer unterschiedlichen Ausrichtung der Flüssigkristallmoleküle in diesen Schichten in der Ebene und damit zu einer unterschiedlichen Farbgebung der einzelnen Teilflächen in der Beschichtung. Auf diese Weise lassen sich auf vergleichsweise einfache Art Sicherheitselemente mit verschiedenfarbigen Musterungen herstellen, da sich bei ausreichend dünnen flüssigkristallinen Beschichtungen die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle an einer Oberfläche der Beschichtung in der gesamten Schicht fortsetzt. Optische Elemente für Sicherheitsanwendungen, die nach diesem Prinzip hergestellt werden, sind beispielsweise in der EP 1 227 447 A1 beschrieben worden.

[0007] Werden die Substrate mit diffraktiven Mustern, d. h. Mikrostrukturen, versehen, lassen sich damit entweder durch die Substrate selbst, aber auch in darüber befindlichen Beschichtungen, diffraktive optische Elemente (DOE) herstellen, bei denen es durch die Wechselwirkung von Lichtwellen mit Objekten, deren Größe kleiner oder maximal so groß ist wie die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes (diffraktive Strukturen, in der Regel in Sägezahnform) zusätzlich zu Lichtbrechung und Reflexion auch zu Lichtbeugungseffekten kommt. Solche Effekte können eine sichtbare dreidimensionale Struktur erzeugen (Hologrammeffekt), werden aber vor allem in verschiedensten optischen Anwendungen (Spezialbrillen, Mikroprojektionssysteme, etc.) eingesetzt.

[0008] Die Ausrichtung flüssigkristalliner Verbindungen über Orientierungsschichten der genannten Art kann selbstverständlich auch dadurch erfolgen, dass nicht die flüssigkristallinen Verbindungen auf ein strukturiertes Substrat aufgebracht werden, sondern eine strukturierte Fläche mit der Oberfläche einer noch unverfestigten Beschichtung enthaltend flüssigkristalline Verbindungen in Kontakt gebracht wird. Eine verschiedene Ausrichtung der flüssigkristallinen Moleküle zur Erzeugung von speziellen Farbeffekten lässt sich dabei mit nur gerin-

gem mechanischem Aufwand erzeugen, da sich die flüssigkristallinen Verbindungen in der Ebene sehr schnell umorientieren und in dieser Position auch fixieren lassen.

[0009] So wird beispielsweise in der DE 10 2007 022 437 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer vernetzten Flüssigkristallschicht beschrieben, bei dem auf einem Substrat eine Schicht aufgebracht wird, die nicht orientierte Flüssigkristalle enthält, in mindestens einem Teil der Schicht die Flüssigkristalle durch Druckbeaufschlagung orientiert werden und anschließend durch Vernetzung der Schicht die vorab erzeugte Orientierung fixiert wird. Bei diesem Verfahren entstehen Flüssigkristallschichten, welche in den orientierten Bereichen einen blickwinkelabhängigen Farbwechseleffekt zeigen. Als Druckwerkzeug dienen eine Walze oder ein Stempel, die unter Wärmezufuhr zur Erzielung eines flüssigen Zustands der Flüssigkristalle und unter Druck eine flächige Orientierung der Flüssigkristalle in den beaufschlagten Bereichen erzwingen. Die Erzeugung optisch dreidimensionaler Muster wird nicht beschrieben.

[0010] Flüssigkristallfilme mit Diffraktionsmuster und variabler Ausrichtung der flüssigkristallinen Verbindungen über den Schichtquerschnitt, bei denen mit Hilfe von handelsüblichen Spezial-Prägewerkzeugen für Diffraktionsmuster solche in vernetzte flüssigkristalline Filme eingebracht werden, sind in der EP 1 088 846 A1 offenbart. Die Herstellung von Prägeinstrumenten zur Erzeugung diffraktiver Strukturen erfordert jedoch hohe Präzision und einen hohen apparativen Aufwand, der zur Herstellung von lediglich dekorativen Mustern nicht angemessen ist. Außerdem sind die damit erhältlichen diffraktiven 3D-Muster bzw. Hologramme für dekorative Zwecke auch nur bedingt geeignet.

[0011] Aus der EP 1 879 154 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Sicherheitselementes bekannt, bei dem auf einem mit mindestens zwei übereinander liegenden Schichten beschichteten Substrat zumindest die obere Schicht dieser Beschichtung bei noch nicht vollständiger Härtung geprägt wird. Die Prägung ist dabei bevorzugt eine Mikrostruktur, insbesondere ein Hologramm oder eine diffraktive Struktur. Dabei kann die sich unmittelbar auf dem Substrat befindliche Schicht, die in diesem Falle nicht geprägt wird, eine flüssigkristallines Material enthaltende Schicht sein.

[0012] Neben den beschriebenen Anwendungen von orientierten oder mikrostrukturierten Flüssigkristallschichten in besonderen Applikationen, insbesondere in Sicherheitsanwendungen, wäre es aber auch wünschenswert, die optisch interessanten Eigenschaften von flüssigkristallinen Schichten ebenso zu dekorativen Zwecken einsetzen zu können, bei denen sichtbare räumliche Effekte, die nicht auf diffraktiven Strukturen oder auf einem Hologrammeffekt beruhen, im Vordergrund stehen.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von makroskopischen Mustern in flüssigkristallinen Beschichtungen auf Substraten zur Verfügung zu stellen, die einen deutlich sichtbaren dreidimensionalen Effekt und zusätzlich gegebenenfalls optisch variable Farbeffekte oder Mehrfarbeffekte aufweisen, ohne dass diffraktive Strukturen zum Einsatz kommen.

[0014] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine flüssigkristallines Material enthaltende polymere oder vernetzte Schicht zur Verfügung zu stellen, die ein gut sichtbares, dreidimensional erscheinendes makroskopisches Muster aufweist und bei Bedarf auch selbsttragend vorliegen kann.

[0015] Zusätzlich besteht eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, die Verwendung der beschriebenen, flüssigkristallines Material enthaltenden Schicht aufzuzeigen.

[0016] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur Erzeugung von dreidimensionalen makroskopischen Mustern in flüssigkristallinen Beschichtungen gelöst, bei dem eine fließfähige Beschichtungszusammensetzung, welche ein polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Material enthält, auf ein Substrat aufgebracht wird, wobei eine mesogenes Material enthaltende Schicht gebildet wird, welche in einem nicht verfestigten Zustand mit einem Werkzeug, welches eine Oberfläche mit Erhebungen aufweist, auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der Schicht derart in Kontakt gebracht wird, dass die Erhebungen des Werkzeugs bleibende Vertiefungen in der Schicht erzeugen, das Werkzeug entfernt wird und die Schicht durch Polymerisation und/oder Vernetzung verfestigt und optional die verfestigte Schicht vom Substrat getrennt wird, wobei das Werkzeug eine Druckform für ein Hochdruckverfahren ist und die Vertiefungen in der Schicht nicht tiefer als 10 µm sind.

[0017] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird auch gelöst durch eine polymere und/oder vernetzte, mesogenes Material enthaltende Schicht, welche ein dreidimensionales makroskopisches Muster aufweist und an einer Oberfläche Vertiefungen aufweist, die nicht tiefer als 10 µm sind und in ihrer äußeren Form der äußeren

Form des dreidimensionalen Musters entsprechen, wobei die Beschichtung nach dem oben beschriebenen Verfahren erhältlich ist.

[0018] Des Weiteren wird die Aufgabe der Erfindung durch die Verwendung der genannten, mesogenes Material enthaltenden Schicht in Dekorationsmaterialien oder Sicherheitserzeugnissen gelöst.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren dient der Erzeugung von dreidimensionalen makroskopischen Mustern in flüssigkristallinen Beschichtungen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Erzeugung solcher dreidimensionaler Muster.

[0020] Dabei wird zunächst ein übliches Substrat, wie es weiter unten näher beschrieben wird, mit einer fließfähigen Beschichtungszusammensetzung versehen, welche ein polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Material enthält.

[0021] Der Grad der Fluidität der Beschichtungszusammensetzung ist dabei durch die Art des verwendeten mesogenen Materials, die Verwendung von Lösemitteln oder Verdünnern in der Beschichtungszusammensetzung sowie durch die Art des Auftragsverfahrens bestimmt.

[0022] Wie allgemein bekannt ist, sind verschiedene übliche Auftragsverfahren viskositätsabhängig, so dass die Viskosität einer Beschichtungszusammensetzung je nach Art des Auftragsverfahrens und der dazu gehörigen Apparaturen eingestellt werden muss. Diese Einstellung ist dem Fachmann geläufig und erfordert kein erfinderisches Zutun. Die Viskosität einer Beschichtungszusammensetzung verhält sich dabei umgekehrt proportional zu ihrer Fluidität. Wenn eine dünnflüssige fließfähige Beschichtungszusammensetzung auf einem Substrat aufgebracht ist, erhöht sich bei dem nunmehr einsetzenden Trocknungs- bzw. Verfestigungsvorgang die Viskosität so lange, bis nach einiger Zeit eine hochviskose, also noch fließfähige und damit auch noch formbare, Beschichtung entsteht, die nachfolgend in eine feste bzw. verfestigte, also trockene und nicht mehr fließfähige Beschichtung übergeht. Bei hochviskosen Beschichtungszusammensetzungen entfällt der erste Verfestigungsschritt, die Beschichtungszusammensetzung verbleibt, abhängig von den eingesetzten Materialien, nur relativ kurze Zeit in einem formbaren Zustand. Abhängig vom eingesetzten Trocknungs- oder Verfestigungsverfahren (Wärmezufuhr, Härtungsbeschleuniger, UV-Trocknung, oxidative Trocknung) kann der gesamte Verfestigungs- und Trocknungsvorgang auch innerhalb sehr kurzer Zeitspannen (Zehntelsekunden) ablaufen.

[0023] Im Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird nun eine, polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Material enthaltende, Schicht, die sich auf einem Substrat in einem nicht verfestigten und gleichzeitig ebenso in einem unvernetzten bzw. nicht polymerisierten Zustand, also noch in einem fließfähigen und formbaren, aber in der Regel nicht oder nicht mehr niedrig viskosen, dünnflüssigen Zustand, befindet, auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche mit einem Werkzeug in Kontakt gebracht, welches auf seiner Oberfläche Erhebungen aufweist, wobei es sich erfindungsgemäß bei diesem Werkzeug um eine Druckform für ein Hochdruckverfahren handelt. Die Gesamtheit der Erhebungen (zweidimensionale Formgebung) auf der Oberfläche der Druckform, und zwar auf dem Teil der Oberfläche der Druckform, der mit der ersten Schicht in Kontakt gebracht wird, stellt das zu übertragende Muster (zweidimensionale Formgebung) in spiegelbildlicher Form dar. Dies entspricht insofern weitestgehend der Art, wie allgemein mit Hochdruckformen per üblichem Hochdruckverfahren Muster auf ein Substrat übertragen werden, siehe die nachfolgende Erläuterung.

[0024] Die Oberfläche von Hochdruckformen weist gewöhnlich Erhebungen auf, die sich alle auf demselben Höhenniveau befinden und deren nach außen weisende Oberfläche mit einer Druckfarbe bedeckt wird, welche anschließend auf einen zu bedruckenden Bedruckstoff übertragen wird. Damit entsteht auf dem Bedruckstoff das zweidimensionale Spiegelbild der Oberfläche der Erhebungen auf der Oberfläche der Druckform.

[0025] Als Hochdruckformen für das erfindungsgemäße Verfahren sind die in den üblichen Hochdruckverfahren wie Buchdruck, Lettersetdruck und Flexodruck verwendeten Druckformen geeignet, wobei Flexodruckformen u. a. wegen ihrer Flexibilität bevorzugt sind. Bei den verwendeten Druckformen handelt es sich gewöhnlich um Druckplatten oder Druckzylinder.

[0026] Im Gegensatz zu einem gewöhnlichen Hochdruckverfahren wird beim Kontakt der Druckform mit der Oberfläche eines zu bedruckenden Stoffes im erfindungsgemäßen Verfahren keine Druckfarbe übertragen. Auch der Bedruckstoff stellt nicht ein übliches Medium wie Papier, Karton, Polymerfolie oder dergleichen dar, sondern ein mit einer fließfähigen und noch nicht getrockneten oder durch Polymerisation und/oder Vernetzung verfestigten Schicht, die polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Material enthält,

(vorzugsweise frisch) beschichtetes Substrat, wobei die Erhebungen auf der Hochdruckform in diese Schicht erfindungsgemäß bis zu einer Tiefe von 10 µm eindringen. Das entspricht dem Prinzip einer, wenn auch geringfügigen, Nassverprägung dieser mesogenes Material enthaltenden Schicht, ohne dass dabei das Substrat ebenfalls verprägt wird. Anschließend wird die Druckform entfernt. Da die das mesogene Material enthaltende Schicht sich zwar noch in einem fließfähigen, aber vorzugsweise nicht mehr niedrig viskosen Zustand befindet, bleibt das so erzeugte Muster, bei dem es sich im Gegensatz zum bei üblichen Hochdruckverfahren übertragenen zweidimensionalen Mustern um ein dreidimensionales Muster (dessen äußere Form der äußeren Form der Oberfläche der Erhebungen entspricht und welches eine Eindringtiefe von bis zu 10 µm aufweist) handelt, in der Schicht erhalten, bevor diese endgültig verfestigt wird. Alternativ kann auch eine Schicht, die mittels einer niedrig viskosen Beschichtungszusammensetzung hergestellt wird, direkt nach dem Aufbringen auf das Substrat durch den Kontakt mit den Erhebungen einer Hochdruckform verformt und unmittelbar danach in situ verfestigt werden (beispielsweise durch UV- oder Elektronenstrahlhärtung), wenn die Dicke der aufgetragenen Schicht ausreichend dünn ist um sofort nach dem Entfernen der Hochdruckform durchgehärtet werden zu können.

[0027] Da das erfindungsgemäß eingesetzte polymerisierbare und/oder vernetzungsfähige mesogene Material in der Regel eine Phasenübergangstemperatur aufweist, unterhalb welcher das Material fest, oberhalb welcher es sich jedoch in einem fließfähigen, formbaren Zustand befindet, ist es selbstverständlich, dass das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur durchgeführt wird, die oberhalb der Phasenübergangstemperatur des jeweiligen eingesetzten mesogenen Materials liegt. Fällt die Temperatur der Beschichtung des mit der das mesogene Material enthaltenden Beschichtungszusammensetzung vorbeschichteten Substrates dagegen auf eine Temperatur unterhalb der Phasenübergangstemperatur, bevor das Hochdruckwerkzeug in die Beschichtung eingedrungen ist, ist eine vorgeschaltete Erwärmung der erhaltenen Schicht auf eine Temperatur oberhalb der Phasenübergangstemperatur des verwendeten mesogenen Materials notwendig.

[0028] Erfindungsgemäß sind die Vertiefungen in der noch nicht verfestigten, polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Material enthaltenden Schicht nicht tiefer als 10 µm, vorzugsweise nicht tiefer als 5 µm. Diese Vertiefungen können beim Verfestigen der Schicht durch geringfügiges Verlaufen der eingepprägten Konturen der Erhebungen der Druckform noch etwas abgeflacht werden, also in der verfestigten Schicht eine geringere Tiefe als 10 µm aufweisen. Da erfindungsgemäß Hochdruckformen zur Erzeugung der Vertiefungen in dieser Schicht verwendet werden, ist die Tiefe aller Vertiefungen in der Schicht praktisch gleich. Damit ist gewährleistet, dass die Sichtbarkeit des dreidimensionalen Musters an jeder beliebigen Stelle der mustertragenden Schicht gleichermaßen gut gewährleistet ist, dass die Farbeffekte an jeder Prägestelle der mustertragenden Schicht gleich sind und dass es keine tiefen Verprägungen in dieser Schicht gibt.

[0029] Die Tiefe der Vertiefungen in der durch Polymerisation und/oder Vernetzung des mesogenen Materials verfestigten Schicht beträgt von 1 bis 10 µm, vorzugsweise von 1 bis 5 µm, insbesondere von 1 bis 3 µm. Derartige Vertiefungen sind so geringfügig, dass sie vom Menschen taktil nicht erfasst werden können, also beim Berühren bzw. Überfahren der erfindungsgemäß verprägten ersten Schicht mit einem menschlichen Körperteil, vorzugsweise einem Finger oder einer Hand, nicht als Verprägungen empfunden werden können.

[0030] Das Verfestigen der das mesogene Material enthaltenden Schicht, die die erfindungsgemäß erzeugten Vertiefungen aufweist, erfolgt zunächst falls erforderlich durch physikalische Trocknung oder wahlweise durch Erniedrigen der Temperatur der Schicht auf eine Temperatur unterhalb der Phasenübergangstemperatur, sowie, anschließend oder gleichzeitig mit der Trocknung oder Erstarrung oder als alleinige Verfestigungsmaßnahme, durch Polymerisation und/oder Vernetzung des mesogenen Materials.

[0031] Eine physikalische Vortrocknung der das mesogene Material enthaltenden Schicht kann darüber hinaus je nach Zusammensetzung dieser Schicht, insbesondere im Hinblick auf den Lösemittelanteil, auch bereits vor dem Prägeschritt gemäß der Erfindung erforderlich sein.

[0032] Während eine physikalische Trocknung in der Regel durch Abdampfen des Lösemittelanteils in der Beschichtungszusammensetzung erfolgt und durch Wärmezufuhr unterstützt werden kann, kann bei lösemittelfreien Beschichtungszusammensetzungen eine Erniedrigung der Temperatur auf einen Wert unterhalb der Phasenübergangstemperatur des mesogenen Materials zu einem Erstarren der Schicht führen. Anschließend muss aber in jedem Falle eine Fixierung der erhaltenen Vertiefungen in der Oberfläche der Schicht erfolgen, indem die mesogene Materialien enthaltende Schicht polymerisiert und/oder vernetzt wird. Die letztgenannten Reaktionen werden, wie allgemein bei polymerisierbaren und/oder vernetzungsfähigen flüssigkristallinen Materialien üblich, vorzugsweise durch den Einsatz aktinischer Strahlung, hier insbesondere durch UV- und/oder IR-Strahlung, unterstützt.

[0033] Die Polymerisation und/oder Vernetzung der das mesogene Material enthaltenden Schicht kann dabei, je nach der Art des Materials, unter Umgebungsbedingungen oder unter Schutzgas stattfinden.

[0034] Die das polymerisierbare und/oder vernetzungsfähige mesogene Material enthaltende Schicht im erfindungsgemäßen Verfahren weist vorzugsweise eine Dicke (Nassdicke) von 1 bis etwa 10 μm auf, insbesondere von 2 bis 8 μm und besonders bevorzugt von 3 bis 6 μm . In Ausnahmefällen sind auch Schichtdicken bis zu dem Doppelten der angegebenen Werte einsetzbar.

[0035] Dabei ist es selbstverständlich, dass die Nassdicke der Schicht nicht geringer ist als die erfindungsgemäß erzeugten Vertiefungen in der noch unverfestigten Schicht. Im äußersten Fall entspricht die Nassschichtdicke der Schicht der Tiefe der Vertiefungen in ebendieser Schicht. Gewöhnlich ist aber die Nassdicke der Schicht größer als die Tiefe der Vertiefungen in dieser Schicht. Dasselbe trifft jeweils auch auf die Trockenschichtdicke der Schicht im Verhältnis zu den Vertiefungen in der verfestigten Schicht zu.

[0036] Es liegt auf der Hand, dass die Nassschichtdicke der das mesogene Material enthaltenden Schicht in maßgeblichem Umfang von dem Verfahren bestimmt wird, mit dem diese Schicht auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht wird.

[0037] Als Beschichtungsverfahren zum Aufbringen der ersten Schicht kommen dabei alle fachüblichen Beschichtungsverfahren in Frage, die eine feuchte, formbare Beschichtung mit ausreichender Nassschichtdicke auf einem zu beschichtenden Substrat erzeugen und bei denen sich flüssigkristalline Materialien einsetzen lassen. Zu diesem Zwecke können übliche Beschichtungs-, aber auch Druckverfahren vorteilhaft eingesetzt werden.

[0038] Vorzugsweise handelt es sich um Druckverfahren, beispielsweise um ein Tiefdruckverfahren, ein Siebdruckverfahren, ein Papier-Beschichtungs-Verfahren, ein Flexodruck-Verfahren, ein Tampondruckverfahren, ein Offsetdruckverfahren oder ein Offsetüberdrucklackierungsverfahren.

[0039] Es können jedoch auch ebenfalls gebräuchliche Beschichtungsverfahren wie ein Lackierverfahren, ein Spritzlackierverfahren (Air Brush, Sprühen), ein Coil-Coating-Verfahren oder ein Reverse-Roll-Coating-Verfahren, eingesetzt werden.

[0040] Besonders bevorzugt für das Aufbringen der das mesogene Material enthaltenden Schicht ist ein Tiefdruckverfahren oder ein Siebdruckverfahren, insbesondere ein Tiefdruckverfahren.

[0041] Das Auftragen der das mesogene Material enthaltenden Schicht auf das zu beschichtende Substrat erfolgt vollflächig, zumindest in dem Bereich, der mit dem dreidimensionalen Muster gemäß der vorliegenden Erfindung versehen werden soll. Dieser Bereich kann selbstverständlich auch nur einen Teilbereich der gesamten Oberfläche eines Substrates darstellen, wenn nur Teile der Oberfläche des Substrates mit einem erfindungsgemäß erzeugten dreidimensionalen Muster versehen werden sollen.

[0042] Als Substrate sind alle üblichen Materialien geeignet, die gewöhnlich als Basis- bzw. Trägermaterialien für dekorative und Sicherheitsprodukte eingesetzt werden. Demzufolge ist das erfindungsgemäß eingesetzte Substrat vorzugsweise ein Papier, eine Kartonage, eine Tapete, ein Laminat, ein Tissue-Material, Holz, ein Polymer, insbesondere eine polymere Folie, ein Metall, insbesondere eine Metallfolie, ein Sicherheitsdruckerzeugnis oder ein Material, welches Bestandteile aus mehreren dieser Stoffe enthält. Wie allgemein insbesondere bei Papieren und Polymerfolien üblich, kann das Substrat optional auch noch elektrostatisch vorbehandelt und/oder mit einer Primerschicht und/oder mit einer Orientierungsschicht und/oder mit einer anderen Grundierschicht versehen sein.

[0043] Solche Basisschichten insbesondere auf Papieren oder Polymerfolien sind dem Fachmann allgemein bekannt und fachüblich und bedürfen daher keiner näheren Erläuterung. Als Vorbehandlung für eine nachfolgende Beschichtung mit einer polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Material enthaltenden Schicht empfiehlt es sich jedoch, auf der Oberfläche der Substrate noch eine stark absorbierende bzw. schwarze Schicht im Falle einer nachfolgenden Beschichtung mit cholesterischem (chiral nematischem) oder chiral smektischem mesogenen Material vorzusehen, während bei einer nachfolgenden Beschichtung mit nematischem mesogenen Material eine reflektive Beschichtung der Oberfläche des Substrates von Vorteil ist. Beide Arten der Oberflächenbeschichtung dienen der besseren Sichtbarmachung der optischen Effekte in Bezug auf das jeweilig verwendete mesogene Material und sind, als solche, in Kombination mit den entsprechenden mesogenen Beschichtungen ebenfalls als fachüblich zu betrachten. Beide Arten der Vorbeschichtung

des Substrates können jeweils auch noch mit einer ebenfalls fachgemäßen Orientierungsschicht verbunden werden, die sich, falls vorhanden, zwischen absorbierender oder reflektierender Vorbeschichtung und der das mesogene Material enthaltenden Schicht befinden sollte.

[0044] Wie bereits vorab erwähnt, ist es bekannt, dass sich flüssigkristalline Verbindungen mit ihren molekularen Hauptachsen an der Struktur strukturierter Oberflächen ausrichten können. Die noch unverfestigte, mesogene Material enthaltende Schicht im erfindungsgemäßen Verfahren enthält also die Moleküle des mesogenen Materials in weitestgehend paralleler Ausrichtung zum üblicherweise ebenen Substrat. Liegt keine spezielle Orientierungsschicht auf dem Substrat vor, liegen die Molekülachsen des mesogenen Materials in der Ebene ungerichtet vor, aber weitestgehend parallel zum Substrat. Ist auf dem Substrat jedoch eine Orientierungsschicht vorhanden, orientieren sich die Moleküle des mesogenen Materials in einer Vorzugsrichtung auf dem Substrat, nämlich entlang der üblicherweise durch Reiben in eine Vorzugsrichtung erzeugten Substratstruktur und ebenfalls weitestgehend parallel zur Substratoberfläche hin.

[0045] Durch den Kontakt mit der Druckform für ein Hochdruckverfahren wird zumindest die Oberfläche der das formbare, noch nicht polymerisierte und/oder vernetzte mesogene Material enthaltenden Schicht bis zu einer Tiefe von 10 µm an den Kontaktstellen bleibend verformt, es entstehen Vertiefungen. An diesen Kontaktstellen werden die in dieser Schicht enthaltenen mesogenen Moleküle mit ihren Hauptachsen aus ihrer in Bezug auf die Substratoberfläche hin weitestgehend parallelen Ausrichtung gelenkt und nehmen, je nach ihrer Lage innerhalb der Kontaktstelle, eine Ausrichtung an, die eine gewisse Neigung zur Oberfläche des beschichteten Substrates aufweist, also beispielsweise schräg, oder auch senkrecht zu dieser gelagert ist. Die mesogenen Moleküle, die sich außerhalb der Kontaktstellen der Druckform mit der Schicht in letzterer befinden, behalten dagegen ihre weitestgehend parallele Ausrichtung zur Substratoberfläche hin bei. Auf diese Weise wird der dreidimensionale Abdruck, der durch die Erhebungen auf der Oberfläche des Hochdruckwerkzeugs in der das mesogene Material enthaltenden Schicht hinterlassen wird, durch die dort vorhandenen mesogenen Moleküle repliziert, die durch ihre Auslenkung aus einer parallel zum Substrat hin vorliegenden Orientierung heraus ein verändertes Reflexionsverhalten für das einfallende Licht aufweisen, so dass in der das mesogene Material enthaltenden Schicht ein dreidimensionales Muster sichtbar wird, welches im weiteren Sinne dem Spiegelbild des Musters entspricht, das durch die Erhebungen auf der Druckform in die erste Schicht geprägt wird, und gleichzeitig Mehrfarb- sowie optisch variable Effekte aufweisen kann. Je nach Art des eingesetzten mesogenen Materials und abhängig davon, ob auf dem Substrat noch zusätzlich eine absorbierende oder reflektierende Vorbeschichtung vorliegen, ist dieses dreidimensionale Muster entweder mit bloßem Auge oder aber ganz oder teilweise lediglich durch einen zirkularen oder linearen Polarisator hindurch erkennbar. Das dreidimensionale Muster kann dabei farbig, mehrfarbig, farbig mit Farbkipp- (optisch variabel), glänzend, in Hell/Dunkel-Optik und/oder metallisch erscheinen. Im weitesten Sinne wird dadurch das in die Oberfläche der Schicht „eingeprägte“ dreidimensionale Muster, welches taktile nicht erfassbar ist, durch die Auslenkung der Moleküle des mesogenen Materials in dieser Schicht erst sichtbar und damit wahrnehmbar gemacht. Es hat sich dabei überraschenderweise herausgestellt, dass bereits eine äußerst geringe „Verprägung“ der Schicht ausreicht um erhebliche optisch erfassbare Änderungen in der Ausrichtung der mesogenen Moleküle in der Beschichtung hervorzurufen. Das sichtbare dreidimensionale Muster in der Schicht tritt also deutlich stärker in Erscheinung, als es sich nach der geringen Formänderung an der Oberfläche der das mesogene Material enthaltenden Schicht erwarten ließe und wird, je nach Zusammensetzung der Schicht, gegebenenfalls durch auffällige Farbeffekte noch unterstrichen.

[0046] Unter „weitestgehend paralleler Ausrichtung“ im Sinne der vorliegenden Erfindung wird sowohl eine geometrisch parallele Ausrichtung der mesogenen Moleküle in Bezug auf die Oberfläche des zu beschichtenden Substrates (und die Oberfläche der das mesogene Material enthaltenden Schicht) verstanden als auch eine Ausrichtung mit Abweichungen davon bis zu einem Winkel von etwa 10 Grad. Im Folgenden wird jedoch für „weitestgehend parallel“ allgemein der Ausdruck „parallel“ verwendet.

[0047] Optional kann auf der das mesogene Material enthaltenden Schicht nach deren Verfestigung durch Polymerisation und/oder Vernetzung noch eine Schutzschicht oder aber auch eine Folge von weiteren Schichten mit unterschiedlicher Funktionalität, insbesondere für Sicherheitsanwendungen, aufgebracht werden. Wahlweise kann nach der Polymerisation und/oder Vernetzung des mesogenen Materials auch ein Ablösen der erhaltenen polymeren und/oder vernetzten Schicht vom Substrat erfolgen. Zu diesem Zwecke ist das Basis-substrat vorteilhafterweise mit einer Releaseschicht versehen. Alternativ können jedoch für das Substrat und die nachfolgende Beschichtung auch Materialien ausgewählt werden, welche untereinander keine haftende Verbindung eingehen, so dass eine Ablöseschicht abdingbar ist. Eine derart erhaltene selbsttragende polymere Schicht enthaltend mesogenes Material kann nachfolgend auf andere Substrate oder Schichtverbunde aufgebracht oder in diese eingebracht werden.

[0048] Solche Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind insbesondere für die Verwendung in Sicherheitsapplikationen, beispielsweise in Sicherheitsstreifen auf Banknoten, Tickets, etc. vorteilhaft einsetzbar.

[0049] Das polymerisierte und/oder vernetzte mesogene Material ist ein Material, welches durch Polymerisation und/oder Vernetzung, vorzugsweise durch in situ Polymerisation und/oder Vernetzung, von polymerisierbaren oder vernetzbaren mesogenen Materialien erhalten wird. Solche Materialien sind nematische, smektische oder chiral nematische (cholesterische) Materialien. Bevorzugt werden nematische oder cholesterische Materialien eingesetzt, die jeweils unterschiedliche optische Wirkungen in der erfindungsgemäß erhaltenen Schicht, die ein dreidimensionales Muster aufweist, hervorrufen.

[0050] Es ist bekannt, dass mit cholesterischen flüssigkristallinen Materialien Beschichtungen erhalten werden können, die, wenn sie auf einen, absorbierenden Untergrund aufgebracht werden, zu winkelabhängigen Farbveränderungen der aufgetragenen Schicht führen können. Daher können die mit polymerisierbaren und/oder vernetzbaren cholesterischen mesogenen Materialien, die erfindungsgemäß eingesetzt werden, beschichteten Substrate allein durch den Einsatz dieser Materialien winkelabhängig variable (optisch variable) Farbeffekte aufweisen.

[0051] Mit nematischen flüssigkristallinen Materialien lassen sich dagegen, vor einem reflektierenden Hintergrund, Beschichtungen erzeugen, die selbst farblos sind und damit visuell erfassbar die Farbe des jeweiligen Untergrundes aufweisen. Werden den erfindungsgemäß eingesetzten nematischen mesogenen Materialien dagegen geeignete Farbstoffe, Farbpigmente, Effektpigmente oder dergleichen zugegeben oder werden sie auf einem farbigen reflektierenden Untergrund aufgebracht, zeigen sie bei der Betrachtung des Sicherheitselementes ohne Hilfsmittel eine einheitliche Farbgebung. Sollen die mit nematischen mesogenen Materialien erhaltene Schicht mit 3D-Muster winkelabhängige Farben aufweisen, ist es notwendig, dass sie auf ein winkelabhängige Farben aufweisendes (optisch variables) reflektierendes Substrat aufgebracht werden oder dass die Beschichtungszusammensetzung optisch variable plättchenförmige Effektpigmente enthält. Bei dem optisch variablen Substrat kann es sich beispielsweise um ein mit optisch variablen plättchenförmigen Effektpigmenten vorbeschichtetes Substrat handeln. Die so beschichteten Substrate, die eine nematische mesogene Schicht aufweisen, weisen ein verstecktes, nur mit einem linearen Polarisator erfassbares dreidimensionales Muster sowie gegebenenfalls eine visuell erfassbares, farbiges oder optisch variables Erscheinungsbild auf.

[0052] Die cholesterischen polymerisierbaren mesogenen Materialien, die gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzt werden, werden daher in der sie enthaltenden Schicht vorzugsweise auf einem schwarz, grau oder dunkelfarbigem Substrat aufgebracht, welches auch lediglich nur teilweise dunkelfarbig sein muss. Dagegen werden die nematischen polymerisierbaren mesogenen Materialien vorzugsweise auf einem, zumindest teilweise, reflektierenden Substrat aufgebracht.

[0053] Bei dem reflektierenden Substrat kann es sich um metallische oder metallisierte Substrate handeln, die vorzugsweise eine oder mehrere Metallschichten aufweisen. Solche Substrate können auch Oberflächen von Hologrammen, Kinegrammen oder von Heißprägefolien darstellen. Geeignete metallische oder metallisierte Substrate sind beispielsweise solche mit Schichten aus Al, Cu, Ni, Ag, Cr oder Legierungen wie Pt-Rh oder Ni-Cr. Die reflektierenden Schichten auf dem Substrat können jedoch auch durch Aufbringen einer reflektierende Pigmente enthaltenden Beschichtung erzeugt werden. Besonders geeignete reflektierende Pigmente sind dabei Metallpigmente aus Aluminium, Gold oder Titan, oder aber auch plättchenförmige Effektpigmente aus nichtmetallischen Materialien, die ebenfalls stark reflektierende Eigenschaften aufweisen können. Dies trifft insbesondere auf die allgemein bekannten Metalleffektpigmente zu, die in Bezug auf Lichtreflexion metallähnliche Eigenschaften aufweisen.

[0054] Werden solche reflektierenden Pigmente dem polymerisierbaren nematischen mesogenen Material direkt in der Beschichtungszusammensetzung zugefügt, bilden diese ebenfalls einen reflektierenden Hintergrund in der Beschichtung, ohne dass das Substrat gesondert reflektierend ausgestattet werden muss.

[0055] Unter polymerisierbaren oder vernetzbaren mesogenen Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche mesogenen Materialien zu verstehen, die direkt auf einem Substrat polymerisiert oder vernetzt werden können. Dabei kann es sich bei dem Substrat sowohl um ein Substrat handeln, auf dem die aufgetragene polymerisierte und/oder vernetzte Schicht anschließend verbleibt, als auch um ein Hilfssubstrat, auf welchem ein im wesentlichen aus mesogenem Material sowie gegebenenfalls geeigneten Zusatzstoffen bestehender Film ausgehärtet wird, der anschließend mit oder ohne das Hilfssubstrat in Form eines Films auf ein unabhängig vom erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztes weiteres Substrat aufgebracht und in diesem

Schichtverbund zum dekorativen oder Sicherheitsprodukt weiter verarbeitet wird. Letzteres geschieht vorzugsweise mittels einer Klebeschicht oder in Form einer Heißklebefolie.

[0056] Bei dem Hilfssubstrat handelt es sich vorzugsweise um ein polymeres Substrat, ein metallisiertes polymeres Substrat, ein metallisches Substrat, ein übliches Transferelement, welches meist aus mehreren Schichten geeigneter Materialien wie Polymerschichten, Papierschichten, Metallschichten, Klebeschichten, Antihafschichten etc. aufgebaut ist, oder dergleichen.

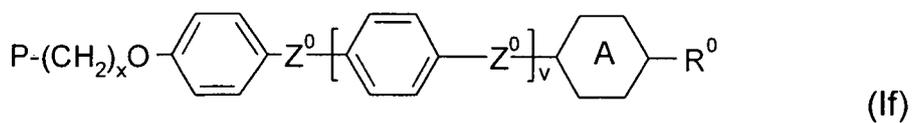
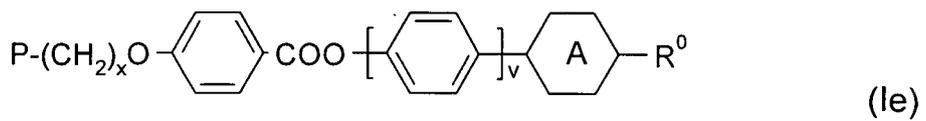
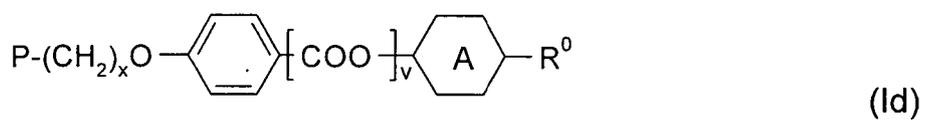
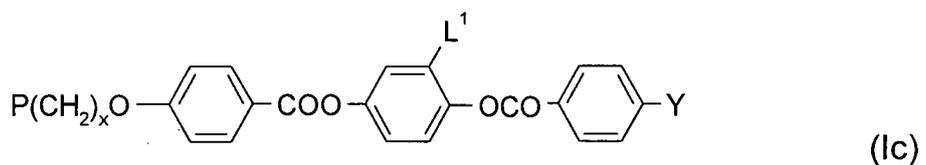
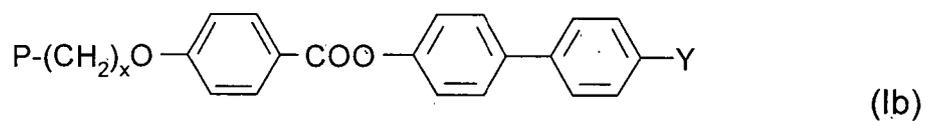
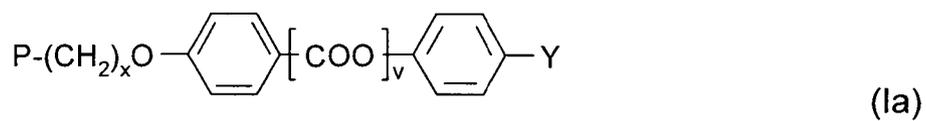
[0057] Das mesogene Material für die Beschichtungszusammensetzung ist vorzugsweise ein in situ polymerisierbares oder vernetzbares Material, welches während oder nach der Verdampfung eines Lösemittels, falls vorhanden, polymerisiert und/oder vernetzt und in der (in situ) polymerisierten und/oder vernetzten Form im gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkt vorliegt. Es enthält vorzugsweise mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung, welche eine polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, sowie mindestens eine weitere polymerisierbare mesogene Verbindung, welche zwei oder mehrere polymerisierbare funktionelle Gruppen aufweist.

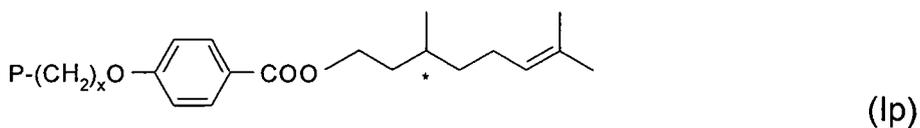
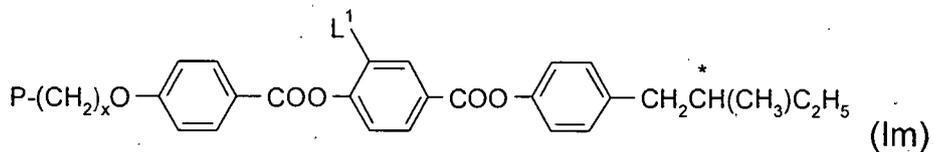
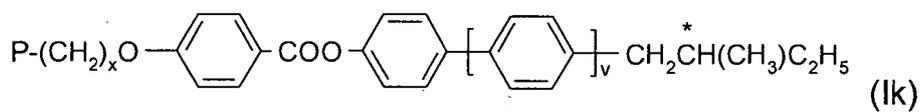
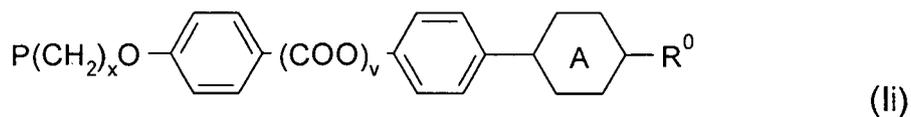
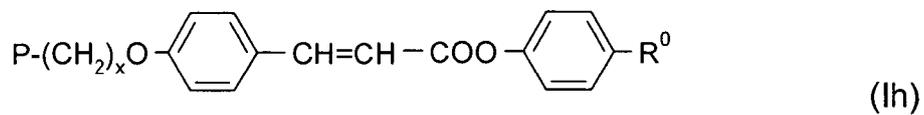
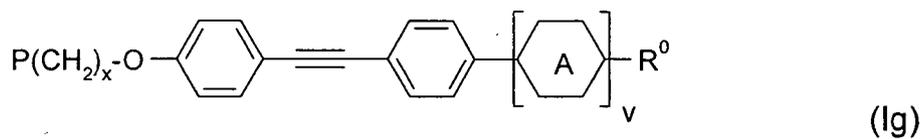
[0058] Unter mesogenen Verbindungen oder Materialien im Sinne der Erfindung sind solche zu verstehen, die eine oder mehrere stäbchenförmige, brettartige oder scheibchenförmige mesogene Gruppen aufweisen, also solche, die ein flüssigkristallines Verhalten induzieren können. Solche Verbindungen können, aber müssen nicht notwendigerweise selbst flüssigkristalline Phasen aufweisen. Es ist ebenso möglich, dass sie erst im Gemisch mit anderen Verbindungen oder nach der Polymerisation ein flüssigkristallines Verhalten zeigen.

[0059] Wenn das polymerisierbare Material polymerisierbare mesogene Verbindungen enthält, welche zwei oder mehrere polymerisierbare funktionelle Gruppen aufweisen (di- oder multireaktive oder di- oder multifunktionelle Verbindungen), wird während der Polymerisation ein dreidimensionales Netzwerk gebildet, welches selbsttragend ist und eine hohe mechanische und thermische Stabilität sowie eine geringe Temperaturabhängigkeit seiner physikalischen und optischen Eigenschaften aufweist. Beispielsweise kann die für die mechanische Stabilität wichtige Phasenübergangstemperatur auf einfache Weise über die Konzentration der multifunktionellen mesogenen Verbindungen eingestellt werden.

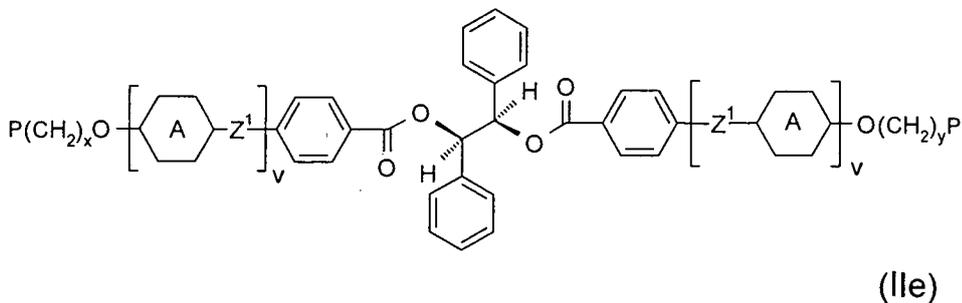
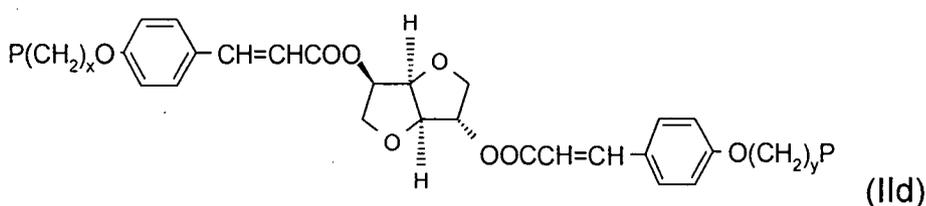
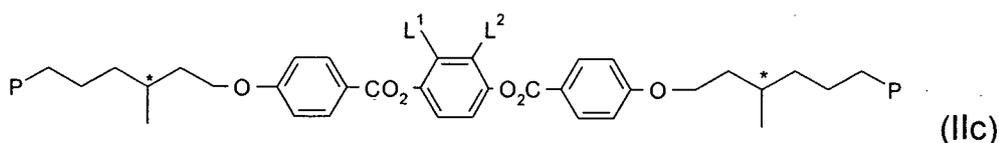
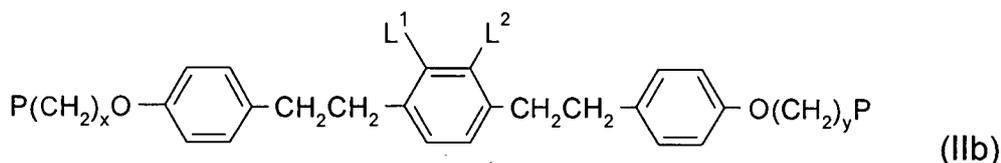
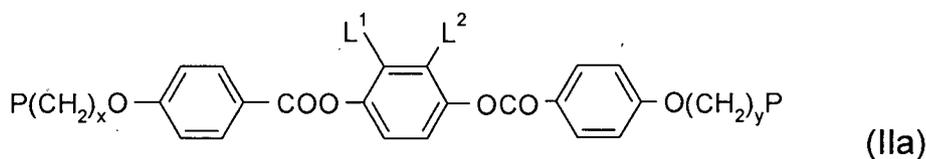
[0060] Die polymerisierbaren mesogenen mono-, di- oder multifunktionellen Verbindungen können nach allgemein bekannten Methoden hergestellt werden. Solche Methoden sind beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben. Typische Beispiele werden in WO 93/22397; EP 0 261 712; DE 19504224; DE 4408171 und DE 4405316 offenbart. Die dort beschriebenen Verbindungen dienen jedoch lediglich zur Veranschaulichung und sollen nicht als beschränkend angesehen werden.

[0061] Beispiele für besonders geeignete monoreaktive polymerisierbare mesogene Verbindungen sind in der folgenden Aufzählung von Verbindungen dargestellt. Diese dienen zur Veranschaulichung der Erfindung und keinesfalls zu ihrer Beschränkung.





[0062] Beispiele für besonders geeignete direaktive polymerisierbare mesogene Verbindungen sind in der folgenden Aufzählung dargestellt, die jedoch ebenso nicht als beschränkend anzusehen ist.



[0063] In den oben angegebenen Formeln bedeutet P eine polymerisierbare Gruppe, vorzugsweise eine Acryl-, Methacryl-, Vinyl-, Vinyloxy-, Propenyl-, Ether-, Epoxy- oder Styrylgruppe, x und y bedeuten unabhängig voneinander 1 bis 12, A bedeutet 1,4-Phenylen, welches optional durch L¹ mono-, di- oder trisubstituiert ist, oder bedeutet 1,4-Cyclohexylen, v bedeutet 0 or 1, Z⁰ bedeutet -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung, Y bedeutet eine polare Gruppe, Ter bedeutet einen Terpenoidrest, wie z. B. Menthyl, Chol bedeutet eine cholesterische Gruppe, R⁰ bedeutet eine unpolare Alkyl- oder Alkoxygruppe, und L¹ und L² bedeuten jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, CN oder eine optional halogenierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl- oder Alkoxycarbonyloxy-Gruppe mit 1 bis 7 C Atomen.

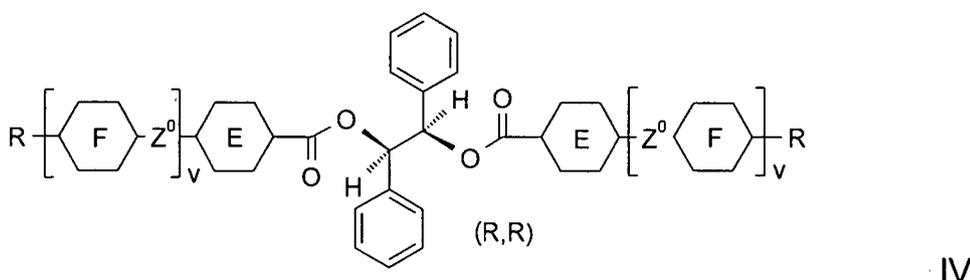
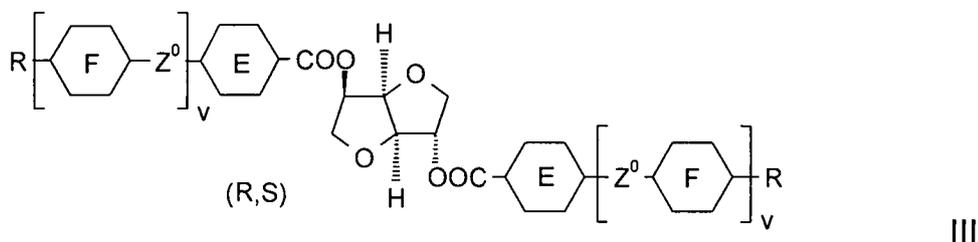
[0064] Der Ausdruck "polare Gruppe" bedeutet in diesem Zusammenhang eine Gruppe, welche aus F, Cl, CN, NO₂, OH, OCH₃, OCN, SCN, einer optional fluorierten Carbonyl- oder Carboxylgruppe mit bis zu 4 C Atomen oder einer mono-, oligo- oder polyfluorierten Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C Atomen ausgewählt ist. Der Ausdruck „unpolare Gruppe“ bedeutet eine Alkylgruppe mit 1 oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 12 C Atomen oder eine Alkoxygruppe mit 2 oder mehreren, vorzugsweise 2 bis 12 C Atomen.

[0065] Wenn cholesterische flüssigkristalline Materialien (CLC) verwendet werden, umfassen diese vorzugsweise ein nematisches oder smektisches Wirtsmaterial sowie einen oder mehrere chirale Dotierstoffe, die die helikale Verdrillung des Wirtsmaterials induzieren. Diese chiralen Dotierstoffe können polymerisierbar sein

oder auch nicht. Es kann sich dabei zwar um mesogene und auch um flüssigkristalline Verbindungen handeln, jedoch müssen die Dotierstoffe nicht notwendigerweise flüssigkristallin sein.

[0066] Besonders bevorzugt sind chirale Dotierstoffe mit einem hohen Verdrillungsvermögen (helical twisting power – HTP), insbesondere wie die in den Formeln I und IIa bis IIc in WO 98/00428 offenbarten Verbindungen. Weitere typischerweise verwendete chirale Dotierstoffe sind beispielsweise die unter der Bezeichnung S 1011, R 811 oder CB 15 von der Merck KGaA, Darmstadt, angebotenen Verbindungen.

[0067] Besonders bevorzugt sind chirale Dotierstoffe der folgenden Formeln,



einschließlich der (R, S), (S, R), (R, R) and (S, S) Enantiomeren, die nicht aufgeführt sind.

[0068] Hierin weisen E und F unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von A wie vorab beschrieben auf, v bedeutet 0 oder 1, Z⁰ bedeutet -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung, und R bedeutet Alkyl, Alkoxy, Carbonyl or Carbonyloxy mit 1 bis 12 C Atomen.

[0069] Die Verbindungen der Formel III sind in der WO 98/00428 beschrieben, während die Synthese der Verbindungen der Formel IV in GB 2,328,207 offenbart ist.

[0070] Polymerisierbare chirale Verbindungen werden vorzugsweise aus den Verbindungen der Formeln IIa bis IIc sowie IIe bis IIg ausgewählt. Ebenso ist es möglich, Verbindungen der Formeln Ia bis IIi auszuwählen, wobei R⁰ oder Y ein chirales C Atom aufweisen.

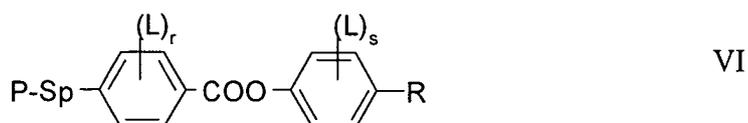
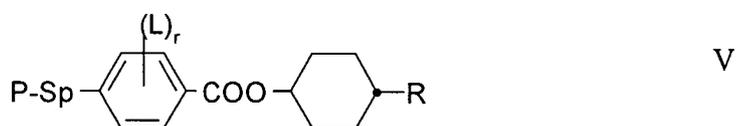
[0071] Die Menge der chiralen Dotierstoffe im mesogenen Material beträgt bevorzugt weniger als 15 Gew.-%, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des mesogenen Materials (ohne Lösemittel).

[0072] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das mesogene Material in der fließfähigen Beschichtungszusammensetzung ohne Zusätze von Lösemitteln, Verdünnungsmitteln, Dispersionsmitteln und frei von anderen, nicht mesogenen, polymerisierbaren oder polymeren Bindemitteln oder Bindemittelbestandteilen vor. Außer den notwendigen Hilfsmitteln für die Polymerisation, z. B. den Polymerisationsinitiatoren, und den für ein einfaches Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung auf das Substrat notwendigen Hilfsmitteln besteht daher in diesem Falle die fließfähige Beschichtungszusammensetzung nahezu ausschließlich aus dem polymerisierbaren und/oder vernetzungsfähigen mesogenen Material. Eine solche Zusammensetzung der Schicht hat den Vorteil, dass die Beschichtungszusammensetzung praktisch von Anfang an eine Viskosität aufweist, die das Einbringen von bleibenden Vertiefungen mit Hilfe der erfindungsgemäß eingesetzten Hochdruckform gestattet, ohne dass durch aufwändiges Abdampfen des Lösemittels eine entsprechende Viskosität erst hergestellt werden muss. Beschichtungszusammensetzungen dieser Art sind auch direkt verdruckbar. Gleichmaßen ohne zusätzliche Lösemittelverdampfung kann unmittel-

bar nach den Einbringen der Vertiefungen in die mesogene Schicht eine Polymerisation und/oder Vernetzung dieser Schicht stattfinden.

[0073] Geeignete Beschichtungszusammensetzungen dieser Art sind beispielsweise in der US 7,344,762 B2 beschrieben.

[0074] Insbesondere enthalten solche Beschichtungszusammensetzungen ein mesogenes Material, welches mindestens eine Verbindung der folgenden Formeln umfasst:



wobei

P eine polymerisierbare Gruppe darstellt,

Sp eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung darstellt,

R ist Halogen, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 to 20 C-Atomen, welche unsubstituiert, einfach oder mehrfach substituiert durch F, Cl, Br, I oder CN sein kann, und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen optional, in jedem Falle unabhängig voneinander, durch -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO₂-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- oder -C≡C- in einer solchen Weise ersetzt sein können, dass O und/oder S Atome nicht direkt miteinander verbunden sind,

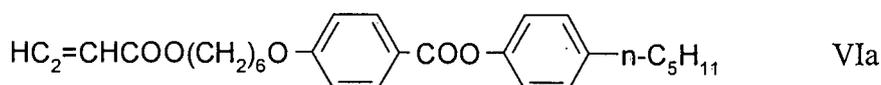
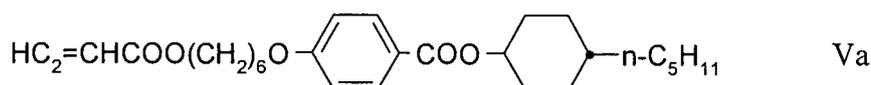
R⁰ und R⁰⁰ sind unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen,

L ist F, Cl, Br, oder eine Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe mit 1 bis 12 C Atomen, wobei ein oder mehrere H Atome optional durch F oder Cl ersetzt sind, und

r und s sind unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4.

[0075] Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen s und r gleich 0 sind.

[0076] Beispielhaft für diese Gruppe von Verbindungen seien die folgenden Einzelverbindungen genannt:



Ia: K 43.5 (N 34.8) I

IIa: K 62.4 (N 32) I

[0077] Das bedeutet, dass sie, obwohl sie für sich genommen keine flüssigkristalline Phase aufweisen, in der Mischung mit anderen flüssigkristallinen Verbindungen ein Verhalten zeigen, als würden sie eine Kristall-nematische Phasenübergangstemperatur von 34,8 bzw. 32°C aufweisen. Sie sind daher für die Herstellung eines polymerisierbaren mesogenen Materials für Druckverfahren besonders geeignet.

[0078] Die Polymerisation des polymerisierbaren mesogenen Materials findet durch die Einwirkung von Wärme oder photochemisch wirksamer Strahlung auf das polymerisierbare Material statt. Unter photochemisch wirksamer Strahlung (aktinischer Strahlung) wird der Einfluss von Licht, beispielsweise UV-Licht, IR-Licht oder sichtbarem Licht, der Einfluss von Röntgen- oder Gammastrahlung oder die Bestrahlung mit energiereichen Partikeln, beispielsweise Ionen oder Elektronen, verstanden. Vorzugsweise wird die Polymerisation mittels UV-

Bestrahlung durchgeführt. Als Strahlungsquelle kann hierfür eine einzige UV-Lampe oder auch ein Set aus UV-Lampen verwendet werden. Die Aushärtezeit kann durch eine hohe Lichtstärke reduziert werden. Eine weitere Quelle für eine photochemisch wirksame Strahlung können auch Laser sein, beispielsweise UV-Laser, IR-Laser oder sichtbare Laser.

[0079] Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators durchgeführt, welcher bei der Wellenlänge der photochemisch wirksamen Strahlung absorbiert. Wird beispielsweise mittels Einfluss von UV-Licht polymerisiert, kann ein Photoinitiator verwendet werden, welcher bei Einfluss von UV-Strahlung unter Bildung von freien Ionen oder Radikalen zersetzt wird, die die Polymerisationsreaktion starten. Werden polymerisierbare Mesogene mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen polymerisiert, wird vorzugsweise ein radikalischer Photoinitiator verwendet. Bei der Polymerisation von polymerisierbaren mesogenen Vinyl- und Epoxidgruppen wird dagegen vorzugsweise ein kationischer Photoinitiator verwendet. Ebenso ist es möglich, einen Polymerisationsinitiator zu verwenden, welcher sich bei Wärmeeinwirkung unter Bildung von freien Radikalen oder Ionen, die die Polymerisation starten, zersetzt.

[0080] Als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation können beispielsweise die im Handel erhältlichen Mittel Irgacure 651[®], Irgacure 184[®], Darocur 1173[®] oder Darocur 4205[®] (von Ciba Geigy AG) verwendet werden, während bei der kationischen Photopolymerisation bevorzugt der im Handel erhältliche Initiator mit der Bezeichnung UVI 6974[®] (Union Carbide) verwendet werden kann. Das polymerisierbare flüssigkristalline Material enthält vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators. UV-Photoinitiatoren sind bevorzugt, insbesondere radikalische UV-Photoinitiatoren.

[0081] Die Aushärtezeit ist unter anderem von der Reaktivität des polymerisierbaren mesogenen Materials, der Dicke der aufgetragenen Schicht, der Art des Photoinitiators und der Stärke der UV-Lampe abhängig. Die Aushärtezeit beträgt vorzugsweise nicht länger als 10 Minuten, insbesondere nicht länger als 5 Minuten und besonders bevorzugt kürzer als 2 Minuten. Für eine kontinuierliche Herstellung der erfindungsgemäß erhaltenen Schicht mit dreidimensionalem Muster sind kurze Aushärtezeiten von 3 Minuten oder kürzer, vorzugsweise 1 Minute oder kürzer und besonders bevorzugt von 30 Sekunden oder kürzer bevorzugt.

[0082] Das polymerisierbare mesogene Material kann zusätzlich noch eine oder mehrere geeignete Komponenten umfassen, wie beispielsweise Katalysatoren, Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Inhibitoren, Co-reagierende Monomere, oberflächenaktive Substanzen, Schmiermittel, Netzmittel, Dispersionsmittel, Hydrophobiermittel, Klebmittel, Fließverbesserer, Entschäumer, Entgasungsmittel, Verdüner, reaktive Verdüner, Hilfsstoffe, Farbstoffe oder Pigmente.

[0083] Um eine unerwünschte spontane Polymerisation des polymerisierbaren Materials, beispielsweise während der Lagerung, zu verhindern, ist die Zugabe von Stabilisatoren bevorzugt. Als Stabilisatoren können dabei alle Verbindungen eingesetzt werden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Diese Verbindungen sind kommerziell in breiter Auswahl erhältlich. Typische Beispiele für Stabilisatoren sind 4-Ethoxyphenol oder Butylhydroxytoluol (BHT).

[0084] Andere Additive, beispielsweise Kettenübertragungsreagentien, können ebenfalls zugegeben werden, um die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polymerfilms zu modifizieren. Werden beispielsweise monofunktionelle Thiolverbindungen wie Dodekanthiol oder multifunktionelle Thiolverbindungen wie z. B. Trimethylolpropan-tri-3-mercaptopropionat als Kettenübertragungsreagens zugegeben, kann die Länge der freien Polymerketten und/oder die Länge der Polymerketten zwischen zwei Vernetzungsstellen kontrolliert werden. Wird die Menge des Kettenübertragungsreagens erhöht, verringert sich die Länge der Polymerketten im erhaltenen Polymerfilm.

[0085] Um den Vernetzungsgrad der Polymere zu erhöhen, können alternativ oder zusätzlich zu den di- oder multifunktionellen polymerisierbaren mesogenen Verbindungen auch bis zu 20 Gew.-% nichtmesogener Verbindungen mit zwei oder mehreren polymerisierbaren funktionellen Gruppen zugegeben werden. Typische Beispiele für difunktionelle nichtmesogene Monomere sind Alkyldiacrylate oder Alkyldimethacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C Atomen: Typische Beispiele für nichtmesogene Monomere mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen sind Trimethylolpropantrimethacrylat oder Pentaerythritoltetraacrylat.

[0086] In einer anderen Ausführungsform enthält das polymerisierbare Material bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-% einer nichtmesogenen Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe. Typische Vertreter für monofunktionelle nichtmesogene Monomere sind Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate.

[0087] Um die optischen Eigenschaften des erhaltenen polymeren Films einzustellen ist es auch möglich, dass bis zu 20 Gew.-% einer nichtpolymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindung zugegeben werden.

[0088] Die Polymerisation wird vorzugsweise in der flüssigkristallinen Phase des polymerisierbaren Materials ausgeführt. Aus diesem Grunde werden vorzugsweise polymerisierbare mesogene Verbindungen oder Gemische mit niedrigen Schmelzpunkten und breiter Flüssigkristallphase verwendet. Die Verwendung solcher Materialien gestattet die Absenkung der Polymerisationstemperatur, was den Polymerisationsprozess vereinfacht und für eine kontinuierliche Produktion von besonderem Vorteil ist. Die Auswahl einer geeigneten Polymerisationstemperatur hängt dabei weitestgehend vom Klärpunkt des polymerisierbaren Materials sowie vom Erweichungspunkt bzw. vom Flammpunkt des Substrates ab. Vorzugsweise liegt die Polymerisationstemperatur mindestens 30 Grad unter der Klärtemperatur des polymerisierbaren mesogenen Materials. Polymerisationstemperaturen unter 120°C sind bevorzugt, insbesondere Temperaturen unter 90°C und besonders bevorzugt Polymerisationstemperaturen von 60°C oder darunter.

[0089] Für den Erfolg der vorliegenden Erfindung sind die optischen Farb- und/oder Farbwechseleffekte, die durch die speziellen mesogenen Materialien erzielt werden können, an sich nicht ausschlaggebend. Vielmehr wird der erfindungsgemäße Erfolg durch die Veränderung des optisch wahrnehmbaren Effektes des mesogenen Materials an den Stellen der Beschichtung erzielt, die mit den Erhebungen der Hochdruckform gemäß des erfindungsgemäßen Verfahren in Kontakt kommen und dadurch aus ihrer zur Oberfläche des Substrates parallelen Ausrichtung gelenkt werden. Dabei, und durch die Erzeugung bleibender Vertiefungen in der das mesogene Material enthaltenden Schicht, wird ein dreidimensionales Muster in der Beschichtung erzeugt und über die durch die mesogenen Materialien sichtbar gemachten optischen Effekte wahrnehmbar. Das sichtbare dreidimensionale Muster ist dabei deutlich ausgeprägter als es die reale Verformung der Beschichtung erwarten ließe, weil eine Auslenkung der mesogenen Moleküle aus der parallelen Lage auch um nur wenige Winkelgrade bereits eine deutliche Änderung ihrer Reflexionseigenschaften zur Folge hat, was zu einer optisch deutlichen Verstärkung der dreidimensionalen Verprägung der Schicht führt.

[0090] Die Beschichtungszusammensetzung für die mit dem Muster zu versehenen Schicht kann neben dem mesogenen Material auch mindestens ein Bindemittel sowie optional mindestens ein Lösemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Hilfsstoffe aufweisen, wie vorab bereits beschrieben wurde.

[0091] Als Bindemittel kommen allgemein für Beschichtungszusammensetzungen übliche Bindemittel, insbesondere solche auf Nitrocellulosebasis, Polyamidbasis, Acrylbasis, Polyvinylbutyralbasis, PVC-Basis, PUR-Basis oder geeignete Gemische aus diesen, und insbesondere Bindemittel auf UV-härtbarer Basis (radikalisch oder kationisch härtend) in Betracht.

[0092] Vorzugsweise sind solche Bindemittel transparent, so dass sie die Farbstellung des mesogenen Materials und das in der Schicht erzeugte dreidimensionale Muster nicht negativ beeinflussen. Ganz bevorzugt liegen jedoch keine polymerisierbaren oder polymeren Bindemittel in der Schicht vor.

[0093] Des Weiteren kann die Beschichtungszusammensetzung für die das mesogene Material enthaltende Schicht optional auch mindestens ein Lösemittel, welches vorzugsweise aus organischen Lösemitteln oder aus organischen Lösemittelgemischen besteht.

[0094] Als organische Lösemittel können alle in den genannten Beschichtungsverfahren üblicherweise verwendeten Lösemittel, beispielsweise verzweigte oder unverzweigte, geradkettige oder cyclische Alkohole, Alkylester oder Ketone, oder Aromaten, wie Ethanol, 1-Methoxy-Propanol, 1-Ethoxy-2-propanol, Ethylacetat, Butylacetat, Toluol, Tetrahydrofuran, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Butanon, etc., oder deren Gemische verwendet werden, solange sie mit den eingesetzten mesogenen Materialien kompatibel sind. Vorzugsweise werden Ethylacetat und/oder Cyclohexanon eingesetzt.

[0095] Ebenso können der Beschichtungszusammensetzung allgemein gebräuchliche Additive wie Füllstoffe, weitere Farbpigmente oder Farbstoffe, beispielsweise Ruß, UV-Stabilisatoren, Inhibitoren, Flammschutzmittel, Gleitmittel, Dispergiermittel, Redispergiermittel, Entschäumer, Verlaufsmittel, Filmbildner, Haftvermittler, Trocknungsbeschleuniger, Trocknungsverzögerer, Fotoinitiatoren etc. zugegeben werden, wie vorab bereits erwähnt wurde.

[0096] Es versteht sich von selbst, dass die konkrete stoffliche Zusammensetzung der jeweiligen Beschichtungszusammensetzung und deren Viskosität von der Art der gewählten Beschichtungsverfahren und dem jeweiligen Bedruckstoff abhängig sind. Dabei wird die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung so ein-

gestellt, dass eine möglichst optimale Übertragung der Beschichtungszusammensetzung von der jeweiligen Beschichtungsapparatur auf den Bedruckstoff erzielt werden kann. Diese Einstellung der Viskosität erfolgt direkt an der Beschichtungsmaschine bzw. Druckmaschine und kann ohne erfindungsgemäßes Zutun beruhend auf den Angaben des Herstellers der Beschichtungszusammensetzung oder dem Fachwissen des Druckers bzw. Beschichtungsexperten ausgeführt werden. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt in der Regel über die Ermittlung der Auslaufzeit bei Normtemperatur und bestimmter relativer Luftfeuchtigkeit in einem genormten Auslaufbecher (z. B. DIN 4 Auslaufbecher der Fa. Fritz Arndt „Frikmar“ KG, Deutschland, oder der Fa. Erichsen GmbH & Co. KG, Deutschland) oder durch Messen mit einem Rheometer (z. B. der Fa. Brookfield E. L. V. GmbH, Lorch, Deutschland).

[0097] Vorzugsweise wird die Beschichtungszusammensetzung mittels eines Druckverfahrens auf das jeweilige Substrat aufgebracht. Dabei werden übliche Druckverfahren, insbesondere jedoch ein Siebdruckverfahren oder Tiefdruckverfahren, eingesetzt.

[0098] Wie vorab bereits beschrieben, erfolgt die Verformung der das mesogene Material enthaltenden Schicht mit Hilfe eines Werkzeuges für den Hochdruck, also einer Druckform für den Buchdruck, Lettersetdruck oder vorzugsweise für den Flexodruck. Dabei handelt es sich um Druckplatten oder Druckzylinder. Es können die üblichen Druckformen eingesetzt werden. Das erhabene Muster auf diesen Druckformen bestimmt dabei das gewünschte dreidimensionale Muster in der das mesogene Material enthaltenden Schicht der erfindungsgemäß erzeugten Beschichtung. Dabei bestimmt die zweidimensionale Form der erhabenen Oberfläche der Druckform die geometrische Form des Musters in dieser Schicht (spiegelverkehrt), während die Höhe der Erhebungen auf der Druckform deren maximale Eindringtiefe in die Schicht bestimmt. Dabei ist hervorzuheben, dass übliche Druckformen für den Hochdruck gewöhnlich Erhebungen aufweisen, die eine deutlich größere Höhe aufweisen als die gewünschte Eindringtiefe dieser Formen in die Schicht. Es ist daher bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens darauf zu achten, dass die Eindringtiefe der Hochdruck-Druckform in die Schicht 10 µm nicht überschreitet. Dies wird durch einen zwar vollflächigen, aber mit geringem Anpressdruck ausgeführten Kontakt der Druckform mit der das mesogene Material enthaltenden Schicht und eine gezielt gesteuerte geringe Eindringtiefe, analog einem so genannten Kiss-Printing-Verfahren, erreicht.

[0099] Das erfindungsgemäß erzeugte dreidimensionale Muster stellt ein makroskopisches Muster dar, welches, je nach Ausgestaltung der Hochdruckform, aus (vorzugsweise ununterbrochenen) Bild- und/oder Strich-elementen besteht, die eine Breite von mindestens 0,3 mm, insbesondere von mindestens 0,5 mm, aufweisen. Es weist eine Tiefe von maximal 10 µm auf. Dabei ist die äußere Form des erfindungsgemäß erzeugten Musters identisch mit der optisch wahrnehmbaren äußeren Form des sichtbaren dreidimensionalen Musters.

[0100] Als besonders geeignet für die Durchführung des Prägeschrittes im erfindungsgemäßen Verfahren haben sich Druckformen herausgestellt, die für Flexodruckverfahren üblicherweise hergestellt werden. Solche Druckformen eignen sich darüber hinaus auch für den Einsatz in Offsetüberdrucklackierungsverfahren. Die hier üblicherweise verwendeten Druckformen weisen Oberflächen aus Gummi, Elastomeren oder Photopolymeren auf, in die zur Übertragung von Bildpunkten oder Strich- und/oder Bildelementen Erhebungen, das so genannte Druckbildrelief, eingearbeitet sind. Für die Einsetzbarkeit im erfindungsgemäßen Verfahren ist es zunächst ohne größere Bedeutung, ob das Druckbildrelief hierbei mittels Lasergravur oder über ein fotografisch-chemisches Verfahren erzeugt wird. Grundsätzlich sind alle mit den üblichen Verfahren hergestellten Flexodruckformen dazu geeignet, als Druckform für den Hochdruck zur Erzeugung von Vertiefungen in der ersten Schicht im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden zu können. Flexodruckformen, die für übliche Flexodruckverfahren, insbesondere für Rasterdruckverfahren, hergestellt werden, weisen vorzugsweise Druckpunkte auf dem Druckbildrelief auf, die mit scharfen Außenkanten versehen und mit steilen Flanken auf der Druckform versockelt sind. Dadurch wird die präzise Übertragung der gewünschten Druckpunkte beim Flexodruckverfahren erreicht, wobei auch bei zunehmendem Abrieb der Druckform das Druckbild seine äußere Form nahezu nicht verändert. Werden solche Druckformen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, weisen die in der das mesogene Material enthaltenden Schicht erzeugten Vertiefungen eines einzelnen Bildpunktes ebenfalls scharfe Außenkanten und eine nahezu zylindrische Form auf. Ebenfalls scharfe Außenkanten und steile Flanken werden erhalten, wenn nach den üblichen Verfahren zur Strukturierung von Flexodruckformen statt der einzelnen Bildpunkte ununterbrochene Bild- und/oder Strichelemente auf der Flexodruckform aufgebracht werden. Mit beiden Formen können über die entsprechende Auslenkung der mesogenen Moleküle in der diese enthaltenden Schicht dreidimensionale Muster erhalten werden, die ebenfalls klar strukturierte äußere Formen aufweisen.

[0101] Für bestimmte Anwendungsfälle ist es jedoch vorteilhaft, wenn die erzeugten dreidimensionalen Muster subtilere und weichere äußere Formen aufweisen. Solche Muster ähneln beispielsweise den durch magne-

tische Ausrichtung plättchenförmiger Magnetpigmente erzielbaren dreidimensionalen Mustern sehr stark, die in der Regel sehr weiche Formen mit fließenden Übergängen aufweisen. Zur Erzeugung solcher dreidimensionaler Muster mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es daher bevorzugt, wenn als Druckform für ein Hochdruckverfahren Flexodruckformen eingesetzt werden, auf deren Oberfläche ununterbrochene Bild- und/oder Strichelemente angeordnet sind, die ihrerseits abgerundete Außenkanten aufweisen.

[0102] Solche Flexodruckformen können mittels einer besonderen Belichtungstechnologie unter Einsatz von Fotopolymer-Druckformen erhalten werden. Sie lassen sich vorteilhaft über das in der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2010 054 527 beschriebene Verfahren herstellen.

[0103] Sie weisen eine Reliefschicht aus erhabenen ununterbrochenen Bildelementen und/oder Strichelementen mit einer äußeren Oberfläche, sowie unterhalb der Bild- und/oder Strichelemente liegende Zwischenelemente auf, wobei die Bild- und/oder Strichelemente eine Breite von mindestens 0,5 mm aufweisen und wobei die Tiefe der Zwischenelemente in Relation zu der äußeren Oberfläche der Bild- und/oder Strichelemente höchstens 50 µm beträgt. Dabei ist die Tiefe der Zwischenelemente deutlich geringer als bei nach üblichen Methoden hergestellten Flexographie-Druckformen.

[0104] Die erhabenen Bild- und/oder Strichelemente auf einer solchen Flexodruckform weisen in einer ersten Ausführungsform eine planare Oberfläche und seitliche Flanken auf, bei denen der Übergang von der planaren Oberfläche zur seitlichen Flanke die Form eines Kreisbogens aufweist, dessen Länge ausgewählt ist aus der Länge eines Kreisbogens, der über einem Mittelpunktswinkel im Bereich von 10° bis 90° gebildet wird, wobei der entsprechende Radius des Kreises zwischen 0,1 und 50 µm beträgt.

[0105] In einer weiteren Ausführungsform weisen diese Bild- und/oder Strichelemente einen Querschnitt auf, der einem Kreissegment entspricht, wobei die Segmenthöhe maximal 50 µm entspricht und der Radius des entsprechenden Kreises im Bereich von etwa 100 bis 2000 µm, vorzugsweise von 100 bis 1000 µm, liegt.

[0106] Beide Gestaltungsvarianten des Querschnitts der Bild- und/oder Strichelemente können auch miteinander kombiniert werden.

[0107] Flexodruckformen der vorab beschriebenen Art werden im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt.

[0108] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine polymere und/oder vernetzte, mesogene Material enthaltende Schicht, welche ein dreidimensionales makroskopisches Muster aufweist, wobei die das mesogene Material enthaltende Schicht auf ihrer Oberfläche Vertiefungen aufweist, die nicht tiefer als 10 µm sind und in ihrer äußeren Form der äußeren Form des dreidimensionalen Musters entsprechen.

[0109] Das makroskopische dreidimensionale Muster besteht aus Bild- und/oder Strichelementen, die eine Breite (Strichbreite bzw. Breite des Bildelementes) von mindestens 0,3 mm, vorzugsweise mindestens 0,5 mm aufweisen. Ein solches Muster liegt erfindungsgemäß bevorzugt in Form von Logos, Symbolen, alphanumerischen Zeichen, Strichcodes, Streifen, geometrischen Mustern, Zufallsmustern, Phantasiemustern, Schriftzügen, Darstellungen von Personen oder Gegenständen, etc., einzeln oder in Kombination miteinander, vor.

[0110] Eine solche Beschichtung mit einem dreidimensionalen Muster ist gemäß dem oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

[0111] In der das mesogene Material enthaltenden Schicht, die erfindungsgemäß hergestellt wird, liegen die Moleküle des mesogenen Materials an den Stellen, an denen die erste Schicht keine Vertiefungen aufweist, in paralleler Ausrichtung zur Oberfläche des Substrates vor (in der Ebene ungerichtet oder wahlweise auch gerichtet, was beispielsweise beim Einsatz cholesterischer Materialien und bei geeigneter Schichtdicke in der ersten Variante an diesen Stellen zu einer milchig-weißen Schicht, in der zweiten Variante zu einer durchgängig farbigen Schicht führt), wohingegen sie an den Stellen, an denen die Schicht mit Vertiefungen versehen ist, aus ihrer parallelen Ausrichtung herausgelenkt sind und damit in der festen oder verfestigten Schicht in einem Winkel zur Substratoberfläche hin ausgerichtet vorliegen. Dabei kann die Ausrichtung in einem spitzen, steilen oder rechten Winkel zur Substratoberfläche hin vorliegen. Diese Ausrichtung der Moleküle des mesogenen Materials führt zu einem an den betreffenden Stellen veränderten optischen Verhalten der mesogenen Materialien, insbesondere hinsichtlich ihrer Licht reflektierenden Eigenschaften, also beispielsweise der reflektierten Farbe. Damit wird für den Betrachter, der die Beschichtung in der Regel aus der Normalen oder aus einem steilen Winkel heraus betrachtet, ein verändertes optisches Bild wahrnehmbar, welches eine drei-

dimensionale Struktur sowohl tatsächlich aufweist als auch in deutlich stärkerem Maße aufzuweisen scheint. Wie vorab bereits beschrieben, ist die wahrgenommene dreidimensionale Struktur bei der erfindungsgemäßen Beschichtung deutlich markanter als die tatsächliche dreidimensionale Verformung der Oberfläche der das mesogene Material enthaltenden Schicht durch Vertiefungen, die eine maximale Tiefe von 10 µm aufweisen. Beim Einsatz cholesterischer Materialien kann die gesamte Schicht farbig sein, wobei die verprägten Stellen der Schicht eine veränderte Farbe aufweisen und die gesamte Schicht darüber hinaus ein optisch variables Verhalten aufweisen kann, also aus verschiedenen Blickwinkeln jeweils unterschiedliche Farbigkeit aufweist.

[0112] Die geringe Tiefe dieser Vertiefungen ist auch der Grund dafür, dass sie durch menschliche Berührungen, beispielsweise mit Fingern oder Handflächen, taktil nicht erfassbar sind. Das heißt, dass die Oberfläche der verfestigten Beschichtung taktil als nicht verformt wahrgenommen wird, während optisch ein dreidimensionales Muster wahrnehmbar ist, das sich mittels der verschieden ausgerichteten mesogenen Moleküle in der Schicht darstellt. Eine Verschmutzung der Oberfläche durch Schmutzablagerung in den Vertiefungen ist daher praktisch ausgeschlossen. Außerdem ist eine gewisse Fälschungssicherheit gegeben, da sich das Herstellungsverfahren über die reine Betrachtung und taktile Begutachtung des beschichteten Substrates nicht ohne Weiteres erschließt.

[0113] Als Substrate zur Herstellung der erfindungsgemäßen hergestellten polymeren Schicht kommt eine Vielzahl von Substraten in Betracht, wie sie gewöhnlicherweise zur Herstellung verschiedenster dekorativer Produkte und Sicherheitsprodukte eingesetzt wird.

[0114] Dabei umfasst der Begriff dekoratives Produkt im Sinne der vorliegenden Erfindung einen breiten Bereich von Verpackungsmaterialien, Papeterieartikeln, Spezialpapieren, Textilmaterialien, Dekorationsmaterialien, Werbematerialien, Lehrmitteln, Scherzartikeln, Geschenkartikeln, Möbelbeschichtungsfolien oder -papieren, Tapeten, aber auch Materialien zur funktionellen Beschichtung und/oder künstlerischen Dekoration von Gebäuden oder Gebäudeteilen, Fahrbahnen, Schildern, Fahr- und Flugzeugen, Kunstobjekten und dergleichen.

[0115] Als Sicherheitsprodukte im Sinne der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise Etiketten, Eintrittskarten, Fahrausweise, Pässe, Ausweisdokumente, Banknoten, Schecks, Kreditkarten, Aktien, Briefmarken, Chipkarten, Führerscheine, Urkunden, Prüfbescheinigungen, Wertmarken, Steuerbanderolen, Fahrzeugkennzeichen, Mautgebühr-Aufkleber, TÜV-Plaketten, Feinstaub-Plaketten oder Siegel angesehen, um nur typische Produkte zu nennen.

[0116] Demzufolge bestehen die erfindungsgemäß verwendeten Substrate aus Materialien wie Papier, Kartonagen, Tapeten, Laminaten, Tissue-Materialien, Holz, Metallen, insbesondere Metallfolien, Polymeren, insbesondere polymeren Folien, Sicherheitsdruckerzeugnissen oder Materialien, welche Bestandteile aus mehreren dieser Stoffe enthalten. Wie bei Papieren und Polymerfolien üblich, kann das Substrat optional auch noch elektrostatisch vorbehandelt und/oder mit einer Primerschicht und/oder einer anderen Grundierschicht versehen sein. Deshalb kann es sich bei den eingesetzten Papieren beispielsweise um ungestrichene, gestrichene oder auch satinierte Papiere oder um Papiere handeln, die eine farbige Grundierschicht aufweisen.

[0117] Wie vorab bereits beschrieben, kommen je nach Art der eingesetzten mesogenen Materialien auch Vorbeschichtungen der Substrate mit stark absorbierenden, insbesondere schwarzen, oder reflektierenden Schichten, wahlweise in Kombination mit üblichen Orientierungsschichten, in Frage.

[0118] Diese Art von Substratmaterialien lässt sich mit gewöhnlichen Beschichtungsverfahren, insbesondere in der Mehrzahl auch mit üblichen Druckverfahren, beschichten und über den Einsatz von Werkzeugen für den Hochdruck auch mit Vertiefungen in der das mesogene Material enthaltenden Schicht versehen.

[0119] Selbstverständlich sind solche Substratmaterialien besonders bevorzugt, die üblicherweise mittels Druckverfahren auch in großer Stückzahl und über kontinuierliche Verfahren beschichtet werden, also alle Sorten von Papieren und Kartonagen sowie Polymer- oder Metallfolien und Verbundmaterialien aus zwei oder mehreren von diesen.

[0120] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schicht, die mesogenes Material enthält und sich wahlweise auf einem Substrat befindet oder selbsttragend ist, in Dekorationsmaterialien oder Sicherheitserzeugnissen, sowie entsprechende Dekorationsmaterialien und Sicherheitserzeugnisse. Einzelheiten hierzu sind vorab ebenfalls bereits beschrieben worden.

[0121] Es ist ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Verfahren zur Erzeugung von dreidimensionalen Mustern in Beschichtungen zur Verfügung steht, welches ohne größeren zusätzlichen apparativen und technischen Aufwand für die Erzeugung von dreidimensionalen Mustern in Beschichtungen eingesetzt werden kann, die mesogenes Material enthalten. Da keine expliziten Prägwerkzeuge verwendet werden, treten größere Deformationen der aufgetragenen Schicht oder gar der Substrate nicht auf, was sowohl den apparativen Aufwand verringert, als auch mögliche nachträgliche Verschmutzungen der Endprodukte über Schmutzablagerungen in den Vertiefungen vermeiden hilft. Da viele verschiedene Arten von mesogenen Materialien in der erfindungsgemäß erzeugten Schicht einsetzbar sind, sind verschiedenste optische Gestaltungen möglich und sogar mit dem bloßen Auge unsichtbare dreidimensionale Muster erhältlich. Auch die sonst nur bei der Verwendung von magnetisch orientierbaren Pigmenten erhältlichen fließenden und weichen dreidimensionalen optischen Erscheinungsbilder sind mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erstmals in flüssigkristallinen Schichten möglich. Des Weiteren lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren auch gut in bereits bestehende Druckabläufe eingliedern. Die schnelle und reproduzierbare Herstellung von dekorativen Massenartikeln oder Sicherheitsdokumenten ist daher mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens auf einfache und kostengünstige Weise möglich.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1227447 A1 [0006]
- DE 102007022437 A1 [0009]
- EP 1088846 A1 [0010]
- EP 1879154 A2 [0011]
- WO 93/22397 [0060]
- EP 0261712 [0060]
- DE 19504224 [0060]
- DE 4408171 [0060]
- DE 4405316 [0060]
- WO 98/00428 [0066, 0069]
- GB 2328207 [0069]
- US 7344762 B2 [0073]
- DE 102010054527 [0102]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart [0060]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von dreidimensionalen makroskopischen Mustern in flüssigkristallinen Beschichtungen, wobei eine fließfähige Beschichtungszusammensetzung, welche ein polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Material enthält, auf ein Substrat aufgebracht wird, wobei eine mesogene Material enthaltende Schicht gebildet wird, welche in einem nicht verfestigten Zustand mit einem Werkzeug, welches eine Oberfläche mit Erhebungen aufweist, auf der dem Substrat abgewandten Seite der Schicht derart in Kontakt gebracht wird, dass die Erhebungen des Werkzeugs bleibende Vertiefungen in der Schicht erzeugen, das Werkzeug entfernt wird und die Schicht durch Polymerisation und/oder Vernetzung verfestigt und optional die verfestigte Schicht vom Substrat getrennt wird, wobei das Werkzeug eine Druckform für ein Hochdruckverfahren ist und die Vertiefungen in der Schicht nicht tiefer als 10 µm sind.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vertiefungen in der das mesogene Material enthaltenden Schicht nicht tiefer als 5 µm sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem makroskopischen Muster um Bild- und/oder Strichelemente mit einer Breite von jeweils mindestens 0,3 mm handelt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkzeug eine Flexographie-Druckform ist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Flexographie-Druckform eine Reliefschicht aus erhabenen ununterbrochenen Bildelementen und/oder Strichelementen mit einer äußeren Oberfläche, sowie unterhalb der Bild- und/oder Strichelemente liegende Zwischenelemente aufweist, wobei die Bild- und/oder Strichelemente eine Breite von mindestens 0,5 mm aufweisen und wobei die Tiefe der Zwischenelemente in Relation zu der äußeren Oberfläche der Bild- und/oder Strichelemente höchstens 50 µm beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildelemente und/oder Strichelemente eine planare Oberfläche und seitliche Flanken aufweisen, wobei der Übergang von der planaren Oberfläche zur seitlichen Flanke die Form eines Kreisbogens aufweist und die Länge des Kreisbogens ausgewählt ist aus dem Bereich der Länge des Kreisbogens, der über einem Mittelpunktswinkel im Bereich von 10° bis 90° gebildet wird, wobei der Kreisradius zwischen 0,1 und 50 µm beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildelemente und/oder Strichelemente einen Querschnitt aufweisen, der der Form eines Kreissegmentes entspricht, wobei die Segmenthöhe maximal 50 µm entspricht und der Radius des jeweiligen Kreises in Bereich von 100 bis 2000 µm liegt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Verfestigung der das mesogene Material enthaltenden Schicht unter dem Einfluss aktinischer Strahlung erfolgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Substrat um ein Papier, eine Kartonage, eine Tapete, ein Laminat, ein Tissue-Material, Holz, ein Polymer, ein Metall, ein Sicherheitsdruckerzeugnis oder um ein Material handelt, welches Bestandteile aus mehreren dieser Stoffe enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat elektrostatisch vorbehandelt und/oder mit einer Primerschicht und/oder mit einer Orientierungsschicht und/oder mit einer anderen Grundierschicht oder Vorbeschichtung versehen ist.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem polymerisierbaren und/oder vernetzungsfähigen mesogenen Material um ein cholesterisches, smektisches oder nematisches Material handelt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare und/oder vernetzungsfähige mesogene Material mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung enthält, welche eine polymerisierbare Gruppe aufweist, sowie mindestens eine polymerisierbare Verbindung enthält, welche zwei oder mehrere polymerisierbare funktionelle Gruppen aufweist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die fließfähige Beschichtungszusammensetzung, polymerisierbares und/oder vernetzungsfähiges mesogenes Materi-

al enthält und lösemittelfrei, frei von Verdünnungsmitteln, frei von Dispersionsmitteln und frei von polymerisierbaren oder polymeren Bindemitteln oder Bindemittelbestandteilen ist.

14. Polymere und/oder vernetzte, mesogenes Material enthaltende Schicht, welche ein dreidimensionales makroskopisches Muster aufweist und an einer Oberfläche Vertiefungen aufweist, die nicht tiefer als 10 µm sind und in ihrer äußeren Form der äußeren Form des dreidimensionalen Musters entsprechen, und welche nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 erhältlich ist.

15. Mesogenes Material enthaltende Schicht nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das dreidimensionale makroskopische Muster aus Bild- und Strichelementen besteht, die eine Breite von jeweils mindestens 0,3 mm aufweisen.

16. Mesogenes Material enthaltende Schicht nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Muster um Logos, Symbole, alphanumerische Zeichen, Strichcodes, Streifen, geometrische Muster, Zufallsmuster, Phantasiemuster, Schriftzüge und/oder Darstellungen von Personen oder Gegenständen handelt.

17. Verwendung einer mesogenes Material enthaltenden Schicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16 in Dekorationsmaterialien oder Sicherheitserzeugnissen.

18. Dekorationsmaterial oder Sicherheitserzeugnis, enthaltend eine flüssigkristallines Material enthaltende Schicht nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen