



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**29.10.2003 Patentblatt 2003/44**

(51) Int Cl.7: **D21H 21/48**, G06K 19/077,  
G06K 19/08, H01B 1/12

(21) Anmeldenummer: **03008537.7**

(22) Anmeldetag: **12.04.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK**

(72) Erfinder:  
• **Kammerer, Hans Hermann**  
**92637 Weiden (DE)**  
• **Kastner, Fritz, Dr.**  
**4710 Grieskirchen (AT)**  
• **Müller, Matthias**  
**92699 Bechtsrieth (DE)**  
• **Bergsmann, Martin, Dr.**  
**4060 Leonding (AT)**

(30) Priorität: **22.04.2002 AT 6142002**  
**20.02.2003 CH 2702003**  
**03.03.2003 AT 3082003**

(71) Anmelder: **Hueck Folien GmbH**  
**4342 Baumgartenberg (AT)**

(74) Vertreter: **Landgraf, Elvira, Dipl.-Ing.**  
**Schulfeld 26**  
**4210 Gallneukirchen (AT)**

(54) **Substrate mit elektrisch leitfähigen Schichten**

(57) Die Erfindung betrifft Substrate mit elektrisch leitfähigen Schichten, wobei die elektrisch leitfähigen Schichten aus elektrisch leitfähigen Polymeren bestehen. Die elektrisch leitfähigen Polymeren können gegebenenfalls in Gegenwart anderer elektrisch leitfähiger

und/oder funktioneller und/oder dekorativer Schichten auf dem Substrat vorhanden sein.

Die Substrate werden insbesondere unter anderem als Sicherheitselemente, als Bauelemente in der Elektronikindustrie und als dekorative Elemente verwendet.

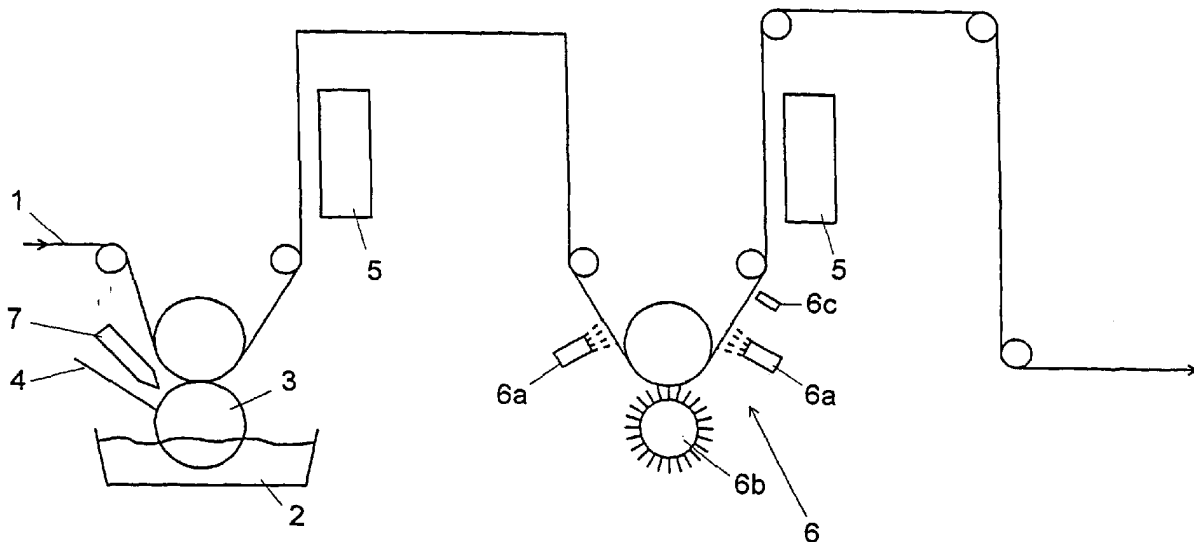


Fig. 1

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Substrate mit elektrisch leitfähigen Schichten, Verfahren und eine Vorrichtung zu deren Herstellung und deren Verwendung.

**[0002]** Bei der Herstellung von beschichteten Substraten werden üblicherweise leitfähige Farben oder Lacke zum Drucken elektrisch leitfähiger Schichten verwendet. Den Farben oder Lacken werden dabei im allgemeinen elektrisch leitfähige Pigmente, beispielsweise Russ, Graphit, Silber und dergleichen zugemischt. Allerdings sind die mit diesen Pigmenten versehenen Farben und Lacke nach dem Drucken, insbesondere auch auf transparenten Substraten deutlich sichtbar.

Bei verschiedenen Anwendungen ist es jedoch unerwünscht, dass die aufgetragenen elektrisch leitfähigen Schichten sofort erkennbar sind. Dies trifft insbesondere auf die Verwendung in Sicherheitsmerkmalen für Datenträger, Wertdokumente und Produkte aller Art zu.

**[0003]** Aus EP 0 426 801 B sind beispielsweise Sicherheitselemente für Sicherheitsdokumente bekannt, die Zeichen aufweisen, die im Auflicht verborgen sind, im Durchlicht erkennbar werden und die außerdem elektrisch leitend ausgeführt sind, wobei das elektrisch leitende Material vollflächig über mindestens eine Oberfläche des Sicherheitselementes vorhanden ist und zumindest in Teilbereichen transparent oder semitransparent ausgeführt ist und über und/oder unter den Zeichen angeordnet ist. Das elektrisch leitfähige Material befindet sich immer an der Oberfläche des Sicherheitsmerkmals.

Dabei wird das transparente bzw. semitransparente Material entweder durch eine Indium-Zinn-Oxidschicht oder durch Aufspütern einer Metallschicht, insbesondere einer Aluminiumschicht realisiert.

**[0004]** Insbesondere für Sicherheitsanwendungen sind aber für eine sichere Funktion und Identifizierbarkeit der elektrisch leitenden Merkmale gewisse Anforderungen an die elektrisch leitende Schicht zu stellen, insbesondere was den elektrischen Widerstand, die mechanische Beständigkeit, die Flexibilität, die Dehnbarkeit, die Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit betrifft, die mit den bekannten Lösungen nicht zufriedenstellend erreicht werden kann. Insbesondere bei der Verwendung als RF-Antennen für Transponder, in Diebstahlschutzetiketten, SmartCards und dergleichen muss auch eine sichere Funktion gewährleistet sein.

**[0005]** Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von Substraten mit unsichtbaren, vorzugsweise transparenten, elektrisch leitfähigen Schichten, die zusätzlich die oben genannten gewünschten Eigenschaften aufweisen.

**[0006]** Gegenstand der Erfindung sind daher Substrate mit mindestens einer elektrisch leitenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitende Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren bestehen.

**[0007]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein

Verfahren zur Herstellung von Substraten mit mindestens einer elektrisch leitenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass ein Monomer oder Vorpolymer auf das Trägersubstrat aufgebracht und in situ polymerisiert wird, wobei der Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator ebenfalls in situ entfernt werden kann oder die Polymere als Dispersion auf das Trägersubstrat aufgebracht werden.

**[0008]** Die elektrisch leitfähigen Polymere können beispielsweise Polyacetylen, Poly-p-phenylen, Polypyrrrole, Polythiophene, Poly-p-phenylenvinyl, niedermolekulare makrocyclische Halbleiter, Organopolysilane, Polyschwefelnitrid und/oder Polyaniline und/oder deren Derivate sein. Besonders bevorzugt werden als elektrisch leitfähige Polymere Polyanilin oder Polyethylenedioxythiophen verwendet.

**[0009]** Die Polymere können in Form einer Dispersion oder in Form ihrer Monomere bzw. Vorpolymere mit nachfolgender Aufbringung eines Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysators oder bereits in Mischung mit einem Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator auf ein Trägersubstrat aufgebracht werden.

Die Aufbringung der elektrisch leitfähigen Monomeren bzw. Polymere kann auf jede bekannte konventionelle Weise erfolgen, beispielsweise durch Spin-Coating, Aufstreichen, Aufdampfen, durch Drucken, (Tiefdruck, Flexodruck, Siebdruck, Offsetdruck, Digitaldruck und dergleichen) durch Aufsprühen, Sputtern oder Walzenauftragstechniken.

**[0010]** Als Trägersubstrate kommen beispielsweise Trägerfolien, vorzugsweise flexible transparente Kunststofffolien, beispielsweise aus PI, PP, MOPP, PE, PPS, PEEK, PEK, PEI, PAEK, LCP, PEN, PBT, PET, PA, PC, COC, POM, ABS, PVC in Frage.

Die Trägerfolien weisen vorzugsweise eine Dicke von 5 - 700 µm, bevorzugt 5 - 200 µm, besonders bevorzugt 15 - 50 µm auf.

**[0011]** Ferner können als Trägersubstrat auch Metallfolien, beispielsweise Al-, Cu-, Sn-, Ni-, Fe- oder Edelfolien mit einer Dicke von 5 - 200 µm, vorzugsweise 10 bis 80 µm, besonders bevorzugt 20 - 50 µm dienen. Die Folien können auch oberflächenbehandelt, beschichtet oder kaschiert beispielsweise mit Kunststoffen oder lackiert sein.

**[0012]** Ferner können als Trägersubstrate auch Papier oder Verbunde mit Papier, beispielsweise Verbunde mit Kunststoffen mit einem Flächengewicht von 20 - 500 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 40 - 200 g/m<sup>2</sup>, verwendet werden.

**[0013]** Ferner können als Trägersubstrate Gewebe oder Vliese, wie Endlosfaservliese, Stapelfaservliese und dergleichen, die gegebenenfalls vernadelt und/oder kalandriert sein können, verwendet werden. Vorzugsweise bestehen solche Gewebe oder Vliese aus Kunststoffen, wie PP, PET, PA, PPS und dergleichen, es können aber auch Gewebe oder Vliese aus natürlichen, gegebenenfalls behandelten Fasern, wie Viskosefasern eingesetzt werden. Die eingesetzten Vliese oder Gewe-

be weisen ein Flächengewicht von etwa 20 g/m<sup>2</sup> bis 500 g/m<sup>2</sup> auf. Gegebenenfalls müssen die Vliese oder Gewebe oberflächenbehandelt werden.

**[0014]** In Fig. 1 ist eine spezielle Anordnung zur Aufbringung der leitfähigen Polymere (als Dispersion der Polymeren oder als Mischung von Monomer und Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator) dargestellt. In Fig. 2 ist eine weitere Möglichkeit der Aufbringung des Monomeren und des Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator dargestellt, in Fig. 3 eine Möglichkeit zur Aufbringung zweier aufeinanderfolgender Schichten des elektrisch leitfähigen Polymers, in Fig. 4 ein Schema zur Aufbereitung der Waschflüssigkeit und in Fig. 5 und Fig. 5a eine erfindungsgemäße Ausgestaltung der Aufbringungsanordnung mit Vorratsbehälter und getrennten auch als Zudosiereinheiten vorgesehenen Vorratsbehältern.

**[0015]** In den Fig. 1 bis 3 bedeutet 1 das Trägersubstrat, 2 ein Vorratsgefäß für die Polymerlösung bzw. -dispersion, bzw. für die Mischung des Monomeren mit dem Katalysator oder des Monomeren, 2a die Aufbringungsanordnung für den Katalysator (wenn im Vorratsgefäß 2 nur das Monomer bereitgestellt wird), 2b das Vorratsgefäß für die Aufbringung der zweiten Polymer-schicht, 3 eine Übertragswalze, 4 eine Rakel, 5 eine Trockereinrichtung (IR-, UV- oder Konvektionstrockner), 6 den Waschbereich mit folgenden gleichzeitig oder alternativ verwendbaren Einheiten 6a Spritzdüsen, 6b eine Bürste oder ein Filz und 6c ein Luftrakel und 7 eine optionale Blasleiste oder einen Trockner. In Fig. 4 bedeutet 8 die Wasseraufbereitung (auch Zudosieren von Ionen in Form von Salzen), 9 eine Drucksteuerung, 10 eine Pumpe, 11 den Waschprozess, 12 einen Filter, 13 - 17 Ionentauscher, 18 die Abwasserentsorgung.

**[0016]** In den Fig. 5 und 5a ist eine bevorzugte Auftragsanordnung (2 bzw. 2b, und 3 wie in den Fig. 1 - 3 dargestellt) mit zugehörigem im folgenden näher beschriebenen zusätzlichen Tauchzylinder 3a dargestellt. In der bevorzugten Auftragsanordnung besteht das Vorratsgefäß 2 bzw. 2b aus einer Außenwanne 21 und einer Innenwanne 22 mit einem Rücklaufblech 22a. 23 bedeutet den Zulauf der Monomer/Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysatormischung aus einem Vorrats(misch)behälter 23a über eine Pumpe 23b und einen Filter 23 c, 24 bedeutet den Abfluss der Monomer/Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysatormischung aus der Außenwanne 22 in den Vorratsbehälter. 3a bedeutet einen Tauchzylinder und 3 den Übertragszylinder. 25 bedeutet einen Verteilertunnel für die Monomer/Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysatormischung, 26 das Verteilerblech des Verteilertunnels. In Fig. 5a bedeutet 27 den Vorratsbehälter für das Monomer und 28 den Vorratsbehälter für den Initiator und/oder Katalysator und 29 den Vorratsbehälter für das Lösungsmittel.

**[0017]** Die Polymere können in Form einer Dispersion in einem Dispersionsmittel auf das Trägermaterial auf-

gebracht werden. Als handelsübliche elektrische leitfähige Polymersuspension ist beispielsweise Baytron® P der Fa Bayer einsetzbar. (Fig. 1 bzw. 5). Als Dispersionsmittel kommen beispielsweise inerte Lösungsmittel, vorzugsweise wässrige Lösungsmittel oder Alkohole, wie i-Propanol in Frage. Gegebenenfalls können den Polymerdispersionen auch Matrixpolymere, beispielsweise wasserlösliche Polyester, Polyurethane, Polystyrolsulfonate, Polyacrylate oder Ethylenacrylatcopoly-mere als Matrixpolymere zugesetzt werden.

Beispielsweise kann Polyethylenedioxythiophen mit Polystyrolsulfonat als Matrixpolymer verwendet werden.

**[0018]** Die Partikelgröße der Polymere in der Dispersion beträgt vorzugsweise 20 - 500 nm.

**[0019]** Dabei wird vorzugsweise wie in Fig. 5 dargestellt aus einem Vorratsbehälter 23a, der vorzugsweise doppelwandig ausgeführt ist und temperaturgeregelt ist um eine entsprechende Temperatur die Polymerdispersion einzustellen, über eine Pumpe 23 b und einen Filter 23c in die temperaturkontrollierte Innenwanne 22 des Vorratsbehälters 2 (aus Fig. 1) gefördert. In der Innenwanne wird die Dispersion über einen Verteilertunnel 25 und das Verteilerblech 26, das mit regelmäßig angeordneten Öffnungen versehen ist, gleichmäßig verteilt.

**[0020]** Durch den Filter wird vermieden, dass Polymerpartikel in agglomerierter Form aufgetragen werden. Die Maschengröße des Filters bestimmt sich demgemäß nach der Partikelgröße des Polymeren in der Dispersion. Gleichzeitig werden auch mögliche Verunreinigungen zurückgehalten.

**[0021]** Die Innenwanne hat an der inneren Oberfläche die Form eines etwa Halbzylinders, wobei diese Oberfläche so dimensioniert ist, dass der Tauchzylinder 3a in einem definierten konstanten Abstand zur Innenoberfläche des Vorratsbehälters 2 eingreifen kann. Je nach Höhe der Füllung in der Innenwanne 22 greift der Tauchzylinder 3a mit etwa 1/3-1/2 seines Umfangs in die in die Innenwanne geförderte Dispersion ein. Die temperaturkontrollierte Innenwanne ist dabei so dimensioniert, dass sie auf der vom Abfluss 24 der umgebenden temperaturgeregelten Außenwanne abgewandten Seite in über die Dimension eines Halbzylinders, allerdings dessen Form im wesentlichen fortsetzendes Rücklaufblech bis zu einer Höhe von zumindest der Hälfte des Durchmessers bis zu etwa 2/3 des Durchmessers des Tauchzylinders aufweist.

**[0022]** Der Tauchzylinder nimmt nun die Polymerdispersion aus der Innenwanne und überträgt sie auf den Übertragszylinder. Dabei läuft nun die überschüssige Dispersion, die nicht vom Übertragszylinder aufgenommen wird, über die Außenseite der Innenwanne in die Außenwanne 21 zurück. Ebenso läuft jener Polymerdispersionsanteil, der über die Rakel 4 (in Fig. 5 nicht dargestellt) nicht auf das Auftragswerkzeug aufgebracht wurde, in die Außenwanne zurück.

**[0023]** Aufgrund der Ausrichtung der Außenwanne nicht plan in einer Ebene, sondern mit einem leichten Gefälle von der dem Abfluss abgewandten Seite der

Lackwanne zu der Seite auf der der Abfluss situiert ist, wird die in der Außenwanne 21 aufgefangene Dispersion aus dem gesamten Lackauftragswerk wieder zurück in den Vorratsbehälter 23a geführt. In der Innenwanne befindet sich also immer nur aus dem Vorratsbehälter unter definierter Temperatur und mit der über die Pumpe 23 b definierten Zuflussgeschwindigkeit eingebrachte Polymerdispersion.

**[0024]** Durch die Vermeidung des Rücklaufs von nicht über die folgenden Zylinder und die Rakel aufgebracht Polymerdispersion in die Innenwanne wird dabei die Temperatur der Polymerdispersion in der Innenwanne korrekt konstant gehalten auch Lufteintrag vermieden. Ferner kann die Temperatur der Polymerdispersion in der Innenwanne ständig über einen Temperatursensor (in Fig.5 nicht dargestellt) kontrolliert werden.

**[0025]** Anschließend erfolgt die Trocknung der aufgebrachten Dispersion durch die die Trocknereinrichtungen 5 bzw. der Waschvorgang in der Waschstation 6 zur Entfernung von Lösungsmittelresten (Fig.1)

**[0026]** Es werden aber bevorzugt die Monomere bzw. Vorpolymere zur Bildung der elektrisch leitfähigen Polymere aufgebracht und in situ polymerisiert (Fig. 2, 3, und 5a).

Dabei können als Initiator und/oder Katalysator sowohl radikalische, als auch Redox- oder Photo-Initiator und/oder Katalysatoren und/oder -Katalysatoren, beispielsweise UV-, verwendet werden.

**[0027]** Sowohl Monomer als auch Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator werden bevorzugt in einem Lösungs- bzw. Dispersionsmittel bereitgestellt, beispielsweise in einem Alkohol, wie Propanol oder n-Butanol.

**[0028]** Gegebenenfalls kann zusätzlich ein Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden, beispielsweise ein Ziegler-Natta- Katalysator, oder ein Pt - Katalysator, wobei dann gegebenenfalls die zugesetzte Menge an Initiator und/oder Katalysator geringer sein kann.

**[0029]** In einer Ausführungsform kann, wie in Fig.2 dargestellt, das Monomer im Vorratsgefäß 2 bereitgestellt und ggf. analog der in Fig. 5 dargestellten Ausführungsform der Auftragsvorrichtung auf das Trägersubstrat aufgebracht werden. Der Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator bzw. ggf. der zusätzliche Katalysator wird in Vorratsgefäß 2a bereitgestellt und auf das auf dem Trägersubstrat befindliche Monomer aufgetragen, wobei vorzugsweise ein Überschuss an Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator aufgetragen wird um eine vollständige Polymerisation des Polymers zu erzielen, wie in der nachfolgenden besonders bevorzugten Ausführungsform näher beschrieben. Nach der Polymerisation erfolgt wiederum der Trocknungsvorgang, der Waschvorgang und ggf. ein weiterer Trocknungsvorgang (wie in der nachfolgenden besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens näher beschrieben)

**[0030]** In der besonders bevorzugten Ausführungs-

form wird das entsprechende Monomer bzw. Vorpolymer vorzugsweise mit dem Initiator und/oder Katalysator und/oder Katalysator (und gegebenenfalls mit einem zusätzlichen Katalysator) gemischt und auf das Träger-substrat aufgetragen (analog Fig. 1, wobei im Vorratsgefäß 2 die Monomer/Initiator und/oder Katalysatormischung bereitgestellt wird).

**[0031]** Die bevorzugte Ausführungsform der Auftragsvorrichtung weist dabei, wie in Fig. 5a dargestellt, zusätzlich zu den in Fig. 5 dargestellten Elementen jeweils einen Vorratsbehälter für das Monomer und einen getrennten Vorratsbehälter für den Initiator und/oder Katalysator bzw. die Initiator- und/oder Katalysator bzw. zusätzl. Katalysatormischung und für das ggf. zusätzlich zuzudosierende Lösungsmittel auf. Vorzugsweise wird das Lösungsmittel über einen Viskositätsregler zuzodiert.

Es ist auch möglich in einem Vorratsbehälter eine Lösung von Monomer bzw. Vorpolymer und Initiator und/oder Katalysator bereitzustellen und in einem zweiten Vorratsbehälter das ggf. zuzudosierende Lösungsmittel.

**[0032]** Die Monomer/Initiator- und/oder Katalysatormischung liegt dann in diesem Fall in (stark) verdünnter Lösung vor.

**[0033]** Besonders bevorzugt wird als Initiator/Katalysator Fe(III)toluolsulfonat verwendet. Fe(III)toluolsulfonat ist ein radikalischer Initiator bzw. Katalysator, der zugleich eine Redoxreaktion bei der Polymerisation initiiert. Das Fe(III)-Ion wirkt als Initiator und das Toluolsulfonat bildet im leitfähigen Polymer die Matrix

**[0034]** Wird also Ethylendioxythiophen als Monomer, beispielsweise Baytron® M bzw. Baytron® M-V2 der Fa. Bayer, und Fe(III)toluolsulfonat, beispielsweise Baytron® C- Typen, beispielsweise Baytron® CB-40 der Fa Bayer, als Initiator und/oder Katalysator verwendet, ist das auf dem Trägersubstrat nach der Polymerisation vorhandene Polymer Polyethylendioxythiophen/Toluolsulfonat (PEDT-TS; P-DOT).

**[0035]** Um eventuelle gefährliche Rückstände in der leitfähigen Schicht zu vermeiden wird der Initiator und/oder Katalysator, also insbesondere Fe(III)toluolsulfonat, z.B. Baytron® CB 40, der Fa. Bayer in großem Überschuss im Vergleich zum Monomer resp. Vorpolymer (z.B. Ethylendioxythiophen, wie Baytron® M oder Baytron® M-V2 der Firma Bayer) eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Monomer bzw. Vorpolymer zu Initiator und/oder Katalysator beträgt dabei etwa 1:20 - 1:100, bevorzugt 1:50 bis 1:80. Der Überschuss an Initiator und/oder Katalysator gewährleistet eine vollkommene und sichere Umsetzung des gesamten Monomers auch während kürzerer verfügbarer Reaktionszeiten, womit sichergestellt ist, dass keine gesundheitsschädlichen Reste zurückbleiben. Weiters wird durch diesen Überschuss an Initiator und/oder Katalysator eine optimale Filmbildung erreicht.

**[0036]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden also die Reinstoffe (Monomer, Initiator und/oder Ka-

talysator) ohne Zusatz weiterer Bindemittel und/oder Additive eingesetzt.

**[0037]** Die Polymerisation erfolgt in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel bereits zu dem Zeitpunkt, in dem eine Temperatur erreicht wird, die ein Abdampfen des Lösungsmittels bewirkt. Um eine vorzeitige bzw. zu starke Polymerisation vor der Aufbringung auf das Trägersubstrat in den Vorratsgefäßen, bzw. eine zu rasche Polymerisation unmittelbar nach der Aufbringung auf das Trägersubstrat zu vermeiden, wird in Abhängigkeit von der in den Vorratsgefäßen herrschenden Temperatur vorteilhafterweise aus den vorgesehenen Vorratsbehältern Monomer bzw. Lösungsmittel je nach Bedarf über eine Pumpe nachdosiert, wobei bei der Zudosierung des Lösungsmittels (beispielsweise ein Alkohol, wie Propanol oder n-Butanol) darauf geachtet werden sollte, dass nach der Polymerisation nicht große Mengen an Lösungsmittel in der Schicht verbleiben, die anschließend entfernt werden müssen, also eine ausgeglichene Zudosierung erfolgt. Vorzugsweise wird die unerwünschte Polymerisation aber durch Zudosieren des im Lösungsmittel stark verdünnt vorliegenden Monomers gesteuert

**[0038]** Alternativ kann eine frühzeitige Polymerisation auch durch die exakte Kontrolle der Temperatur in den Vorratsbehältern und im Auftragswerk verhindert werden, wobei Tauchzylinder bzw. Übertrags- und Auftragszylinder ggf. gekühlt bzw. beheizt werden sollten.

**[0039]** In einem entsprechend den Fig. 5 und 5a ausgestalteten Auftragswerk wird daher durch Einstellung der Verhältnisse der Mischungskomponenten bzw. der Temperatur die Reaktionskinetik gesteuert und gleichzeitig ein gleichmäßiger homogener Auftrag der Polymerdispersion bzw. der Monomerlösung bzw. der Monomer/Initiator- und/oder Katalysatormischung erreicht.

**[0040]** Je nach verwendetem Lösungsmittel findet die Polymerisation bei Temperaturen von 50 - 150°C, bevorzugt bei 80 - 120°C statt.

**[0041]** Initiator- und/oder Katalysatorüberschuss und ggf. Katalysatorreste und andere verunreinigende Reaktionsprodukte können dabei ebenfalls in situ entfernt werden oder gegebenenfalls anschließend durch Behandlung mit einem Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, entsalztes Wasser, entionisiertes Wasser, Alkohole, wie Ethanol, Propanole, Butanole und dergleichen oder Wasser/Lösungsmittelgemische aus der Schicht entfernt werden.

**[0042]** Bevorzugt wird der Initiator und/oder Katalysatorüberschuss durch Wasser entfernt, das beispielsweise durch Umkehrosiose, Ionentauscher, Destillation oder physikalische Wasseraufbereitungsanlagen aufbereitet wird.

**[0043]** Die Reaktion kann während des Waschprozesses durch eine definierte Einstellung des Ionengehalts des Wassers, insbesondere des Gehalts an Alkali- und/oder Erdalkali-Ionen noch beeinflusst werden. Durch Anlagerung der im Wasser vorhandenen Ionen an die O-Atome der Ethylendioxythiophen-Einheiten bil-

den sich Komplexe, wodurch die Konfiguration der Makromoleküle verändert wird und damit die Bandlücke im Absorptionsspektrum und somit das Absorptionsmaximum verschoben wird.

5 Gleichzeitig ist durch diese Komplexbildung auch die Leitfähigkeit veränderbar und kann daher durch den Gehalt an Ionen im Wasser definiert eingestellt werden.

**[0044]** Das wie oben beschrieben aufbereitete Wasser wird daher gegebenenfalls durch Zugabe von Alkali- und/oder Erdalkali-Ionen in Form von Salzen, beispielsweise Na-salzen, beispielsweise NaCl oder Erdalkalisalzen wie Mg-Salzen, wie beispielsweise  $MgCl_2$  auf einen definierten Ionengehalt eingestellt.

**[0045]** Der Waschvorgang erfolgt vorzugsweise durch Aufbringen der gewählten Waschflüssigkeit mittels eines oder mehrerer Düsenbalken, wobei vorzugsweise Druck und Winkel der auf die Beschichtung auftreffenden Waschflüssigkeit einstellbar sind.

**[0046]** Das überschüssige Wasser auf der Polymerbeschichtung wird durch abquetschen, abwischen, abtrocknen, durch geeignete Vorrichtungen, wie Abquetschvorrichtungen, Trockenvorrichtungen, Luftstrahl, oder Absaugeinheiten entfernt und in einen Recyclingkreislauf geführt.

25 **[0047]** Das aus dem Prozess abfließende Wasser wird vorzugsweise im Kreis geführt, wobei je nach Bedarf gegebenenfalls Frischwasser zudosiert werden kann. Mit Initiator bzw. Initiator und Katalysator gesättigtes Abwasser wird über ein Filtersystem und anschließend über Ionenaustauscher und/oder durch Destillation aufbereitet. Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, kann weiters bevorzugt eine Gruppe vom mehreren, bevorzugt 1 - 5 Ionentauschern verwendet werden, wobei beispielsweise mindestens ein Ionentauscher in Betrieb ist, ein weiterer im Stand-by-Modus und ein weiterer im Regenerationsmodus.

**[0048]** Gegebenenfalls kann abschließend ein Waschvorgang mit reinem, wie oben beschrieben aufbereitetem, Frischwasser angeschlossen werden.

40 **[0049]** Leicht flüchtige Bestandteile können im Anschluss gegebenenfalls auch durch Trocknen mit einem IR-Trockner, einem Konvektionstrockner und dergleichen entfernt werden.

**[0050]** Die elektrisch leitfähigen Polymerschichten können je nach Verwendung jeweils eine Dicke von 0,1 - 50 µm, vorzugsweise 0,5 - 10 µm aufweisen. Für bestimmte Verwendungen sind dünnere Schichten von 0,001 - 50 µm, bevorzugt 0,05 - 10 µm ohne weiteres herstellbar.

50 **[0051]** Ferner sind die erfindungsgemäßen Schichten ausgezeichnet leitfähig. Die Dehnbarkeit der Schicht kann in Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren variabel gesteuert werden.

**[0052]** Die elektrisch leitfähigen polymeren Schichten sind im allgemeinen temperaturbeständig, es können ggf. Temperaturbeständigkeiten von >100° C erreicht werden.

**[0053]** Mit den erfindungsgemäßen elektrisch leitenden

den Polymerschichten kann gewünschtenfalls eine Transparenz von > 80% erreicht werden.

**[0054]** Die elektrisch leitfähigen Polymere können auch pigmentiert sein, wobei alle bekannten Pigmente geeignet sind, Soll die Transparenz nicht deutlich beeinflusst werden, sind allerdings stark deckende bzw. färbende Pigmente wie Ruß oder Graphit nicht geeignet.

**[0055]** Der Anteil an Pigmenten im Festkörper kann bis zu 40% betragen.

**[0056]** Gegebenenfalls kann das Trägermaterial vorher zur Verbesserung der Haftung des verwendeten leitfähigen Polymers mit einem Haftvermittler behandelt werden. Im allgemeinen ist jedoch insbesondere bei der Verwendung der in situ Polymerisation der Monomere bzw. Vorpolymere die Haftung der elektrisch leitfähigen Polymere auf allen Trägersubstraten durchaus mehr als befriedigend.

**[0057]** Die elektrisch leitfähigen Polymere können sowohl vollflächig als auch partiell auf dem Trägermaterial vorhanden sein.

**[0058]** Die Aufbringung der elektrisch leitfähigen Polymeren nach einer der beschriebenen Ausführungsformen des Verfahrens in Form von Zeichen und Mustern, flächigen oder linienförmigen, wellenförmigen oder zickzackförmigen und ähnlichen oder analogen Strukturen, wie beispielsweise Guillochen, längs und/oder quer zur Maschinenrichtung des Substrats erfolgen.

**[0059]** Linienförmige oder analoge Strukturen haben eine in einer Vorzugsrichtung entsprechend der Ausrichtung der Strukturen gerichtete Leitfähigkeit. Außerdem gewährleisten diese Strukturen eine zusätzliche Sicherheit gegenüber Zerstörung durch Querrisse in dieser und ggf. darüber- und/oder darunterliegenden Schicht, da diese an den Zwischenräumen am Weiterreißen gehindert werden. Wird eine derartige elektrisch leitfähige Schicht durch eine zusätzliche Schicht, beispielsweise eine Lackschicht oder durch Kaschieren geschützt, gewährleisten die Zwischenräume bzw. Aussparungen eine verbesserte Versiegelung der leitfähigen Polymerschicht.

Diese Strukturen stellen gegebenenfalls auch eine 2-dimensionale Codierung dar.

**[0060]** Da die elektrisch leitfähigen polymeren Schichten zwar mechanisch und thermisch sehr beständig sind, aber ggf. feuchtigkeitsempfindlich sein können, liegen diese Schichten bevorzugt nicht direkt an der Oberfläche des Substrats.

**[0061]** In einer Ausführungsform können beispielsweise linien- wellenförmige oder zickzackförmige Strukturen oder Guillochen zur Erhöhung des Leitungsquerschnitts über Querverbindungen, die unterschiedliche Breiten oder Formen aufweisen können und ggf. auch in unterschiedlichen Winkeln zur Grundstruktur angeordnet sein können, verbunden sein.

**[0062]** Die Breiten der Linien, Wellen oder zickzackförmigen Strukturen oder Guillochen können beispielsweise 0,05 - 10 mm, bevorzugt 0,1 - 0,3 mm, die der

Querverbindungen 0,5 bis 100 mm, bevorzugt 1 bis 10 mm betragen.

**[0063]** Die Aufbringung der elektrisch leitfähigen Monomeren bzw. Polymere kann auf jede bekannte konventionelle Weise erfolgen, beispielsweise durch Spin-Coating, Aufstreichen, Aufdampfen, durch Drucken, (Tiefdruck, Flexodruck, Siebdruck, Offsetdruck, Digitaldruck und dergleichen) durch Aufsprühen, Sputtern oder Walzenauftragstechniken.

**[0064]** Zur partiellen Aufbringung kann eine in einem Lösungsmittel lösliche Farbe oder ein löslicher Lack auf das Trägersubstrat oder etwaige bereits darauf befindliche Schichten aufgebracht werden. Anschließend wird das leitfähige Polymer auf diese Schicht aufgebracht, worauf die lösliche Farbe in den nicht beschichteten Bereichen mit Hilfe des geeigneten Lösungsmittels, gegebenenfalls mit mechanischer Unterstützung entfernt wird.

**[0065]** Es kann aber auch zuerst ein entsprechender Haftvermittler partiell in der gewünschten Form auf das Trägersubstrat aufgebracht werden, anschließend vollflächig das elektrisch leitfähige Polymer aufgetragen werden, worauf das Polymer in jenen Bereichen, in denen kein Haftvermittler vorhanden ist, durch entsprechende Maßnahmen, die auf die Grundhaftfähigkeit des elektrisch leitfähigen Polymers abgestimmt sind, wieder abgelöst werden kann.

**[0066]** Weiters kann die partielle Aufbringung auch nach dem in der DE 100 25 522 A1 beschriebenen Verfahren erfolgen.

**[0067]** Die elektrisch leitfähige Polymerschicht kann aber auch haftend oder releasefähig eingestellt werden.

**[0068]** Um die Leitfähigkeit zu erhöhen ist es auch möglich, vorerst eine Schicht aus dem elektrisch leitfähigen Polymer aufzubringen und anschließend eine weitere Schicht des elektrisch leitfähigen Polymers beispielsweise durch in-situ Polymerisation aufzubringen. Ferner können die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Polymerschichten auch in Verbindung mit einer anorganischen vorzugsweise metallischen oder pigmentierten leitfähigen Schicht besonders vorteilhaft aufgebracht werden. Dabei erfolgt nicht nur eine Verbesserung der elektrischen leitenden Eigenschaften des beschichteten Substrats sondern auch eine zusätzliche Sicherung der einwandfreien Funktion und Identifizierbarkeit.

**[0069]** Aufgrund der besseren Dehnbarkeit der elektrisch leitfähigen Polymere können Funktionsstörungen, die durch feine und feinste Risse in der anorganischen leitfähigen Schicht auftreten können, durch die elektrisch leitfähige Polymerschicht überbrückt werden.

**[0070]** Ein Mehrschichtaufbau einer vollflächigen oder partiellen Schicht eines leitfähigen Polymeren mit darüber gedruckten linienförmigen, wellenförmigen und dergleichen Strukturen desselben Polymers führt zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten in den verschiedenen Richtungen, beispielsweise parallel oder quer zur Maschinenrichtung, aber auch in jedem beliebigen Winkel

zur Maschinenrichtung.

**[0071]** Wird die vollflächige polymere leitfähige Grundschrift beispielsweise durch einen entsprechenden tiefenvariablen Tiefdruckzylinder, in unterschiedlicher Dicke ausgeführt, werden dabei winkelabhängige Leitfähigkeiten erreicht.

**[0072]** Die polymere leitfähige Grundschrift und die zweite darüber aufgebrachte polymere leitfähige Schicht können gegebenenfalls auch durch eine Isolatorschicht getrennt sein.

**[0073]** Es sind aber auch Aufbauten aus mehr als 2 jeweils vollflächigen und/oder partiellen polymeren elektrisch leitfähigen Schichten, die ggf. durch Isolatorschicht(en) getrennt sein können denkbar.

**[0074]** Bevorzugt liegt/liegen die elektrisch leitfähige (n) (polymere(n)) Schicht(en) nicht in direktem Kontakt zu metallischen Schichten und wird (werden) von diesen durch eine Isolatorschicht getrennt.

**[0075]** Ferner können die elektrisch leitfähigen Polymerschichten, wie auch gegebenenfalls die zusätzlichen anorganischen metallischen und/oder pigmentierten elektrisch leitfähigen Schichten als Patches codiert und damit auch maschinenlesbar und/oder strukturiert aufgebracht werden. Ferner können die elektrisch leitfähigen Polymerschichten anschließend inline oder offline geprägt werden.

**[0076]** Das Trägersubstrat kann bereits funktionelle oder dekorative Schichten aufweisen, oder es können nach Aufbringen der leitfähigen Schicht weitere Schichten aufgebracht werden.

**[0077]** Die Trägersubstrate können zusätzlich eine Lackschicht aufweisen, die unstrukturiert oder strukturiert, beispielsweise geprägt sein kann. Die Lackschicht kann beispielsweise eine releasefähige Transferlack-schicht sein, sie kann durch Strahlung, beispielsweise UV-Strahlung vernetzt oder vernetzbar sein und kratzfest und/oder antistatisch ausgerüstet sein. Geeignet sind sowohl wässrige als auch feste Lacksysteme, insbesondere auch Lacksysteme auf Basis Polyester-Acrylat oder Epoxyacrylat Kolophonium-, Acrylat-, Alkyd-, Melamin-, PVA-, PVC-, Isocyanat-, Urethansysteme, die konventionell und/oder reaktiv härtend und/oder strahlungshärtend sein können.

**[0078]** Als Farb- bzw. Lackschichten können jeweils verschiedenste Zusammensetzungen verwendet werden. Die Zusammensetzung der einzelnen Schichten kann insbesondere nach deren Aufgabe variieren, also ob die einzelnen Schichten ausschließlich Dekorationszwecken dienen oder eine funktionelle Schicht sein sollen oder ob die Schicht sowohl eine Dekorations- als auch eine funktionelle Schicht sein soll.

**[0079]** Diese Schichten können pigmentiert oder nicht pigmentiert sein. Als Pigmente können alle bekannten Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Zinksulfid, Kaolin, ITO, ATO, FTO, Aluminium, Chrom- und Siliciumoxide als auch farbige Pigmente verwendet werden. Dabei sind lösungsmittelhaltige Lacksysteme als auch Systeme ohne Lösungsmittel verwendbar.

**[0080]** Als Bindemittel kommen verschiedene natürliche oder synthetische Bindemittel in Frage.

**[0081]** Die funktionellen Schichten beispielsweise können bestimmte magnetische, chemische, physikalische und auch optische Eigenschaften aufweisen.

**[0082]** Zur Einstellung der magnetischen Eigenschaften können paramagnetische, diamagnetische und auch ferromagnetische Stoffe, wie Eisen, Nickel und Cobalt oder deren Verbindungen oder Salze (beispielsweise Oxide oder Sulfide) verwendet werden.

**[0083]** Besonders geeignet zur Verwendung in Verbindung mit den erfindungsgemäßen elektrisch leitenden Polymerschichten sind Magnetpigmentfarben mit Pigmenten auf Basis von Fe-oxiden, Eisen, Nickel Cobalt und deren Legierungen, Barium oder Cobalt-ferrite, hart- und weich magnetische Eisen- und Stahlsorten in wässrigen bzw. lösungsmittelhaltigen Dispersionen. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise i-Propanol, Ethylacetat, Methylethylketon, Methoxypropanol und deren Mischungen in Frage.

Vorzugsweise sind die Pigmente in Acrylat- Polymerdispersionen mit einem Molekulargewicht von 150.000 bis 300.000, in Nitrocellulose, Acrylat-Urethan-Dispersionen, Acrylat- Styrol oder PVC-haltigen Dispersionen oder in lösemittelhaltige derartige Dispersionen eingebracht.

**[0084]** Die optischen Eigenschaften der Schicht lassen sich durch sichtbare Farbstoffe bzw. Pigmente, lumineszierende Farbstoffe bzw. Pigmente, die im sichtbaren, im UV-Bereich oder im IR-Bereich fluoreszieren bzw. phosphoreszieren, Effektpigmente, wie Flüssigkristalle, Perlglanz, Bronzen und/oder Multilayer-Farbumschlagpigmente und wärmeempfindliche Farben bzw. Pigmente beeinflussen. Diese sind in allen möglichen Kombinationen einsetzbar. Zusätzlich können auch phosphoreszierende Pigmente allein oder in Kombination mit anderen Farbstoffen und/oder Pigmenten eingesetzt werden.

**[0085]** Es können auch verschiedene Eigenschaften durch Zufügen verschiedener oben genannter Zusätze kombiniert werden. So ist es möglich angefärbte und/oder leitfähige Magnetpigmente zu verwenden. Dabei sind alle genannten leitfähigen Zusätze verwendbar.

**[0086]** Speziell zum Anfärben von Magnetpigmenten lassen sich alle bekannten löslichen und nicht löslichen Farbstoffe bzw. Pigmente verwenden. So kann beispielsweise eine braune Magnetfarbe durch Zugabe von Metallen in ihrem Farbton metallisch, z.B. silbrig eingestellt werden.

**[0087]** Zum Drucken löslicher Schichten auch zur Aufbringung partieller erfindungsgemäßer leitfähiger Schichten kann die verwendete Farbe bzw. der verwendete Farblack in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Wasser löslich sein, es kann jedoch auch eine in jedem beliebigen Lösungsmittel, beispielsweise in Alkohol, Estern und dergleichen lösliche Farbe verwendet werden. Die Farbe bzw. der Farblack können übliche Zusammensetzungen auf Basis von natürlichen oder

künstlichen Makromolekülen sein. Die Farbe kann pigmentiert oder nicht pigmentiert sein. Als Pigmente können alle bekannten Pigmente verwendet werden. Besonders geeignet sind  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ , Kaolin und dergleichen.

**[0088]** Bei Verwendung einer löslichen Farbschicht kann diese gegebenenfalls nach Aufbringung einer weiteren Schicht im erfindungsgemäßen Verfahren durch ein geeignetes Lösungsmittel, das auf die Zusammensetzung der Farbschicht abgestimmt ist, entfernt werden, um Codierungen in Form von Zeichen und/oder Mustern jeder möglichen Art herstellen zu können.

Anschließend wird die Farbschicht durch ein geeignetes Lösungsmittel, das auf die Zusammensetzung der Farbschicht abgestimmt ist, entfernt. Bevorzugt ist der Farbauftrag wasserlöslich. Gegebenenfalls kann die Ablösung durch mechanische Einwirkung unterstützt werden.

**[0089]** Um das Anlösen der abgedeckten Farbschicht weiter zu verbessern kann auch vollflächig oder passergenau eine dünne hochpigmentierte Farbschicht und/oder eine reine Pigmentschicht aufgebracht werden, wobei die Dicke dieser Schicht etwa  $0,01 - 5 \mu\text{m}$  beträgt.

**[0090]** Ferner können beispielsweise Isolatorschichten aufgebracht werden. Als Isolatoren sind beispielsweise organische Substanzen und deren Derivate und Verbindungen, beispielsweise Farb- und Lacksysteme, z.B. Epoxy-, Polyester-, Kolophonium-, Acrylat-, Alkyd-, Melamin-, PVA-, PVC-, Isocyanat-, Urethansysteme, die strahlungshärtend sein können, beispielsweise durch Wärme- oder UV-Strahlung, geeignet.

Derartige Schichten können insbesondere bei der Herstellung von Multilayer-Aufbauten, beispielsweise für Leiterplatten zwischen 2 oder mehreren elektrisch leitfähigen Polymerschichten und/oder elektrisch leitfähigen metallischen und/oder pigmentierten Schichten, die voneinander getrennt werden müssen, verwendet werden.

**[0091]** Diese Schichten können durch bekannte Verfahren, beispielsweise durch Bedampfen, Sputtern, Drucken (beispielsweise Tief-, Flexo-, Sieb-, Offset-, Digitaldruck und dergleichen), Sprühen, Galvanisieren und dergleichen aufgebracht werden. Die Dicke der funktionellen Schichten beträgt im allgemeinen etwa  $0,001$  bis  $50 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $0,1$  bis  $20 \mu\text{m}$ .

**[0092]** Ferner können auf dem Trägersubstrat partielle oder vollflächige metallische Schichten vorhanden sein oder anschließend aufgebracht werden.

Diese Schicht besteht aus einem Metall, einer Metallverbindung oder einer Legierung wobei diese metallischen Schichten auch anorganische elektrisch leitende Schichten darstellen können. Als Metallschicht sind Schichten aus  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  und dergleichen geeignet. Als Metallverbindungen sind beispielsweise Oxide oder Sulfide von Metallen, insbesondere  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}$ -Oxide,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ITO}$ ,  $\text{ATO}$ ,  $\text{FTO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Siliciumoxide geeignet. Geeignete Legierungen sind beispielsweise  $\text{Cu-Al}$  Legierungen,  $\text{Cu-Zn}$  Legie-

rungen und dergleichen.

**[0093]** Alle diese Schichten können sowohl vollflächig als auch partiell, passergenau und registergenau, gegebenenfalls auch zumindest teilweise überlappend mit den bereits vorhandenen Schichten aufgebracht werden.

**[0094]** Werden hochpigmentierte System im Tiefdruckverfahren aufgebracht, so entstehen auf der Folie, insbesondere in Abhängigkeit vom verwendeten Rakel, unerwünschte Tonungsreste, d. h. es werden dünne Schichten außerhalb der druckenden Bereiche auf die Folie appliziert. Dadurch kann die Haftung der anschließend aufgetragenen Schichten verschlechtert werden. Um die Entstehung derartiger Tonungsreste auf der Folie zu vermeiden, können neben der Optimierung von Rakel und Zylinderrauhigkeit auch Systeme eingesetzt werden, die diese dünnen Schichten bereits auf der Zylinderoberfläche weitgehend abtrocknen und so eine Übertragung auf die Folie verhindern.

So kann beispielsweise zwischen Rakel und Andruckwalze eine Blasleiste situiert werden, mit mehreren über die gesamte Breite angeordneten Düsen. Durch diese Düsen wird gefilterte Luft mit definierter Luftfeuchtigkeit, gegebenenfalls beheizt oder gekühlt, mit gleicher Geschwindigkeit auf den Druckzylinder gelenkt, wodurch die dünnen Schichten auf dem Zylinder abtrocknen und nicht mehr auf das Trägersubstrat appliziert werden können.

Anstelle einer derartigen Blasleiste kann auch eine über die gesamte Breite situierte IR-Trockeneinrichtung verwendet werden.

**[0095]** Entstandene Tonungsreste können aber auch beispielsweise durch Anwendung eines Plasma- (Niederdruck- oder Atmosphärenplasma-), Corona- oder Flammprozesses entfernt werden. Durch energiereiches Plasma, beispielsweise  $\text{Ar}$ - oder  $\text{Ar/O}_2$ -Plasma wird die Oberfläche von Tonungsresten der Druckfarben gereinigt.

Insbesondere bei der Aufbringung metallischer Schichten ist die gegebenenfalls zusätzliche Anwendung eines derartigen Prozesses vorteilhaft.

Gleichzeitig wird die Oberfläche aktiviert. Dabei werden endständige polare Gruppen an der Oberfläche erzeugt. Dadurch wird die Haftung von Metallen und dergleichen an der Oberfläche verbessert.

**[0096]** Gegebenenfalls kann gleichzeitig mit der Anwendung der Plasma- bzw. Corona- oder Flammbehandlung eine dünne Metall- oder Metalloxidschicht als Haftvermittler, beispielsweise durch Sputtern oder Aufdampfen aufgebracht werden. Besonders geeignet sind dabei  $\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Si}$ -Oxide oder Chromoxide. Diese Haftvermittlerschicht weist im allgemeinen eine Dicke von  $0,1 \text{ nm} - 5 \text{ nm}$ , vorzugsweise  $0,2 \text{ nm} - 2 \text{ nm}$ , besonders bevorzugt  $0,2$  bis  $1 \text{ nm}$  auf.

**[0097]** Dadurch wird die Haftung einer weiteren partiell oder vollflächig aufgetragenen strukturierten funktionellen Schicht weiter verbessert. Das ist Voraussetzung für die Erzeugung von funktionellen Schichten mit hoher Präzision und guter Haftung.



**[0098]** Das Produkt ist gegebenenfalls nach entsprechender Konfektionierung daher als Sicherheitselement in Datenträgern, insbesondere Wertdokumenten wie Ausweisen, Karten, Banknoten oder Etiketten, Siegeln und dergleichen geeignet, aber auch als Verpackungsmaterial beispielsweise in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie, beispielsweise in Form Blisterfolien, Faltschachteln, Abdeckungen, Folienverpackungen und dergleichen geeignet. Besonders geeignet sind derartige Produkte auch für Anwendungen in der Elektronikindustrie, beispielsweise als Leiterplatten, RF-Antennen für Transponder und dergleichen, Displays, flexible Schaltungen, medizinische Einrichtungen, Elektrodenaufbauten, als heizbare Folien, beispielsweise für Windschutzscheiben, als transparente Reflexions-schicht unter Hologrammen und/oder strukturierten Schichten und dergleichen. Ferner können sie wegen ihrer ausgezeichneten optischen Eigenschaften, als "high refractive index" Schicht, als dekorative oder optische Elemente, beispielsweise in der Architektur und dergleichen eingesetzt werden. Für die Anwendung als Sicherheitsmerkmale werden die Substrate bzw. Folienmaterialien bevorzugt in Streifen und Fäden geschnitten, wobei die Breite der Streifen oder Fäden vorzugsweise 0,05 -10 mm betragen kann.

Beispiele:

Beispiel 1:

**[0099]** Auf eine Trägerfolie aus PET mit einer Dicke von 50 µm, die bereits partiell mit einer optisch aktiven Schicht beschichtet ist, und auf die ein handelsüblicher Haftvermittler (A 1120, Fa. OSI) aufgebracht ist, wird aus einem Vorratsgefäß über eine Übertragungswalze eine Dispersion von 2% Polyethylenedioxythiophen (Partikelgröße 100 nm in der Dispersion) mit 2% Polystyrolsulfonat in Wasser/i-Propanol als Dispersionsmittel vollflächig in einer Schichtdicke von 3 µm aufgebracht. Anschließend wird die aufgebrachte Polymerschicht bei 110°C getrocknet.

**[0100]** Die so hergestellte Folie weist eine Leitfähigkeit von 800Ω/square auf, die leitfähige Schicht weist eine Transparenz von 87 % auf

Beispiel 2:

**[0101]** Auf die analog Beispiel 1 hergestellte Folie wird anschließend eine Mischung von Ethylenedioxythiophen und Fe(III)toluolsulfonat als Initiator im Gewichtsverhältnis 1:60 bei einer Temperatur von 110°C im Tiefdruckverfahren aufgebracht und polymerisiert. Diese Mischung polymerisiert in situ und wird anschließend zur Entfernung von Katalysatorrückständen mit Wasser behandelt. Anschließend wird die Schicht getrocknet und eine konventionelle Schutzlackschicht aufgebracht.

**[0102]** Die so hergestellte leitfähige Folie weist eine Leitfähigkeit von 220 Ω/square und die beiden leitfähigen

Schichten zusammen weisen eine Transparenz von 82% auf.

**[0103]** Eine anschließend auf die Folie auf bekannte Weise partiell aufgebrachte fluoreszierende Lack-schicht zeigt keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit bzw. die Transparenz der freibleibenden Bereiche der leitfähigen Schichten.

Beispiel 3:

**[0104]** Analog zu Beispiel 1 wird eine partielle Schicht hergestellt aus Baytron® M und Baytron® CB-40 im Gewichtsverhältnis 1: 60 gelöst in n-Butanol entsprechend dem in Fig. 1 und 5a beschriebenen Verfahren auf eine 6 µm Polyesterfolie aufgebracht.

Die partielle Schicht weist eine linienförmige Struktur von 0,1 mm Breite im Abstand von 0,1 mm auf.

Auf diese Schicht wird eine opake Druckfarbe partiell in Form von beliebigen Zeichen aufgebracht.

Anschließend wird das Substrat in Fäden einer Breite von 1 mm geschnitten, wodurch auf einem Faden durchschnittlich 5 Linienstrukturen vorhanden sind.

Die gerichtete Leitfähigkeit beträgt 215 Ω/square.

25 Beispiel 4:

**[0105]** Die gemäß Beispiel 3 hergestellte Folie wird mit einer 10 µm PET - Folie mit einer 0,5 µm partiellen Schicht bestehend aus einer magnetischen Druckfarbe auf Basis von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in einer Acrylat-Polymerdispersion und einer 0,2 µm Schicht aus einer fluoreszierenden Druckfarbe mittels eines handelsüblichen Kaschierklebers kaschiert.

**[0106]** Anschließend wurden die Oberflächen mit einem Heißsiegellack versehen.

**[0107]** Die Leitfähigkeit betrug 215 Ω/square, die magnetischen Eigenschaften wurden mit 330 nW/m bei einer Koerzitivität von 250 Oerstedt bestimmt.

#### 40 Patentansprüche

1. Substrate mit mindestens einer elektrisch leitenden Schicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitende Schicht aus leitfähigen Polymeren besteht.
2. Substrate nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren partiell oder vollflächig auf dem Substrat vorhanden sind.
3. Substrate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren in Form von Zeichen, Mustern, flächigen, linien-, wellen-, zickzackförmigen Strukturen und/oder Guillochen auf dem Substrat vorhanden ist/sind.

4. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren in Form von linien-, wellen-, zickzackförmigen Strukturen und/oder Guillochen eine in Vorzugsrichtung gerichtete Leitfähigkeit aufweist/aufweisen.
5. Substrate nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strukturen längs oder quer oder in einem beliebigen Winkel zur Maschinenrichtung vorliegen.
6. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strukturen eine 2-dimensionale Codierung darstellen.
7. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leitfähigen Schichten nicht an der Oberfläche der Substrate liegen.
8. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähige Polymere Polyacetylen, Poly-p-phenylen, Polypyrrole, Polythiophene, Poly-p-phenylenvinyl, niedermolekulare makrocyclische Halbleiter, Organopolysilane, Polyschwefelnitrid und/oder Polyaniline und/oder deren Derivate verwendet werden.
9. Substrate nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyanilin oder Polyethyldioxythiophen verwendet wird.
10. Substrate nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyethyldioxythiophen in einem Matrixpolymer verwendet wird.
11. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyethyldioxythiophen (PEDT), das über ein nicht polymer gebundenes Anion stabilisiert ist, verwendet wird.
12. Substrate nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyethyldioxythiophen-Toluolsulfonat (PEDT/TS, P-DOT) verwendet wird.
13. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähigen Polymerschichten eine Transparenz von > 80% aufweisen.
14. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leitfähige(n) Polymerschicht(en) eine definierte einstellbare Leitfähigkeit aufweist/aufweisen.
15. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 14 **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähige(n) Polymerschicht(en) in Korrelation zur einstellbaren Leitfähigkeit eine definierte Färbung aufweisen.
16. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich weitere Farb-, Lack-, metallische Schichten und/oder Oberflächenstrukturen vorhanden sind, wobei metallische und leitfähige Schichten nicht direkt aneinander grenzen.
17. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzliche anorganische metallische und/oder pigmentierte elektrisch leitfähige Schichten aufgebracht sind.
18. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrische leitfähige(n) Schicht(en) als Patches codiert, maschinenlesbar und/oder strukturiert aufgebracht sind.
19. Substrate nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähigen Polymerschichten anschließend inline oder offline geprägt sind.
20. Folienmaterial mit mindestens einer elektrisch leitenden Schicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitende Schicht aus leitfähigen Polymeren besteht.
21. Folienmaterial nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren partiell oder vollflächig auf dem Substrat vorhanden sind.
22. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 oder 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren in Form von Zeichen, Mustern, flächigen, linien-, wellen-, zickzackförmigen Strukturen und/oder Guillochen auf dem Substrat vorhanden ist/sind.
23. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 - 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schicht(en) aus elektrisch leitfähigen Polymeren in Form von linien-, wellen-, zickzackförmigen Strukturen und/oder Guillochen eine in Vorzugsrichtung gerichtete Leitfähigkeit aufweist/aufweisen.
24. Substrate nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strukturen längs oder quer oder in einem beliebigen Winkel zur Maschinenrichtung vorliegen.

25. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 18 bis 24, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strukturen eine 2-dimensionale Codierung darstellen.
26. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leitfähigen Schichten nicht an der Oberfläche der Substrate liegen. 5
27. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 26, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähige Polymere Polyacetylen, Poly-p-phenylen, Polypyrrole, Polythiophene, Poly-p-phenylenvinylene, niedermolekulare makrocyclische Halbleiter, Organopolysilane, Polyschwefelnitrid und/oder Polyaniline und/oder deren Derivate verwendet werden. 10
28. Folienmaterial nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyanilin oder Polyethylendioxythiophen verwendet wird. 20
29. Folienmaterial nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyethylendioxythiophen in einem Matrixpolymer verwendet wird. 25
30. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 29, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyethylendioxythiophen (PEDT), das über ein nicht polymer gebundenes Anion stabilisiert ist, verwendet wird. 30
31. Folienmaterial nach Anspruch 30, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähiges Polymer Polyethylendioxythiophen-/Toluolsulfonat (PEDT/TS; P-DOT) verwendet wird. 35
32. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 31, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähigen Polymerschichten eine Transparenz von > 80% aufweisen. 40
33. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 32, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leitfähige(n) Polymerschicht(en) eine definierte einstellbare Leitfähigkeit aufweist/aufweisen. 45
34. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 33, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähige(n) Polymerschicht(en) in Korrelation zur einstellbaren Leitfähigkeit eine definierte Färbung aufweisen. 50
35. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 34, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich weitere Farb-, Lack-, metallische Schichten und/oder Oberflächenstrukturen vorhanden sind. 55
36. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 36, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzliche anorganische metallische und/oder pigmentierte elektrisch leitfähige Schichten aufgebracht sind.
37. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 37, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrische leitfähige(n) Schicht(en) als Patches codiert, maschinenlesbar und/oder strukturiert aufgebracht sind.
38. Folienmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 38, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähigen Polymerschichten anschließend inline oder offline geprägt sind.
39. Sicherheitselemente in Form eines Fadens, Streifens, Bandes, Patches oder anderen Formats, insbesondere zur zumindest partiellen Einbettung in oder zur Applikation auf Sicherheitspapiere, Wertdokumente, Datenträger, Banknoten, Verpackungen, und dergleichen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie ggf. nach Konfektionierung aus einem der Substrate gemäß den Ansprüchen 1 - 19 oder dem Folienmaterial gemäß den Ansprüchen 20 - 38 hergestellt wurden.
40. Sicherheitspapiere, Wertdokumente, Datenträger, Banknoten, Verpackungsmaterialien, Verpackungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie wenigstens ein Sicherheitselement gemäß Anspruch 39 aufweisen.
41. Verfahren zur Herstellung von Substraten mit elektrisch leitenden Schichten, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Monomere oder Vorpolymer auf das Trägersubstrat aufgebracht werden und in situ polymerisiert werden oder die Polymeren als Dispersion auf das Trägersubstrat aufgebracht werden.
42. Verfahren nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der in situ-Polymerisation Katalysatorrückstände in situ entfernt werden.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 oder 38, **dadurch gekennzeichnet, dass** Monomer zu Initiator und/oder Katalysator in einem Gewichtsverhältnis von 1:20 bis 1:100 vorgelegt bzw. aufgebracht werden.
44. Verfahren nach Anspruch 39, **dadurch gekennzeichnet, dass** Monomer zu Initiator und/oder Katalysator in einem Gewichtsverhältnis von 1:50 bis 1:80 vorgelegt bzw. aufgebracht werden. 55
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 40, **da-**

- durch gekennzeichnet, dass** als Monomer Baytron® M- Typen und als Initiator und/oder Katalysator Baytron® C Typen verwendet werden.
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 - 41, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich ein Katalysator verwendet wird. 5
47. Verfahren nach einem der Ansprüche 37- 42, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufbringung der Polymerdispersion, des Monomeren und des Initiators und/oder Katalysators oder der Monomer/Initiator und/oder Katalysatormischung temperaturkontrolliert erfolgt. 10
48. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 - 43, **dadurch gekennzeichnet, dass** Initiator und/oder Katalysatorreste und/oder andere unerwünschte Reaktionsprodukte durch Waschen mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt werden. 20
49. Verfahren nach Anspruch 44, **dadurch gekennzeichnet, dass** Initiator und/oder Katalysatorreste und/oder andere unerwünschte Reaktionsprodukte durch Waschen mit durch Umkehrosomose, Ionentauscher, Destillation und/oder physikalische Aufbreitungsanlagen aufbereitetes Wasser mit einem definierten Gehalt an Alkali- und/oder Erdalkali-Ionen entfernt werden. 25
50. Verfahren nach einem der Ansprüche 37- 45, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zum Waschen verwendete Wasser im Kreislauf geführt wird und mittels Filtration, Ionentauscher und/oder Destillation aufbereitet wird. 30
51. Verfahren nach einem der Ansprüche 45 oder 46, **dadurch gekennzeichnet, dass** je nach Bedarf durch Umkehrosomose, Ionentauscher, Destillation und/oder physikalische Aufbreitungsanlagen aufbereitetes Frischwasser dem Waschwasserkreislauf zugeführt wird. 40
52. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 - 47, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein abschließender Waschschrift mit durch Umkehrosomose, Ionentauscher, Destillation und/oder physikalische Aufbreitungsanlagen aufbereitetem Frischwasser durchgeführt wird. 45
53. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 - 48, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Waschvorgang inline oder out of line durchgeführt wird. 50
54. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 49, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf dem Trägersubstrat bereits funktionelle und/oder dekorative Schichten vorhanden sind und/oder anschließend 55
- aufgebracht werden.
55. Vorrichtung zum Aufbringen der Polymerdispersion, der Monomerlösung und/oder der Monomer/Initiator- bzw. und/oder Katalysator-Mischung in einem Lösungsmittel, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Auftragswerk aus einer temperaturgeregelten Auftragswanne, einem temperaturgeregelten Tauchzylinder, einer temperaturgeregelten Übertragswalze und einem temperaturgeregelten Druckwerkzeug besteht.
56. Vorrichtung nach Anspruch 46, **dadurch gekennzeichnet, dass** der temperaturgeregelte Vorratsbehälter (2) aus einer Innen- und einer Außenwanne besteht, wobei die Innenwanne eine innere Oberfläche im wesentlichen in Form eines Halbzylinders mit einem einseitig diese Form fortsetzenden Rücklaufblech aufweist, das zumindest bis zur Hälfte bis 2/3 des Umfangs des in die Innenwanne eingreifenden Tauchzylinders reicht und die Außenwanne in Richtung der vom Abfluss abgewandten Seite zu jener Seite der dem Abfluss zugewandten Seite geneigt angeordnet ist.
57. Verwendung der Substrate gemäß einem der Ansprüche 1 - 19 und/oder Folienmaterialien gemäß einem der Ansprüche 20 - 38 gegebenenfalls nach Konfektionierung als Sicherheitselement in Datenträgern, insbesondere Wertdokumenten wie Ausweisen, Karten, Banknoten oder Etiketten, Siegeln, als Verpackungsmaterial in der pharmazeutischen und Lebensmittelindustrie, für dekorative Anwendungen oder optische Elemente, in der Architektur, in der Elektronikindustrie, als Leiterplatten, RF-Antennen für Transponder und dergleichen, für Displays, flexible Schaltungen, medizinische Einrichtungen, Elektrodenaufbauten, als heizbare Folien, beispielsweise für Windschutzscheiben, als transparente Reflexionsschichten unter Hologrammen und/oder strukturierten Schichten, und als high refractive index Schicht.
58. Magnetpigmentfarbe zur Verwendung in Verbindung mit elektrisch leitfähigen Polymerschichten in einem der Substrate nach einem der Ansprüche 1- 19 oder einem der Folienmaterialien nach einem der Ansprüche 20 - 38, bestehend aus Pigmenten auf Basis von Fe-oxiden, Eisen, Nickel Cobalt und deren Legierungen, Barium oder Cobalt-ferrite, hart- und weich magnetische Eisen- und Stahlsorten in wässrigen, lösungsmittelfreien bzw. lösungsmittelhaltigen Dispersionen wie Nitrocellulose, Acrylat- Polymerdispersionen mit einem Molekulargewicht von 150.000 bis 300.000, in Acrylat-Urethan-Dispersionen, Acrylat-Styrol oder PVC-haltigen und deren Copolymeren Dispersionen.

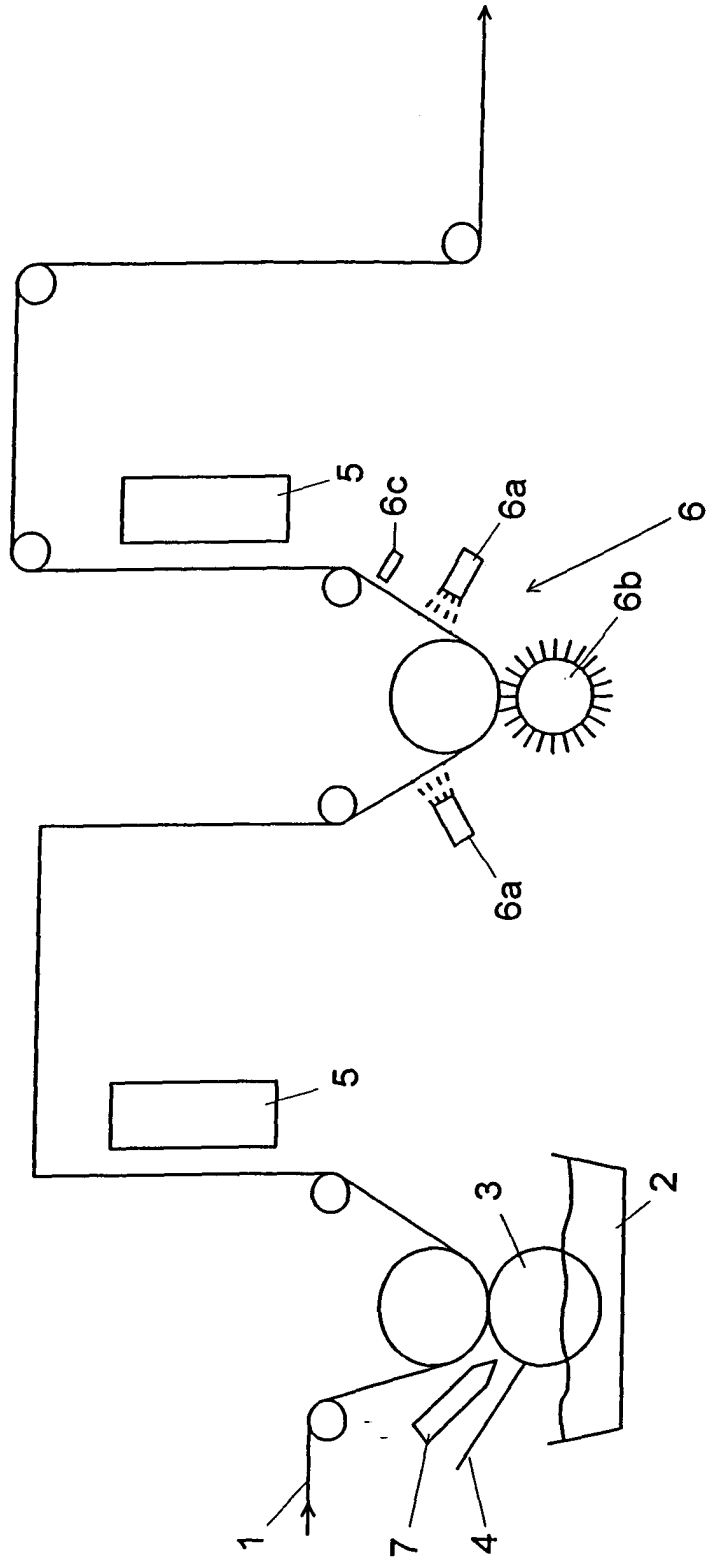


Fig. 1

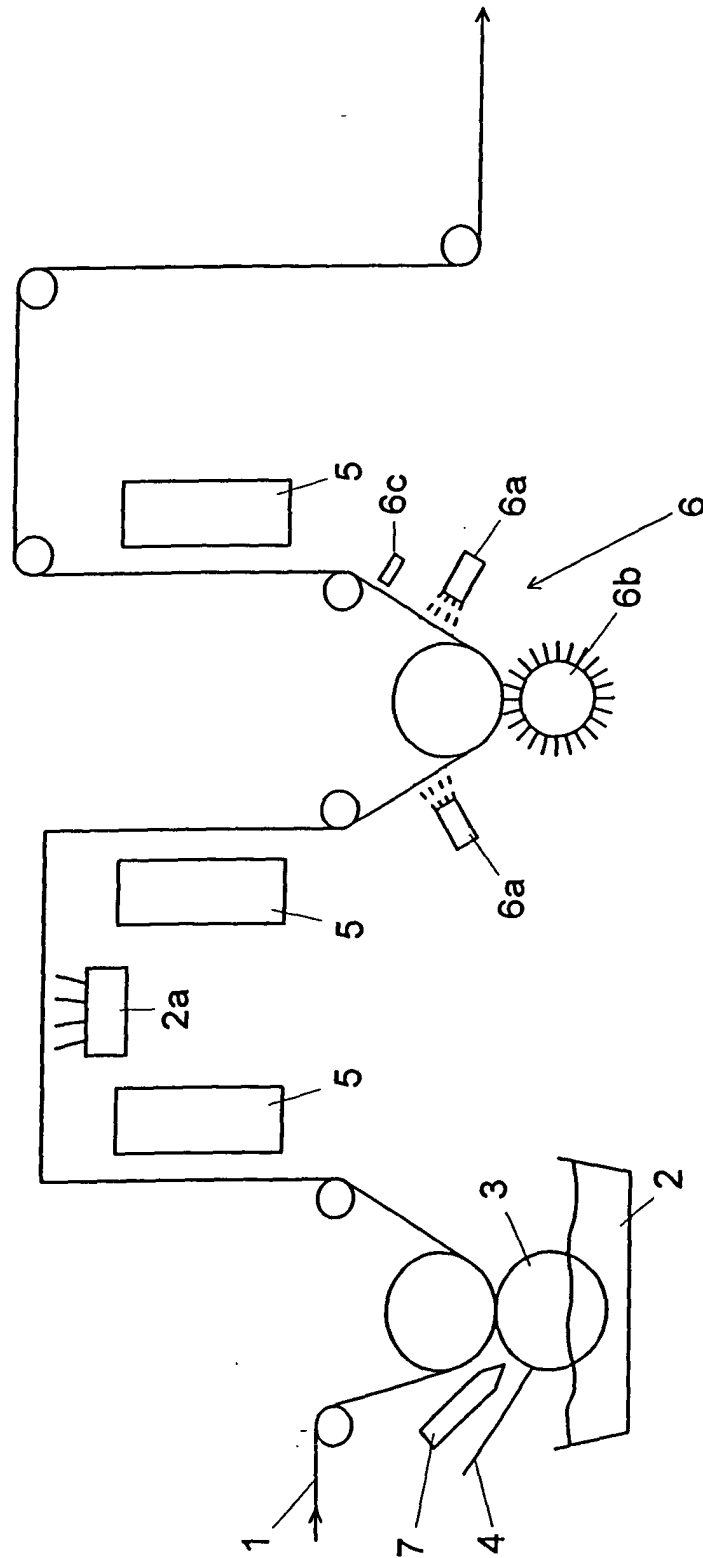


Fig. 2

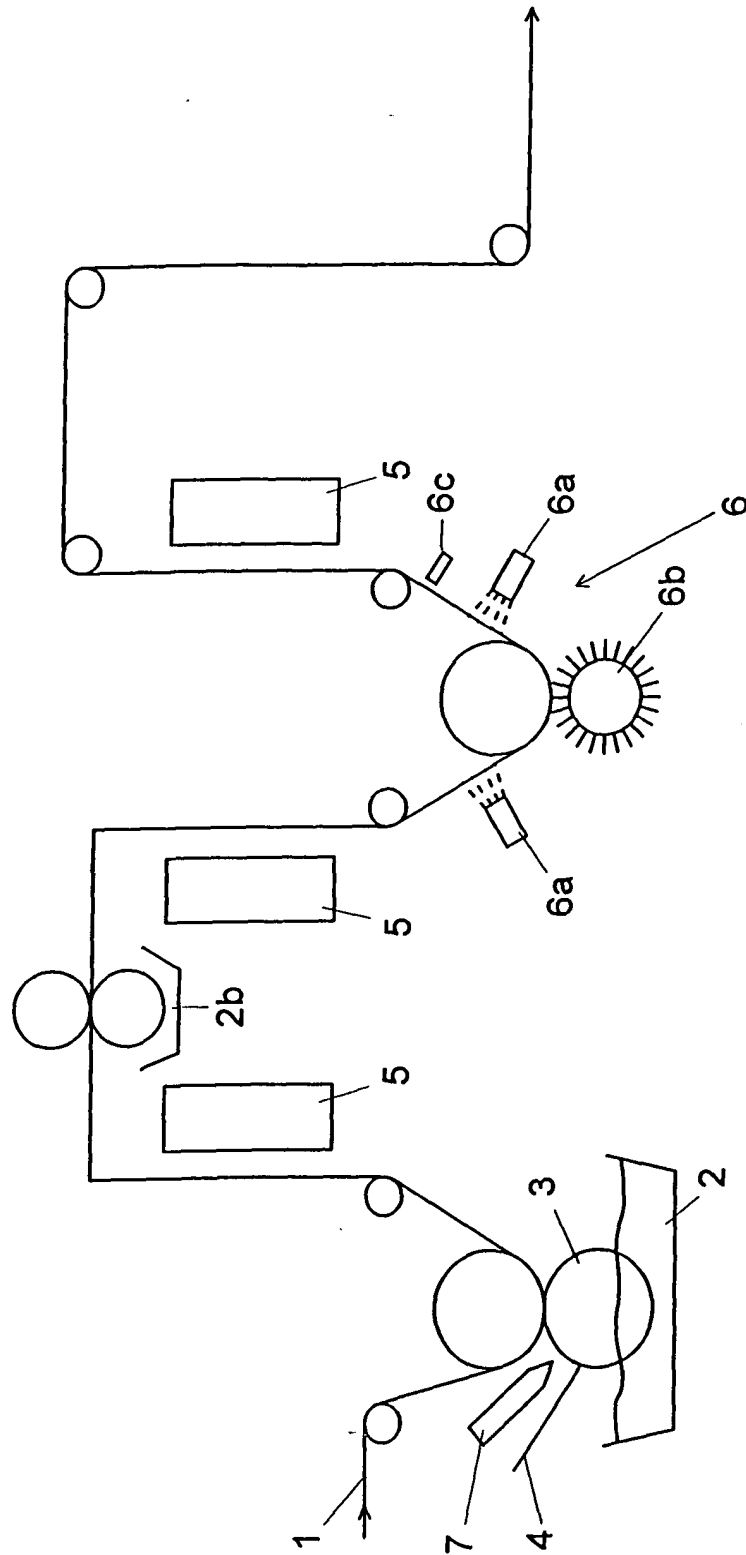


Fig. 3

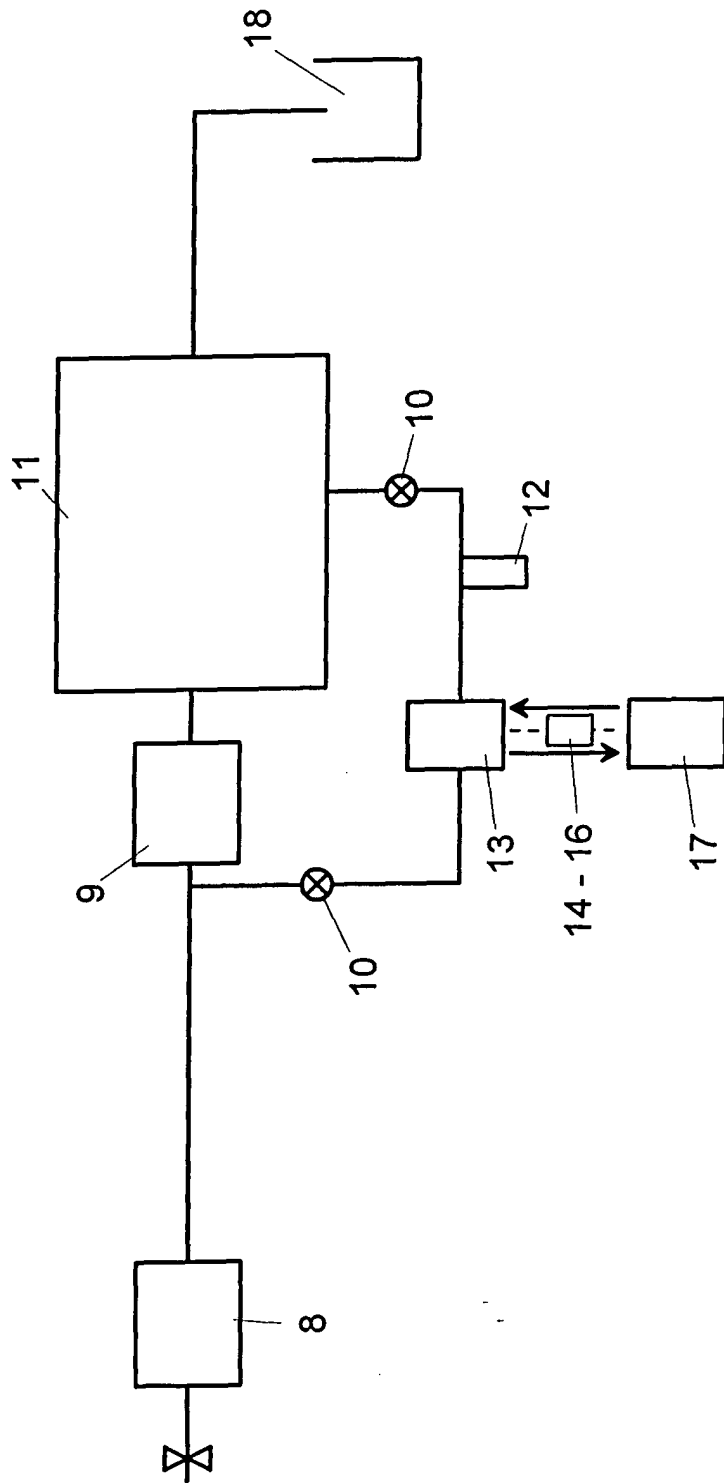


Fig. 4



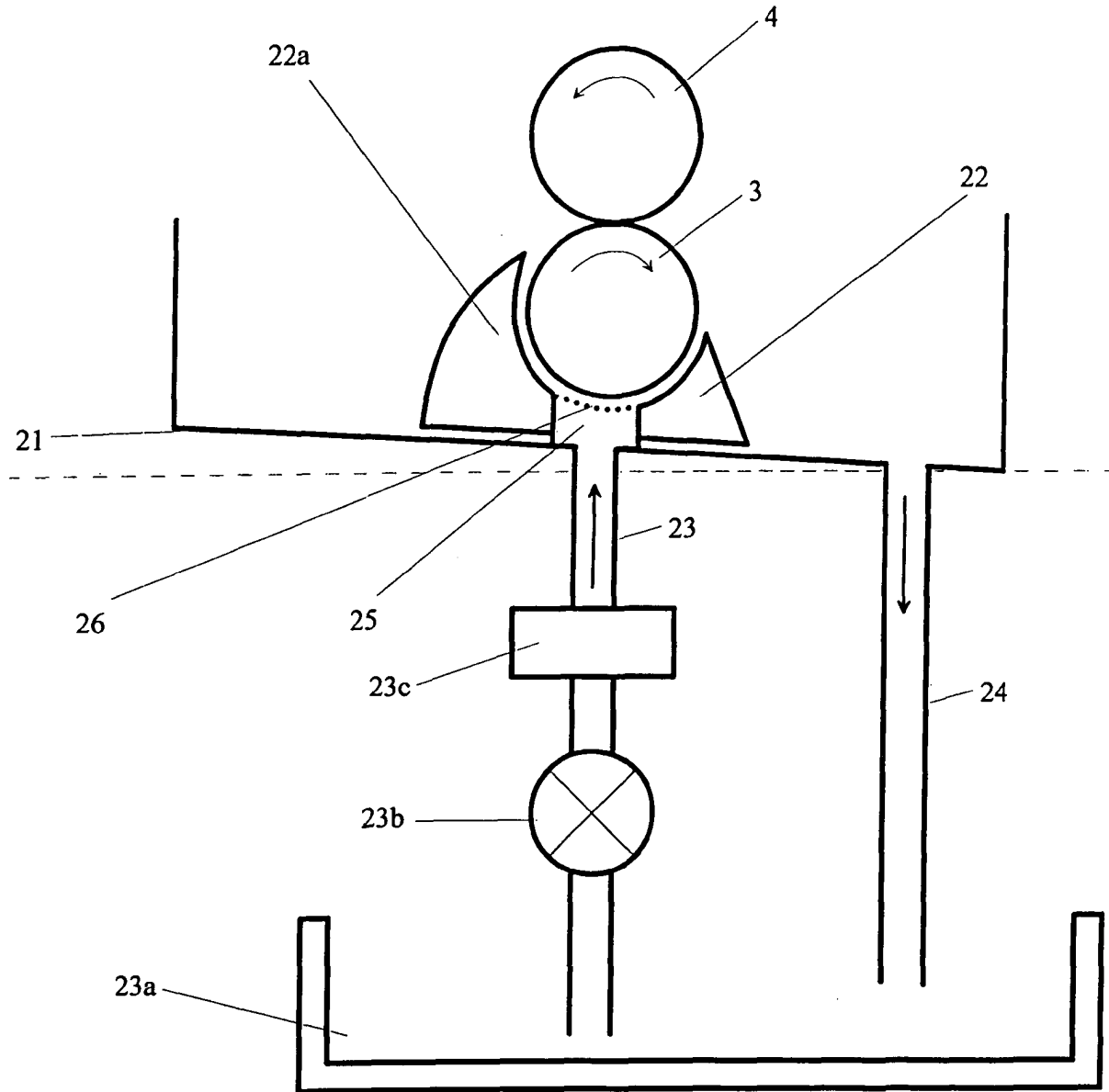


Fig. 5

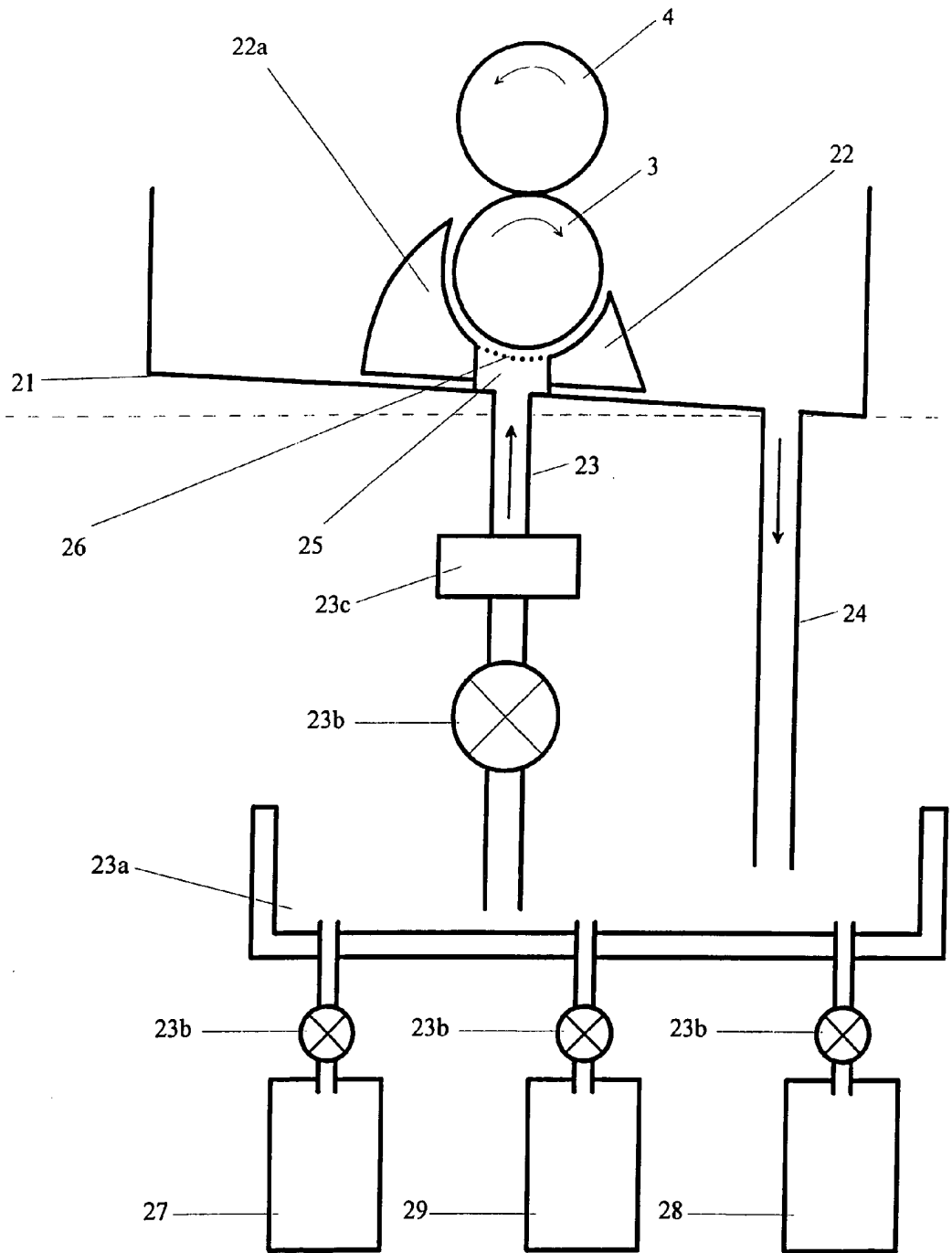


Fig. 5a