

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG  
(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
9. Januar 2014 (09.01.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/006005 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*C08G 18/78* (2006.01)    *B29C 41/28* (2006.01)  
*C08G 18/24* (2006.01)    *H01L 41/45* (2013.01)  
*C08G 18/42* (2006.01)    *H01L 41/193* (2006.01)  
*C08G 18/44* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/063852

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Juli 2013 (01.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
12174858,6    3. Juli 2012 (03.07.2012)    EP

(71) Anmelder: BAYER MATERIALSCIENCE AG  
[DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: KRAUSE, Jens; Jägerstr. 25, 51375 Leverkusen  
(DE). WAGNER, Joachim; Semmelweisstr. 135, 51061  
Köln (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property  
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,  
40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,  
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu  
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MULTILAYER DIELECTRIC POLYURETHANE FILM SYSTEM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MEHRSCHICHTIGEN DIELEKTRISCHEN  
POLYURETHANFILMSYSTEMS

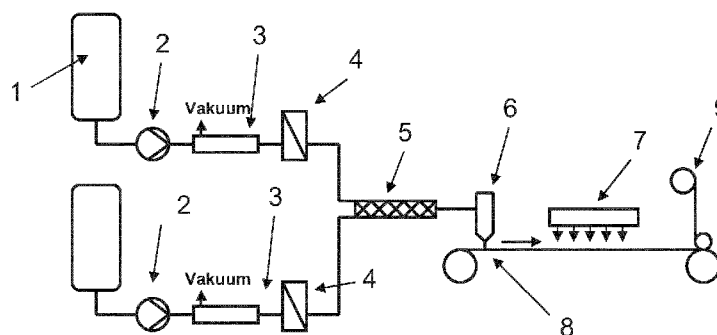


Fig. 1 Fig. 1  
AA vacuum

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a multilayer dielectric polyurethane film system comprising the following method steps: I) producing a mixture comprising a) a compound containing isocyanate groups with an isocyanate group content of > 10% by weight and ≤ 50% by weight, b) a compound containing isocyanate reactive groups with an OH number of ≥ 20 and ≤ 150, wherein the sum of the number average functionality of isocyanate groups and of isocyanate reactive groups in compounds a) and b) is ≥ 2.6 and ≤ 6, II) applying the mixture immediately after it has been produced to a substrate in the form of a wet film, III) curing said wet film while forming the polyurethane film and IV) applying an electrode layer on the almost completely dried film, V) repeating steps I-IV) to generate a multilayer system. The invention further relates to a multilayer dielectric polyurethane film system and an electromechanical transducer.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2014/006005 A1

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen dielektrischen Polyurethanfilmsystems (Multilayer) mit folgenden Verfahrensschritten: I) Herstellen einer Mischung umfassend a) eine Isocyanat Gruppen enthaltene Verbindung mit einem Gehalt an Isocyanat Gruppen von  $> 10$  Gew.-% und  $\leq 50$  Gew.-%, b) eine Isocyanat reaktive Gruppen enthaltene Verbindung mit einer OH Zahl von  $\geq 20$  und  $\leq 150$ , wobei die Summe der zahlenmittleren Funktionalität an Isocyanat Gruppen und an Isocyanat reaktiven Gruppen der Verbindungen a) und b)  $\geq 2,6$  und  $\leq 6$  ist, II) Aufbringen der Mischung unmittelbar nach ihrer Herstellung in Form eines Nassfilms auf einen Träger, III) Aushärten des Nassfilms unter Bildung des Polyurethan Films und IV) Aufbringen einer Elektrodenschicht auf den fast vollständig getrockneten Film, V) Wiederholen der Schritte I-IV) zur Erzeugung eines Multilayersystems. Ferner betrifft die Erfindung ein mehrschichtiges dielektrisches Polyurethanfilmsystem, sowie einen elektromechanischen Wandler.

### Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen dielektrischen Polyurethanfilmsystems

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen elektroaktiven Polymerfilmsystems aus Schichten von dielektrischem Polyurethan und leitfähiger Elektrodenschicht, welche eine Struktur besitzt, im wechselseitigen Aufbau (Multilayer-Aktor/Mehrschicht-Aktor), der sich insbesondere zur Verwendung in elektromechanischen Wandlern eignet. Weitere Gegenstände der Erfindung sind ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältliches dielektrisches Polyurethanfilmsystem sowie ein nach diesem Verfahren erhältlicher elektromechanischer Wandler.

Wandler – auch elektromechanische Wandler genannt – wandeln elektrische in mechanische Energie um und umgekehrt. Sie können als Bestandteil von Sensoren, Aktoren und/oder Generatoren eingesetzt werden.

Der grundsätzliche Aufbau eines solchen Wandlers besteht aus elektroaktiven Polymeren (EAP). Das Aufbauprinzip und die Wirkungsweise sind dem eines elektrischen Kondensators ähnlich. Zwischen zwei leitfähige Platten, an welche eine Spannung angelegt wird, befindet sich ein Dielektrikum. Allerdings handelt es sich bei EAPs um ein dehnbares Dielektrikum, welches sich im elektrischen Feld verformt. Genau genommen sind es dielektrische Elastomere meist in Form von Folien (DEAP; dielektrisches elektroaktives Polymer) welche einen hohen elektrischen Widerstand haben und beidseitig mit dehnbaren Elektroden, mit hoher Leitfähigkeit beschichtet sind (Elektrode), wie beispielsweise in WO-A 01/006575 beschrieben. Dieser grundsätzliche Aufbau kann in unterschiedlichsten Konfigurationen zur Herstellung von Sensoren, Aktoren oder Generatoren eingesetzt werden. Neben einschichtigen Aufbauten sind auch mehrschichtige Aufbauten bekannt.

Elektroaktive Polymere als elastisches Dielektrikum in Wandler-Systemen müssen – je nach Anwendung in unterschiedlichen Bauteilen: Aktoren/Sensoren oder Generatoren - unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Gemeinsame elektrische Eigenschaften sind: Ein hoher elektrischer Innenwiderstand des Dielektrikums, eine hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit, und eine hohe Dielektrizitätskonstante im Frequenzbereich der Anwendung. Diese Eigenschaften erlauben, eine große Menge elektrischer Energie in dem mit dem elektroaktiven Polymer gefülltem Volumen, dauerhaft zu speichern.

Gemeinsame mechanische Eigenschaften sind eine ausreichend hohe Bruchdehnung, niedrige bleibende Dehnungen und ausreichend hohe Druck-/Zug-Festigkeiten. Diese Eigenschaften sorgen für eine ausreichend große elastische Deformierbarkeit ohne mechanische Beschädigung des Energiewandlers. Für Energiewandler, die „in Zug“ betrieben werden, d.h. im Betrieb auf Zug

beansprucht werden, ist es besonders wichtig, dass diese Elastomere keine bleibende Dehnung aufweisen (Fließen bzw. „creep“ sollte nicht auftreten, da sonst nach einer bestimmten Zyklenzahl an Dehnungen kein EAP Effekt mehr vorhanden ist) und unter mechanischer Last keine Spannungsrelaxation zeigen.

- 5 Es gibt aber auch je nach Anwendung unterschiedliche Anforderungen: Für Aktoren im Zug-Modus werden hochreversibel dehbare Elastomere mit hoher Bruchdehnung und niedrigem Zug-E-Modul benötigt. Für Generatoren, die in Dehnung betrieben werden, ist dagegen ein hoher Zug-E-Modul sinnvoll. Auch die Anforderungen an den Innenwiderstand sind unterschiedlich; für Generatoren werden deutlich höhere Anforderungen an den Innenwiderstand gestellt als für Aktoren.
- 10 Aus der Literatur ist für Aktoren bekannt, dass die Dehnbarkeit zur Dielektrizitätskonstante und der angelegten Spannung zum Quadrat sowie umgekehrt proportional zum Modul ist:

mit der relativen Permittivität  $\epsilon_r$ , der Steifigkeit  $Y$  und die Foliendicke  $d$  mit der Schaltspannung  $U$  zeigt die Dehnung  $s_z$  gemäß der Gleichung

$$s_z = \frac{\sigma_{Maxwell}}{Y} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{Y} \left( \frac{U}{d} \right)^2 \quad (\text{mit der absoluten Permittivität } \epsilon_0)$$

15

- Die Spannung ist wiederum abhängig von der Durchbruchfeldstärke, d. h. wenn die Durchbruchfeldstärke sehr niedrig ist, können keine hohen Spannung angelegt werden. Da dieser Wert quadratisch in die Gleichung zur Berechnung der Dehnung, welche durch die elektrostatische Anziehung der Elektroden hervorgerufen wird, eingeht, muss die
- 20 Durchbruchfeldstärke entsprechend hoch sein. Eine typische Gleichung hierzu findet man in dem Buch von Federico Carpi, Dielectric Elastomers as Electromechanical Transducers, Elsevier, Seite 314, Gleichung 30.1 sowie ähnlich auch in R. Pelrine, Science 287, 5454, 2000, Seite 837, Gleichung 2. Die Gleichung aus dem vorangegangenen Abschnitt macht eine für den Betrieb dielektrischer Elastomeraktoren sehr wichtige Eigenschaft deutlich: Je geringer die Schichtdicke  $z_0$
- 25 ist, desto kleiner kann die Betriebsspannung der Aktoren sein. Gleichzeitig schrumpft jedoch mit der Schichtdicke auch die Deformationsamplitude. Ein Ausweg aus diesem Dilemma zeigten bereits PELRINE u. a. in einer frühen Veröffentlichung aus dem Jahr 1997 auf: Analog zu piezoelektrischen Stapelaktoren können einzelne Schichten aufeinander gestapelt werden [R. E. PELRINE, R. KORNBLUH, J. P. JOSEPH und S. CHIBA. „Electrostriction of polymer films for microactuators“.
- 30 In: Micro Electro Mechanical Systems, 1997. MEMS '97, Proceedings, IEEE., Tenth Annual International Workshop on (1997), S. 238–243.]. Diese Schichten sind elektrisch parallel geschaltet, d. h. über jeder Schicht liegt trotz geringer Betriebsspannung  $U$  eine relativ hohe Feldstärke  $E$  an. Mechanisch sind die Aktorschichten dagegen seriell geschaltet, die Einzeldeformationen addieren

sich. Der von PELRINE u. a. demonstrierte Stapel besaß vier Schichten von Dielektrikum und Elektrode und wurde manuell hergestellt. Wichtig ist, dass die Elektrodenschichten eine Struktur besitzen. Dies kann durch eine Sprühmaske, den Inkjetdruck oder auch ein Sieb im Falle des Siebdruckes erreicht werden. Seitdem wurde diese Idee mehrfach aufgegriffen und weiterentwickelt.

- 5 Eine große Herausforderung bei der Herstellung eines Stapelaktors ist bei allen Verfahren das fehler- und verunreinigungsfreie Aufeinandersetzen einer Vielzahl dielektrischer Schichten und Elektroden. CARPI u. a. identifizierten das Aufschneiden eines Schlauches als eine Lösung für dieses Problem. Das Dielektrikum liegt in Form eines Silikonschlauches vor. Dieser Schlauch wird spiralförmig aufgeschnitten, anschließend werden die Schnittflächen mit leitfähigem Material bedeckt, die fortan  
10 als Elektroden dienen [F. CARPI, A. MIGLIORE, G. SERRA und D. DE ROSSI. „Helical dielectric elastomer actuators“. In: Smart Materials and Structures 14.6 (2005), S. 1210 –1216 CHUC u. a. präsentierten im Jahr 2007 ein automatisiertes Verfahren, das im Prinzip auf der Faltung nach CARPI beruht [N. H. CHUC, J. K. PARK, D. V. THUY, H. S. KIM, J. C. KOO u. a. „Multi-stacked artificial muscle actuator based on synthetic elastomer“. In: Proceedings of the 2007  
15 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems San Diego, CA, USA, Oct 29 - Nov 2, 2007 (2007), S. 771.]. Jedoch werden die dielektrischen Filme hier jeweils nur einmal gefaltet. Die Stapelaktoren von CARPI u. a. und CHUC u. a. sind nicht dafür ausgelegt, Zugkräfte aufzunehmen. Da die elektrostatischen Kräfte nur von Außenseite zu Außenseite benachbarter Elektroden reichen, besteht die Gefahr einer Delamination der Stapelaktoren, da innerhalb der  
20 Elektroden keine Kräfte herrschen. KOVACS und DÜRING entwickelten eine Technik zur Herstellung extrem dünner Rußschichten. Damit hergestellte Elektroden sollen aus lediglich einer Schicht von Primärpartikeln bestehen. Eine solche Monolage baut elektrostatische Kräfte zu beiden benachbarten Elektroden auf und ist dadurch in der Lage auch Zugkräfte aufzunehmen [G. KOVACS und L. DÜRING. „Contractive tension force stack actuator based on soft dielectric  
25 EAP“. In: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2009. Hrsg. von Y. BARCOHEN und T. WALLMERSPERGER. Bd. 7287. 1. San Diego, CA, USA: SPIE, 2009, 72870A – 15.]. Den bisher vorgestellten Stapelaktorkonzepten von CARPI u. a., CHUC u. a. sowie KOVACS und DÜRING ist gemeinsam, dass sie als Stellantriebe mit großen Auslenkungen und für die Erzeugung hoher Kräfte ausgelegt sind. Von diesen beiden Grundkonfigurationen ermöglichen  
30 Stapelaktoren auf Basis einer 3D-Multilayer-Struktur die effizienteste Umsetzung von elektrischer Eingangsenergie in mechanische Arbeit aufgrund der so konstruktiv erreichten Parallelität zwischen elektrischem Feld und Dehnungsrichtung. Die jetzt verfügbaren Aktoren weisen jedoch drei wesentliche Nachteile auf, die auf das nicht ausreichend angepasste Elastomer, die unzureichende industriennahe Fertigungstechnologie und die unzureichende Langzeitstabilität zurückzuführen  
35 sind. Nachteilig an allen erwähnten Verfahren ist, dass die Schichten nur schwach aneinander haften

und der Schichtverbund nicht monolithisch aufgebaut ist. So lassen sich die Schichten nach weniger als 100 Belastungszyklen oft auseinandernehmen, d. h. eine Delamination der Schichten findet statt. Auch sind derartige Verfahren für Polyurethan noch unbekannt. Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, monolithische Mehrlagenschichten ohne Grenzschichten herzustellen, so dass keine  
5 Delamination und Trennung der Schichten möglich ist.

Bis jetzt bekannte Aktoren sind entweder in der Dielektrizitätskonstante und/oder der Durchbruchfeldstärke zu niedrig oder im Modul zu hoch. Nachteilig an bekannten Lösungen ist auch der niedrige elektrische Widerstand, der bei Aktoren zu hohen Leckströmen und im schlimmsten Fall zu einem elektrischen Durchschlag führt. Um bei Aktoren hohe Auslenkungen zu erreichen, müssen  
10 diese Aktoren gemäß der Gleichung mehrschichtig aufgebaut werden.

Für Generatoren ist wichtig, dass sie eine hohe elektrische Stromausbeute bei niedrigen Verlusten bewirken. Typische Verluste entstehen an Grenzflächen, beim Be- und Entladen des dielektrischen Elastomers sowie durch Leckströme durch das dielektrische Elastomer. Zusätzlich bewirkt der Widerstand der elektrisch leitfähigen Elektrodenschicht des EAP einen Energieverlust; die Elektrode  
15 sollte daher wiederum einen möglichst geringen elektrischen Widerstand haben. Eine Beschreibung findet sich in einem Artikel von Christian Graf und Jürgen Maas, Energy harvesting cycles based on electro active polymers, proceedings of SPIE Smart structures, 2010, vol. 7642, 764217. Aus den Herleitungen gemäß Gleichung 34 und 35, folgt auf Seite 9 (12) letzter Satz, dass der Energieverlust minimal ist, wenn die Dielektrizitätskonstante sowie der elektrische Widerstand besonders hoch sind.

20 Da nahezu alle elektroaktiven Polymere unter zyklischen Belastungen und vorgedehnten Strukturen betrieben werden, dürfen die Materialien, wie erwähnt, bei wiederholten zyklischen Belastungen nicht zum Fließen neigen und der „creep“ sollte so gering wie möglich sein.

Im Stand der Technik sind Wandler, welche verschiedene Polymere als Bestandteil der elektroaktiven Schicht enthalten, siehe beispielsweise in WO-A 01/006575, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung  
25 beschrieben.

In DE 10 2007 005 960 sind ruß-gefüllte Polyether basierte Polyurethane beschrieben. Nachteilig an dieser Erfindung ist der sehr geringe elektrische Widerstand der DEAP Folie, so dass der Verlust durch Wärme zu hoch ist.

WO 2010/049079 beschreibt einkomponentige Polyurethansysteme in organischen Lösemitteln.  
30 Nachteilig hierbei ist, dass nur geringe Verzweigungsgrade verwendet werden können, so dass die Systeme ein viel zu hohes Fließen („Creep“) unter zyklischen dehnbaren Belastungen aufweisen. Einkomponentenpolyurethansysteme sind nur für lineare, unverzweigte Systeme mit einer

Funktionalität von 2 und kleiner möglich, so dass auch die aus der DE 10 2007 059 858 bekannten Systeme nicht den Anforderungen genügen. Eine einkomponenten Lösung höherer Funktionalität (in organischer oder wässrigen Lösemitteln/Dispersion) würde zu einem Gel oder Pulver führen, mit unendlichem Molgewicht, welches keine Beschichtung/Filmbildung mehr möglich macht.

- 5 Gleichzeitig ist auf Grund der Linearität ein reversibler Zug-Dehnungs-Prozess, wie er bei EAPs angewendet werden muss, nicht möglich, da es zu einem Fließen des Polymer kommt. Des Weiteren ist der elektrische Widerstand der beschriebenen Polyethersysteme zu gering.

EP 2 280 034 beschreibt Polyetherpolyole, welche einen zu niedrigen elektrischen Widerstand haben.

- 10 EP2330649 beschreibt verschiedene Lösungsansätze. Sowohl die Zugfestigkeiten als auch die elektrischen Widerstände sowie die Durchbruchfeldstärke liegen zu niedrig, um zu technisch relevanten, hohen Wirkungsgraden zu kommen.

WO 2010012389 beschreibt aminvernetzte Isocyanate, allerdings ist auch hier der elektrische Widerstand sowie die Durchbruchfeldstärke zu niedrig.

- 15 Bei allen im Stand der Technik beschriebenen Verfahren ist nachteilig, dass sich keine mehrschichtigen Aktoren auf Polyurethan Basis herstellen lassen, da die Schichten in separater Herstellung nach einem Rolle-zu-Rolle Prozess nicht mehr stark genug aneinander haften und delaminieren.

- 20 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein kontinuierliches Verfahren bereit zu stellen, mit dem Multilayersysteme, d.h. Schichtsysteme aus in abwechselnder Reihenfolge angeordneten dielektrischen Polyurethanfilmen und Elektroden-schichten, erhalten werden können. Die daraus erhältlichen Multilayer-Aktoren sollten dabei ein sehr hohes Rückstellvermögen aufweisen, ferner nicht zum Fließen neigen und einen hohen elektrischen Widerstand besitzen.

Insbesondere sollten die nach dem Verfahren herstellbaren dielektrische Polyurethanfilmsysteme eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften aufweisen:

- 25 A: Für Aktoren, die in Zugmodus betrieben werden:
- a) Eine Zugfestigkeit von  $> 2$  MPa besonders bevorzugt  $> 4$ , ganz besonders  $> 5$  nach DIN 53 504
  - b) Ein Bruchdehnung von  $> 200\%$  nach DIN 53 504
  - c) Eine Spannungsrelaxation (Creep) bei  $10\%$  Deformation nach 30 min nach DIN 53 441 von  
30  $< 30\%$  (besonders bevorzugt  $< 20$ , ganz besonders  $< 10\%$ )

- 6 -

B: Für alle Aktoren :

- d) Eine Spannungsrelaxation (Creep) bei 10% Deformation nach 30 min nach DIN 53 441 von < 30% (besonders bevorzugt < 20,
- e) Ein Durchbruchfeldstärke von > 40 V/ $\mu\text{m}$  nach ASTM D 149-97a (besonders bevorzugt > 60, ganz besonders bevorzugt > 80)
- 5 f) Ein elektrischer Widerstand von > 1,5E12 Ohm m nach ASTM D 257 (besonders bevorzugt > 2E12 Ohm m, ganz besonders, > 5 E12 Ohm m, ganz besonders >1E13 Ohm m).
- g) Eine bleibende Dehnung bei 50% Dehnung nach DIN 53 504 von < 3%
- h) Eine Dielektrizitätskonstante von > 5 bei 0,01 - 1 Hz nach ASTM D 150-98
- 10 i) Eine Schichtdicke einer dielektrischen Folie (berechnet als Monoschicht) < 1000  $\mu\text{m}$
- j) wobei das System bevorzugt aus > 50 und <10000 Lagen besteht
- k) und die Schichten unzerstörbar aneinander haften.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen dielektrischen Polyurethanfilmsystems (Multilayer) gelöst, bei dem wenigstens die folgenden Schritte durchgeführt werden:

15

- I) Herstellen einer Mischung umfassend
- a) eine Isocyanat Gruppen enthaltene Verbindung mit einem Gehalt an Isocyanat Gruppen von > 10 Gew.-% und  $\leq$  50 Gew.-%,
- b) eine Isocyanat reaktive Gruppen enthaltende Verbindung mit einer OH Zahl von  $\geq$  20 und  $\leq$  150,
- 20 wobei die Summe der zahlenmittleren Funktionalität an Isocyanat Gruppen und an Isocyanat reaktiven Gruppen der Verbindungen a) und b)  $\geq$  2,6 und  $\leq$  6 ist,
- II) Aufbringen der Mischung unmittelbar nach ihrer Herstellung in Form eines Nassfilms auf einen Träger,
- 25 III) Aushärten des Nassfilms wird unter Bildung des Polyurethan Films und

- IV) Aufbringen einer, insbesondere strukturierten, Elektrodenschicht auf den fast vollständig getrockneten Film, insbesondere durch Sprühen, Gießen, Rakeln, Inkjet oder ähnliches, wobei die Elektrode gegebenenfalls ein Bindemittel enthält und gegebenenfalls getrocknet wird,
- 5 V) Wiederholen der Schritte I)-IV), bevorzugt  $>2$  und  $< 1000000$  Mal., besonders bevorzugt  $> 5$  und  $< 100000$  und speziell bevorzugt  $> 10$  und  $< 10000$ , ganz speziell bevorzugt  $> 10$  und  $< 5000$  und insbesondere ganz speziell bevorzugt  $> 20$  und  $< 1000$ .

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Multilayer Film weist eine gute mechanische Festigkeit und eine hohe Elastizität auf. Weiterhin hat er gute elektrische Eigenschaften wie eine hohe Durchbruchfeldstärke, einen hohen elektrischen Widerstand und eine hohe Dielektrizitätskonstante und kann daher vorteilhaft in einem elektromechanischen Wandler mit hohem Wirkungsgrad eingesetzt werden.

Die Schichten werden erfindungsgemäß stapelweise hergestellt, so dass bevorzugt jede Schicht gerade noch trocken ist, um ein Verfließen der nachkommenden Schicht in die untere Schicht zu vermeiden, aber noch soweit klebrig ist, dass eine unzerstörbare Haftung vorhanden ist, welche idealerweise noch eine chemische Nachreaktion beinhaltet. Der 100 % Umsatz einer aufgetragenen Schicht erfolgt somit bevorzugt erst durch die Trocknungen, die die Folgeschichten erfahren. Hierdurch wird ein monolithischer Schichtaufbau erhalten, ohne dass es zu einer Delamination der Schichten kommt.

Der größte Vorteil des erfindungsgemäßen chemischen Prozesses ist die starke Haft- und Klebekraft des Polyurethans zur Elektrodenschicht, aber vor allem der entstehende monolithische Aufbau mit der unteren Polyurethanschicht, im Falle einer strukturierten Elektrodenfläche, welche kleiner als die Polyurethanfläche ist.

Der Hauptnachteil eines mechanischen Stapelprozesses hiergegenüber ist, dass hierbei immer zuerst vor dem Auftragen die Trennfolie des Films entfernt werden muss. Hierbei kommt es zu Dehnungen der Folie, welche meist Falten wirft oder gar reißt und in jedem Fall die Struktur unter Dehnung ändert. Dadurch ist es mechanisch unmöglich eine Lage exakt genau auf die nächste Lage zu fügen, so dass es bei einem Aufbau mit hoher Schichtanzahl im schlimmsten Fall zu einem so starken verrutschen kommt, dass ein elektrischer Durchschlag stattfindet. Aber auch schon kleine Verwerfungen, führen zu einem Verlust des elektrischen Wirkungsfeldes. Besonders nachteilig und zum Teil auch nicht möglich ist daher die Herstellung kleiner Strukturen, so dass die mechanische

Fertigung nur für große Strukturen geeignet ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass die mechanischen Schritte alle nachgelagert, und somit mit herkömmlicher Fertigungstechnologie unproduktiver sind.

Mit dem chemischen Prozess lassen sich über geeignete Masken, die Schichten nicht nur gezielt erst im Herstellprozess strukturieren, sondern auch 1:1 genau aufeinander legen und prozessieren. Die Haftung des Polyurethans (ist generell höher als Silikon) ist durch den chemischen Prozess höher. Auch hat der erfindungsgemäße Prozess nur einen Träger auf der untersten Lage, so dass dieser erst im letzten Schritt bei Finalisierung aller Schichten entfernt wird und somit keine Dehnung vorher vorhanden sind. Mit anderen Worten: Nach Erzeugung der ersten Schicht auf dem Träger dient die auf den fast vollständig getrockneten Film aufgebrauchte, ggf. strukturierte Elektrodenschicht für den nächsten Polyurethanfilm als Träger, so dass sukzessive ein Schichtenstapel [PU-Schicht - Elektrode]<sub>n</sub> mit n = 2, 3, 4, ... entsteht. Dabei sind individuelle Polyurethan-Schichten unterschiedlicher Dicke in dem Schichtenverbund möglich: [(Polyurethan-Schicht einer 1. Dicke)-(Elektrode)]- [(Polyurethan-Schicht einer 2. Dicke)-(Elektrode)]-etc..

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Schichtdicken, welche hergestellt werden, deutlich niedriger sein können. Dies liegt daran, dass bei der mechanischen Variante die Schichten immer vom Träger entfernt werden müssen und somit bei dünnen Schichten einreißen. Dieser Nachteil ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht gegeben. Die Produktivität ist durch das Fehlen von Robotern zur Entfernung der Lagen deutlich höher und durch heutige Karusselltechnik leichter zugänglich.

Als Verbindung a) eignen sich erfindungsgemäß beispielsweise 1,4-Butylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat, die isomeren Bis-(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane (H12-MDI) oder deren Mischungen beliebigen Isomereingehalts, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat (Nonantriisocyanat), 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,2'- und/oder 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,3- und/oder 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 1,3-Bis(isocyanatomethyl)benzol (XDI), Alkyl-2,6-diisocyanatohexanoate (Lysindiisocyanate) mit Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie Mischungen davon. Weiterhin sind Modifizierungen wie etwa Allophanat-, Uretidion-, Urethan-, Isocyanurat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintrionstruktur enthaltende Verbindungen basierend auf den genannten Diisocyanaten geeignete Bausteine der Komponente a) sowie mehrkernige Verbindungen wie beispielsweise polymeres MDI (pMDI) sowie Kombinationen von allen. Bevorzugt werden Modifizierungen mit einer Funktionalität von 2 bis 6, bevorzugt von 2,0 bis 4,5 und besonders bevorzugt von 2,6 bis 4,2 und ganz besonders bevorzugt von 2,8 bis 4,0 und besonders bevorzugt von 2,8 bis 3,8 eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden zur Modifizierung Diisocyanate aus der Reihe HDI, IPDI, H12-MDI, TDI und MDI verwendet. Besonders bevorzugt wird HDI eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird ein Polyisocyanat auf HDI-Basis mit einer Funktionalität von  $> 2,6$  eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Biurete, Allophanate, Isocyanurate sowie Iminooxadiazindion- oder Oxadiazintronstruktur  
5 eingesetzt, ganz besonders bevorzugte Biurete. Der bevorzugte NCO Gehalt liegt  $> 10$  Gew.-% besonders bevorzugt  $> 15$  % und ganz besonders bevorzugt  $> 18$  Gew.-%. Der NCO Gehalt ist  $\leq 50$  Gew.-%, bevorzugt  $< 40$  Gew.-% ganz besonders bevorzugt  $< 35$  Gew.-%, ganz besonders bevorzugt  $< 30$  Gew.-% und ganz besonders bevorzugt  $< 25$  Gew.-%. Besonders bevorzugt liegt der NCO Gehalt zwischen 18 und 25 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt werden als a) modifizierte  
10 aliphatische Isocyanate auf HDI Basis mit einem freien, unreaktiertem monomeren Anteil an freiem Isocyanat von  $< 0,5$  Gew.-% verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Verbindung a) eine zahlenmittlere Funktionalität an Isocyanat Gruppen von  $\geq 2,0$  und  $\leq 4$  aufweist.

Vorteilhaft ist insbesondere auch, wenn die Verbindung a) ein aliphatisches Polyisocyanat, bevorzugt  
15 Hexamethylendiisocyanat und besonders bevorzugt ein Biuret und / oder Isocyanurat von Hexamethylendiisocyanat umfasst oder daraus besteht.

Nach Stand der Technik können die Isocyanatgruppen auch partiell oder ganz bis zu ihrer Reaktion mit der Isocyanat reaktiven Gruppen blockiert vorliegen, so dass sie nicht unmittelbar mit der Isocyanat reaktive Gruppe reagieren können. Dies gewährleistet, dass die Reaktion erst bei einer  
20 bestimmten Temperatur (Blockierungstemperatur) stattfindet. Typische Blockierungsmittel finden sich im Stand der Technik und sind so ausgewählt, dass sie bei Temperaturen zwischen 60 und 220°C, je nach Substanz, von der Isocyanat Gruppe wieder abspalten und erst dann mit der Isocyanat reaktiven Gruppe reagieren. Es gibt Blockierungsmittel, die in das Polyurethan eingebaut werden und auch solche, die als Lösemittel bzw. Weichmacher im Polyurethan bleiben oder aus dem  
25 Polyurethan ausgasen. Man spricht auch von blockierten NCO-Werten. Ist in der Erfindung von NCO-Werten die Rede, so ist dies immer auf den unblockierten NCO-Wert bezogen. Meist wird bis zu  $< 0,5\%$  blockiert. Typische Blockierungsmittel sind beispielsweise Caprolactam, Methylethylketoxim, Pyrazole wie beispielsweise 3,5-Dimethyl-1,2-pyrazol oder 1,-Pyrazol, Triazole wie beispielsweise 1,2,4-Triazol, Diisopropylamin, Diethylmalonat, Diethylmain, Phenol oder dessen  
30 Derivate oder Imidazol.

Die Isocyanat reaktive Gruppen der Verbindung b) sind funktionelle Gruppen, die unter Ausbildung kovalenter Bindungen mit Isocyanat Gruppen reagieren können. Insbesondere kann es sich hierbei um Amin-, Epoxy-, Hydroxyl-, Thiol-, Mercapto-, Acryl-, Anhydrid-, Vinyl-, und/oder Carbinol-

Gruppen handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Isocyanat reaktive Gruppen um Hydroxyl- und / oder Amin-Gruppen.

Vorteilhaft ist, wenn die Verbindung b) eine zahlenmittlere Funktionalität an Isocyanat reaktiven Gruppen von  $\geq 2,0$  und  $\leq 4$  aufweist, wobei die Isocyanat reaktiven Gruppen bevorzugt Hydroxy und / oder Amin sind.

Die Verbindung b) kann bevorzugt eine OH-Zahl  $\geq 27$  und  $\leq 150$ , besonders bevorzugt  $\geq 27$  und  $\leq 120$  mg KOH/g aufweisen.

Die mittlere Funktionalität an eine Isocyanat reaktive Gruppen kann in b) von 1,5 bis 6, bevorzugt von 1,8 bis 4 und besonders bevorzugt von 1,8 bis 3 betragen.

10 Das zahlenmittlere Molgewicht von b) kann 1000-8000 g/mol, bevorzugt von 1500-4000 g/mol und besonders bevorzugt von 1500-3000 g/mol betragen.

Bevorzugt ist weiterhin, wenn es sich bei der Isocyanat reaktive Gruppen der Verbindung b) um ein Polymer handelt.

15 Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsmäßigen Verfahrens ist vorgesehen, dass die Verbindung b) ein Diol und besonders bevorzugt ein Polyesterdiol und / oder ein Polycarbonatdiol umfasst oder daraus besteht.

In der Verbindung b) können Polyetherpolyole, Polyetheramine, Polyetheresterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyethercarbonatpolyole, Polyesterpolyole, Polybutadienderivate, Polysiloxane basierte Derivate sowie deren Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt umfasst b) jedoch ein Polyol mit mindestens zwei isocyanatreaktiven Hydroxylgruppen oder besteht daraus. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei b) um Polyether-, Polyester-, Polycarbonat- und Polyetheresterpolyole, Polybutadienpolyole, Polysiloxanpolyole, besonders bevorzugt um Polybutadienole, Polysiloxanpolyole, Polyesterpolyole und/oder Polycarbonatpolyole, ganz besonders bevorzugt um Polyesterpolyole und/oder Polycarbonatpolyole.

25 Geeignete Polyesterpolyole können Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetraolen und Di- sowie gegebenenfalls Tri- und Tetracarbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen sein. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Polyesterpolyole werden in an sich bekannter Weise durch Polykondensation aus aliphatischen und / oder aromatischen Polycarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls aus deren Anhydriden sowie gegebenenfalls aus deren niedermolekularen Estern, inklusive Ringestern hergestellt, wobei als Umsetzungskomponente überwiegend niedermolekulare Polyole mit 2 bis 12  
5 Kohlenstoffatomen zum Einsatz kommen. Beispiele für geeignete Alkohole sind dabei Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Butandiol(1,3), Butandiol(1,4), Hexandiol(1,6) und Isomere, Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester oder Mischungen davon, wobei Hexandiol(1,6) und Isomere, Butandiol(1,4), Neopentylglykol und  
10 Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester bevorzugt sind. Daneben können auch Polyole wie Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolbenzol oder Trishydroxyethylisocyanurat oder Mischungen davon eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Diole eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Butandiol(1,4) und Hexandiol(1,6), ganz besonders bevorzugt Hexandiol(1,6).

15 Als Dicarbonsäuren können dabei beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure und/oder 2,2-Dimethylbernsteinsäure eingesetzt werden. Als Säurequelle können auch die entsprechenden  
20 Anhydride verwendet werden.

Es können zusätzlich auch Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure und Hexancarbonsäure mit verwendet werden.

Bevorzugte Säuren sind aliphatische oder aromatische Säuren der vorstehend genannten Art. Besonders bevorzugt sind dabei Adipinsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure, ganz besonders  
25 bevorzugt Isophthalsäure und Phthalsäure.

Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständigen Hydroxylgruppen mitverwendet werden können, sind beispielsweise Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure oder Hydroxystearinsäure oder Mischungen davon. Geeignete Lactone sind Caprolacton, Butyrolacton oder Homologe oder  
30 Mischungen davon. Bevorzugt ist dabei Caprolacton.

Ganz besonders bevorzugt werden Polyesterdiol eingesetzt, ganz besonders bevorzugt auf Basis von Umsetzungsprodukten aus Adipinsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure mit Butandiol(1,4) und Hexandiol(1,6).

Als Isocyanat reaktive Gruppen enthaltende Verbindung b) können Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate, beispielsweise Polycarbonatpolyole, bevorzugt Polycarbonatdiol, eingesetzt werden. Diese können durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, wie Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen mittels Polykondensation mit Polyolen, bevorzugt Diolen, erhalten werden.

Beispiele hierfür geeigneter Diol sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol oder lactonmodifizierte Diol der vorstehend genannten Art oder Mischungen davon.

Bevorzugt enthält die Diolkomponente dabei von 40 Gewichtsprozent bis 100 Gewichtsprozent Hexandiol, vorzugsweise 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiolderivate. Solche Hexandiolderivate basieren auf Hexandiol und können neben endständigen OH-Gruppen Ester- oder Ethergruppen aufweisen. Derartige Derivate sind beispielsweise durch Reaktion von Hexandiol mit überschüssigem Caprolacton oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhältlich. Die Menge dieser und anderer Komponenten, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung in bekannter Weise derart gewählt, dass die Summe 100 Gewichtsprozent nicht überschreitet, insbesondere 100 Gewichtsprozent ergibt.

Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate, insbesondere Polycarbonatpolyole, sind bevorzugt linear gebaut. Besonders bevorzugt wird ein Polycarbonatdiol auf Basis von 1,6-Hexandiol verwendet.

Ebenfalls können, wenn auch weniger bevorzugt, in b) Polyetherpolyole eingesetzt werden. Beispielsweise eignen sich Polytetramethylenglykolpolyether wie sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran mittels kationischer Ringöffnung erhältlich sind. Ebenfalls geeignete Polyetherpolyole können die Additionsprodukte von Styroloxid, Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Epichlorhydrin an di- oder polyfunktionelle Startermoleküle sein. Als geeignete Startermoleküle können beispielsweise Wasser, Butyldiglykol, Glycerin, Diethylenglykol, Trimethylpropan, Propylenglykol, Sorbit, Ethylendiamin, Triethanolamin, oder 1,4-Butandiol oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Auch hydroxyfunktionelles Oligobutadien, hydriertes hydroxyfunktionelles Oligobutadien, hydroxyfunktionelle Siloxane, Glycerin oder TMP-monoallylether können allein oder in beliebiger Mischung eingesetzt werden.

Des Weiteren können Polyetherpolyole mittels alkalischer Katalyse oder mittels Doppelmetallcyanid-  
5 katalyse oder gegebenenfalls bei stufenweiser Reaktionsführung mittels alkalischer Katalyse und Doppelmetallcyanidkatalyse aus einem Startermolekül und Epoxiden, bevorzugt Ethylen- und/oder Propylenoxid hergestellt und weisen endständige Hydroxylgruppen auf. Eine Beschreibung von Doppelmetallcyanid-Katalysatoren (DMC-Katalyse) findet sich zum Beispiel in der Patentschrift US 5,158,922 und der Offenlegungsschrift EP 0 654 302 A1.

10 Als Starter kommen hierbei die dem Fachmann bekannten Verbindungen mit Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, sowie Wasser in Betracht. Die Funktionalität der Starter beträgt hierbei mindestens 2 und höchstens 6. Selbstverständlich können auch Gemische von mehreren Startern verwendet werden. Des Weiteren sind als Polyetherpolyole auch Gemische von mehreren Polyetherpolyolen einsetzbar.

15 Geeignete Verbindungen b) sind auch Esterdiole wie  $\alpha$ -Hydroxybutyl- $\epsilon$ -hydroxy-capronsäureester,  $\omega$ -Hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäure-ester, Adipinsäure-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester oder Terephthalsäurebis( $\beta$ -hydroxyethyl)-ester.

Ferner können im Schritt I) auch monofunktionelle Verbindungen mit eingesetzt werden. Beispiele solcher monofunktionellen Verbindungen sind Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykolmonobutylether,  
20 Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonopropylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Tripropylenglykolmonobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol oder 1-Hexadecanol oder Mischungen davon.

25 Weniger bevorzugt können im Schritt I) zusätzlich Kettenverlängerer bzw. Vernetzungsmittel der Verbindung b) anteilig zugesetzt werden. Hierbei werden bevorzugt Verbindungen mit einer Funktionalität von 2 bis 3 und einem Molekulargewicht von 62 bis 500 verwendet. Es können aromatische oder aliphatische aminische Kettenverlängerer wie zum Beispiel Diethyltoluoldiamin (DETDA), 3,3'-Dichloro-4,4'-diamino-diphenylmethan (MBOCA), 3,5-Diamino-4-chloro-  
30 isobutylbenzoat, 4-Methyl-2,6-bis(methylthio)-1,3-diaminobenzol (Ethacure 300), Trimethylen-glykol-di-p-aminobenzoat (Polacure 740M) und 4,4'-Diamino-2,2'-dichloro-5,5'-diethyldiphenylmethan (MCDEA) verwendet werden. Besonders bevorzugt sind MBOCA und 3,5-Diamino-

4-chloro-isobutylbenzoat. Erfindungsgemäß geeignete Komponenten zur Kettenverlängerung sind organische Di- oder Polyamine. Beispielsweise können Ethylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomergemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methylpentamethylendiamin, Diethylentriamin, Diaminodicyclohexylmethan oder Dimethylethylendiamin oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Darüber hinaus können auch Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder sekundär) auch OH-Gruppen aufweisen, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie Diethanolamin, 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan, Alkanolamine wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin. Zur Kettenterminierung werden üblicherweise Amine mit einer gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppe wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypopylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin, beziehungsweise geeignete substituierte Derivate davon, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketim von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin, verwendet.

Oftmals haben diese einen thixotropen Effekt auf Grund ihrer hohen Reaktivität, so dass die Rheologie so verändert wird, dass das Gemisch auf dem Substrat eine höhere Viskosität hat. Als nicht aminische Kettenverlängerer werden oftmals beispielsweise 2,2'-Thiodiethanol, Propandiol-1,2, Propandiol-1,3, Glycerin, Butandiol-2,3, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, 2-Methylpropandiol-1,3, Pentandiol-1,2, Pentandiol-1,3, Pentandiol-1,4, Pentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 2-Methylbutandiol-1,4, 2-Methylbutandiol-1,3, 1,1,1-Trimethylolethan, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,1,1-Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 2-Ethyl-1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol und Wasser verwendet.

Besonders bevorzugt haben a) und b) niedrige Gehalte an freiem Wasser, Restsäuren und Metallgehalten. Bevorzugt beträgt der Restwassergehalt von b) < 1 Gew.-% besonders bevorzugt < 0.7 Gew.-% (bezogen auf b)). Der Restsäuregehalt von b) ist bevorzugt < 1 Gew.-%, besonders bevorzugt < 0.7 Gew.-% (bezogen auf B). Die Restmetallgehalte, verursacht beispielsweise durch Reste von Katalysatorbestandteilen, die bei der Herstellung der Edukte verwendet werden, sollten bevorzugt kleiner als 1000 ppm sein und weiter bevorzugt kleiner als 500 ppm, bezogen auf die a) bzw. b), sein.

Das Verhältnis von Isocyanat reaktiven Gruppen zu Isocyanat Gruppen kann in der Mischung des Schritts I) von 1:3 bis 3:1, vorzugsweise von 1:1,5 bis 1,5:1 besonders bevorzugt von 1:1,3 bis 1,3:1 und ganz besonders bevorzugt von 1:1,02 bis 1:0,95 betragen.

Die Mischung des Schritts I) kann neben den Verbindungen a) und b) zusätzlich auch Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für solche Hilfs- und Zusatzstoffe sind Vernetzer, Verdicker, Lösungsmittel, Thixotropiermittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Emulgatoren, Tenside, Klebstoffe, Weichmacher, Hydrophobierungsmittel, Pigmente, Füllstoffe Rheologieverbesserer, Weichmacher, Entgasungs- und Entschäumungshilfsmittel, Benetzungsadditive und Katalysatoren sowie Füllstoffe . Besonders bevorzugt enthält die Mischung des Schritts I) Benetzungsadditive. Üblicherweise ist das Benetzungsadditiv in einer Menge von 0,05 bis 1,0 Gew.-% in der Mischung enthalten. Typische Benetzungsadditive sind beispielsweise von der Firma Altana erhältlich (Byk Additive wie etwa: polyestermodifizierten Polydimethylsiloxans, polyethermodifizierten Polydimethylsiloxan oder Acrylat-Copolymeren, sowie beispielsweise C6F13-Fluortelomere).

Vorzugsweise umfasst die Mischung des Schritts I) Füllstoffe mit einer hohen Dielektrizitätskonstante. Beispiele hierfür sind keramische Füllstoffe, insbesondere Bariumtitanat, Titandioxid und piezoelektrische Keramiken wie Quarz oder Bleizirkoniumtitanat, sowie organische Füllstoffe, insbesondere solche mit einer hohen elektrischen Polarisierbarkeit, beispielsweise Phthalocyanine, Poly-3-Hexylthiophen. Durch den Zusatz dieser Füllstoffe kann die Dielektrizitätskonstante des Polyurethan Films erhöht werden.

Außerdem ist eine höhere Dielektrizitätskonstante auch durch das Einbringen elektrisch leitfähiger Füllstoffe unterhalb der Perkolationschwelle erzielbar. Beispiele für derartige Stoffe sind Ruß, Graphit, Graphen, Fasern, einwandige oder mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhrchen, elektrisch leitfähige Polymere wie Polythiophene, Polyaniline oder Polypyrrole, oder Mischungen davon. In diesem Zusammenhang sind insbesondere solche Rußtypen von Interesse, die eine Oberflächenpassivierung aufweisen und deshalb bei niedrigen Konzentrationen unterhalb der Perkolationschwelle zwar die Dielektrizitätskonstante erhöhen und trotzdem nicht zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit des Polymers führen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können Additive zur Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten und / oder der elektrischen Durchschlagsfeldstärke auch noch nach der Verfilmung in den Schritten II) und III) zugesetzt werden. Dies kann beispielsweise durch Erzeugung einer oder mehrerer weiterer Schichten oder durch Durchdringung des Polyurethan Films beispielsweise durch Eindiffundieren erfolgen.

Als Lösungsmittel können wässrige sowie organische Lösemittel verwendet werden.

Vorzugsweise kann ein Lösungsmittel verwendet werden, das einen Dampfdruck bei 20 °C von > 0,1 mbar und < 200 mbar, bevorzugt > 0,2 mbar und < 150 mbar und besonders bevorzugt > 0,3 mbar und < 120 mbar aufweist. Dieses Lösungsmittel kann insbesondere der Mischung des Schritts I) zugesetzt werden. Hierbei ist besonders vorteilhaft, dass die erfindungsgemäßen Filme auf einer Rollenbeschichtungsanlage hergestellt werden können.

Der Polyurethan Film kann eine Schichtdicke von 0,1 µm bis 1000 µm, bevorzugt von 1 µm bis 500 µm, besonders bevorzugt von 5 µm bis 200 µm und ganz besonders bevorzugt von 10 µm bis 100 µm aufweisen.

- 10 Das Aufbringen der Mischung des Schritts I) auf den Träger im Schritt II) kann beispielsweise durch Rakeln, Streichen, Gießen, Schleudern, Sprühen, Extrusion in einem Batch Prozess erfolgen, d.h. in einem repetitiven Prozess mit Beschichtungsschritten und jeweils dazwischengeschalteten Trocknungsschritten. Bevorzugt wird das Gemisch mit einem Rakel (wie etwa ein Glattrakel, Kommarakel, oder ähnliches), Walzen (wie etwa Rasterwalzen, Gravurwalzen, Glattwalzen, oder
- 15 ähnliches) oder einer Düse auf den Träger aufgebracht. Die Düse kann Teil eines Düsenauftragwerks sein. Es können auch mehrere Auftragswerke gleichzeitig oder hintereinander betrieben werden. Es können auch mehrere Schichten gleichzeitig mit einem Auftragswerk aufgetragen werden. Bevorzugt wird eine Düse verwendet und besonders bevorzugt eine Verweilzeit optimierte und / oder rezirkulationsfreie Düse. Ganz besonders bevorzugt ist der Abstand der Düse zum Träger kleiner als die dreifache Dicke des Nassfilms, bevorzugt kleiner als die zweifache Dicke des Nassfilms und
- 20 besonders bevorzugt kleiner als die eineinhalbfache Dicke des Nassfilms ist. Werden beispielsweise 150 µm Nassfilm beschichtet (wenn der Nassfilm 20 Gew.-% Lösemittel enthält entspricht dies somit 120 µm ausgehärtetem Film) so ist der Abstand der Düse zum Träger < 300 µm zu wählen. Wird der Abstand der Düse zu dem Träger wie vorstehend beschrieben gewählt, kann zur
- 25 Herstellung der Filme eine Rollenbeschichtungsanlage verwendet werden.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann im Schritt II) ein Nassfilm mit einer Dicke von 10 bis 300 µm, bevorzugt von 15 bis 150 µm, weiter bevorzugt von 20 bis 120 µm und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 80 µm hergestellt werden.

- Ebenfalls bevorzugt ist, wenn der Nassfilm im Schritt III) ausgehärtet wird, indem er durch einen
- 30 ersten Trockenabschnitt geführt wird, der bevorzugt eine Temperatur  $\geq 40$  °C und  $\leq 120$  °C, weiter bevorzugt  $\geq 60$  °C und  $\leq 110$  °C und besonders bevorzugt  $\geq 60$  °C und  $\leq 100$  °C aufweist.

Der Nassfilm kann auch nach dem ersten Trockenabschnitt zusätzlich durch einen zweiten Trockenabschnitt geführt werden, der bevorzugt eine Temperatur  $\geq 60$  °C und  $\leq 130$  °C, weiter bevorzugt  $\geq 80$  °C und  $\leq 120$  °C und besonders bevorzugt  $\geq 90$  °C und  $\leq 120$  °C aufweist.

- Zusätzlich kann der Nassfilm nach dem zweiten Trockenabschnitt auch noch durch einen dritten
- 5 Trockenabschnitt geführt werden, der bevorzugt eine Temperatur  $\geq 110$  °C und  $\leq 180$  °C, weiter bevorzugt  $\geq 110$  °C und  $\leq 150$  °C und besonders bevorzugt  $\geq 110$  °C und  $\leq 140$  °C aufweist.

Die Trocknung kann in der Schwebel- oder in Rollentrockner, wie sie beispielsweise von Krönert, Coatema, Drytec oder Polytype auf dem Markt angeboten werden, durchgeführt werden. Alternativ können Infrarot- oder UV-Härtung/Trocknungen eingesetzt werden.

- 10 Die typische Geschwindigkeit, mit der der Nassfilm auf dem Träger durch den oder die Trockenabschnitte geführt wird liegt  $> 0,5$  m/min und  $< 600$  m/min, besonders bevorzugt  $> 0,5$  m/min und  $< 500$  m/min und besonders bevorzugt  $> 0,5$  m/min und  $< 100$  m/min.

- Die Trockenabschnittslänge und die Zuluft der Trockenabschnitte wird an die Geschwindigkeit angepasst. Gängiger Weise ist die gesamte Verweilzeit des Nassfilms in dem oder gegebenenfalls in
- 15 den Trockenabschnitten  $\geq 10$  Sekunden und  $\leq 60$  Minuten, bevorzugt  $\geq 30$  Sekunden und  $\leq 40$  Minuten, weiter bevorzugt  $\geq 40$  Sekunden und  $\leq 30$  Minuten und ganz besonders bevorzugt  $\geq 40$  Sekunden und  $\leq 10$  Minuten.

- Der erfindungsgemäße dielektrische Polyurethanfilm wird mit einer weiteren leitfähigen Schicht entsprechend Verfahrensschritt IV versehen. Dies kann einseitig oder beidseitig geschehen, in einer
- 20 Schicht oder in mehreren Schichten übereinander, durch vollständige oder durch flächig partielle Beschichtung. Die Beschichtung kann dabei vollflächig oder strukturiert bzw. segmentiert, d.h. nur in Teilbereichen der Oberfläche der darunter liegenden Schicht, mit speziell vorgegebener geometrischer Struktur erfolgen.

- Als Träger für die Herstellung eines Polymerfilms aus der Reaktionsmischung eignen sich
- 25 insbesondere Glas, Trennpapier, Folien und Kunststoffe, von denen der erzeugte dielektrische Polyurethanfilm einfach getrennt werden kann. Besonders bevorzugt werden Papier oder Folien verwendet. Papier kann ein- oder beidseitig beispielsweise mit Silikon oder Kunststoffen beschichtet sein. Die Beschichtung und / oder die Folie kann beispielsweise aus Kunststoffen wie etwa Polyethylen, Polypropylen, Polymethylpenten, Polyethylenterephthalat, Polypropylen, Polyethylen,
- 30 Polyvinylchlorid, Teflon, Polystyrol, Polybutadien, Polyurethan, Acrylester-Styrol-Acrylnitril, Acrylnitril/Butadien/Acrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Acrylnitril/chloriertes Polyethylen/Styrol, Acrylnitril/ Methylmethacrylat, Butadien-Kautschuk, Butylkautschuk, Casein-Kunststoffe,

Kunsthorn, Celluloseacetat, Cellulosehydrat, Cellulosenitrat, Chloropren-Kautschuk, Chitin, Chitosan, Cyclo-Olefin-Copolymere, Epoxidharz, Ethylen-Ethylacrylat- Copolymer, Ethylen-Propylen-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien- Kautschuk, Ethylenvinylacetat, Fluorkautschuk, Harnstoff-Formaldehydharz, Isopren-Kautschuk, Lignin, Melamin-Formaldehydharz, 5 Melamin/Phenol- Formaldehyd, Methylacrylat/Butadien/ Styrol, Naturkautschuk (Gummi arabicum), Phenol-Formaldehydharz, Perfluoralkoxylalkan, Polyacrylnitril, Polyamid, Polybutylensuccinat , Polybutylenterephthalat, Polycaprolacton, Polycarbonat, Polychlorotrifluorethylen, Polyester, Polyesteramid, Polyether-Block-Amid, Polyetherimid, Polyetherketone, Polyethersulfon, Polyhydroxyalkanoate, Polyhydroxybutyrat, Polyimid, 10 Polyisobutylen, Polylactid (Polymilchsäure), Polymethacrylmethylimid, Polymethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polymethylpenten, Polyoxymethylen oder Polyacetal, Polyphenylenether, Polyphenylensulfid, Polyphthalamid, Polypyrrol, Polystyrol, Polysulfon, Polytetrafluorethylen, Polyurethan PUR, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylpyrrolidon, Silicon, Styrol-Acrylnitril- Copolymerisat, Styrol-Butadien-Kautschuk, Styrol- 15 Butadien-Styrol, Thermoplastische Stärke, Thermoplastisches Polyurethan, Vinylchlorid/Ethylen, Vinylchlorid/ Ethylen/ Methacrylat hergestellt sein. Alternativ können diese Kunststoffe auch direkt als Trägermaterialien verwendet werden und / oder zusätzlich mit weiteren internen oder externen Trennmittel oder Schichten versehen sein. Die Schichten können Barrierefunktionen haben oder auch leitfähige Strukturen enthalten, die sich gegebenenfalls auf den dielektrischen Polyurethanfilm 20 übertragen können. Die Kunststoffe können axial oder biaxial orientiert oder verstreckt sein sowie druck- bzw. Corona vorbehandelt sein. Die Folien können auch verstärkt sein. Typische Verstärkungen sind Gewebe wie beispielsweise Textil oder Glasfasern.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann ein Träger aus Glas, Kunststoff oder Papier und bevorzugt aus Silikon oder mit Kunststoff beschichtetem Papier verwendet werden.

25 Die Folie bzw. das Papier kann nach der Beschichtung direkt abgezogen und wieder verwendet werden. In einer besonderen Ausführungsform kann die Folie im Kreis gefahren werden und der dielektrische Polyurethanfilm beim Abziehen direkt auf einen neuen Träger übertragen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Träger mit einer Struktur versehen. Hierbei spricht man auch von einer Prägung. Die Prägung ist derart, dass sich die Struktur auf den dielektrischen 30 Polyurethanfilm überträgt und zwar so, dass die Prägung nur in der Oberfläche des dielektrischen Polyurethanfilm ausgeformt ist. Die Prägung zieht sich bei einer Dehnung des Films glatt. Die Prägung ist derart geschaffen, dass sich eine Elektrodenschicht auf dem Film bei einer Dehnung glattzieht ohne dass diese Schicht selbst merklich gedehnt wird. Die Prägung wird bevorzugt in einem Rolle-zu-Rolle Prozess in den Träger eingeprägt. Beispielsweise wird hier kalt oder über einen

Abkühlprozess heiß über eine Rolle in einen Thermoplasten geprägt. Typische Prägungen sind beispielsweise in der EP 1 919 071 beschrieben.

Die gemäß Verfahrensschritt IV) aufgetragenen Elektrodenschichten können beispielsweise über einen Druckprozess wie etwa Ink-Jet, Flexodruck, Siebdruck, Sprühen oder über ein Rakel, eine  
 5 Düse oder Walze sowie über eine Metallisierung im Vakuum aufgetragen werden. Typische Materialien sind Kohlenstoffbasiert oder auf Basis von Metallen wie etwa Silber, Kupfer, Aluminium, Gold, Nickel, Zink oder anderen leitfähigen Metallen sowie Materialien. Das Metall kann als Salz oder als Lösung, als Dispersion oder Emulsion sowie auch als Precursor aufgetragen werden. Die Haftung ist so eingestellt, dass die Schichten in der Folge jeweils noch aufeinander  
 10 haften.

Im Folgenden wird beispielhaft ein großtechnisches Verfahren zur kontinuierliche Herstellung des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Polyurethan Films beschrieben. Hierzu zeigen:

Fig. 1 einen schematischen Aufbau einer Mehrschicht-Beschichtungsanlage,

Fig. 2 einen Aktor mit strukturierter Elektrode und Kontaktierung der Schichten und

Fig. 3 ein Prozessdiagramm zur Darstellung des Herstellungsprozesses eines mehrschichtigen Polyurethan-Schichtsystems.

Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Beschichtungsanlage. In der Figur haben  
 15 die einzelnen Bauteile die folgenden Bezugszeichen:

- |    |   |   |
|----|---|---|
|    | 1 | Vorratsbehälter   |
|    | 2 | Dosiereinrichtung   |
|    | 3 | Vakuumentgasungseinrichtung   |
|    | 4 | Filter  |
| 20 | 5 | Statischer Mischer  |
|    | 6 | Beschichtungseinrichtung (Rakel, Injektldrucker, Sprühaggregat, oder ähnliches) |
|    | 7 | Umlufttrockner  |
|    | 8 | Transportband   |
| 25 | 9 | Optionale Abdeckschicht   |

Die Komponente b) wird in einen der beiden Vorratsbehälter 1 der Beschichtungsanlage eingebracht. In den zweiten Vorratsbehälter 1 wird die Komponente a) eingefüllt. Beide Komponenten werden dann jeweils durch die Dosiereinrichtungen 2 zur Vakuumentgasungseinrichtung 3 gefördert und entgast. Von hier aus werden sie dann jeweils durch die Filter 4 in den statischen Mischer 5 geleitet, in dem die Vermischung der Komponenten erfolgt. Die erhaltene flüssige Masse wird dann der Beschichtungseinrichtung 6 zugeführt.

Bei der Beschichtungseinrichtung 6 handelt es sich im vorliegenden Fall um eine Schlitzdüse oder um ein Raket. Mit Hilfe der Beschichtungseinrichtung 6 wird die Mischung auf einen Träger gegeben, wobei vorgenannte Mischung auf einem Transportband 8 als Nassfilm appliziert (Station 1 in Fig. 3) und anschließend im Umlufttrockner 7 (Station 2 in Fig. 3) ausgehärtet wird. Dabei wird ein dielektrischer Polyurethanfilm auf einem Träger erhalten, wobei dieser dann optional mit einer Abdeckschicht 9 (Staubreduktion) versehen wird, die dann in einem Folgeschritt wieder entfernt wird. Die Verwendung einer Abdeckschicht 9 ist jedoch nicht bevorzugt. Handelt es sich bei dem Transportband 8 um ein lineares Transportband, so wird die Probe anschließend von diesem entnommen und einer weiteren Beschichtungsstation (Station 3 in Fig. 3) zugeführt, wo in einem zweiten Schritt die Elektrodenschicht aufgebracht und anschließend getrocknet wird (Station 4 oder 2 in Fig. 3). Sodann wird der derart beschichtete Polyurethanfilm wieder der in Fig. 1 dargestellten Beschichtungseinheit (Station 1 in Fig. 3) zum Zwecke des Auftrags einer weiteren Polyurethanschicht zugeführt usw... Typische Ausführungsformen umfassen ein repetitierendes Produktionssystem (gestrichelte Pfeile in Fig. 3), wie ein umlaufendes Transportband oder ein Karussell. Hierbei handelt es sich um einen quasi-kontinuierlichen Prozess (durchgezogene Pfeile in Fig. 3), wobei die Zwischenschichten nicht isoliert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes mehrschichtiges dielektrisches Polyurethanfilmsystem.

Darüber hinaus ist auch ein nach diesem Verfahren erhältlicherelektromechanischer Wandler Gegenstand der Erfindung.

Bei dem elektromechanischen Wandler ist die Elektrodenschicht auf den Lagen so aufgebracht, dass sie von den Seiten kontaktiert werden kann und nicht über dem Dielektrischen Filmrand steht, da es sonst zu Durchschlägen kommt. Gängigerweise lässt man hier zwischen Elektrode und Dielektrikum einen Sicherheitsrand, so dass die Elektrodenfläche kleiner als die Dielektrikumsfläche ist. Die Elektrode ist so strukturiert, dass eine Leiterbahn zur elektrischen Kontaktierung heraus geführt wird. Ein typisches Bild findet sich in Figur 2 angedeutet.

Der Wandler kann vorteilhaft in unterschiedlichsten Konfigurationen zur Herstellung von Sensoren, Aktoren und/oder Generatoren eingesetzt werden.

Eine weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine elektronische und / oder elektrische Vorrichtung, insbesondere ein Baustein, Automat, Instrument oder eine Komponente,  
5 umfassend einen erfindungsgemäßen elektromechanischen Wandler.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen elektromechanischen Wandlers in einer elektronischen und/oder elektrischen Vorrichtung, insbesondere in einem Aktor, Sensor oder Generator. Vorteilhafterweise kann die Erfindung in einer Vielzahl von verschiedensten Anwendungen im elektromechanischen und elektroakustischen Bereich,  
10 insbesondere im Bereich der Energiegewinnung aus mechanischen Schwingungen (Energy-Harvesting), der Akustik, des Ultraschalls, der medizinischen Diagnostik, der akustischen Mikroskopie, der mechanischen Sensorik, insbesondere Druck- Kraft- und/oder Dehnungssensorik, der Robotik und/oder der Kommunikationstechnologie verwirklicht werden. Typische Beispiele hierfür sind Drucksensoren, elektroakustische Wandler, Mikrophone, Lautsprecher,  
15 Schwingungswandler, Lichtdeflektoren, Membrane, Modulatoren für Glasfaseroptik, pyroelektrische Detektoren, Kondensatoren und Kontrollsysteme und "intelligente" Fußböden sowie Systeme zur Umwandlung von mechanischer Energie, insbesondere aus rotierenden oder oszillierenden Bewegungen, in elektrische Energie.

20

### **Beispiele:**

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert.

Sofern nicht abweichend gekennzeichnet, beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

25 Sofern nicht abweichend vermerkt, würden alle analytischen Messungen bei Temperaturen von 23 °C unter Normalbedingungen durchgeführt.

### **Methoden:**

NCO-Gehalte wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, volumetrisch gemäß DIN EN ISO 11909 bestimmt.

Die angegebenen Viskositäten wurden mittels Rotationsviskosimetrie nach DIN 53019 bei 23 °C mit einem Rotationsviskosimeter der Firma Anton Paar Germany GmbH, Deutschland, Helmuth-Hirth-  
5 Str. 6, 73760 Ostfildern bestimmt.

Messungen der Filmschichtdicken wurden mit einem mechanischen Taster der Firma Dr. Johannes Heidenhain GmbH, Deutschland, Dr.-Johannes-Heidenhain-Str. 5, 83301 Traunreut, durchgeführt. Die Probekörper wurden an drei unterschiedlichen Stellen vermessen und der Mittelwert als repräsentativer Messwert benutzt.

10 Die Zugversuche wurden mittels einer Zugmaschine der Firma Zwick, Modell Nummer 1455, ausgestattet mit einer Kraftmessdose des Gesamtmessbereiches 1kN nach DIN 53 504 mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min ausgeführt. Als Probekörper wurden S2-Zugstäbe eingesetzt. Jede Messung wurde an drei gleichartig präparierten Probekörpern ausgeführt und der Mittelwert der erhaltenen Daten zur Bewertung verwendet. Speziell hierfür wurden neben der Zugfestigkeit in  
15 [MPa] und der Bruchdehnung in [%] noch die Spannung in [MPa] bei 100% und 200% Dehnung bestimmt.

Die Bestimmung der bleibenden Dehnung wurde mittels einer Zugmaschine Zwicki der Firma Zwick / Roell, ausgestattet mit einer Kraftmessdose des Gesamtmessbereiches von 50N, an einem S2-Stab der zu untersuchenden Probe ausgeführt. Bei dieser Messung wird die Probe mit einer  
20 Geschwindigkeit von 50mm / min bis zu  $n \cdot 50\%$  gedehnt, nach Erreichen dieser Deformation wird die Probe auf Kraft = 0 N entlastet und die dann noch vorhandene Dehnung bestimmt. Direkt anschließend startet der nächste Messzyklus mit  $n=n+1$ ; der Wert für n wird solange gesteigert, bis die Probe reißt. Hier wird nur der Wert für 50% Deformation gemessen.

Die Bestimmung der Spannungsrelaxation wurde ebenfalls auf der Zugmaschine Zwick ausgeführt; die Instrumentierung entspricht dabei dem Versuch zur Bestimmung der bleibenden Dehnung. Als  
25 Probekörper wurde hierbei eine streifenförmige Probe der Dimension 60 x 10 mm<sup>2</sup> eingesetzt, die mit einem Klemmenabstand von 50 mm eingespannt wurde. Nach einer sehr schnellen Deformation auf 55 mm wurde diese Deformation für die Dauer von 30 min konstant gehalten und während dieser Zeit der Kraftverlauf bestimmt. Die Spannungsrelaxation nach 30 min ist der prozentuale Abfall der  
30 Spannung, bezogen auf den Anfangswert direkt nach der Deformation auf 55 mm.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstante gemäß ASTM D 150-98 wurden mit einem Messaufbau der Firma Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Obererbacher Straße 9, 56414 Hundsangen,

Deutschland (Messbrücke : Alpha-A Analyzer, Messkopf: ZGS Active Sample Cell Test Interface) mit einem Durchmesser der Probekörper von 20 mm ausgeführt. Untersucht wurde dabei ein Frequenzbereich von  $10^7$  Hz bis  $10^{-2}$  Hz. Als Maß für die Dielektrizitätskonstante des untersuchten Materials wurde der Realteil der Dielektrizitätskonstante bei 10-0,01 Hz gewählt.

- 5 Die Bestimmung des elektrischen Widerstandes geschah mittels eines Laboraufbaus der Fa. Keithley Instruments (Keithley Instruments GmbH, Landsberger Straße 65, D-82110 Germering Germany) Modell Nr.: 6517 A und 8009 gemäß ASTM D 257, einer Methode zur Bestimmung des Isolationswiderstandes von Werkstoffen.

- Die Bestimmung der Durchbruchfeldstärke gemäß ASTM D 149-97a wurde mit einer  
 10 Hochspannungsquelle Modell hypotMAX der Firma Associated Research Inc, 13860 W Laurel Drive, Lake Forest, IL 60045-4546, USA und einem eigenkonstruierten Probenhalter durchgeführt. Der Probenhalter kontaktiert die homogen dicken Polymerproben mit nur geringer mechanische Vorbelastung und verhindert, dass der Bediener in Kontakt mit der Spannung kommt. Die nicht vorgespannte Polymerfolie wird in diesem Aufbau mit steigender Spannung statisch belastet, bis ein  
 15 elektrischer Durchbruch durch die Folie erfolgt. Messergebnis ist die beim Durchbruch erreichte Spannung, bezogen auf die Dicke der Polymerfolie in  $[V/\mu\text{m}]$ . Es werden je Folie 5 Messungen ausgeführt und der Mittelwert angegeben.

- Zur Untersuchung, ob eine Grenzschicht vorhanden ist, wurde ein Konfokalmikroskop ( konfokale Laser-Scanning-Mikroskop, LSCM) verwendet. Diese Geräte benutzen Laserlicht, um Fluoreszenz-  
 20 Farbstoffe anzuregen, es handelt sich also um Fluoreszenzmikroskope.

#### Verwendete Substanzen und Abkürzungen:

- 25 Desmodur® N100 Biuret auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, NCO-Gehalt  $220 \pm 0,3$  % (nach DIN EN ISO 11 909), Viskosität bei 23 °C  $10000 \pm 2000$  mPa·s, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
- Desmodur® N75 MPA 75% Desmodur® N100 und 25% Methoxypropylacetat,  $250 \pm 75$  mPa·s, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

- P200H/DS Polyesterpolyol auf Basis von 1,6-Hexandiol und Phthalsäureanhydrid, Molgewicht 2000 g/mol, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
- Desmophen® C2201 Polycarbonatpolyol, auf Basis von 1,6-Hexandiol, hergestellt durch Umsetzung mit Dimethylcarbonat, Molgewicht 2000 g/mol, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE
- 5
- Kettenblack EC 300 J Produkt der Akzo Nobel AG
- Cabot CCI-300 (Silberdispersion der Fa. Cabot)
- Tib Kat 220 Butylzintris-(2-ethylhexanoat), Fa. Tib Chemicals AG, Mannheim
- BYK 310 Lösung eines polyestermodifizierten Polydimethylsiloxans, Altana
- 10 BYK 3441 Lösung eines Acrylat-Copolymeren, Altana.

Methoxypropylacetat von Sigma-Aldrich.

Hostaphan RN 2SLK: Trennfolie der Firma Mitsubishi auf Basis Polyethylenterephthalat mit Silikonbeschichtung. Es wurde eine 300 mm breite Folie verwendet.

Baytubes® C150P: Mehrschichtige Kohlenstoffnanoröhren der Fa. Bayer MaterialScience AG

- 15 Trennpapier: Polymethylpenten beschichtetes Trennpapier.

Für die Beschichtungsversuche der erfindungsgemäßen Beispiele wurden für den dielektrischen Film eine Rakelanlage der Firma Zehntner verwendet. Das Substrat wurde wie folgt getrocknet:

- 20 Ein erster Trockenabschnitt wurde bei 80°C (2 m/s Zuluft), ein zweiter Trockenabschnitt bei 100°C (3 m/s Zuluft), ein dritter Trockenabschnitt bei 110°C (8 m/s Zuluft), ein vierter Trockenabschnitt bei 130°C (7, 5, 2, 2 m/s Zuluft) betrieben. Die Bahngeschwindigkeit des Trägers wurde auf 1 m/min eingeregelt; als Zuluft wurde trockene Luft in die Trockenabschnitte eingeblasen. Die Schichtdicke des fertigen dielektrischen Polyurethanfilms lag bei 100 µm.

- 25 Als Folgeschritt wurde die Elektroden aufgetragen. Hierzu wurden entweder ein Sprühgerät der Firma Hansa (Airbrush), eine Siebdruckanlage der Fa. Thieme Modell 3030, ein Inkjet Drucker von Fujifilm Dimatix oder ein Rakel der Firma Zehntner (ZAA 2300) verwendet.

**Beispiel 1:**

Es wurden 21,39 Gew.-Teile Desmodur N100, mit einer Polyolmischung aus 0,0024 Gew.-Teilen Tib Kat 220 sowie 100 Gew.-Teilen P200H/DS mit einander umgesetzt. Das Isocyanat (Desmodur N100) wurde bei 40 °C eingesetzt, die Polyolabmischung (P200H/DS mit TIB Kat 220) bei 80 °C. Die jeweiligen Komponenten waren auf 40 °C respektive 80 °C beheizt. Der Statikmischer wurde auf 65 °C beheizt, das Rakel hatte 60 °C. Das Verhältnis von NCO zu OH Gruppen lag bei 1,07. Es wurde auf die Hostaphan Folie gegossen.

**Beispiel 2:**

Es wurden 21,39 Gew.-Teile Desmodur N100, mit einer Polyolmischung aus 0,0024 Gew.-Teilen Tib Kat 220 sowie 100 Gew.-Teilen Desmophen C2201 mit einander umgesetzt. Das Isocyanat (Desmodur N100) wurde bei 40 °C eingesetzt, die Polyolabmischung (Desmophen C2201 mit TIB Kat 220) bei 80 °C. Die Schläuche der jeweiligen Komponenten waren auf 40 °C respektive 80 °C beheizt. Der Statikmischer wurde auf 65 °C beheizt, das Rakel hatte 60 °C. Das Verhältnis von NCO zu OH Gruppen lag bei 1,07. Es wurde auf die Hostaphan Folie gegossen.

**Beispiel 3:**

Es wurden 151,50 Gew.-Teile Desmodur N75 MPA, mit einer Polyolmischung aus 0,02 Gew.-Teilen Tib Kat 220 sowie 536,84 Gew.-Teilen P200H/DS, 3,24 Gew.-Teilen Byk 310 und 308,41 Gew.-Teilen Methoxypropylacetat mit einander umgesetzt. Das Isocyanat (Desmodur N75 MPA ) wurde bei 23 °C eingesetzt, die Polyolabmischung (P200H/DS mit TIB Kat 220) bei 23 °C. Die Schläuche, der Statikmischer und das Rakel waren jeweils bei 23 °C. Das Verhältnis von NCO zu OH Gruppen lag bei 1,07. Es wurde auf das Papier gegossen.

**Beispiel 4:**

Es wurden 113,62 Gew.-Teile Desmodur N75 BA, mit einer Polyolmischung aus 0,01 Gew.-Teilen Tib Kat 220 sowie 459,30 Gew.-Teilen P200H/DS, 2,77 Gew.-Teilen Byk 3441 und 158,31 Gew.-Teilen Butylacetat mit einander umgesetzt. Das Isocyanat (Desmodur N75 BA ) wurde bei 23 °C eingesetzt, die Polyolabmischung (P200H/DS mit TIB Kat 220) bei 23 °C. Die Schläuche, der Statikmischer und das Rakel waren jeweils bei 23 °C. Das Verhältnis von NCO zu OH Gruppen lag bei 1,07. Es wurde auf das Papier gegossen.

**Beispiel 5:**

Es wurden 113,62 Gew.-Teile Desmodur N75 BA, mit einer Polyolmischung aus 0,01 Gew.-Teilen Tib Kat 220 sowie 459,30 Gew.-Teilen P200H/DS, 2,77 Gew.-Teilen Byk 3441 und 158,31 Gew.-Teilen Butylacetat sowie 2 Gew.-Teilen Ketjenblack EC 300 J mit einander umgesetzt. Das

Isocyanat (Desmodur N75 BA ) wurde bei 23 °C eingesetzt, die Polyolabmischung (P200H/DS mit TIB Kat 220) bei 23 °C. Die Schläuche, der Statikmischer und das Rakel waren jeweils bei 23 °C. Die Schichtdicke lag nach der Trocknung bei 20 µm.

**Beispiel 6-9:**

- 5 Es wurde 1 abwechselnd mit 5 versehen, so dass 500 Schichten hergestellt werden konnten. Entsprechend wurden mit 2-4 in Kombination mit 5 verfahren.

**Beispiel 10:**

- Es wurde 4 einschichtig hergestellt und mit Ketjenblack EC 300J besprüht. Es wurden 100 µm aufgesprüht. Der Vorgang wurde 500 mal wiederholt. Der Widerstand der Elektrodenschicht wurde zu 1,89E+04Ohm bestimmt.
- 10

**Beispiel 11:**

Es wurde 4 einschichtig hergestellt und mit Baytubes C150P besprüht. Es wurden 100 µm aufgesprüht. Der Vorgang wurde 500 mal wiederholt. Der Widerstand der Elektrodenschicht wurde zu 1,54+04Ohm bestimmt.

- 15 **Beispiel 12:**

Es wurde 4 einschichtig hergestellt und mittels Inkjet mit Cabot CCI-300 bedruckt. Es wurde getrocknet. Es wurden 5 µm Elektrode aufgetragen. Der Vorgang wurde 500 mal wiederholt. Der Widerstand der Elektrodenschicht wurde zu 1,57+03Ohm bestimmt.

Vergleichsbeispiel 1:

- 20 Es wurden zwei gemäß Beispiel 4 hergestellte Polyurethan Folien verwendet. Hierzu wurden zwei Folien aus Polyurethan aufeinander gelegt und mit einem Laminiergerät mit zwei Gummirollen unter 3 bar Druck und einer Geschwindigkeit von 5 mm / Sekunde laminiert. Die Schichten konnten nach der Lamination wieder auseinander gezogen werden.

- 25 Vergleichsbeispiel 2:

Es wurden zwei gemäß Beispiel 4 hergestellte Polyurethan Folien verwendet. Hierzu wurden zwei Folien aus Polyurethan aufeinander gelegt und mit einem Laminiergerät mit zwei Gummirollen unter 3 bar Druck sowie 100°C Temperatur (Rollentemperatur) und einer Geschwindigkeit von 5 mm / Sekunde laminiert.

- 30 Die Schichten konnten nach der Lamination wieder auseinander gezogen werden.

Vergleichsbeispiel 3:

Es wurden zwei gemäß Beispiel 1 hergestellte Polyurethan Folien verwendet. Hierzu wurden zwei Folien aus Polyurethan aufeinander gelegt und mit einem Laminiergerät mit zwei Gummirollen unter  
5 3 bar Druck sowie 100°C Temperatur (Rolltemperatur) und einer Geschwindigkeit von 5 mm / Sekunde laminiert.

Die Schichten konnten nach der Lamination wieder auseinander gezogen werden.

Vergleichsbeispiel 4:

10 Es wurden zwei gemäß Beispiel 2 hergestellte Polyurethan Folien verwendet. Hierzu wurden zwei Folien aus Polyurethan aufeinander gelegt und mit einem Laminiergerät mit zwei Gummirollen unter 3 bar Druck sowie 100°C Temperatur (Rolltemperatur) und einer Geschwindigkeit von 5 mm / Sekunde laminiert.

Die Schichten konnten nach der Lamination wieder auseinander gezogen werden.

15

Vergleichsbeispiel 5:

Es wurden zwei gemäß Beispiel 3 hergestellte Polyurethan Folien verwendet. Hierzu wurden zwei Folien aus Polyurethan aufeinander gelegt und mit einem Laminiergerät mit zwei Gummirollen unter  
20 3 bar Druck sowie 100°C Temperatur (Rolltemperatur) und einer Geschwindigkeit von 5 mm / Sekunde laminiert.

Die Schichten konnten nach der Lamination wieder auseinander gezogen werden.

Vergleichsbeispiel 6:

Es wurden zwei gemäß Beispiel 4 hergestellte Polyurethan Folien verwendet. Hierzu wurden zwei  
25 Folien aus Polyurethan aufeinander gelegt und mit einem Laminiergerät mit zwei Gummirollen unter 3 bar Druck sowie 100°C Temperatur (Rolltemperatur) und einer Geschwindigkeit von 5 mm / Sekunde laminiert.

Die Schichten konnten nach der Lamination wieder auseinander gezogen werden.

30 Es zeigt sich, dass ein fester Schichtverbund nur durch den erfindungsgemäßen Prozess möglich ist, indem die Schichten nach und nach chemisch aufeinander vernetzt werden.

**Bewertung der Beispiele und Vergleichsbeispiele:**

An den Filmen wurden der elektrische Widerstand und die Durchbruchfeldstärke bestimmt. Die Ergebnisse für die Vergleichsbeispiele und die erfindungsgemäßen Beispiele sind in der nachfolgenden Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Elektrische/mechanische Eigenschaften einer Monolage:

Beispiel #	Zugfestig- keit	Bruch- dehnung	bID 50%	Creep	DK 0,01Hz	DBS	Rb
	[Mpa]	[%]	[%]	[%]		[V/ $\mu$ m]	[ $\Omega$ m]
1	7,2	268	0,75	4,8	6,7	110,6	2,82E+12
2	6,5	266	0,65	1,36	7,6	83,4	2,08E+12
3	8,9	305	0,06	7,97	5,9	82,5	2,07E+12
4	8,5	278	1,04	5,8	8,5	99,1	2,41E+12

5

Bei Beispiel 5 wurde der Widerstand zu  $1,10E+04$  bestimmt, so dass es sich um eine leitfähige Schicht handelt.

Alle Filmen zeigten einen sehr hohen elektrischen Widerstand und hohe Durchbruchfeldstärke. Die erfindungsgemäßen Filme können insbesondere zur Herstellung von elektromechanischen Wandler mit besonders guten Wirkungsgraden der verwendet werden. Durch den 500 lagigen Aufbau konnte eine 500 fache Auslenkung erreicht werden. Der Mehrschichtaufbau hatte keine negativen Auswirkungen auf die Eigenschaften und auch nach mehreren Zyklen waren die Eigenschaften unverändert und es kam zu keinen Delaminierungen. Die Schichten verhielten sich für eine Schicht.

10

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen dielektrischen Polyurethanfilmsystems (Multilayer) mit folgenden Verfahrensschritten:
  - I) Herstellen einer Mischung umfassend
    - 5 a) eine Isocyanat Gruppen enthaltene Verbindung mit einem Gehalt an Isocyanat Gruppen von  $> 10$  Gew.-% und  $\leq 50$  Gew.-%,
    - b) eine Isocyanat reaktive Gruppen enthaltende Verbindung mit einer OH Zahl von  $\geq 20$  und  $\leq 150$ ,wobei die Summe der zahlenmittleren Funktionalität an Isocyanat Gruppen und an
    - 10 Isocyanat reaktiven Gruppen der Verbindungen a) und b)  $\geq 2,6$  und  $\leq 6$  ist,
  - II) Aufbringen der Mischung unmittelbar nach ihrer Herstellung in Form eines Nassfilms auf einen Träger,
  - III) Aushärten des Nassfilms unter Bildung des Polyurethan Films und
  - IV) Aufbringen einer Elektrodenschicht auf den fast vollständig getrockneten Film,
  - 15 V) Wiederholen der Schritte I-IV) zur Erzeugung eines Multilayersystems.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die in Schritt IV) aufgebrachte Elektrodenschicht strukturiert oder segmentiert ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
20 dadurch gekennzeichnet, dass  
das Aufbringen der Elektrodenschicht gemäß Schritt IV) durch Sprühen, Gießen, Rakeln, Inkjet oder ähnliches erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
25 die Elektrodenschicht ein Bindemittel enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Elektrodenschicht nach dem Aufbringen gemäß Schritt IV) getrocknet wird.

- 30 -

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, dass  
die Schritte I) bis IV) gemäß Schritt V)  $>2$  und  $< 1000000$  Mal., besonders bevorzugt  $> 5$   
und  $< 100000$  und speziell bevorzugt  $> 10$  und  $< 10000$ , ganz speziell bevorzugt  $> 10$  und  $<$   
5 5000 und insbesondere ganz speziell bevorzugt  $> 20$  und  $< 1000$  wiederholt werden.
7. Mehrschichtiges dielektrisches Polyurethanfilmsystem, erhältlich nach einem Verfahren  
nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Elektromechanischer Wandler, enthaltend ein mehrschichtiges dielektrisches  
Polyurethanfilmsystem nach Anspruch 7.

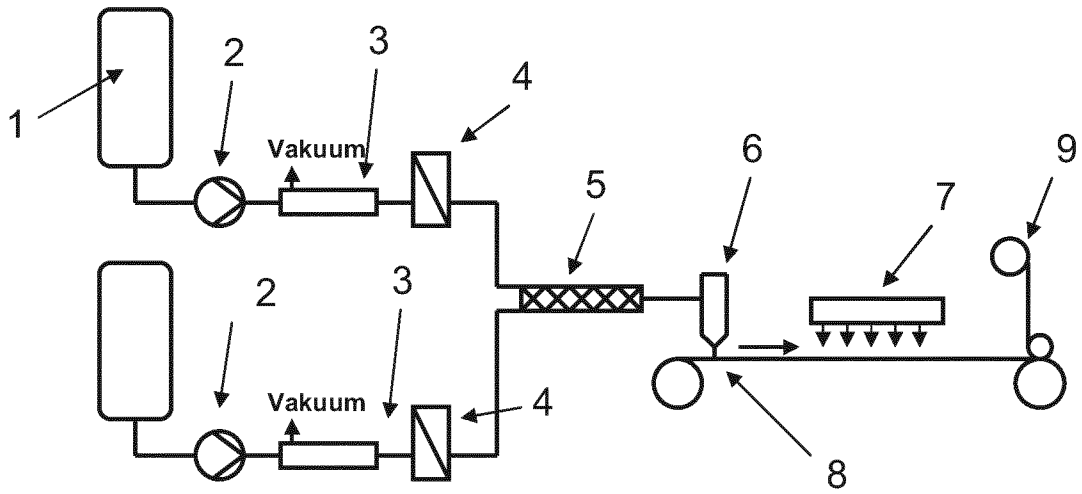
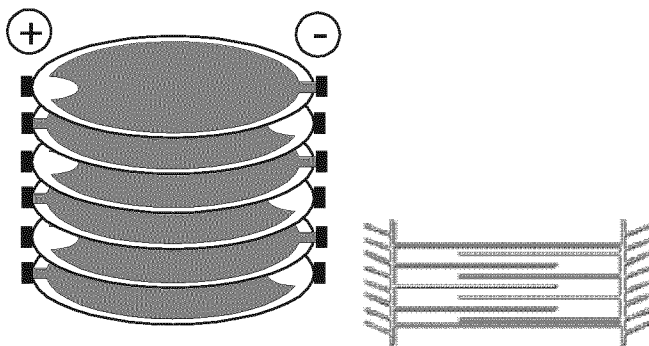


Fig. 1



5 Fig. 2

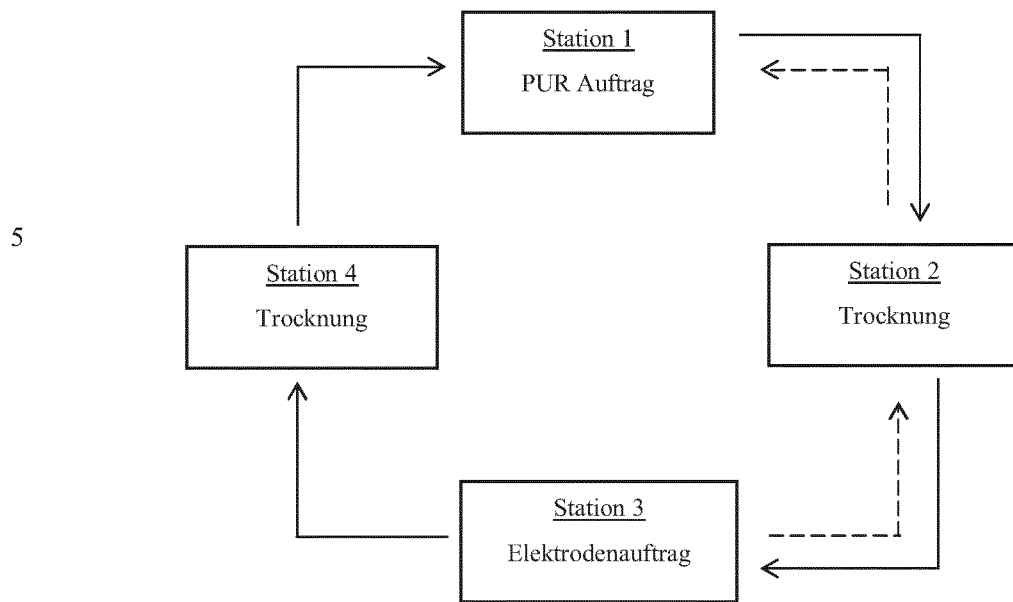


Fig. 3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2013/063852

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C08G18/78 C08G18/24 C08G18/42 C08G18/44 B29C41/28  
 H01L41/45 H01L41/193  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C08G B29C H01L  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 977 685 A (KURITA YASUSHI [JP] ET AL) 2 November 1999 (1999-11-02) column 1, lines 5-9, 27-30 column 2, lines 9-18; claims; examples 1, 7 -----	1-8
X	EP 2 182 559 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 5 May 2010 (2010-05-05) paragraphs [0001], [0011], [0016], [0069] - [0078]; claims; examples -----	1-8
E	WO 2013/113846 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 8 August 2013 (2013-08-08) page 1, paragraph 3-9 page 3, lines 6-10, 27-30 page 7, lines 6-8 page 8, lines 23-26 page 11, lines 4-9; claims; examples -----	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  8 October 2013	Date of mailing of the international search report  15/10/2013
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Eigner, Markus
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/063852

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5977685	A	02-11-1999	NONE
-----			
EP 2182559	A1	05-05-2010	AU 2009310015 A1 06-05-2010
			CA 2741707 A1 06-05-2010
			CN 102197503 A 21-09-2011
			DK 2340575 T3 21-05-2013
			EP 2182559 A1 05-05-2010
			EP 2340575 A1 06-07-2011
			JP 2012506925 A 22-03-2012
			KR 20110091659 A 12-08-2011
			TW 201031682 A 01-09-2010
			US 2011198852 A1 18-08-2011
			WO 2010049079 A1 06-05-2010
-----			
WO 2013113846	A1	08-08-2013	NONE
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2013/063852

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C08G18/78 C08G18/24 C08G18/42 C08G18/44 B29C41/28 H01L41/45 H01L41/193 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTER GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C08G B29C H01L Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 977 685 A (KURITA YASUSHI [JP] ET AL) 2. November 1999 (1999-11-02) Spalte 1, Zeilen 5-9, 27-30 Spalte 2, Zeilen 9-18; Ansprüche; Beispiele 1, 7 -----	1-8
X	EP 2 182 559 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 5. Mai 2010 (2010-05-05) Absätze [0001], [0011], [0016], [0069] - [0078]; Ansprüche; Beispiele -----	1-8
E	WO 2013/113846 A1 (BAYER IP GMBH [DE]) 8. August 2013 (2013-08-08) Seite 1, Absatz 3-9 Seite 3, Zeilen 6-10, 27-30 Seite 7, Zeilen 6-8 Seite 8, Zeilen 23-26 Seite 11, Zeilen 4-9; Ansprüche; Beispiele -----	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
8. Oktober 2013		15/10/2013
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Eigner, Markus

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/063852

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5977685	A	02-11-1999	KEINE
-----			
EP 2182559	A1	05-05-2010	AU 2009310015 A1 06-05-2010 CA 2741707 A1 06-05-2010 CN 102197503 A 21-09-2011 DK 2340575 T3 21-05-2013 EP 2182559 A1 05-05-2010 EP 2340575 A1 06-07-2011 JP 2012506925 A 22-03-2012 KR 20110091659 A 12-08-2011 TW 201031682 A 01-09-2010 US 2011198852 A1 18-08-2011 WO 2010049079 A1 06-05-2010
-----			
WO 2013113846	A1	08-08-2013	KEINE
-----			