

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：P2102106

※申請日期：P2. 1. 30 ※IPC 分類：G01L1/24

壹、發明名稱：(中文/英文)

伸長及壓縮之感測器

ELONGATION AND COMPRESSION SENSOR

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 夏特勒

SCHUTTLE

2. 依爾門

EIERMANN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STRASSE 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

參、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 霍格 維克勒

HOLGER WINKLER

2. 羅夫 安瑟曼

RALF ANSELMANN

住居所地址：(中文/英文)

1. 德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STRASSE 250, 64293 DARMSTADT,
GERMANY

2. 德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STRASSE 250, 64293 DARMSTADT,
GERMANY

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY

2. 德國 GERMANY

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.德國；2002年02月01日；10204339.6

2.

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.德國；2002年02月01日；10204339.6

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於芯/殼顆粒用於製造偵測機械力作用之感測器之用途，及用於偵測機械力作用之對應感測器，及製造此型感測器之方法。

【先前技術】

先行技藝揭示許多種偵測機械力作用之方法。特別是伸長及壓縮方法之測量及壓力測定為實務上經常進行之需求。用於這些機械影響之習知偵測系統利用電阻變化使機械力之影響顯現。因此，例如，歐洲專利申請案EP-A-0 469 336敘述一種電阻壓力感測器，其中以最接近邊緣之電阻在預期最大伸長及壓縮之薄膜區域外之方式，將二或四個歐姆電阻連接至薄膜。包含導電性聚合物顆粒之感測器敘述於美國專利US-B-6,276,214。構成感測器之複合材料包括聚合物及分散於這些聚合物中之個別導電性顆粒。壓力作用改變這些導電性顆粒間之分離，及感測器之電阻因而改變。壓力強度可由電阻變化計算。

為了測定機械力—特別是壓力—在該偵測器中基本上需要測量電阻之儀器。對於許多應用，希望可得直接使用人類感應器官至少定性地辨識力作用之機械力偵測系統。

【發明內容】

本發明之目的為避免上述缺點，及提供可使用人類感應器官偵測機械力之感測器。

令人驚奇地，現在已發現，如果使用特定之芯/殼顆粒，

55944，光澤顏料為其中經金屬或強光折射顏料顆粒(以主要為二維方式形成及對齊)之直接反射引起光澤效果之顏料。這些標準如同光澤顏料而定義干涉顏料，其顏色作用完全或主要基於干涉現象。特別地，其為所謂之珍珠母顏料或火色青銅金屬。特別地，具經濟重要性之干涉顏料亦為珍珠顏料，其包括無色、透明及高光折射小板。視在基質中之定向而定，其產生已知為珍珠色之柔和光澤效果。珍珠顏料之實例為含鳥嘌呤珍珠精華、碳酸鉛為主顏料、氧氯化鈹、或二氧化鈦雲母。特別地，可由機械、化學及熱安定性加以區別之二氧化鈦雲母經常用於裝飾目的。

【實施方式】

依照本發明，可使用吸收及光澤顏料，特別地亦可使用干涉顏料。已發現使用吸收顏料較佳，特別是增加光學效果之強度。在此可使用白色與彩色或黑色顏料，其中名詞彩色顏料意圖表示所有產生黑白以外顏色印象之顏料，例如，HeliogenTM Blue K 6850 (BASF，Cu酞青顏料)、HeliogenTM Green K 8730(BASF，Cu酞青顏料)、BayferroxTM 105M(Bayer，氧化鐵為主紅色顏料)、或Chromium Oxide Green GN-M(Bayer，氧化鉻為主綠色顏料)。由於得到之顏色效果，較佳為吸收顏料依序至黑色顏料。例如，在此可提及顏料碳黑(例如，得自Degussa之碳黑產品線(特別是PurexTM LS 35與CoraxTM N 115))與氧化鐵黑、錳黑及鈷黑與銻黑。黑色雲母級亦可有利地作為黑色顏料(例如，Merck之IriodinTM 600；塗氧化鐵雲母)。

依照本發明已發現，如果至少一種對比材料之粒度為芯材料粒度之至少兩倍則為有利的。如果對比材料之顆粒較小，則僅得到不當之光學效果。推論較小之顆粒干擾基質中之芯排列且造成其所形成之晶格之變化。依照本發明較佳地使用之顆粒(具有芯至少兩倍之大小)僅與由芯形成之晶格局部地交互作用。電子顯微照片(亦參見實例3)證實加入之顆粒僅小幅或完全不干擾芯顆粒之晶格。在各情形，在此取名詞對比材料(經常亦為如顏料之小板形)之粒度表示顆粒之最大尺寸。如果小板形顏料具有芯粒度區域或甚至更小之厚度，本研究顯示其不干擾晶格次序。亦已發現加入之對比材料顆粒之形狀對光學效果有極小或無影響。依照本發明可加入球形與小板形與針形對比材料。唯一之重要因素顯然為與芯粒度相關之絕對粒度。因此為了本發明之目的，如果至少一種對比材料之粒度為芯材料粒度之至少兩倍則較佳，其中至少一種對比材料之粒度較佳為芯材料粒度之至少四倍，因為可觀察到之交互作用更小。

對比材料粒度之敏感上限係因由於其粒度使個別顆粒本身變成可見或損及感測器機械性質之限制所造成。熟悉此技藝者可完全無困難地進行此上限測定。

對於依照本發明希望之效果亦為重要的為所使用對比材料之量。已發現，如果使用基於感測器重量為至少0.05重量%之對比材料，則通常觀察到此效果。感測器包含至少0.2重量%而且特佳為至少1重量%之對比材料特佳，因為依照本發明，這些增加之對比材料含量通常亦造成較強烈之

效果。

反之，相當大量之對比材料在特定情況下負面地影響芯/殼顆粒之處理性質，因此使依照本發明之感測器之製造較困難。此外，預期芯顆粒晶格之形成受高於特定比例之對比材料影響，其與特定材料有關，而且另外形成定向之對比材料層。因此依照本發明較佳為，感測器包含基於感測器重量最多為20重量%之對比材料。特佳為感測器包含最多12重量%而且特佳為最多5重量%之對比材料。

然而，在本發明之特佳具體實施例中，亦較佳為感測器包含最大可能量之對比材料，或使最大可能量之對比材料混合芯/殼顆粒。特別是在如果對比材料同時意圖增加感測器之機械強度之情形。

依照本發明之感測器可本質上類似早期德國專利申請案DE 10145450.3所述之方法，使用芯/殼顆粒與至少一種對比材料之混合物取代芯/殼顆粒而得。

此芯/殼顆粒與對比材料之混合物較佳為在殼可流動之溫度接受機械力。

在製造依照本發明之感測器之較佳變化中，混合物接受機械力之溫度為高於芯/殼顆粒之殼之玻璃轉移溫度至少40°C，較佳為至少60°C。實驗上已發現，在此溫度範圍之殼流動力符合特定程度經濟製造感測器之需求。

在生成依照本發明之感測器之同樣較佳方法變化中，可流動混合物在機械力作用下冷卻至殼不再流動之溫度。

為了本發明之目的，機械力之作用可為習知聚合物處理

步驟中發生之力之作用。在本發明之較佳變化中，機械力之作用由以下任一發生：

- 經單軸壓製或
- 在注射模製操作時之力之作用或
- 在轉移模製操作時，
- 在(共)擠製時或
- 在壓延操作時或
- 在吹製操作時。

如果力之作用係經單軸壓製發生，依照本發明之模製物較佳為膜。依照本發明之膜較佳為亦可藉壓延、吹膜或平膜擠製製造。各種在機械力作用下處理聚合物之方式對熟悉此技藝者為已知的，而且示於，例如，標準教科書Adolf Franck之"Kunststoff-Kompendium" [Plastic Compendium]; Vogel-Verlag; 1996。

如果模製物係藉注射模製製造，則特佳為不發生脫模直到內部具模製物之模具已冷卻。在工業地進行時，使用具有大冷卻通道橫切面之模具為有利的，因為冷卻可在相當短之時間內發生。已發現模具中之冷卻使依照本發明之顏色效果更強烈。推論在此均勻冷卻操作中發生較佳之芯/殼顆粒失序而形成晶格。模具在注射操作前已加熱在此特別有利。

在依照本發明方法之較佳變化中，在機械力作用時同時產生結構化表面。其係藉由使用已具有此型結構化表面之工具而完成。例如，注射模製可使用其表面產生此結構化

之對應模具進行，或單軸壓製亦可使用壓製模具進行，其中至少一個壓製模具具有表面結構化。例如，可使用這些方法製造具有似皮革表面結構且同時呈現以上討論之顏色效果因此適合作為裝飾性感測器之仿製皮革。

如果技術上有利，則依照本發明之感測器在此包含輔助劑與添加劑。其可用於應用與處理所希望或必要之應用資料或性質之最適設定。此型輔助劑及/或添加劑之實例為塑性劑、膜形成輔助劑、流動控制劑、填料、熔化助劑、黏著劑、脫模劑、塗佈輔助劑、及黏度調節劑(例如，增稠劑)。

特別地建議加入以通式 $\text{HO}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{O})_m\text{H}$ 化合物為主之膜形成輔助劑與膜修改劑，其中 n 為 2 至 4 之數目，較佳為 2 或 3，及 m 為 0 至 500 之數目。數目 n 在鏈內可不同，而且各種鏈成員可以隨機或逐段分布加入。此型輔助劑之實例為乙二醇、丙二醇、二-、三-與四乙二醇、二-、三-與四丙二醇、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷、及具有至多約 15,000 分子量與隨機或逐段分布之環氧乙烷與環氧丙烷單位之環氧乙烷-環氧丙烷共聚物。

如果需要，例如，延長調配物開放時間(即，其可塗佈於基材之時間)之有機或無機溶劑、分散介質或稀釋劑，亦可作為添加劑。

如果需要，亦可將 UV 及耐候安定劑加入感測器。適合用於此目的為，例如，2,4-二羥基二苯基酮之衍生物、丙烯酸 2-氰基-3,3'-二苯酯之衍生物、2,2',4,4'-四羥基二苯基酮之衍生物、鄰羥基苯基苯并三唑之衍生物、柳酸酯、鄰羥基

苯基-s-三井、或立體位阻胺。這些物質同樣地可個別地或以混合物之形式使用。

輔助劑及/或添加劑之總量為感測器重量之至多40重量%，較佳為至多20重量%，特佳為至多5重量%。因此，感測器包括至少60重量%，較佳為至少80重量%，而且特佳為至少95重量%之芯/殼顆粒。

對於依照本發明之用途及依照本發明之感測器之用途，希望芯/殼顆粒具有約5奈米至約2000奈米範圍之平均顆粒直徑。在此特佳為，芯/殼顆粒具有約5奈米至約20奈米範圍之平均顆粒直徑，較佳為5至10奈米。在此情形，已知芯為「量子點」；其呈現由文獻得知之對應效果。為了得到可見光區域之顏色效果，芯/殼顆粒具有約40-500奈米範圍之平均顆粒直徑特別有利。特佳為使用80-500奈米範圍之顆粒，因為在此大小範圍之顆粒中，各種可見光波長之反射彼此顯著地不同，因此發生特別明顯程度之顏色變化。

可依照本發明用於偵測力之效果可為光之可見光波長區域之效果及，例如，UV或紅外線區域之效果。近來習慣上通常將此型效果稱為光子效果。為了本發明之目的，所有這些效果均為光學效果，其中在較佳具體實施例中，此效果為可見光區域之乳白光。就此名詞之習知定義而言，依照本發明之感測器為光子結晶(參考資料Nachrichten aus der Chemie; 49 (9) 2001年9月；第1018-1025頁)。

依照本發明特佳為，芯/殼顆粒之芯包括不流動或在高於殼材料熔點之溫度變為可流動之材料。其可經由使用具有

對應高玻璃轉移溫度(T_g)之聚合材料(較佳為交聯聚合物)，或經由使用無機芯材料而得。適合之材料詳細敘述於下。

觀察效果之強度之更重要因素為芯與殼之折射率差異。依照本發明之感測器較佳為具有至少0.001之芯材料與殼材料之折射率間差異，較佳為至少0.01，而且特佳為至少0.1。如果依照本發明之感測器意圖呈現肉眼可偵測之光子效果，則至少1.5之折射率差較佳。

在本發明之特佳具體實施例中，除了芯/殼顆粒之芯，其他之奈米顆粒可包括於感測器基質相中。這些顆粒係以裝入芯之球粒充填物穴中之方式，根據其粒度而選擇，因此僅造成極少之芯排列變化。經由對應材料及/或粒度之指定選擇，首先可修改感測器之光學效果，例如，增加其強度。其次，可經由加入適合之「量子點」使基質對應地功能化。較佳材料為無機奈米顆粒，特別是金屬或II-VI族或III-V族半導體或影響材料磁性性質之材料之奈米顆粒。較佳奈米顆粒之實例為金、硫化鋅、赤鐵礦、氮化鎵、或砷化鎵。

在本發明之具體實施例中，在此較佳為感測器同時為壓力控制閥或感測器連接壓力控制閥。此型壓力控制閥經顏色變化顯示壓力增加，甚至爆破前。

在本發明之進一步具體實施例中，較佳為感測器為適合作為表面塗層之膜之形式。表面(例如，金屬組件)可塗以此型之膜。膜形式表面塗層然後偵測組件上之機械負擔。

在另一個本發明之同樣較佳具體實施例中，感測器為可

夾在兩個組件間以偵測這些組件間之移動之測量條形式。依照本發明之感測器之可能應用不限於這些較佳具體實施例。

原則上，依照本發明之感測器可用於機械力或伸長及壓縮之定性或半定量測定而無需進一步之偵測系統。此偵測所需僅為肉眼。如上所述，特別適合之感測器為包含對比材料者。

對於機械力或伸長及壓縮之定量測定，使用自動化偵測系統代替肉眼為有利的，例如，其可為商業可得VIS光譜儀。

造成依照本發明之模製物中芯/殼顆粒之均勻定向之精確機構迄今未知。然而，已發現力之作用對於形成擴展次序為重要的。推論殼材料在處理條件下之彈性對於排序過程為重要的。殼聚合物之鏈端通常嚐試取為線圈形。如果兩個顆粒太接近，則線圈依照模型概念而壓縮，及產生斥力。由於不同顆粒之殼聚合鏈亦彼此交互作用，如果兩個顆粒彼此遠離，則聚合物鏈依照模型拉伸。由於殼聚合物鏈嚐試重回線圈形狀，造成將顆粒再度拉近在一起之力。依照模型概念，感測器中顆粒之擴展次序係由這些力之交互作用造成。

特別適合用於製造依照本發明之感測器之芯/殼顆粒已證明為其殼經中間層鍵結至芯者。

在較佳具體實施例中，這些芯/殼顆粒之殼本質上包括未交聯有機聚合物，其較佳為經至少部份地交聯之中間層接

枝至芯上。

殼在此可包括熱塑性或彈性聚合物。由於殼本質上決定芯/殼顆粒之材料性質及處理條件，熟悉此技藝者應依照聚合物技藝之一般考量選擇殼材料。特別地，如果材料中之移動或應力造成光學效果，則使用彈性體作為殼材料較佳。在依照本發明之模製物中，芯/殼顆粒間之分離係因此移動而改變。交互作用光之波長及觀察到之效果因而改變。

芯可包括非常廣泛種類之材料。如所述，依照本發明之重要因素為存在對殼之折射率差異及芯在處理條件下仍為固體。

在本發明之變化中進一步特佳為芯包括有機聚合物，其較佳為交聯。

在另一個本發明之同樣較佳變化中，芯包括無機材料，較佳為金屬或半金屬或金屬氧族化物或金屬磷族化物。為了本發明之目的，取氧族化物表示其中來自元素週期表第16族之元素為負電性鍵結同伴之化合物；取磷族化物表示其中來自元素週期表第15族之元素為負電性鍵結同伴之化合物。

較佳芯包括金屬氧族化物，較佳為金屬氧化物，或金屬磷族化物，較佳為氮化物或磷化物。就這些名詞而言之金屬為所有與抗衡離子比較可作為正電性同伴之元素，如次族之傳統金屬，或的自第一與第二主族之主族金屬，但是亦可為所有來自第三主族之元素，及矽、鎳、錫、鉛、磷、砷、銻、與鉍。較佳之金屬氧族化物與金屬磷族化物特

別地包括二氧化矽、氧化鋁、氮化鎳、氮化硼、氮化鋁、氮化矽、與氮化磷。

在本發明之變化中，用於製造依照本發明之芯/殼顆粒之原料較佳為二氧化矽之單分散芯，例如，其可藉美國專利 4,911,903 所述之方法得到。芯在此係藉四烷氧基矽烷在水性-氨水介質中之水解多縮合而得，其中首先製造主要顆粒之溶膠，繼而藉四烷氧基矽烷之連續、控制計量加成將所得 SiO_2 顆粒轉化成所需粒度。此方法可製造具有 0.05 至 10 微米平均顆粒直徑(標準差 5%)之單分散 SiO_2 芯。

作為原料亦較佳為已塗以(半)金屬或非吸收性金屬氧化物(例如， TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2 、或 Al_2O_3)之 SiO_2 芯。製造塗以金屬氧化物之 SiO_2 詳細敘述於，例如，美國專利 5,846,310、DE 198 42 134、與 DE 199 29 109 專利。

使用之原料亦可為非吸收性金屬氧化物(如 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2 、或 Al_2O_3)或金屬氧化物混合物之單分散芯。其製造敘述於，例如，EP 0 644 914 專利。此外，EP 0 216 278 之製造單分散 SiO_2 芯之方法易於應用於其他氧化物而得相同之結果。四乙氧基矽烷、四丁氧鈦、四丙氧鋅、或其混合物係一次以劇烈攪拌加入醇、水與氨之混合物中，其溫度使用恆溫器精確地設為 30 至 40°C，及將所得混合物劇烈攪拌又 20 秒，產生奈米區域單分散芯之懸浮液。在 1 至 2 小時之反應後時間後，以習知方式將芯分離，例如，藉由離心、清洗與乾燥。

此外，適合用於製造依照本發明之芯/殼顆粒之原料亦為

顆粒中含，例如，金屬氧化物之聚合物之單分散芯。此型材料可得自，例如，Rostock之Entwicklungs-與Vertriebs GmbH之微膠囊。以聚酯、聚醯胺、及天然與經修改碳水化合物為主之微膠囊係依照客戶指定需求而製造。

進一步可使用已塗以有機材料(例如，矽烷)之金屬氧化物之單分散芯。將單分散芯分散於醇中且以習知有機烷氧基矽烷修改。球形氧化物顆粒之矽烷化亦敘述於DE 43 16 814 專利。

此外，依照本發明之芯/殼顆粒之芯亦可包含染料，例如，所謂之奈米著色劑，例如，如WO 99/40123專利所述。WO 99/40123專利之揭示內容在此明確地包括於本申請案之揭示內容中。

對於依照本發明之芯/殼顆粒用於製造感測器之意圖用途，殼材料可成膜為重要的，即，其可藉簡單之方式軟化、黏彈性地塑化或液化至芯/殼顆粒之芯至少可形成具規則排列之域之程度。在藉芯/殼顆粒之殼之膜形成而形成之基質中規則排列之芯形成繞射光柵，其造成干涉現象因此造成非常感興趣之顏色效果。

只要其滿足上示條件，芯與殼之材料可具無機、有機或甚至金屬特徵，或者其可為混合材料。

然而，關於如所需改變依照本發明芯/殼顆粒之本發明相關性質之可能性，使芯包含一或更多種聚合物及/或共聚物(芯聚合物)或包括此型聚合物為有利的。

芯較佳為包含單一聚合物或共聚物。因此，依照本發明

之芯/殼顆粒之殼同樣地包含一或更多種聚合物及/或共聚物(殼聚合物；基質聚合物)或聚合物母體，如果需要，及輔助劑與添加劑為有利的，其中可以在室溫在不膨脹環境中為本質上尺寸安定及無黏性之方式選擇殼之組合物。

使用聚合物物質作為殼材料，如果需要，及芯材料，熟悉此技藝者擁有決定其相關性質(例如，其組合物、粒度、機械資料、折射率、玻璃轉移溫度、熔點、及芯：殼重量比例)，因此亦及芯/殼顆粒之應用性質(其最終亦影響由其製造之感測器之性質)之自由性。

可存在於芯材料中或其包括之聚合物及/或共聚物為符合上示芯材料規格之高分子量化合物。含至少兩個反應性基之可聚合不飽和單體之聚合物與共聚物及單體之多縮合物與共聚縮合物，例如，高分子量脂族、脂族/芳族或全芳族聚酯、聚醯胺、聚碳酸酯、聚脲、與聚胺甲酸酯，及胺基與酚系樹脂，例如，三聚氰胺-甲醛、尿素-甲醛、與酚-甲醛縮合物，為適合的。

為了製造同樣適合作為芯材料之環氧樹脂，通常藉由將，例如，聯酚A或其他聯酚、間苯二酚、氫醌、己二醇、或其他芳族與脂族二醇或多醇、或酚-甲醛縮合物、或其彼此、與表氯醇或其他二-或多環氧化物之混合物之環氧化物預聚物，直接或在溶液中混合其他之可縮合化合物，及使之硬化。

在本發明之較佳變化中，芯材料之聚合物有利地為交聯(共)聚合物，因為其通常僅在高溫呈現其玻璃轉移。這些交

聯聚合物可為在聚合或多縮合或共聚合或共聚縮合時已交聯，或可在實際(共)聚合或(共)多縮合後在分離方法步驟中後交聯。

適合聚合物之化學組合物之詳細說明如下。

原則上，已在以上提及種類之聚合物(如果其係以符合上示殼聚合物規格之方式選擇或構成)適合用於殼材料及芯材料。

對於感測器之特定應用，例如，用於製造塗層或有色膜，如上所述，依照本發明芯/殼顆粒之基質相形成殼之聚合物材料為可彈性變形聚合物為有利的，例如，具有低玻璃轉移溫度之聚合物。在此情形，可得到依照本發明之感測器之顏色在伸長及壓縮時改變之情況。亦感興趣之應用為依照本發明之芯/殼顆粒在膜形成時生成呈現二色性之感測器。

符合殼材料規格之聚合物同樣地存在於含至少兩個反應性基之可聚合不飽和單體之聚合物與共聚物及單體之多縮合物與共聚縮合物之群組，例如，高分子量脂族、脂族/芳族或全芳族聚酯及聚醯胺。

考慮以上殼聚合物(=基質聚合物)之條件，得自所有有機膜製造者群組之選擇單位原則上適合其製造。

一些進一步之實例意圖描述適合製造殼之聚合物之廣義範圍。

如果殼意圖具有相對低之折射率，例如，如聚乙烯、聚丙烯、聚環氧乙烷、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丁

二烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚氧化亞甲基、聚酯、聚醯胺、聚環氧化物、聚胺甲酸酯、橡膠、聚丙烯腈、與聚異戊二烯之聚合物為適合的。

如果殼意圖具有相對高之折射率，則具有較佳為芳族基本結構之聚合物，例如，如聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物(例如，SAN)、芳族-脂族聚酯與聚醯胺、芳族聚砜與聚酮、聚氯乙烯、聚氯亞乙烯、及適當選擇之高折射率芯材料(聚丙烯腈或聚胺甲酸酯)，亦適合用於殼。

在依照本發明特佳之芯/殼顆粒之具體實施例中，芯包括交聯聚苯乙烯及殼包括聚丙烯酸酯，較佳為聚丙烯酸乙酯及/或聚甲基丙烯酸甲酯。

關於粒度、粒度分布及折射率，上述關於感測器可類似地應用於依照本發明之芯/殼顆粒。

關於將芯/殼顆粒處理成為感測器，芯：殼重量比例為2:1至1:5之範圍為有利的，較佳為3:2至1:3之範圍，而且特佳為1:1至2:3之範圍。通常如果芯之顆粒直徑增加，則增加殼比例為有利的。

依照本發明使用之芯/殼顆粒可藉各種方法製造。一種得到此顆粒之較佳方法為藉以下製造芯/殼顆粒方法：a)將單分散芯表面處理，及b)將有機聚合物之殼塗佈於經處理之芯。

在方法變化中，單分散芯係在步驟a1)中藉乳化聚合而得。

在本發明之較佳變化中，在步驟a)中將交聯聚合中間層(較佳為含殼可共價地鍵結之反應性中心)塗佈於芯，較佳

為藉乳化聚合或藉 ATR 聚合。ATR 聚合在此表示原子轉移自由基聚合，例如，如 K. Matjaszewski 之 Practical Atom Transfer Radical Polymerisation, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84 所述。藉 ATRP 封包無機材料敘述於，例如，T. Werne、T. E. Patten 之 Atom Transfer Radical Polymerisation from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid NaNO_3 structures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerisation from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123. 7497-7505 及 WO 00/11043 專利。此方法與乳化聚合之實行對熟悉聚合物製備技藝者均為熟悉的，而且敘述於，例如，上述之文獻參考資料。

其中可進行聚合或共聚合之液態反應介質包括通常用於聚合(特別是乳化聚合方法)之溶劑、分散介質或稀釋劑。在此之選擇為用於芯顆粒與殼母體均聚合之乳化劑可適當有效地發展之方式。適合進行依照本發明之方法之液態反應介質為水性介質，特別是水。

適合引發聚合為，例如，熱或光化地分解，形成自由基及如此引發聚合之聚合引發劑。較佳之熱活化聚合引發劑為在 20 至 180°C 間分解者，特別是在 20 至 80°C 間。特佳聚合引發劑為過氧化物，如過氧化二苯甲醯基、過氧化二第三丁基、過氧酯、過氧碳酸酯、過氧縮酮、過氧化氫，及無機氧化物，如 H_2O_2 、過氧硫酸與過氧雙硫酸之鹽、偶氮化合物、烷硼化合物、及均勻分裂地分解之烴。視聚合材料之需求而定，引發劑及/或光引發劑係以基於可聚合成分為

0.01至15重量%之量使用，可個別地或為了利用協同增效效果而彼此組合使用。此外使用氧化還原系統，例如，如過氧雙硫酸與過氧硫酸之鹽且組合低價硫化合物，特別是過氧雙硫酸銨組合二硫磺酸鈉。

亦已敘述製造多縮合產物之對應方法。因此，可將用於製造多縮合產物之原料分散於惰性液體中及縮合，較佳為去除低分子量反應產物，如水或-例如，在使用二(低碳烷基)二羧酸酯製備聚酯或聚醯胺時-低碳烷醇。

類似地，藉由含至少兩個(較佳為三個)反應性基之化合物(例如，環氧化物、氰酸基、異氰酸基、或異硫氰酸基)與帶有互補反應性基之化合物之反應，得到多加成產物。因此，例如，反應異氰酸酯與醇而得胺甲酸酯，與胺產生尿素衍生物，而反應環氧化物與這些互補基產生羥基醚或羥基胺。如同多縮合，多加成反應亦可在惰性溶劑或分散介質中有利地進行。

亦可將芳族、脂族或混合芳族/脂族聚合物(例如，聚酯、聚胺甲酸酯、聚醯胺、聚脲、聚環氧化物)或溶液聚合物在分散介質(例如，水、醇、四氫呋喃、或烴)中分散或乳化(第二分散液)，及在此細微分布後縮合、交聯及硬化。

這些聚合、多縮合、或多加成方法所需之安定分散液通常使用分散輔助劑產生。

使用之分散輔助劑較佳為具有極性基之水溶性高分子量有機化合物，如聚乙烷基吡咯啉酮、丙酸或乙酸乙烯酯與乙基吡咯啉酮之共聚物、丙烯酸酯與丙烯腈之部份皂化

共聚物、具有不同殘餘乙酸酯含量之聚乙烯醇、纖維素醚、明膠、嵌段共聚物、變性澱粉、含羧基及/或磺基之低分子量聚合物、或這些物質之混合物。

特佳之保護性膠體為具有小於35莫耳%，特別是5至39莫耳%之殘餘乙酸酯含量之聚乙烯醇，及/或具有小於35重量%，特別是5至30重量%之乙烯酯含量之乙烯基吡咯啉酮-丙酸乙烯酯共聚物。

可使用非離子性或離子性乳化劑，如果需要，亦可為混合物。較佳乳化劑為視情況地乙氧化或丙氧化、具有不同乙氧化或丙氧化程度之相當長鏈烷醇或烷酚(例如，具0至50莫耳環氧烷之加成物)，或其中和、硫酸化、磺酸化、或磷酸化衍生物。中和之硫琥珀酸二烷酯或烷基二苯基氧化物二磺酸酯亦特別適合。

特別有利為這些乳化劑與上述保護性膠體之組合，因為以其得到特別細微分割之分散液。

製造單分散聚合物顆粒之特定方法亦已敘述於文獻中(例如，R.C. Backus、R.C. Williams之J. Appl. Phys 19，第1186頁(1948))，而且特別是有利地用於製造芯。其在此僅需要確定觀察到上述粒度。進一步之目標為聚合物之最大可能均勻性。特別是粒度可經由選擇適當之乳化劑及/或保護性膠體或這些化合物之對應量而設定。

經由設定以已知方式影響聚合程度之反應條件(如溫度、壓力、反應期間、及使用適當之觸媒系統)，及用於其製造之單體之選擇-關於型式及比例-可特定地設定必要聚合

物之所需性質組合。

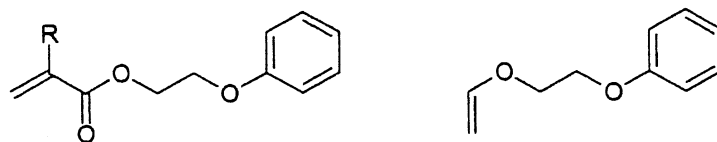
生成具有高折射率之聚合物之單體通常為含芳族部份者，或含具高原子序之雜原子(例如，鹵素原子，特別是溴或碘緣子，硫或金屬離子，即，增加聚合物極性之原子或原子基)者。

具有低折射率之聚合物因此由不含該部份及/或高原子序原子或僅低比例如此之單體或單體混合物得到。

各種常見均聚物之折射率之回顧示於，例如，Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry]，第5版，第A21卷，第169頁。可藉自由基聚合且生成具有高折射率之聚合物之單體及之實例為：

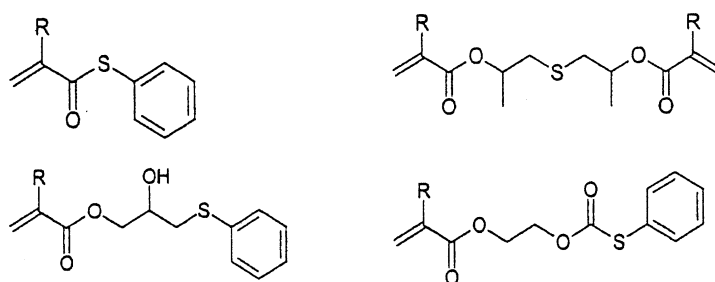
第a)組：苯乙烯、在苯環上經烷基取代之苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、單-與二氯苯乙烯、乙烯萘、異丙烯萘、異丙烯基聯苯、乙烯基吡啶、異丙烯基吡啶、乙烯基呋唑、乙烯蔥、N-汴基甲基丙烯醯胺、與對羥基甲基丙烯醯苯胺。

第b)組：含芳族側鏈之丙烯酸酯，例如，(甲基)丙烯酸苯酯(=丙烯酸苯酯與甲基丙烯酸苯酯兩種化合物之簡稱表示法)，苯基乙烯基醚，(甲基)丙烯酸汴酯、汴基乙烯基醚、及下式之化合物：



在以上及以下為了改良明確性及簡化式中碳鏈之表示法，僅顯示碳原子間之鍵。此表示法相當於描述，例如，其中苯以具交錯角度與雙鍵之六角形描述之芳族環形。

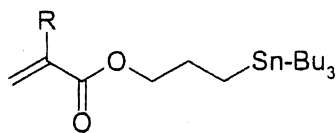
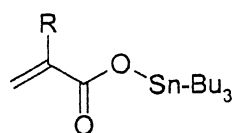
亦適合為含硫橋基而非氧橋基之化合物，例如：



在上式中，R為氫或甲基。這些單體中之苯環可帶有其他之取代基。此取代基適合在特定限制內修改由這些單體製造之聚合物之性質。因此，其可特別地以目標方式將依照本發明感測器之可應用相關性質最適化。

適合之取代基特別為鹵素、 NO_2 、具1至20個碳原子之烷基(較佳為甲基)、具1至20個碳原子之烷氧基、具1至20個碳原子之羧基烷基、具1至20個碳原子之羰基烷基、或具1至20個碳原子之 $-\text{OCOO}-$ 烷基。這些基團中之烷鏈本身可視情況地在非相鄰位置經取代或以二價雜原子或基(例如， $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、或 $-\text{OCOO}-$)插入。

第c)組：含雜原子之單體，例如，氯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、與甲基丙烯醯胺，或有機金屬化合物，例如，



第 d) 組：聚合物折射率之增加亦可藉由含羧基單體之共聚合及將所得「酸性」聚合物轉化成具相當高原子量之金屬 (例如，較佳為 K、Ca、Sr、Ba、Zn、Pb、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Mn、Sn、或 Cd) 之對應鹽而完成。

對由其製造之聚合物之折射率有重大貢獻之上述單體可彼此均聚合或共聚合。其亦可與特定比例之對折射率較無貢獻之單體共聚合。此具有較低折射率貢獻之可共聚合單體為，例如，含純脂族殘基之丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、或乙烯醚或乙烯酯。

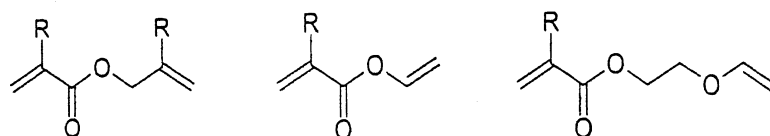
此外，可用於由藉自由基製造之聚合物製造交聯聚合物芯之交聯劑，亦均為可與上述單體共聚合或可依序與聚合物交聯反應之二官能基或多官能基化合物。

適當交聯劑之實例示於以下，其為了系統化而分組：

第 1 組：芳族或脂族二-或多羥基化合物之貳丙烯酸酯、貳甲基丙烯酸酯、與貳乙烯醚，此化合物特別是丁二醇 (丁二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、丁二醇貳乙烯醚)、己二醇 (己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、己二醇貳乙烯醚)、異戊四醇、氫醌、貳羥基苯基甲烷、貳羥基苯基醚、貳羥基甲基苯、聯酚 A，或具有環氧乙烷間隔劑、環氧丙烷間隔劑、或混合環氧乙烷/環氧丙烷間隔劑。

得自此組之其他交聯劑為，例如，二-或多乙烯基化合物，如二乙烯苯，或亞甲基貳丙烯酸醯胺、三聚氰酸三烯丙酯

、二乙烯基伸乙基脛、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三乙烯基醚、異戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、異戊四醇四乙烯基醚，及具有二或更多個不同反應性末端之交聯劑，例如，下式之(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙酯：



其中 R 為氫或甲基。

第2組：以交聯方式作用，但是在大部份之情形為交聯後方式(例如，在加溫或乾燥時)，及共聚合至芯或殼聚合物中成為共聚物之反應性交聯劑。

其實例為：N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、丙烯酸醯胺基羥乙酸、及醚及/或其與 C₁-至 C₆-醇之酯、二丙酮丙烯酸醯胺(DAAM)、甲基丙烯酸甘油酯(GMA)、甲基丙烯酸醯氧基丙基三甲氧基矽烷(MEMO)、乙烯基三甲氧基矽烷、與間異丙烯基汴基異氰酸酯(TMI)。

第3組：已藉不飽和羧酸之共聚合加入聚合物之羧基經多價金屬離子以橋狀方式交聯。用於此目的之不飽和羧酸較佳為丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸酐、伊康酸、與反丁烯二酸。適合之金屬離子為 Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Pb、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Mn、Sn、與 Cd。特佳為 Ca、Mg、Zn、Ti、與 Zr。

第4組：後交聯添加劑，取其表示與聚合物不可逆地反應(藉由加成或較佳為縮合反應)而形成網路之貳或多官能化

添加劑。其實例為每個分子含以下反應性基至少之二之化合物：環氧化物、吡啶、異氰酸基、酸氯、碳化二醯亞胺、或羰基，此外，例如，3,4-二羥基咪唑啉酮與其衍生物（得自 BASF 之®Fixapret 產品）。

如以上所解釋，含反應性基（例如，環氧化物與異氰酸基）之後交聯添加劑在聚合物中需要交聯之互補反應性基。因此，例如，異氰酸基反應醇產生胺甲酸酯，與胺產生尿素衍生物，而環氧化物反應這些互補基而各產生羥基醚與羥基胺。

亦取名詞後交聯表示系統之光硬化或氧化性或空氣-或水分誘發硬化。

上述單體與交聯劑可以得到具有所需折射率及必要安定性標準與機械性質之視情況地交聯（共）聚合物之方式，如所需及以目標方式彼此組合及（共）聚合。

此外，例如，為了如所需設定芯及/或殼聚合物之玻璃轉移溫度或機械性質，亦可將其他共單體共聚合，例如，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯酯、丁二烯、乙烯、或苯乙烯。

依照本發明同樣較佳為以接枝進行有機聚合物之殼之應用，較佳為藉乳化聚合或 ATR 聚合。在此可對應地使用上述之方法及單體。

特別是使用無機芯時，亦較佳為使芯接受造成在將殼聚合於其上之前結合殼之預處理。其通常包括非常廣泛種類之無機材料之顆粒表面之化學官能化，如由文獻所得知。

特佳為涉及對作為活性鏈端之化學官能基表面造成殼聚合物接枝之應用。在此可特別地提及之實例為終端雙鍵、環氧基官能基與可多縮合基。以聚合物將帶羥基表面官能化揭示於，例如，EP-A-337 144專利。其他修改顆粒表面之方法對熟悉此技藝者為已知的，而且敘述於，例如，各種教科書，如 Unger, K.K.之Porous Silica, Elsevier Scientific Publishing Company (1979)。

依照本發明之感測器本身可為作為最終產品銷售之塑膠感測器。在本發明之另一個較佳具體實施例中，感測器為適合塗覆表面之膜。依照本發明之感測器材料之另一個應用領域為裝飾性應用。因此，可將依照本發明之感測器材料整合至織物中，如布料，特別是運動布料。例如，運動鞋之一些部份可由這些材料製造。如果此材料用於在移動時變形之領域，除了角度相關顏色效果，亦觀察到隨材料之拉伸及壓縮而關連之進一步顏色效果。在本發明之更佳具體實施例中，將感測器轉化成顏料。以此方式可得之顏料特別適合用於油漆、表面塗料、印刷墨水、塑膠、陶瓷、玻璃、及化妝調配物。這些顏料在機械壓迫時呈現以上討論之顏色效果，因此可發展另外之裝飾性效果。因此，其亦可混合商業可得顏料使用，例如，無機與有機吸收顏料、金屬效果顏料、與LCP顏料。此外，依照本發明之顆粒亦適合顏料製品之製造及乾燥製品之製造，例如，球粒。此型顏料顆粒較佳為具有具5微米-5毫米平均粒度之小板形結構。

例如，顏料可藉由首先由芯/殼顆粒製造膜(其可視情況地硬化)而製造。繼而以切割或壓碎之方式，如果需要，及後續研磨，將膜粉碎而產生適當大小之顏料。例如，此操作可以連續帶方法進行。

依照本發明之顏料然後可用於表面塗料、粉末塗料、油漆、印刷墨水、塑膠、與化妝調配物(例如，口紅、指甲油、化妝膏、粉盒粉、化妝品、洗髮精、及卸妝粉與膠體)之上色。

在此所上色應用系統中之顏料濃度基於系統之總固體含量通常為0.1至70重量%，較佳為0.1至50重量%，而且特別是1.0至20重量%。其通常視指定應用而定。塑膠通常包含基於塑膠組合物為0.01至50重量%，較佳為0.01至25重量%，特別是0.1至7重量%之量之依照本發明之顏料。在塗料領域中，顏料混合物係以基於塗料分散液為0.1至30重量%，較佳為1至10重量%之量使用。在黏合劑系統之上色中，例如，油漆與凹版印刷、膠版印刷或網印用印刷墨水，或作為印刷墨水母體，例如，高上色漿料、球粒、小球等之形式，具球形著色劑(例如， TiO_2 、碳黑、氧化鉻、氧化鐵、與有機「著色顏料」)之顏料混合物，已證明為特別適合的。通常將顏料以2-35重量%，較佳為5-25重量%，而且特別是8-20重量%之量加入印刷墨水中。膠版印刷墨水可包含至多40重量%或更多量之顏料。印刷墨水母體(例如，球粒、小球、餅等之形式)除了黏合劑與添加劑亦包含至多95重量%之依照本發明之顏料。本發明因此亦關於包含依照本發

明之顏料之調配物。

以下之實例意圖更詳細地解釋本發明而非限制之。

實例

使用之簡寫：

BDDA	丁-1,4-二醇二丙烯酸酯
SDS	十二碳基硫酸鈉鹽
SDTH	二硫磺酸鈉
APS	過氧貳硫酸銨
KOH	氫氧化鉀
ALMA	甲基丙烯酸烯丙酯
MMA	甲基丙烯酸甲酯
EA	丙烯酸乙酯

實例 1：芯/殼顆粒之製造

將保持在4°C之混合物，其包括217克水、0.4克丁二醇二丙烯酸酯、3.6克苯乙烯(BASF，去安定)、與80毫克十二碳基硫酸鈉(SDS; Merck)，引入預熱至75°C，裝有推進器攪拌器、氬保護性氣體入口、與回流冷凝器之攪拌反應器中，及以劇烈攪拌分散。在引入後藉由直接連續加入50毫克二硫磺酸鈉(Merck)、250毫克過氧貳硫酸銨(Merck)、及又50毫克二硫磺酸鈉(Merck)而直接引發反應，其在各情形溶於5克水中。10分鐘後，經210分鐘時間連續地計量包含6.6克丁二醇二丙烯酸酯、59.4克苯乙烯(BASF，去安定)、0.3克SDS、0.1克KOH、與90克水之單體乳液。不再加入而將反應器內容物攪拌30分鐘。繼而經90分鐘時間連續地計量

包含3克甲基丙烯酸烯丙酯、27克甲基丙烯酸烯甲酯(BASF, 去安定)、0.15克SDS (Merck)、與40克水之第二單體乳液。繼而不再加入而將反應器內容物攪拌30分鐘。繼而經180分鐘時間連續地計量包含130克丙烯酸烯乙酯(BASF, 去安定)、139克水與0.33克SDS (Merck)之單體乳液。繼而將混合物攪拌又60分鐘以實際上完成單體之反應。繼而將芯/殼顆粒沉澱在1公升甲醇中, 加入1公升水, 及以吸濾將顆粒濾出及乾燥。

芯/殼顆粒之掃描及穿透電子顯微照片顯示顆粒具有220奈米之粒度。

類似地進行實驗, 經起初引入混合物中之界面活性劑濃度可改變顆粒之粒度。選擇對應量界面活性劑得到以下之粒度:

界面活性劑之量[SDS毫克數]	粒度[奈米]
80	220
90	200
100	180
110	160

實例1a: 具有乳白色效果之膜之製造

在Collin 300P壓機中無壓力將由實例1所得之芯/殼顆粒加熱至120°C之溫度, 及以30巴之壓力壓製產生膜。在冷卻至室溫後, 再度降壓。

結果為其中芯/殼顆粒形成緊密球粒充填之膜(圖1)。此膜

首先呈現與視角相關之顏色效果，其次為在膜伸長或壓縮時發生之顏色效果。圖2顯示此型感測器膜(芯/殼顆粒之粒度：200奈米)在膜之鬆弛狀態($\epsilon=0$)及伸長原始膜長之6%($\epsilon=6$)與12%($\epsilon=12$)後測量之吸收光譜。光譜係使用Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS光譜儀記錄。

實例2：芯/殼顆粒之球粒之製造

3公斤得自實例1之芯/殼顆粒在冰冷之切割研磨器(Rapid, 1528型)中粉碎，繼而混合2重量%黑色顏料(Iriodin[®] 600或Black Mica[®]; Merck)或0.2重量%彩色吸收顏料(例如，PV-Echtblau A2R; Clariant)，及適當之處理助劑(0.1重量%抗氧化劑、0.2重量%UV安定劑、0.2重量%脫模劑、與0.2重量%流動改良劑)。在桶式混合器(Engelmann; ELTE 650型)15分鐘後，混合物在單螺絲擠製器(Plasti-Corder; Brabender; 螺絲直徑19毫米，具1-孔模(3毫米))中複合。在冷卻區後，擠製物在A 90-5粒化器(Automatik)中粒化。繼而在桶式混合器中將0.2重量%脫模劑經10分鐘時間加入球粒中。

實例3：具有乳白色效果之感測器或膜之製造

在Collin 300P壓機中無壓力將2克得自實例2之球粒加熱至120°C之溫度，及以30巴之壓力壓製產生膜。在冷卻至室溫後，再度降壓。

穿透電子顯微照片(圖3)顯示具有180奈米大小之顆粒，及在各情形有對比材料顆粒。可見到芯在殼基質中之對齊產生幾乎不受對比材料影響之延伸晶格。

光學分析(可見光或UV反射光譜術)證實，具有160奈米大小之芯/殼顆粒造成具有藍色基色之膜(圖4)，具有180奈米大小之芯/殼顆粒造成具有綠色基色之膜(圖5)，及具有220奈米大小之芯/殼顆粒造成具有紅色基色之膜(圖6)。光譜係使用具光具座之Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR光譜儀測量。在單光束操作中在各不規則照射角記錄導引之反射，及藉單通道光譜將光譜標準化。此光譜證實感測器膜之顏色跳動之目視印象。

觀察到伸長及壓縮相關效果如實例1a所述之相似顏色變化。

實例4：藉注射模製製造模製物

3公斤得自實例1之芯/殼顆粒在冰冷之快速研磨器中粉碎，繼而在桶式混合器(Engelmann)中經30分鐘時間混合120克顏料(Iriodin[®] 600)。所得混合物在Plasti-Corder(Brabender)中複合，在ASG 5-1粒化器(Automatik)中粉碎，及在Klöckner Ferromatik 75 FX 75-2F注射模製機中進一步處理，得到具有隨壓縮及伸長而改變之光學效果之模製物。

實例5：具二氧化矽芯(150奈米)之芯/殼顆粒之製造

將66克Monospher[®] 150懸浮液(Merck；固體含量38重量%，相當於25克SiO₂單球粒；平均粒度150奈米；平均粒度之標準差<5%)與354克水引入保持在25°C，裝有氫保護性氣體入口、回流冷凝器、與推進器攪拌器之攪拌之雙壁反應器中，加入450毫克三氯化鋁六水合物(Acros)於50毫升水之溶液，及將混合物劇烈地攪拌30分鐘。繼而加入40毫克十二

碳硫酸鈉於50克水之溶液，及將混合物劇烈地攪拌又30分鐘。

然後直接依序加入50毫克二硫磺酸鈉、150毫克過氧貳硫酸銨、及又50毫克二硫磺酸鈉，在各情形於5克水中。在加入後立即將反應器加熱至75°C，及經120分鐘時間連續計量25克丙烯酸乙酯。反應器內容物繼而在75°C攪拌又60分鐘以完成單體之反應。

將所得混合材料濾出及乾燥，而且依照實例2轉化成膜，或依照實例3注射模製得到模製物。所得之感測器材料同樣呈現角度及壓縮或伸長相關光學效果。

實例6：包含具二氧化矽芯(250奈米)之芯/殼顆粒之感測器材料之製造

懸浮60克 Monospher[®] 250(Merck；平均粒度250奈米：平均粒度之標準差<5%)。將3.2克 AlCl₃與1.9克 Na₂SO₄加入懸浮液。在pH=2.6及75°C逐滴加入5.9克3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷。在75°C，藉由加入氫氧化鈉溶液設定pH=8.5。在水解後，分離所得粉末及乾燥。

將90克水與50毫克十二碳基硫酸鈉加入10克官能化 Monospher[®] 250，及將混合物劇烈地攪拌1日以分散。繼而在均化器(Niro Soavi, NS1001L)中分散懸浮液。將70克水加入分散液，及將混合物冷卻至4°C。

繼而將分散液引入裝有氫保護性氣體入口、回流冷凝器、與推進器攪拌器之攪拌之雙壁反應器中。然後直接依序加入50毫克二硫磺酸鈉、150毫克過氧貳硫酸銨、及又50

毫克二硫磺酸鈉，在各情形於5克水中。在加入後立即將反應器加熱至75°C，及經120分鐘時間連續計量10克丙烯酸乙酯與20克水之乳液。反應器內容物繼而在75°C攪拌又60分鐘以完成單體之反應。

所得混合材料在10克氯化鈣與500克水之溶液中沉澱，濾出及乾燥，而且依照實例2轉化成膜，或依照實例3注射模製得到模製物。所得之感測器材料同樣呈現角度及壓縮或伸長相關光學效果。

實例7：包含具有由二氧化矽建立之芯與二氧化鈦外鞘之芯/殼顆粒之感測器材料之製造

在40°C將80克得自Merck KGaA之Monospher[®] 100(具100奈米平均大小之單分散二氧化矽球，標準差<5%)分散於800毫升乙醇。包括50克正鈦酸四乙酯(Merck KGaA)與810毫升乙醇之新鮮製備溶液隨去離子水以劇烈攪拌計量至Monospher/乙醇分散液。計量起初以0.03毫升/分鐘(鈦酸鹽溶液)或0.72毫升/分鐘之逐滴加入速率進行5分鐘。然後將鈦酸鹽溶液以0.7毫升/分鐘及水以0.03毫升/分鐘加入，直到對應之容器完全清空。為了進一步處理，將乙醇分散液在70°C回流下冷卻攪拌，及經15分鐘時間加入溶於10毫升乙醇之2克甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷(ABCR)。在混合物已回流過夜後，將所得粉末分離及乾燥。將90克水與50毫克十二碳基硫酸鈉加入10克官能化二氧化矽/二氧化鈦混合顆粒，及將混合物劇烈攪拌1日以分散。繼而在均化器(Niro Soavi, NS1001L)中分散懸浮液。將70克水加入分散

液，及將混合物冷卻至4℃。

繼而將分散液引入裝有氫保護性氣體入口、回流冷凝器、與推進器攪拌器之攪拌之雙壁反應器中。然後直接依序加入50毫克二硫磺酸鈉、150毫克過氧貳硫酸銨、及又50毫克二硫磺酸鈉，在各情形於5克水中。在加入後立即將反應器加熱至75℃，及經120分鐘時間連續計量10克丙烯酸乙酯與20克水之乳液。反應器內容物繼而在75℃攪拌又60分鐘以完成單體之反應。

所得混合材料在10克氯化鈣與500克水之溶液中沉澱，濾出及乾燥，而且依照實例2轉化成膜，或依照實例3注射模製得到模製物。所得之感測器材料同樣呈現角度及壓縮或伸長相關光學效果。

實例8：壓力顯示

藉夾環之助將依照實例3之感測器膜(厚度1毫米)夾在壓力線之開放連接器上。在將真空泵(水噴射泵)連接線後，以產生之壓力差使膜伸長。在過程中，感受到之顏色由綠-藍色(視視角而定)變成應用水噴射泵後之紅-黃色。在將泵關閉後，膜遲滯且感受到之顏色再度為綠-藍色。

【圖式簡單說明】

圖1依照實例1a製造之膜之平面圖之穿透電子顯微照片(芯/殼顆粒之粒度：180奈米)。

圖2依照實例1a之感測器膜(芯/殼顆粒之粒度：200奈米)在膜之鬆弛狀態($\epsilon=0$)及伸長原始膜長之6% ($\epsilon=6$)與12% ($\epsilon=12$)後測量之吸收光譜。光譜係使用Perkin Elmer Lambda

900 UV/VIS光譜儀記錄。

圖3依照實例1至3製造之膜之平面圖之穿透電子顯微照片(芯/殼顆粒之粒度：180奈米；對比材料：4重量%之Iriodin™ 600)。除了有序之芯/殼顆粒(暗灰色點)，可見到對比材料Iriodin™ 600之顆粒。

圖4如實例3所述而製造，具160奈米大小之芯/殼顆粒之膜之反射光譜。光譜係使用具光具座之Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR光譜儀測量。在單光束操作中在各不規則照射角記錄導引之反射，及藉單通道光譜將光譜標準化。此光譜證實膜之顏色跳動之目視印象。

第5圖如實例3所述而製造，具180奈米大小之芯/殼顆粒之膜之反射光譜。光譜係使用具光具座之Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR光譜儀測量。在單光束操作中在各不規則照射角記錄導引之反射，及藉單通道光譜將光譜標準化。此光譜證實膜之顏色跳動之目視印象。

第6圖如實例3所述而製造，具220奈米大小之芯/殼顆粒之膜之反射光譜。光譜係使用具光具座之Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR光譜儀測量。在單光束操作中在各不規則照射角記錄導引之反射，及藉單通道光譜將光譜標準化。此光譜證實膜之顏色跳動之目視印象。

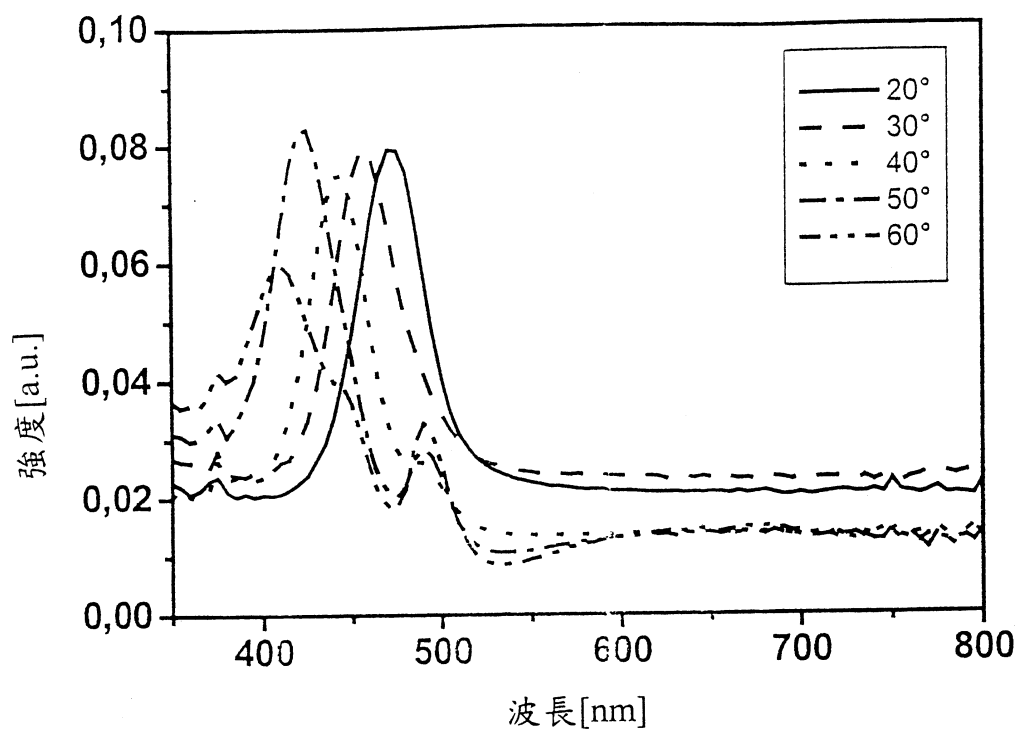


圖 2

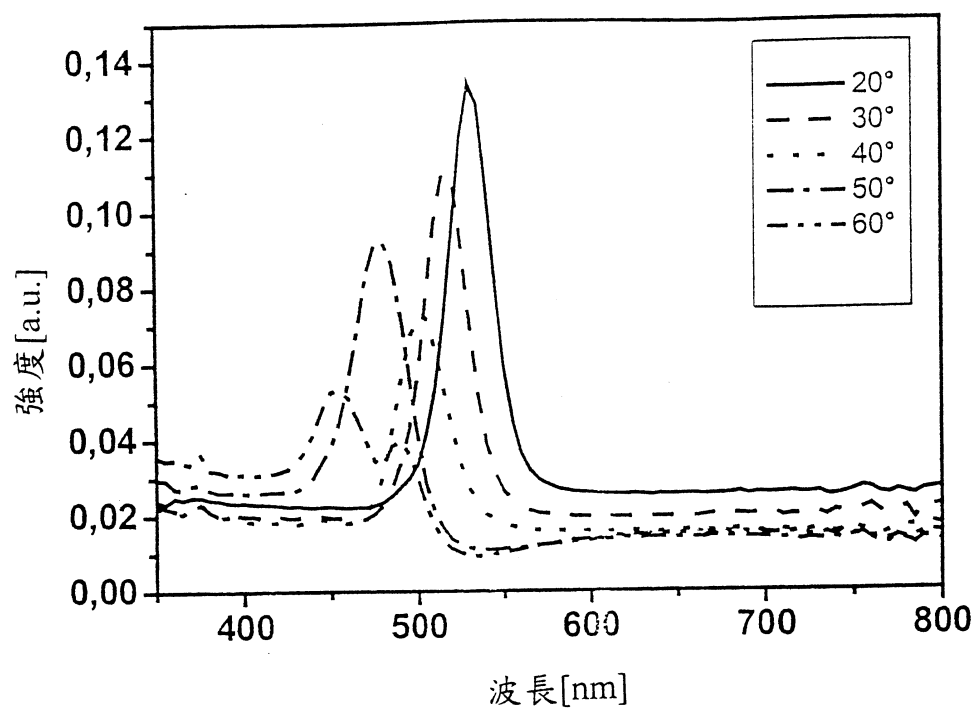


圖 3

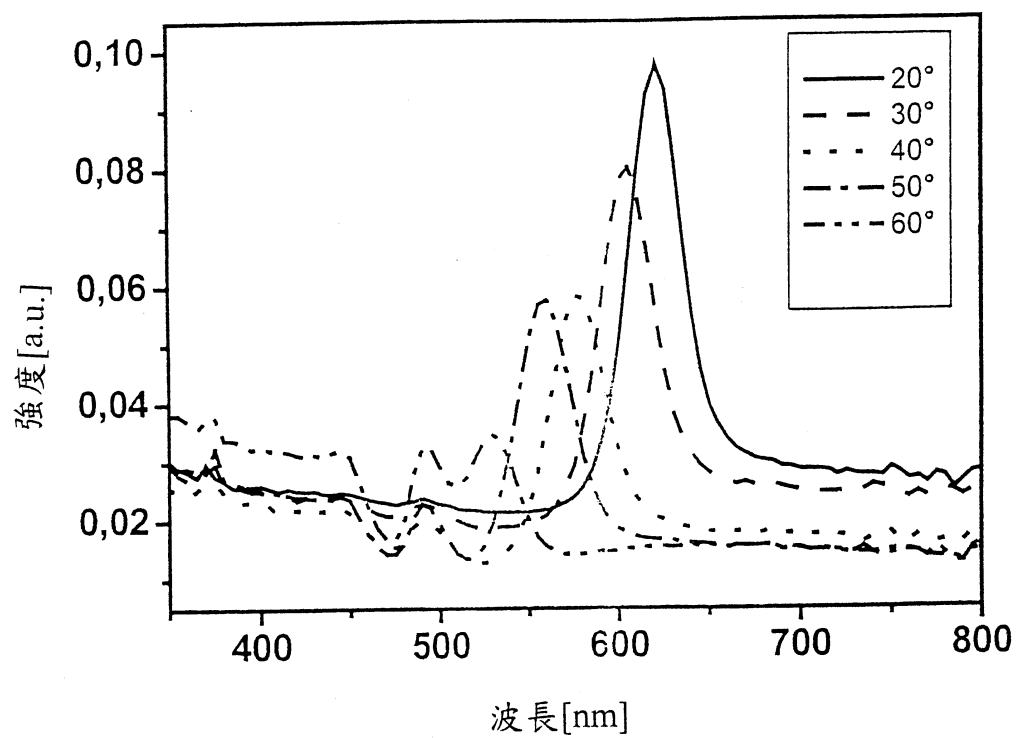


圖 4

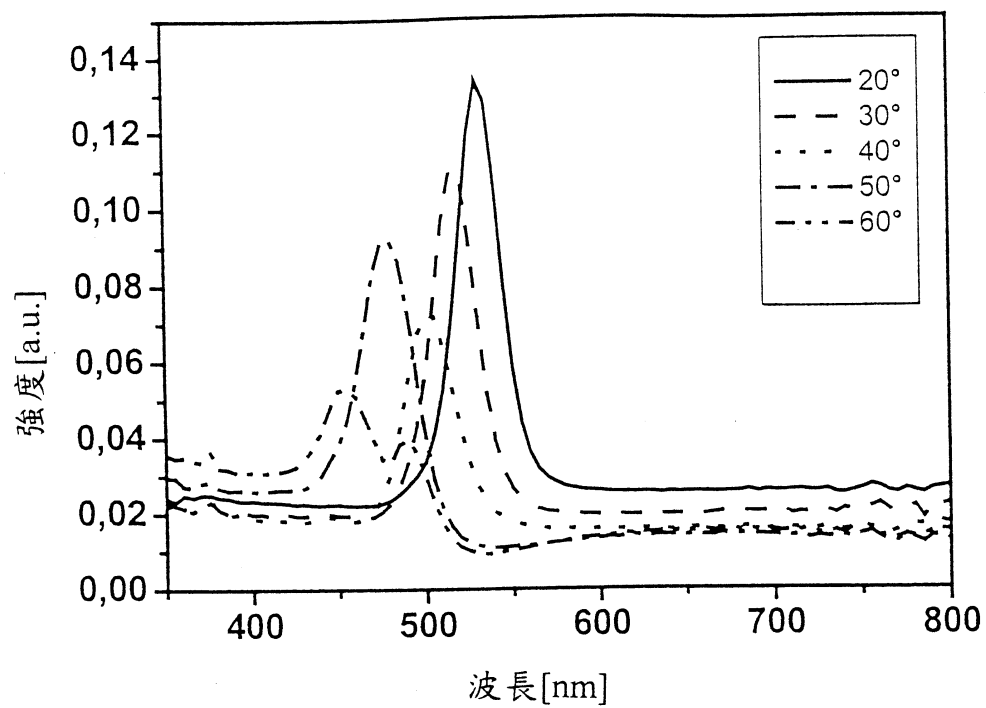


圖 5

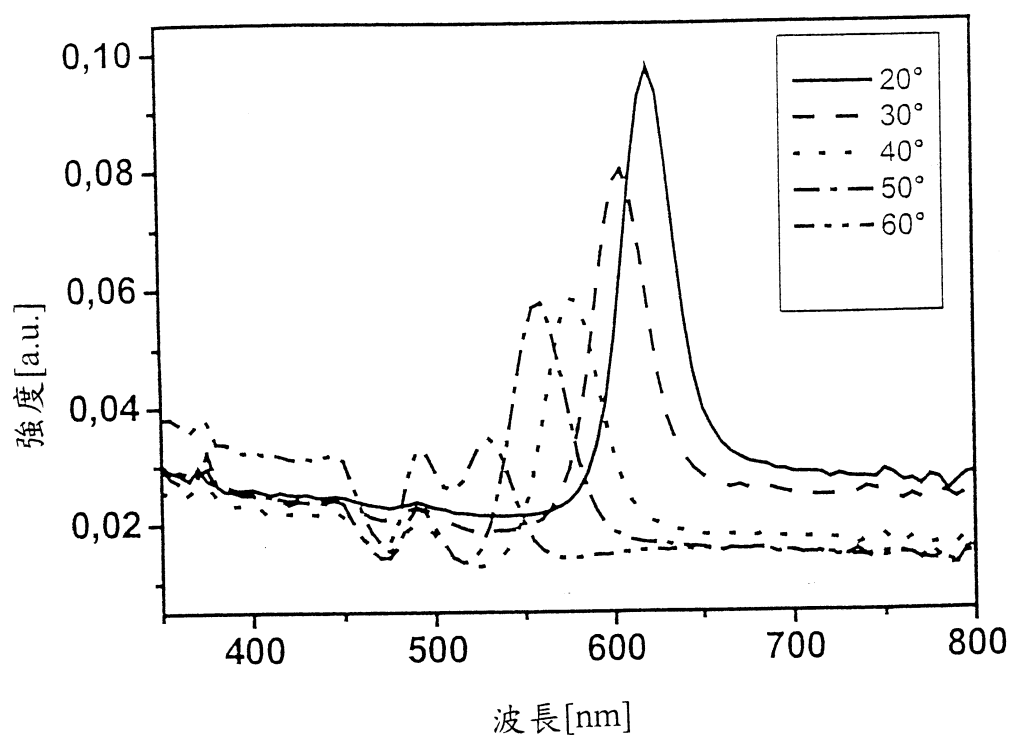


圖 6

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

95 10 24

則可提供此型可使用肉眼目視偵測機械力之感測器。

本發明之第一標的因此為芯/殼顆粒(其殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異)用於製造偵測機械力作用之感測器之用途。

在依照本發明之較佳具體實施例中，將芯/殼顆粒在其依照本發明使用前轉化成感測器，特別是膜或注射模製物。

結果，本質上包括芯/殼顆粒(其殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異)之膜作為偵測組件上機械力作用之表面塗層之用途為本發明之進一步標的。

為了本發明之目的，較佳為將至少一種對比材料加入基質中。此對比材料在力作用時放大芯/殼顆粒之光學效果，因此簡化目視偵測。

本發明進一步關於本質上包括芯/殼顆粒之用於偵測機械力作用之感測器，此顆粒之殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異，而且已將至少一種對比材料加入基質中。

為了製造此型感測器，將芯/殼顆粒混合至少一種對比材料。然後視感測器之意圖空間設計而定進一步處理混合物。

本發明因而亦關於一種製造用於偵測機械力作用之感測器之方法，其特徵為，在第一步驟中，將芯/殼顆粒(其殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分

布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異)混合至少一種對比材料。

以下取名詞「感測器」表示明確地為本發明之標的之感測器及如果依照本發明使用具上示定義之依照本發明之芯/殼顆粒而得之感測器。

依照本發明，可使用之芯/殼顆粒為本質已知的

EP-A-0 441 559專利敘述層間具有不同折射率之芯/殼聚合物及其作為紙塗料組合物用添加劑之用途。

EP-A-0 955 323專利敘述芯/殼顆粒，其芯與殼材料可形成二相系統，及其特徵為殼材料可成膜且芯在殼之膜形成條件下為本質上尺寸安定，僅被殼材料膨脹至非常小之程度或完全不膨脹，而且具有單分散粒徑分布，芯材料與殼材料之折射率間之差異為至少0.001。其亦敘述此芯/殼顆粒之製造及其用於製造效果著色劑之用途。效果著色劑之製法包含以下步驟：將芯/殼顆粒塗佈於低黏著力基材，如果需要則蒸發或逐出存在於塗佈層中之任何溶劑或稀釋劑，將芯/殼顆粒之殼材料轉移至液態、軟或黏彈性基質相中，使芯/殼顆粒之芯定向而至少形成具規則結構之域，將殼材料硬化以將規則芯結構固定，使硬化膜自基材脫離，如果欲製造顏料或粉末，則將脫離膜粉碎成所需粒度。在EP-A-0 955 323專利揭示之這些芯/殼顆粒中，芯在殼基質上「浮動」；熔化物中不形成長範圍之芯次序，在域中僅有封閉範圍之芯次序。這些顆粒因此僅限於適合以聚合物之一般方法處理。

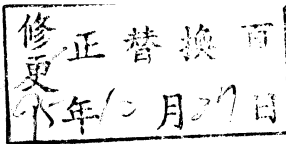
早期之德國專利申請案DE 10145450.3揭示具光學效果之模製物，其本質上包括其殼形成基質及其芯為本質上固態且具有本質上單分散粒徑分布之芯/殼顆粒。此芯材料與殼材料之折射率不同，產生該光學效果，較佳為乳白光。

依照本發明所利用之效果為感測器因感測器材料之伸長及壓縮之顏色變化(圖2)。如DE 101 45 450.3專利所揭示及圖1所證實，在依照本發明使用時或在依照本發明之感測器中，芯/殼顆粒形成所謂之晶格。晶格為芯/殼顆粒或殼基材中之芯之封閉或最接近充填。觀察到之感測器顏色係由此膠體結晶之晶格分離決定。這些分離在伸長及壓縮過程時改變，結果觀察到之顏色亦如此。

較佳地加入之對比材料產生依照本發明之感測器中觀看顏色效果之亮度、對比及深度之增加。為了本發明之目的，取名詞對比材料表示造成光學效果之此型強化之所有材料。對比材料通常為顏料。

為了本發明之目的，在此取名詞顏料表示任何在光之可見光波長區域呈現光學效果之固態物質。依照本發明，在此將名詞顏料特別地應用於符合DIN 55943或DIN 55945之顏料定義之物質。依照此定義，顏料為實際上不溶於塗佈介質之無機或有機，有色或無色著色劑。依照本發明，無機與有機顏料均可使用。

依照其作用之物理模式，顏料可分為吸收顏料及光澤顏料。吸收顏料為吸收至少一部份可見光因此造成顏色印象，而且在極端之情形呈現黑色之顏料。依照DIN 55943或DIN

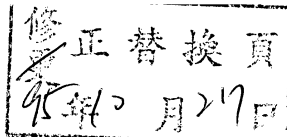


伍、中文發明摘要：

本發明係關於芯/殼顆粒(其殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異)其在製造偵測機械力作用之感測器上用途，及本質上包括芯/殼顆粒之具有光學效果之感測器，此顆粒之殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異，其特徵為已將至少一種對比材料加入基質中。

陸、英文發明摘要：

The invention relates to the use of core/shell particles whose shell forms a matrix and whose core is essentially solid and has an essentially monodisperse size distribution, where a difference exists between the refractive indices of the core material and shell material, for the production of sensors for the detection of the action of mechanical force, and to sensors having an optical effect, essentially consisting of core/shell particles whose shell forms a matrix and whose core is essentially solid and has an essentially monodisperse size distribution, where a difference exists between the refractive indices of the core material and shell material, which are characterised in that at least one contrast material has been incorporated into the matrix.



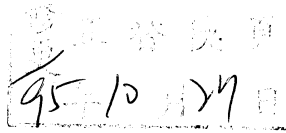
拾、申請專利範圍：

1. 一種芯/殼顆粒之用途，其係用於製造偵測機械力作用之感測器，其殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異。
2. 根據申請專利範圍第1項之芯/殼顆粒之用途，其特徵為以將至少一種對比材料加入基質中。
3. 一種本質上包括芯/殼顆粒之膜之用途，其係作為用於偵測組件上機械力作用之表面塗層，其殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異。
4. 根據申請專利範圍第3項之膜之用途，其特徵為以將至少一種對比材料加入基質中。
5. 一種用於偵測機械力作用之感測器，其本質上包括芯/殼顆粒，其殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異，及已將至少一種對比材料加入基質中。
6. 根據申請專利範圍第5項之感測器，其特徵為芯/殼顆粒具有約5奈米至約2000奈米範圍之平均顆粒直徑。
7. 根據申請專利範圍第6項之感測器，其特徵為芯/殼顆粒具有約40至500奈米範圍之平均顆粒直徑。
8. 根據申請專利範圍第6項之感測器，其特徵為芯/殼顆粒具有約5至20奈米範圍之平均顆粒直徑。
9. 根據申請專利範圍第5至8項中任一項之感測器，其特徵

95 10 29

為芯材料與殼材料之折射率間差異為至少0.001。

10. 根據申請專利範圍第9項之感測器，其特徵為芯材料與殼材料之折射率間差異為至少0.01。
11. 根據申請專利範圍第10項之感測器，其特徵為芯材料與殼材料之折射率間差異為至少0.1。
12. 根據申請專利範圍第5至8項中任一項之感測器，其特徵為至少一種對比材料為顏料。
13. 根據申請專利範圍第12項之感測器，其特徵為該顏料為吸收顏料。
14. 根據申請專利範圍第12項之感測器，其特徵為該顏料為黑色顏料。
15. 根據申請專利範圍第5至8項中任一項之感測器，其特徵為至少一種對比材料之粒度為芯材料粒度之至少兩倍。
16. 根據申請專利範圍第15項之感測器，其特徵為至少一種對比材料之粒度為芯材料粒度之至少四倍。
17. 根據申請專利範圍第5至8項中任一項之感測器，其特徵為感測器包含基於感測器重量為至少0.05重量%之對比材料。
18. 根據申請專利範圍第17項之感測器，其特徵為感測器包含至少0.2重量%之對比材料。
19. 根據申請專利範圍第18項之感測器，其特徵為感測器包含至少1重量%之對比材料。
20. 根據申請專利範圍第5至8項中任一項之感測器，其特徵為感測器同時為壓力控制閥或感測器連接壓力控制閥。



21. 根據申請專利範圍第5項之感測器，其特徵為感測器為適合作為表面塗層之膜之形式。
22. 根據申請專利範圍第5項之感測器，其特徵為感測器為測量條之形式。
23. 一種製造用於偵測機械力作用之感測器之方法，其特徵為，在第一步驟中，將芯/殼顆粒混合至少一種對比材料，該芯/殼顆粒之殼形成基質及其芯本質上為固體且具有本質上單分散粒徑分布，其中芯材料與殼材料之折射率間存在差異。
24. 根據申請專利範圍第23項之製造感測器之方法，其特徵為使混合物在殼可流動之溫度接受機械力。
25. 根據申請專利範圍第24項之製造感測器之方法，其特徵為，在後續步驟中，在機械力作用下將混合物冷卻至殼不再流動之溫度。
26. 根據申請專利範圍第24或25項之製造感測器之方法，其特徵為混合物接受機械力之溫度高於殼之玻璃轉移溫度至少40°C。
27. 根據申請專利範圍第26項之製造感測器之方法，其特徵為混合物接受機械力之溫度高於殼之玻璃轉移溫度至少60°C。
28. 根據申請專利範圍第24或25項之製造感測器之方法，其特徵為機械力之作用係藉單軸壓製發生。
29. 根據申請專利範圍第24或25項之製造感測器之方法，其特徵為機械力之作用係在注射模製操作時發生。

修正替換頁
85年10月27日

30. 根據申請專利範圍第24或25項之製造感測器之方法，其特徵為機械力之作用係在擠製時發生。