



**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **90111611.1**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **H01F 10/00**

Anmeldetag: **20.06.90**

Priorität: **28.06.89 DE 3921146**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**02.01.91 Patentblatt 91/01**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT CH DE ES FR GB LI NL**

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**D-6700 Ludwigshafen(DE)**

Erfinder: **Kovacs, Jenoe, Dr.**  
**Kantstrasse 9**  
**D-6717 Hessheim(DE)**  
Erfinder: **Ohlinger, Manfred, Dr.**  
**Anselm-Feuerbach-Strasse 13**  
**D-6710 Frankenthal(DE)**  
Erfinder: **Steuerwald, Manfred**  
**Weidenstrasse 3b**  
**D-6710 Frankenthal(DE)**

**Hochkoerzitiver Magnetstreifen.**

Die Erfindung betrifft einen hochkoerzitiven Magnetstreifen, bestehend aus einer Trägerfolie und einer von dieser ablösbaren Übertragungslage, welche wenigstens eine Magnetschicht aus einer Dispersion magnetisierbarer Teilchen auf der Basis von hexagonalen Ferriten aufweist, und die gegebenenfalls auf der der Trägerfolie abgekehrten Seite eine zur Festlegung der Übertragungslage auf einem Substrat dienende Klebeschicht trägt.

**EP 0 405 309 A1**

## HOCHKOERZITIVER MAGNETSTREIFEN

Die Erfindung betrifft einen hochkoerzitären Magnetstreifen, bestehend aus einer Trägerfolie und einer von dieser ablösbaren Übertragungslage, welche wenigstens eine Magnetschicht aus einer Dispersion magnetisierbarer Teilchen auf der Basis von hexagonalen Ferriten aufweist, und die gegebenenfalls auf der der Trägerfolie abgekehrten Seite eine zur Festlegung der Übertragungslage auf einem Substrat dienende Klebeschicht trägt.

Magnetstreifen, auch Transferfolien oder Prägefolien genannt, werden bei der Herstellung von Kreditkarten, Gutscheinen, Bahnkarten, Parkausweisen, Personalausweisen usw. verwendet. Sie bestehen aus einer Trägerfolie und einer von dieser ablösbaren Übertragungslage, welche wenigstens eine Magnetschicht aus einer Dispersion magnetisierbarer Teilchen in mindestens einem Bindemittel besteht. Gegebenenfalls kann die Transferfolie auf der über der Trägerfolie abgekehrten Seite eine zur Festlegung der Übertragungslage an einem Substrat dienende Klebeschicht tragen.

Prägefolien, insbesondere Heißprägefolien, mit einer Magnetschicht sowie verschiedenen Schichten, die mechanisch beschreibbar sind, werden in der DE-B 3422911 beschrieben. Aus der US-A 4 376 006 ist bekannt, auf der zur Trägerfolie weisenden Seite der Magnetschicht eine Metallschicht und eine Lackschicht vorzusehen. Durch diese Ausbildung soll die Möglichkeit geschaffen werden, eine Magnet-Prägefolie auch in hellen Farben zu gestalten, wozu die im allgemeinen dunkle Magnetschicht von der Metallschicht abgedeckt wird. Mit einem derartigen Vorgehen werden rein dekorative Zwecke verfolgt.

In ähnlicher Weise wird gemäß der WO 87/06745 vorgegangen. Auch hier wird auf der zur Trägerfolie weisenden Seite der Magnetschicht eine Deckschicht aufgebracht, welche durch ihre Undurchsichtigkeit die auf bzw. in dem Informationsträger vorhandenen speziell angeordneten magnetischen und unmagnetischen Spuren abdecken sollen. Zum Zwecke der Fälschungssicherheit lassen sich außerdem noch beugungsoptische Strukturen sowie Hologramme in die Transferschicht einbauen. Um die mechanische Stabilität gegen Abnutzung zu erhöhen, sind gemäß der WO 87/06745 noch zusätzliche Schichten, die nichtmagnetische Stoffe beinhalten, erwähnt.

Eine weitere, einfachere Möglichkeit die Fälschungssicherheit bei solchen Magnetstreifen zu erreichen oder wenigstens weitgehend zu gewährleisten besteht darin, sehr hochkoerzitive Magnetmaterialien, beispielsweise mit einer Koerzitivfeldstärke von mehr als 200 kA/m, einzusetzen. Solche Magnetschichten können nur mit speziell ausgebil-

deten Magnetköpfen beschrieben und gelesen werden. Entsprechende Magnetmaterialien sind Barium- und/oder Strontiumferrite wie sie u.a. in den DE-A 35 18 481, 34 22 910 oder 26 41 578 beschrieben sind. Nachteilig an diesen Ferriten ist jedoch, daß bei mechanischer Belastung, wie z.B. beim Dispergieren in Kugel- oder Hochenergiemühlen zur Herstellung einer die Magnetschicht bildenden Dispersion, sehr schnell die Koerzitivfeldstärke abfällt.

Es bestand somit die Aufgabe, hochkoerzitive Magnetstreifen vom Typ der Transferfolien bereitzustellen, welche magnetische Materialien in der Magnetschicht enthalten, die trotz ihrer Einarbeitung in das Bindemittel beim Dispergierprozeß ihre hohen Werte für die Koerzitivfeldstärke beibehalten.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Aufgabe mit hochkoerzitären Magnetstreifen, bestehend aus einer Trägerfolie und einer von dieser ablösbaren Übertragungslage, welche wenigstens eine Magnetschicht aus einer Dispersion magnetisierbarer Teilchen auf der Basis von hexagonalen Ferriten aufweist, und die gegebenenfalls auf der der Trägerfolie abgekehrten Seite eine zur Festlegung der Übertragungslage auf einem Substrat dienende Klebeschicht trägt, lösen läßt, wenn die Magnetschicht als magnetisierbares Material einen hexagonalen Ferrit mit einer spezifischen Oberfläche nach BET zwischen 2 und weniger als 25 m<sup>2</sup>/g sowie einer Koerzitivfeldstärke von 200 bis 520 kA/m und ein Kammblockcopolymeres auf der Basis einer Polyethylenimin-Kette mit einem Molekulargewicht von mindestens 2000 und mit Polyamid- und/oder Polyesterseitenketten mit einem Molekulargewicht von mindestens 500 als Dispergierhilfsmittel in einer Menge von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Menge an magnetischem Material, enthält.

Als hexagonale Ferrite kommen Bariumferrite und insbesondere Strontiumferrite mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 2 und weniger als 25 cm<sup>2</sup>/g, insbesondere von 5 bis 20 cm<sup>2</sup>/g mit Koerzitivfeldstärken von 200 bis 520 kA/m, insbesondere von 220 bis 400 kA/m in Frage.

Die in den erfindungsgemäßen Magnetstreifen in der Magnetschicht enthaltenen Dispergierhilfsmittel sind Kammblockcopolymeres, aufgebaut aus einer Polyethylenimin-Kette als Grundgerüst mit einem Molekulargewicht von mindestens 2000, zweckmäßigerweise 6000 bis 25000 und mit Seitenketten auf Polyester- und/oder Polyamidbasis mit jeweiligen Molekulargewichten von mindestens 500, zweckmäßigerweise 800 bis 2000. Diese Kammblockcopolymeren sind an sich bekannt und

u.a. in der GB-A 2 153 804 beschrieben. Daneben kann es vorteilhaft sein, noch weitere Dispergierhilfsmittel, wie aliphatische Säuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, deren Metallseifen, deren fluorierte Ester-Derivate sowie deren Amide oder auch Alkylenoxid-Alkylphosphorsäureester, Lecithin oder quartäre Ammoniumsulfate von Trialkylpolyolefinoxid sowie höhere Alkohole mit 12 oder mehr Kohlenstoffatomen und ihre Schwefelsäureester zu verwenden. Die Menge an Kammblockcopolymerem in der magnetisierbaren Schicht beträgt 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.%, bezogen auf die Menge an magnetisierbarem Material.

Die organischen Bindemittel, die für die Herstellung der magnetisierbaren Schichten verwendet werden, sind Polyvinylformale, Polyurethanelastomere, Mischungen von Polyisocyanaten und höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen und Vinylchlorid-Polymerisaten mit über 60 % an Vinylchlorid-Molekülbausteinen, z.B. Vinylchlorid-Copolymerisate mit Vinylestern von Monocarbonsäuren mit 2 bis 9 C-Atomen, Estern von aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 9 C-Atomen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen, wie die Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, oder diesen Carbonsäuren selbst als Comonomere sowie hydroxygruppenhaltige Vinylchlorid-Copolymerisate, die durch partielle Verseifung von Vinylchlorid-Vinylester-Copolymerisaten oder direkte Copolymerisaten von Vinylchlorid mit hydroxyhaltigen Monomeren, wie Allylalkohol oder 4-Hydroxybutyl- oder 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat hergestellt werden können. Ferner sind als Bindemittel geeignet Abmischungen der angegebenen Zusammensetzung. Bevorzugte Bindemittel sind Polyvinylformal-Binder, Polyurethanelastomer Abmischungen der genannten Art, vor allem mit Polyvinylformalen. Als Polyurethanelastomer-Binder werden handelsübliche elastomere Polyurethane aus Adipinsäure, 1,4-Butandiol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan bevorzugt angewandt. Als organisches Lösungsmittel eignen sich für die Herstellung der Dispersion die hierfür bekannten organischen Lösungsmittel, insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylol, Alkohole wie Propanol oder Butanol, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie Gemische solcher Lösungsmittel.

Neben den beschriebenen Bestandteilen können noch anorganische Füllstoffe wie Ruß, TiO<sub>2</sub>, Zinnoxid und ähnliche in einer Konzentration von 1 bis 15, bevorzugt 2 bis 10 Gew.% bezogen auf die Menge an magnetisierbarem Material, eingesetzt werden.

Außerdem ist es üblich, Lackadditive wie Tributoxyethylenphosphat oder langkettige Ester wie Stearate in einer Konzentration von 0,2 bis 2 %,

bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.% zuzugeben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Magnetstreifen geschieht im wesentlichen nach bekannten Methoden. So wird zunächst die Trägerfolie, im allgemeinen eine Polyethylenterephthalatfolie mit einer Trennschicht in einer Dicke von 0,1 bis 0,5 µm überzogen. Diese Trennschicht besteht meist aus Polyvinylalkylcarbammat, Polyglycerinstearat, Polyvinyl-octadecylether oder ähnlichen hierfür bekannten Verbindungen.

Auf dieser Trennschicht wird dann die Transferschicht aufgebracht. Hierzu wird zuerst die spezielle Deckschicht, welche nach dem Übertragen der Transferschicht auf das für den Informationsträger vorgesehene Substrat die Oberflächenschicht bildet, hergestellt.

Die Deckschichten bestehen zweckmäßigerweise aus einer vernetzten Polymermatrix, die feinverteilt anorganische Pigmente enthält, wodurch die Schicht nicht nur eine größere mechanische Stabilität, sondern auch einen geringen Oberflächenwiderstand aufweist. Als anorganische Pigmente lassen sich beispielsweise Ruß, Zinndioxid, Lithiumchlorid und die bekannten, zur Ausbildung leitfähiger Zentren befähigten Stoffe verwenden. Diese Materialien werden in einer Lösung des polymeren Bindemittels in bekannter Weise dispergiert und nach dem Auftragen in einer Schichtstärke zwischen 0,2 und 5,0, vorzugsweise zwischen 0,3 und 2,0 µm, mittels Dispersionsgießern aufgetragen und in der bekannten Art vernetzt. Geeignete Bindemittel sind u.a. die bekannten allein oder in Abmischungen eingesetzten Polyurethane, Epoxidharze, Polyvinylalkoholderivate, Vinylchloridcopolymerisate, Nitrocellulose, Polyester, Polyester mit Sulfonatgruppen, Polymere mit Acrylatgruppen, welche sich durch chemische oder Elektronenstrahlvernetzung härten lassen.

Auf diese Deckschicht wird schließlich die Magnetschicht aufgebracht. Sie besteht aus einer Dispersion der beschriebenen Zusammensetzung.

Je nach Verwendungszweck kann gegebenenfalls auf diese Magnetschicht noch eine Klebeschicht aufgebracht werden, mit der die Transferschicht später auf einem Substrat, bevorzugt Hartpapier, befestigt werden kann.

Die Erfindung sei anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

In einer 250 l-Kugelmühle wurden 400 Teile Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 4 bis 6 mm sowie 60 Teile eines Strontiumferrit-Pigmentes mit einer Koerzitivfeldstärke von 307 kA/m und einer BET-Oberfläche von 12,5 m<sup>2</sup>/g und 3,60 Teile Ruß, eingesetzt. Anschließend wurden noch 10 Tei-

le einer Phenoxyharzlösung, 20 %ig in Tetrahydrofuran/Dioxan sowie 64,0 Teile einer Polyurethanlösung 12,5 %ig, 3,84 Teile Kammpolymeres aus Polyiminbasiskette und Polyesterseitenketten mit einem Gesamtmolgewicht von 60.000 50 %ig in Tetrahydrofuran, 0,4 Teile Tributoxyethylenphosphat, 100 %ig, 0,2 Teile Dioctylacetat zusammen mit 12,08 Teilen des Lösungsmittelgemisches aus gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan eingebracht.

Die Mischung wurde dann 4 Tage gekugelt. Die fertige Dispersion wurde aus der Kugelmühle über ein 5 µm Filtertuch in Kannen filtriert.

#### Beispiel 2

Eine 15,0 µm Polyesterfolie wurde zunächst unter Anwendung einer Rasterwalze mit einer 0,5 %igen Antihafllösung aus Polyvinylalkoholcarbamat beschichtet. Die Schichtstärke lag bei 0,3 µm. Auf diese Schicht wurde dann mit einem Messergießler eine 1,6 µm starke Deckschicht, bestehend aus 30 Teilen Ruß, dispergiert in einem in gleichen Teilen Tetrahydrofuran und Dioxan gelösten Bindemittel auf Polyester, Polyurethan und Phenoxiharzbasis, aufgebracht. Danach erfolgte die Beschichtung mit der Strontiumferrit-Dispersion nach Beispiel 1. Die Schichtstärke lag bei 11,5 µm. Der so entstandene Magnetstreifen wies eine Koerzitivfeldstärke von 325 kA/m und eine Remanenz von 165 mT auf. Die Lesespannungskurve lag auf dem Niveau des Referenzbandes.

#### Vergleichsversuch 1

Das Beispiel 1 wurde so modifiziert, daß anstatt des Kammpolymeren ein C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohol mit Ethylen- und Propylenoxideinheiten umgesetzt mit Polyphosphorsäure, eingesetzt wurde. Die Koerzitivfeldstärke betrug nach 4-tägiger Dispergierung 267 kA/m. Die Beschichtung ergab eine rauhe Oberfläche. Die Lesespannungskurve lag deutlich unter der Referenzkurve.

#### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt. Dabei wird die Dispergierzeit von 4 Tagen auf 8 Tage verlängert. Die Koerzitivfeldstärke der Beschichtung lag danach bei 323 kA/m und die Remanenz bei 167 mT.

#### Ansprüche

1. Hochkoerzitiver Magnetstreifen, bestehend aus

einer Trägerfolie und einer von dieser ablösbaren Übertragungslage, welche wenigstens eine Magnetschicht aus einer Dispersion magnetisierbarer Teilchen auf der Basis von hexagonalen Ferriten aufweist, und die gegebenenfalls auf der der Trägerfolie abgekehrten Seite eine zur Festlegung der Übertragungslage auf einem Substrat dienende Klebeschicht trägt, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetschicht als magnetisierbares Material einen hexagonalen Ferrit mit einer spezifischen Oberfläche nach BET zwischen 2 und weniger als 25 m<sup>2</sup>/g sowie einer Koerzitivfeldstärke von 200 bis 520 kA/m und ein Kammblockcopolymeres auf der Basis einer Polyethylenimin-Kette mit einem Molekulargewicht von mindestens 2000 und mit Polyamid- und/oder Polyesterseitenketten mit einem Molekulargewicht von mindestens 500 als Dispergierhilfsmittel in einer Menge von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Menge an magnetischem Material, enthält.

2. Hochkoerzitiver Magnetstreifen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das magnetische Material Strontiumferrit ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4



EP 90111611.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
D, A	<u>GB - A - 2 153 804</u> (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-22 *	1, 2	H 01 F 10/00
D, A	-- <u>DE - A1 - 2 641 578</u> (MINNESOTA MINING) * Ansprüche 1-10 *	1, 2	
D, A	-- <u>DE - C1 - 3 422 910</u> (KURZ) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-10 *	1, 2	
D, A	-- <u>DE - C1 - 3 422 911</u> (KURZ) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-13 *	1, 2	
D, A	-- <u>DE - A1 - 3 518 481</u> (BASF) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-8 *	1, 2	
D, A	-- <u>WO - A2/A3 - 87/06 745</u> (KODAK) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-12 *	1, 2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) H 01 F 10/00
D, A	-- <u>US - A - 4 376 006</u> (NISHIKAWA) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-26 *	1, 2	
A	-- <u>EP - A1 - 0 297 776</u> (SONY) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-7 *	1, 2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Rechenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 02-10-1990	Prüfer VAKIL
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur  T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			