

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01L 1/24

G01L 11/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03803176.0

[43] 公开日 2005年6月15日

[11] 公开号 CN 1628242A

[22] 申请日 2003.1.7 [21] 申请号 03803176.0

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 1 [33] DE [31] 10204339.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/000046 2003. 1. 7

[87] 国际公布 WO2003/064988 德 2003. 8. 7

[85] 进入国家阶段日期 2004. 8. 2

[71] 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 H·温克勒 R·安泽尔曼

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书2页 说明书28页 附图6页

[54] 发明名称 伸长和压缩传感器

[57] 摘要

本发明涉及包括壳和核的核-壳颗粒，壳形成基质和核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中核材料的折射指数与壳材料的折射指数不同。本发明尤其涉及该颗粒用于生产检测机械力的传感器的用途，和涉及具有光学效应的传感器，它主要由包括壳和核的核-壳颗粒组成，壳形成基质和核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中核材料的折射指数与壳材料的折射指数不同。本发明的颗粒的特征在于至少一种反差材料贮存在基质中。

ISSN 1008-4274

1. 核/壳颗粒在用于检测机械力作用的传感器的生产中的用途，所述核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存在差异。

2. 根据权利要求1的核/壳颗粒的用途，其特征在于至少一种反差材料已经被引入基质中。

3. 基本上由核/壳颗粒组成的膜作为表面涂层用于检测在组件上的机械力作用的用途，所述核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存在差异。

4. 根据权利要求3的膜的用途，其特征在于至少一种反差材料已经被引入基质中。

5. 基本上由核/壳颗粒组成的用于检测机械力作用的传感器，所述核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存在差异和至少一种反差材料已经被引入到基质中。

6. 根据权利要求5的传感器，其特征在于核/壳颗粒具有约5 - 2000 nm、优选约5 - 20 nm或在40-500 nm范围的平均粒径。

7. 根据前述权利要求中至少一项的传感器，其特征在于在核材料和壳材料的折射指数之间的差异是至少0.001，优选至少0.01和特别优选至少0.1。

8. 根据前述权利要求中至少一项的传感器，其特征在于至少一种反差材料是颜料，优选为吸收颜料和特别优选为黑色颜料。

9. 根据前述权利要求中至少一项的传感器，其特征在于至少一种反差材料的粒度是核材料粒度的至少两倍，其中至少一种反差材料的粒度优选是核材料粒度的至少四倍。

10. 根据前述权利要求中至少一项的传感器，其特征在于以传感器的

重量为基础计，该传感器包括至少0.05重量%的反差材料，特别优选的是该传感器包括至少0.2重量%和尤其优选至少1重量%的反差材料。

11. 根据前述权利要求中至少一项的传感器，其特征在于该传感器同时是压力控制阀或该传感器附属于压力控制阀。

12. 根据前述权利要求中至少一项的传感器，其特征在于传感器是膜的形式，它适合于表面的涂层。

13. 根据前述权利要求中至少一项的传感器，其特征在于该传感器是测量条的形式。

14. 用于检测机械力作用的传感器的生产方法，该方法的特征在于：在第一步骤中，核/壳颗粒与至少一种反差材料进行混合，所述核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存在差异。

15. 根据权利要求11的传感器的生产方法，其特征在于混合物在壳可流动的温度下经受机械力作用。

16. 根据权利要求12的传感器的生产方法，其特征在于在后续步骤中，混合物在机械力的作用下被冷却至壳不再能流动的温度。

17. 根据权利要求12和13中至少一项的传感器的生产方法，其特征在于混合物经受机械力作用的温度是比壳的玻璃化转变温度高至少40℃，优选高至少60℃。

18. 根据权利要求12-14中至少一项的传感器的生产方法，其特征在于机械力的作用是通过单轴压制来产生。

19. 根据权利要求12-14中至少一项的传感器的生产方法，其特征在于机械力的作用是在注射模塑操作中产生。

20. 根据权利要求12-14中至少一项的传感器的生产方法，其特征在于机械力的作用是在挤出过程中产生。

伸长和压缩传感器

本发明涉及核/壳颗粒在用于检测机械力作用的传感器的生产中的用途，和涉及用于检测机械力作用的相应传感器以及涉及这一类型的传感器的生产方法。

现有技术公开了很多检测机械力作用的方法。尤其，伸长和压缩过程的测量和压力的测定是在实践中常常所遇到的需求。这些机械影响的普通检测系统利用阻力的变化来使机械力的作用变得可见。因此，例如，欧洲专利申请EP-A-0 469 336描述了阻力型压力传感器，其中两个或四个欧姆电阻器附属于薄膜上，要求离边缘最近的电阻器是在薄膜区域之外，在该区域中预期有最大伸长或压缩。包含导电聚合物颗粒的传感器已描述在US专利US-B-6,276,214中。用于构造传感器的复合材料是由聚合物和分散于这些聚合物中的独立的导电性颗粒组成。压力的作用改变了这些导电性颗粒之间的间距，和传感器的电阻相应地发生变化。压力的强度可以从电阻的变化计算。

为了测定机械力、尤其压力，在该检测器中基本上需要测量电阻的仪器。对于许多应用，如果可以购买到允许直接利用人感觉器官来至少定性识别力作用的机械力检测系统，则是有利的。

本发明的目的是避免上述缺点和提供允许利用人感觉器官检测机械力的传感器。

令人吃惊地，现在已发现，有可能提供这一类型的传感器，如果采用某些核/壳颗粒，使得可以利用肉眼来对机械力作视觉检测。

本发明的第一个主题因此是核/壳颗粒在用于检测机械力作用的传感器的生产中的用途，所述核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存

在差异。

在根据本发明优选的一个实施方案中，该核/壳颗粒在根据本发明使用之前被转变成传感器，尤其是膜或注射模塑品。

该膜作为表面涂层用于检测在组件(components)上机械力作用的用途因此是本发明的再一个主题，该膜基本上由核/壳颗粒组成，所述核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存在差异。

对于本发明的目的，至少一种反差材料优选被引入到该基质中。这一反差材料放大了在力的作用过程中核/壳颗粒的光学效应和因此简化了视觉检测。

本发明此外涉及主要由核/壳颗粒组成的用于检测机械力作用的传感器，核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存在差异和至少一种反差材料已经被引入到基质中。

对于这一类型的传感器的生产，核/壳颗粒与至少一种反差材料混合。混合物的进一步加工取决于传感器的预期空间设计。

因此，本发明还涉及用于检测机械力作用的传感器的生产方法，该方法的特征在于：在第一步骤中，核/壳颗粒与至少一种反差材料进行混合，所述核/壳颗粒的壳形成基质和它的核基本上是固体和具有基本上单分散的粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间存在差异。

术语“传感器”在下面同时指特意属于本发明主题的传感器以及如果本发明使用根据以上定义的核/壳颗粒时所获得的那些传感器。

本发明所用的核/壳颗粒本身是已知的。

EP-A-0 441 559描述了具有不同折射指数的核/壳聚合物、多层体和它们作为纸涂料组合物的添加剂的用途。

EP-A-0 955 323描述了核/壳颗粒，它的核和壳材料能形成两相体系和它们的特征在于该壳材料是可成膜的和核在壳的成膜条件下是基本上尺寸稳定的，仅仅被壳材料在非常小的程度上溶胀，或根本不溶胀，和具有单

分散粒度分布，其中在核材料和壳材料的折射指数之间的差异是至少0.001。也描述了核/壳颗粒的生产和它们用于效应着色剂的生产中的用途。效应着色剂的生产方法包括下面的步骤：将该核/壳颗粒的施涂在低粘合能力的基质上，如果需要的话蒸发或逐出在施涂层中存在的任何溶剂或稀释剂，核/壳颗粒的壳材料转移到液体、柔软或粘弹性的基质相中，核/壳颗粒的核的取向至少形成具有规整结构的畴，为了固定该规整核结构而进行的壳材料的固化，固化膜从基质上的脱离，和如果需要生产颜料或粉末，则将已脱离的膜粉碎成所希望的粒度。在EP-A-0 955 323中公开的这些核/壳颗粒中，核“漂浮”在壳基质中；核的长程有序没有在熔体中形成，仅仅在畴中形成核的近程有序。这些颗粒因此对于通过聚合物常规加工方法的加工而言具有仅仅有限的合适性。

较早的德国专利申请DE 10145450.3公开了具有光学效应的模制品，它主要由核/壳颗粒组成，这些颗粒的壳形成基质和它的核主要是固体并具有基本上单分散的粒度分布。核材料和壳材料的折射指数在这里是不同的，产生了光学效应，优选乳白光。尤其在DE 10145450.3中描述的模制品，如果以合适的方式进行预处理，是本发明所适合使用的。

根据本发明利用的该效应是在传感器材料的伸长或压缩时传感器的颜色的变化(图2)。如在DE101 45450.3中所公开和在图1中证实，当根据本发明来使用或用于本发明的传感器中时，该核/壳颗粒形成所谓的胶体态晶格。这一晶格是核/壳颗粒的或核在壳基质中的紧密或最密堆积。观察到的传感器颜色是由这一胶体晶体的晶格间距所决定的。这些间距会在伸长和压缩过程发生变化，因此所观察到的颜色也发生变化。

优选引入的反差材料会引起在本发明传感器中所观察到的色彩效应的亮度、对比度和深度的增加。对于本发明的目的，术语反差材料是指在光学效应中引起这一类型的增强作用的全部材料。反差材料通常是颜料。

对于本发明的目的，这里的术语颜料是指在光的可见光波长区域中显示出光学效应的任何固体物质。根据本发明，该术语颜料在这里尤其指符合根据DIN 55943或DIN 55945的颜料定义的物质。根据这一定义，颜料是

在应用介质中几乎不溶的无机或有机的、有颜色或无颜色的着色剂。根据本发明，无机和有机颜料都可以使用。

颜料可以根据它们起作用的物理模式而被分成吸收颜料和闪光颜料。吸收颜料是吸收可见光的至少一部分和因此引起彩色印象和在极端情况下呈现黑色的那些颜料。根据DIN 55943或DIN 55944，闪光颜料是这样的颜料，其中光泽效应通过在以主要二维方式形成和校直排列的金属或强烈光折射颜料颗粒上的直接反射来产生。这些标准将干涉颜料定义为闪光颜料，它的显色作用完全地或主要地以干涉现象为基础。尤其，这些是所谓的珍珠母颜料或火焰色金属金光粉(fire-coloured metal bronzes)。在干涉颜料当中，在经济性上重要的也尤其是珠光颜料，它由无色透明和高亮度-折射性小片状体组成。取决于在基质中的取向，它们产生已知为珠光的柔和光泽效应。珠光颜料的例子是含鸟嘌呤的珠光粉，以碳酸铅、氟氧化铋或二氧化钛云母为基础的颜料。尤其，以机械、化学和热稳定性著称的二氧化钛云母常常用于装饰目的。

根据本发明，可以同时使用吸收颜料和闪光颜料，也可以尤其使用干涉颜料。已经发现，吸收颜料的使用是优选的，尤其为了提高光学效应的强度。白色和有颜色或黑色的颜料在这里都可以使用，其中术语“有颜色的颜料”是指得到除白色或黑色以外的颜色印象的全部颜料，如，例如，HeliogenTM Blue K 6850(BASF, Cu酞菁颜料)，HeliogenTM Green K 8730(BASF, Cu酞菁颜料)，BayferroxTM 105 M(Bayer, 氧化铁基红色颜料)或Chromium Oxide Green GN-M(Bayer, 氧化铬基绿色颜料)。由于所实现的色彩效应，进而在光吸收颜料中优选的是黑色颜料；例如，这里可提到颜料炭黑(例如Degussa的炭黑生产线(尤其PurexTM LS 35和CoraxTM N 115))和氧化铁黑，锰黑以及钴黑和铈黑。黑云母级别也可以有利地用作黑色颜料(例如IriodinTM 600, Merck; 氧化铁涂敷的云母)。

已经发现，如果至少一种反差材料的粒度是核材料粒度的至少两倍，则根据本发明是理想的。如果反差材料的颗粒是较小的，则仅仅实现不充分的光学效应。可以假设较小颗粒会干涉核在基质中的排列和引起所形成

的晶格的变化。根据本发明优选使用的、其粒度是核粒度的至少两倍的颗粒仅仅与从核形成的晶格局部地有相互作用。电子显微照片(参见实施例3)证实,所引入的颗粒仅仅在较小程度上干涉或根本不干涉核颗粒的晶格。术语“反差材料的粒度”在各种情况下是指颗粒的最大尺寸,所述反差材料常常也是象颜料的小片形。如果小片形颜料具有与核的粒度接近或甚至低于它的厚度,则本研究显示这不会干涉晶格有序性。也发现,所引入的反差材料颗粒的形状对光学效应有很少或没有影响。根据本发明,球形和小片形和针状的反差材料都可以引入。有重大意义的唯一因素看来是与核的粒度有关的绝对粒度。所以如果至少一种反差材料的粒度是核材料的粒度的至少两倍,则对于本发明的目的是优选的,其中至少一种反差材料的粒度优选是核材料的粒度的至少四倍,因为可观察到的相互作用甚至是更小的。

反差材料的粒度的合理上限归因于这样的限制:单个颗粒本身变得可见或因为它们的粒度而损害传感器的机械性能。上限的测定对于所属技术领域的专业人员根本不困难。

对于根据本发明所需的效应来说也重要的是所使用的反差材料的量。已经发现,如果使用基于传感器的重量计至少0.05重量%的反差材料,则通常观察到效应。特别优选的是传感器包括至少0.2重量%和尤其优选至少1重量%的反差材料,因为根据本发明,反差材料的增加含量一般也会引起更强烈的效应。

相反地,较大量的反差材料在某种情况下会不利地影响核/壳颗粒的加工性能和因此使根据本发明的传感器的生产变得更困难。另外,可以预期,核颗粒的晶格的形成将被一定比例以上的反差材料所干涉,这取决于具体的材料,和代之以形成取向的反差材料层。因此根据本发明优选的是传感器包括基于传感器的重量计最多20重量%的反差材料,特别优选的是传感器包括最多12重量%和尤其优选最多5重量%的反差材料。

然而在本发明的特殊实施方案中,也优选的是该传感器包括最大可能量的反差材料或有最大可能量的反差材料与该核/壳颗粒混合。如果同时希

望反差材料提高传感器的机械强度，则尤其是这种情况。

根据本发明的传感器基本上与在早期德国专利申请DE 10145450.3中描述的工艺类似地获得，其中使用该核/壳颗粒与至少一种反差材料的混合物代替该核/壳颗粒。

核/壳颗粒和反差材料的混合物优选在壳可流动的温度下经受机械力作用。

在根据本发明的传感器的生产方法的优选变型中，混合物经受机械力作用的温度是比核/壳颗粒的壳的玻璃化转变温度高至少40℃，优选高至少60℃。已经依据经验发现，在这一温度范围内的壳的流动性在特别的程度上满足了传感器的经济性生产的要求。

在获得本发明传感器的同样优选的工艺变型中，该流动性混合物在机械力的作用下被冷却至该壳不再有流动性的温度。

对于本发明的目的，机械力的作用可以是在聚合物的常规加工步骤中遇到的力的作用。在本发明的优选变型中，机械力的作用在以下任一种情况下产生：

- 通过单轴压制，或
- 力的作用，在注射模塑操作过程中，或
- 在转移模塑操作过程中，
- 在(共)挤出过程中，或
- 在压延操作过程中，或
- 在吹塑操作过程中。

如果通过单轴压制产生力的作用，则根据本发明的模制品优选是膜。根据本发明的膜优选也通过压延、薄膜吹塑或平模挤塑来生产。在机械力的作用下加工聚合物的各种方法是所属技术领域的专业人员已知的并且例如由标准教科书Adolf Franck, "kunststoff - Kompendium"[Plastics Compendium]; Vogel-Verlag; 1996所阐述。

如果模制品由注射模塑法生产，则特别优选的是在内部有模制品的模具冷却之后才进行脱模。当在工业上进行时，理想的是使用具有大的冷却-

通道横断面的模具，因为冷却可以在较短时间内进行。已经发现，在模具中的冷却可使根据本发明的色彩效应变得显著更加强烈。可以假设，核/壳颗粒形成晶格的更佳无序化是在这一均匀冷却操作中发生的。在这里特别有益的是在注射操作之前该模具已加热。

在根据本发明方法的优选变型中，在机械力的作用过程中同时产生了结构化表面。这可通过具有这一类型的表面结构的早已使用的工具来完成。例如，注射模塑可以通过使用相应的模具来进行，该模具的表面产生这一结构化，或单轴压制也可以通过使用压缩模具来进行，其中至少一个压缩模具已有表面结构化。例如，具有皮革状表面结构和同时显示以上所讨论的色彩效应和因此适合作为装饰性传感器的人造革可以使用这些方法来生产。

如果在工业上有益的话，根据本发明的传感器可以包括这里所述的助剂和添加剂。它们可以用于为应用和加工优化设定所希望的或所需要的应用数据或性能。这一类型的助剂和/或添加剂的例子是增塑剂，成膜助剂，流动控制剂，填料，熔化助剂，粘合剂，脱模剂，应用助剂和粘度调节剂，例如增稠剂。

特别推荐的是添加以通式 $\text{HO-C}_n\text{H}_{2n}\text{-O-(C}_n\text{H}_{2n}\text{-O)}_m\text{H}$ 的化合物为基础的成膜助剂和膜改性剂，其中 n 是2-4的数，优选2或3，和 m 是0-500的数。数值 n 可以在链内变化，以及各种链成员可以引入到无规或嵌段分布中。这一类型的助剂的例子是乙二醇，丙二醇，二-、三-和四甘醇，二-、三-和四丙二醇，聚氧化乙烯，聚氧化丙烯以及具有至多约15,000的分子量以及环氧乙烷和环氧丙烷单元的的无规或嵌段状分布的环氧乙烷-环氧丙烷共聚物。

如果需要，有机或无机溶剂，分散介质或稀释剂（它们例如延长该配制料的开放时间，即它施加于基底上的所需时间），蜡或热熔性粘合剂也可能作为添加剂。

如果需要，UV和耐候稳定剂也可以添加到该传感器中。适合于这一目的是例如2,4-二羟基二苯甲酮的衍生物，2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯

的衍生物, 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮的衍生物, 邻-羟基苯基苯并三唑的衍生物, 水杨酸酯, 邻-羟基苯基-s-三嗪或位阻胺。这些物质同样地可以单独使用或以混合物的形式使用。

助剂和/或添加剂的总量是传感器重量的至多40重量%, 优选至多20重量%, 特别优选至多5重量%。因此, 该传感器由至少60重量%、优选至少80重量%和特别优选至少95重量%的核/壳颗粒组成。

对于根据本发明的用途和在根据本发明的传感器中的使用, 希望核/壳颗粒具有在约5 - 2000 nm范围内的平均粒径。这里特别优选的是该核/壳颗粒具有约5 - 20 nm、优选5 - 10 nm的平均粒径。在这种情况下, 该核已知为“量子点(quantum dots)”; 它们显示出在文献中已知的相应效应。为了获得在可见光区域中的色彩效应, 特别理想的是核/壳颗粒具有在约40-500 nm范围内的平均粒径。特别优选的是在80-500nm范围中的颗粒的使用, 因为在这一粒度范围内的颗粒中, 各种波长的可见光的反射彼此有很大的差别, 和因此在特别显著的程度上有颜色位移。

根据本发明所使用的检测力的效应可以同时是在可见光波长区域中的效应和例如在UV或红外区域中的效应。最近通常将这一类型的效应一般称作光子效应。所有这些效应是对于本发明目的而言的光学效应, 其中, 在优选的实施方案中, 该效应是在可见光谱区域中的乳白光。在术语的普通定义的含义上, 根据本发明的传感器是光子晶体(参见Nachrichten aus der Chemie; 49(9) 2001年9月; pp.1018-1025)。

根据本发明来说特别优选的是, 核/壳颗粒的核由非流动性的或在高于壳材料的熔点的温度下变成流动性的材料组成。这可以通过使用具有相应高玻璃化转变温度(Tg)的聚合物材料、优选交联聚合物或通过使用无机核材料来实现。合适的材料详细地描述如下。

对于所观察效应的强度的另一重要因素是在核和壳的折射指数之间的差异。根据本发明的传感器优选具有至少0.001、优选至少0.01和特别优选至少0.1的在核材料和壳材料的折射指数之间的差异。如果希望根据本发明的传感器显示出能用肉眼检测到的光子效应, 则至少1.5的折射指数差异

是优选的。

在本发明的一个具体实施方案中，除了核/壳颗粒的核以外，其它纳米颗粒包括在传感器的基质相中。这些颗粒就它们的粒度进行选择，以使得它们适合进入到核的球粒堆积的空穴中和因此引起在核的排列上仅仅很小的变化。通过相应材料和/或粒度的特定选择，首先有可能改进传感器的光学效应，例如提高它们的强度。其次，有可能通过引入合适的“量子点”来相应地使基质官能化。优选的材料是无机纳米颗粒，尤其是金属的或II-VI或III-V半导体的或影响材料磁性性能的材料纳米颗粒。优选的纳米颗粒的例子是金，硫化锌，赤铁矿，氮化镓或砷化镓。

优选的是在本发明的在一个实施方案中传感器同时是压力控制阀或该传感器附属于压力控制阀。这一类型的压力控制阀通过颜色变化指示了压力的提高，甚至在破裂之前。

在本发明的又一个实施方案中，该传感器优选是膜的形式，它适合于表面的涂层。表面，例如金属组件，可以涂有这一类型的膜。成膜表面涂层则检测在组件上的机械负荷。

在本发明的另一个同样优选的实施方案中，该传感器是测量条的形式，它可以夹在两个组件之间以检测在这些组件之间的运动。根据本发明的传感器的可能应用不局限于这些优选实施方案。

原则上，根据本发明的传感器可以用于机械力或伸长或压缩的定性或半定性测定，无需另外的检测系统。检测所需要的是人眼。这里特别合适的传感器是如上所述的包括反差材料的那些。

对于机械力或伸长或压缩的定性测量，理想的是代替人眼而使用自动检测系统，后者可以是例如商购的VIS分光光度计。

导致在根据本发明的传感器中核/壳颗粒的均匀取向的精确机理迄今是未知的。然而，已经发现，力的作用对于远程有序的形成是关键。假设壳材料在加工条件下的弹性对于有序化过程是重要的。壳聚合物的链端一般试图采取线团形状。如果两个颗粒靠得太近，该线团将根据模型概念被压缩，因此产生排斥力。因为不同颗粒的壳聚合物链也彼此相互作用，

所以如果两个颗粒彼此离开，聚合物链根据模型将被拉伸。由于壳-聚合物链试图重新采取线团形状，产生了力，再次将颗粒拉在一起靠得更近。根据模型概念，在传感器中的颗粒的远程有序是由这些力的相互作用所引起。

用于生产本发明传感器的特别合适的核/壳颗粒被证明是壳经由中间层结合于核的那些颗粒。

在优选的实施方案中，这些核/壳颗粒的壳主要由未交联的有机聚合物组成，它们优选经由至少部分交联的中间层接枝到核上。

这里的壳可以由热塑性或弹性聚合物任何一种组成。因为壳主要地决定了核/壳颗粒的材料性质和加工条件，所属技术领域的专业人员将根据在聚合物技术中的常规因素来选择壳材料。尤其如果需要在材料中的运动或应力导致光学效应，则弹性体作为壳材料的使用是优选的。在根据本发明的传感器中，在核/壳颗粒之间的分离是通过该运动来改变。相互作用光的波长和所观察的效应相应地发生变化。

该核可以由各种各样的材料组成。如前所述，根据本发明的重要因素是存在着与壳的折射指数差异和核在加工条件下保持为固体。

此外，特别优选的是在本发明的变型中该核由有机聚合物组成，它优选是交联的。

在本发明的另一个同样优选的变型中，该核由无机材料、优选金属或半金属或金属硫属元素化合物或金属磷属元素化合物组成。对于本发明的目的，硫属元素化合物是指这样的化合物，其中元素周期表的16族的元素是负电性的结合伙伴；磷属元素化合物是指这样的化合物，其中元素周期表的15族的元素是负电性的结合伙伴。

优选的核是由金属硫属元素化合物、优选金属氧化物，或金属磷属元素化合物、优选氮化物或磷化物组成。在这些术语的意义中的金属是作为与平衡离子的正电性伙伴而存在的全部元素，如副族的传统金属，或第一和第二主族的主族金属，而且还有第三主族的全部元素，以及硅，锗，锡，铅，磷，砷，铋和铋。优选的金属硫属元素化合物和金属磷属元素化合物尤其包括二氧化硅，氧化铝，氮化镓，氮化硼，氮化铝，氮化硅和氮化磷。

在本发明的一个实施方案变型中用于本发明核/壳颗粒的生产中的起始原料优选是二氧化硅的单分散核，它们可以例如通过在US4,911,903中描述的方法来获得。这里的核是通过在含水的氨介质中四烷氧基硅烷的水解缩聚反应所产生，其中首先产生初级颗粒的溶胶，和所形成的SiO₂颗粒随后通过四烷氧基硅烷的连续的、控制计量的添加而转化成所需的粒度。这一工艺可以生产单分散SiO₂核，它具有0.05-10 μm的平均粒径，标准偏差为5%。

也优选作为起始原料的是已经涂有(半)金属或非吸收性金属氧化物例如TiO₂、ZrO₂、ZnO₂、SnO₂或Al₂O₃的SiO₂核。涂有金属氧化物的SiO₂核的生产更详细地描述在例如US 5,846,310、DE 19842 134和DE 19929 109中。

所使用的起始原料还可以是非吸收性金属氧化物如TiO₂、ZrO₂、ZnO₂、SnO₂或Al₂O₃或者金属氧化物混合物的单分散核。它们的生产描述在例如EP0644 914中。此外，EP0 216 278的生产单分散SiO₂核的工艺可以容易地应用于其它氧化物，获得相同的结果。四乙氧基甲硅烷，四丁氧基钛，四丙氧基锆或它们的混合物作为一份在剧烈搅拌下被加入到醇、水和氨的混合物中，它的温度通过使用恒温器精确地设定于30-40℃，和所获得的混合物剧烈地搅拌另外20秒，得到了在纳米区域中的单分散核的悬浮液。在1-2小时的后反应时间后，该核以普通的方式例如通过离心、洗涤和干燥被分离。

用于本发明核/壳颗粒的生产中的合适的起始原料另外也可以是含有所包容的颗粒例如金属氧化物的聚合物的单分散核。这一类型的材料例如可以从Rostock的micro caps Entwicklungs - und Vertriebs GmbH获得。以聚酯、聚酰胺和天然和改性碳水化合物为基础的微囊包封体是根据消费者所特定的要求来生产的。

还可以使用涂有有机材料例如硅烷的金属氧化物的单分散核。单分散核被分散在醇中和用普通的有机烷氧基硅烷来改性。球形氧化物颗粒的硅烷化也被描述在DE 43 16 814中。

根据本发明的核/壳颗粒的核另外也可包括染料，例如所谓的纳米着色剂，如在例如WO 99/40123中所述。WO99/40123的公开内容因此特意地包括在本申请的所公开内容中。

对于本发明的核/壳颗粒在传感器生产中的预定用途，重要的是该壳材料是可以成膜的，即它可以通过简单的措施被软化、粘弹性增塑或液化到这样的程度：核/壳颗粒的核至少能形成具有规则排列的畴。在由核/壳颗粒的壳的薄膜形成作用所形成的基质中规则排列的核将形成衍射光栅，它引起干涉现象和因此导致非常有趣的色彩效应。

核和壳的材料，只要它们满足以上所指定的条件，可以是无机、有机或甚至金属特性的或它们可以是杂化材料。

然而，考虑到根据需要改变本发明的核/壳颗粒的核的发明-相关性能的可能性，理想的是该核包括一种或多种聚合物和/或共聚物(核聚合物)或由这一类型的聚合物组成。

该核优选包括单种聚合物或共聚物。出于同样的理由，理想的是根据本发明的核/壳颗粒的壳同样地包括一种或多种聚合物和/或共聚物(壳聚合物；基质聚合物)或聚合物前体，和如果需要的话助剂和添加剂，其中该壳的组成可以进行选择，以使得它在不溶胀的环境中在室温下基本上是尺寸稳定的和无粘性的。

对于使用聚合物物质作为壳材料和如果需要的话核材料，所属技术领域的人员有一定的自由度确定它们的相关性能，例如，它们的组成，粒度，力学数据，折射指数，玻璃化转变温度，熔点和核:壳重量比和因此还有核/壳颗粒的应用性能，这些最终影响从其生产的传感器的性能。

存在于核材料中或构成核材料的聚合物和/或共聚物是符合以上对于核材料所给出的要求的高分子量化合物。合适的是可聚合的不饱和单体的聚合物和共聚物以及含有至少两个反应活性基团的单体的缩聚物和共缩聚物，例如高分子量脂肪族、脂肪族/芳族或完全芳族的聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚脲和聚氨酯，以及氨基树脂和酚醛树脂，例如，蜜胺-甲醛，尿素-甲醛和苯酚-甲醛缩合物。

对于同样适合作为核材料的环氧树脂的生产，例如通过双酚A或其它双酚、间苯二酚、氢醌、己二醇或其它芳族或脂肪族二醇或多元醇或苯酚-甲醛缩合物或它们彼此的混合物与表氯醇或其它二-或多环氧化物之间的反应所获得的环氧化物预聚物通常与其它可缩合的化合物直接地或在溶液中进行混合，然后固化。

在本发明的优选变型中，核材料的聚合物有利地是交联的(共)聚合物，因为它们通常仅仅在高温下显示它们的玻璃化转变。这些交联聚合物可以早已在聚合或缩聚或共聚或共缩聚过程中交联或在实际的(共)聚合或(共)缩聚之后的单独工艺步骤中进行后交联。

下面是合适的聚合物的化学组成的详细说明。

原则上，属于以上早已提及的类型的聚合物，如果在进行选择或构造时能符合以上对于壳聚合物所给出的要求，则适合于该壳材料和核材料。

对于传感器的某些应用例如用于涂层或彩色膜的生产而言有益的是，如前早已所述，本发明核/壳颗粒中的用于形成基质相的壳的聚合物材料是弹性可变形的聚合物，例如具有低玻璃化转变温度的聚合物。在这种情况下，有可能获得一种情形，其中根据本发明的传感器的颜色将在伸长和压缩时发生变化。对于该应用也有益的是根据本发明的核/壳颗粒在薄膜形成时得到显示出二色性的传感器。

满足壳材料的要求的聚合物同样存在于可聚合的不饱和单体的聚合物和共聚物以及含有至少两个反应活性基团的单体的缩聚物和共缩聚物的组中，例如，高分子量的脂肪族、脂肪族/芳族或完全芳族的聚酯和聚酰胺。

考虑到对于壳聚合物(=基质聚合物)的性能的以上条件，来自有机成膜剂的全部组中的所选择单元原则上适合于它们的生产。

一些其它例子用于说明适合于生产壳的聚合物的宽范围。

如果希望该壳具有较低的折射指数，合适的聚合物是例如聚乙烯，聚丙烯，聚氧化乙烯，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，聚甲醛，聚酯，聚酰胺，聚环氧化物，聚氨酯，橡胶，聚丙烯腈和聚异戊二烯。

如果希望壳具有较高的折射指数,适合于该壳的聚合物是具有优选芳族基本结构的聚合物,如聚苯乙烯,聚苯乙烯共聚物,例如SAN,芳族脂族聚酯和聚酰胺,芳族聚砜和聚酮,聚氯乙烯,聚偏二氯乙烯,和还有在高折射指数核材料的合适选择上,例如聚丙烯腈或聚氨酯。

在根据本发明特别优选的核/壳颗粒的实例中,该核由交联聚苯乙烯组成和壳由聚丙烯酸酯、优选聚丙烯酸乙酯和/或聚甲基丙烯酸甲酯组成。

对于粒度、粒度分布和折射指数差,以上所述的对于传感器的考虑类似地适用于根据本发明的核/壳颗粒。

对于核/壳颗粒加工成传感器的加工性能,核:壳重量比理想的是在2:1-1:5范围内,优选在3:2-1:3范围内和特别优选在1:1-2:3范围内。一般,如果核的粒径增大,理想地是提高壳的比例。

根据本发明所用的核/壳颗粒可以通过各种工艺来生产。获得该颗粒的优选的途径是利用a)对单分散核进行表面处理和b)将有机聚合物的壳施涂在经处理的核上来生产核/壳颗粒的方法。

在方法变型中,该单分散核是在步骤a1)中由乳液聚合获得。

在本发明的优选的变型中,交联的聚合物中间层(它优选含有反应活性中心,该壳以共价键与该反应活性中心接于它)在步骤a)中施加于核上,优选由乳液聚合或由ATR聚合来实现。ATR聚合在这里表示原子转移自由基聚合,作为描述,如在例如K. Matyjaszewski, 实际原子转移自由基聚合 (Practical Atom Transfer Radical Polymerisation), Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84中所述。无机材料利用ATRP的包封例如描述在T. Werne, T. E. Patten, 由纳米粒子进行的原子转移自由基聚合: 用于制备确定的杂化 NaNO_3 结构和用于理解从表面进行的受控/“活性”基团聚合化学的工具 (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和WO 00/11043。该方法和乳液聚合的特性是聚合物制备技术领域的专业

人员所熟知的，并描述在上述的参考文献中。

进行聚合或共聚合的液体反应介质由通常用于聚合、尤其用于乳液聚合工艺中的溶剂、分散介质或稀释剂组成。在这里需要这样来作出选择，以使得用于核颗粒和壳前体的均化的乳化剂能够产生足够的功效。用于进行本发明方法的合适的液体反应介质是含水介质，尤其是水。

适合用于聚合的引发的试剂是例如以热或光化学方式分解形成自由基和因此引发聚合反应的聚合引发剂。优选的热活化性聚合引发剂是在20℃和180℃之间、尤其在20℃和80℃之间分解的那些。特别优选的聚合引发剂是过氧化物，如过氧化二苯酰，二叔丁基过氧化物，过酸酯，过碳酸酯，过缩醛，氢过氧化物，以及无机过氧化物，如H₂O₂，过硫酸和过二硫酸的盐类，偶氮化合物，烷基硼化合物，和均裂的烃类。取决于该聚合材料的需要，引发剂和/或光引发剂是以0.01 - 15重量%的量使用，基于可聚合的组分计，可以单独使用或为了利用有益的协同效应而彼此相结合使用。另外，可使用氧化还原体系，例如过二硫酸和过硫酸的盐与低价含硫化合物的结合物，特别是过二硫酸铵与连二亚硫酸钠的结合物。

相应工艺也已经对于缩聚产品的生产进行了描述。因此，有可能将用于缩聚产品的生产中的起始原料分散在惰性液体中和进行缩合，优选兼除去低分子量的反应产物如水或例如在二(低级烷基)二羧酸酯用于聚酯或聚酰胺的制备中时除去低级链烷醇。

类似地通过含有至少两个、优选三个反应活性基团例如环氧基、氰酸酯、异氰酸酯或异硫氰酸酯基团的化合物与携带互补性反应活性基团的化合物的反应获得加聚产物。因此，异氰酸酯例如与醇反应形成脲烷，与胺反应形成脲衍生物，而环氧化物与这些互补性基团反应形成羟基醚或羟基胺。与缩聚相似，加聚反应也可以有利地在惰性溶剂或分散介质中进行。

也可以将芳族、脂肪族或混合芳族/脂肪族的聚合物例如聚酯、聚氨酯、聚酰胺、聚脲、聚环氧化物或溶液聚合物分散或乳化(次级分散)在分散体介质例如水、醇、四氢呋喃或烃中，并在这一精细分布中进行后缩合、交联和固化。

这些聚合、缩聚或加聚工艺所需要的稳定分散体一般通过使用分散助剂来生产。

所使用的分散助剂优选是具有极性基团的水溶性、高分子量有机化合物，如聚乙烯吡咯烷酮，丙酸乙烯基酯或乙酸乙烯基酯和乙烯基吡咯烷酮的共聚物，丙烯酸酯和丙烯腈的部分皂化共聚物，具有不同残留乙酸根含量的聚乙烯醇，纤维素醚，凝胶，嵌段共聚物，改性淀粉，含有羧基和/或磺酰基基团的低分子聚合物，或这些物质的混合物。

特别优选的保护性胶体是具有低于35 mol%、尤其5 - 39 mol%的残留乙酸根含量的聚乙烯醇，和/或具有低于35重量%、尤其5 - 30重量%的乙烯基酯含量的乙烯基吡咯烷酮-丙酸乙烯基酯共聚物。

可以使用非离子或离子型乳化剂，如果需要作为混合物形式使用。优选的乳化剂是具有不同乙氧基化或丙氧基化程度的任选被乙氧基化或丙氧基化的、较长链的链烷醇或烷基酚（例如具有0 - 50 mol%烯化氧的加合物），或它们的中和的、硫酸盐化的、磺化的或磷酸盐化的衍生物。中和的二烷基磺基琥珀酸酯或烷基二苯基氧化物二磺酸盐也是特别合适的。

特别有益的是这些乳化剂与上述保护性胶体的结合物，因为它们获得了特别精细分散的分散体。

用于单分散聚合物颗粒的生产中的特殊工艺也早已描述在文献中（例如R.C. Backus, R.C. Williams, J. Appl. Phys. 19, 1186页(1948)）和可以有利地尤其用于核的生产。这里仅仅需要确保观察到上述的粒度。另一个目的是聚合物的最大可能的均匀性。该粒度尤其可以通过选择合适的乳化剂和/或保护性胶体或这些化合物的相应量来设定。

通过设定反应条件如温度、压力、反应持续时间和使用合适的催化剤体系（这些会以已知方式影响聚合度）和选择用于它们的生产中的单体 - 依据类型和比例 - 可以具体地设定所需聚合物的所希望的性能结合。

用于得到具有高折射指数的聚合物的单体一般是含有芳族结构部分的那些单体或含有具有高原子序数的杂原子的那些单体，杂原子是例如卤素原子，尤其溴或碘原子，硫或金属离子，即提高聚合物的极化性的原子

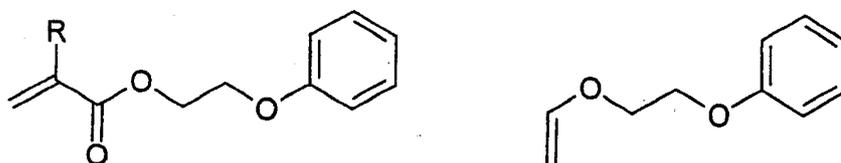
或原子基团。

具有低折射指数的聚合物因此从不含有或仅仅以小比例含有该结构部分和/或高原子序数的原子的单体或单体混合物获得。

各种常规均聚物的折射指数的综述例如在Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie[Ullmann ' s Encyclopaedia of Industrial Chemistry], 第五版, A21卷, 第169页中给出。可以利用自由基来聚合并获得具有高折射指数的聚合物的单体的例子是:

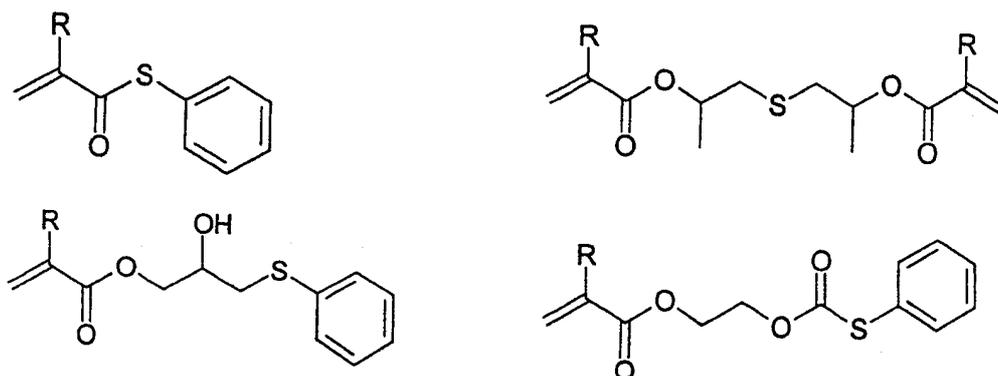
a)组: 苯乙烯, 在苯基环上被烷基取代的的苯乙烯, α -甲基苯乙烯, 单-和二氯苯乙烯, 乙烯基萘, 异丙烯基萘, 异丙烯基联苯, 乙烯基吡啶, 异丙烯基吡啶, 乙烯基吡啶, 乙烯基吡啶, 乙烯基吡啶, N-苄基甲基丙烯酰胺和对-羟基甲基丙烯酰胺。

b)组: 含有芳族侧链的丙烯酸酯类, 例如, (甲基)丙烯酸苄基酯(=两种化合物丙烯酸苄基酯和甲基丙烯酸苄基酯的缩写), 苄基乙烯基醚, (甲基)丙烯酸苄基酯, 苄基乙烯基醚, 和下式的化合物:



为了清楚和简化在以上和以下结构式中碳链的标志, 仅仅显示了在碳原子之间的键。这一标志对应于芳族环状化合物的叙述, 其中, 例如, 苯用具有交替的单键和双键的六边形来描绘。

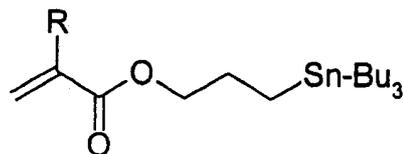
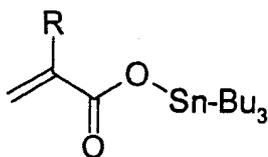
也合适的是含有硫桥而不是氧桥的化合物, 例如:



在上述结构式中，R是氢或甲基。在这些单体中的苯环可以携带其它取代基。此类取代基适合于在一定的限度之内改进从这些单体生产的聚合物的性能。它们因此以有目标的方式用于尤其优化根据本发明的传感器的应用相关性能。

合适的取代基尤其是卤素，NO₂，具有1-20个碳原子的烷基，优选甲基，具有1-20个碳原子的烷氧基，具有1-20个碳原子的羧基烷基，具有1-20个碳原子的羧基烷基或具有1-20个碳原子的-OCOO-烷基。在这些基团中的烷基链本身可以任选地在非相邻位置上被二价杂原子或基团例如-O-、-S-、-NH-、-COO-、-OCO-或-OCOO-所取代或插入。

c)组：含有杂原子的单体，例如，氯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯腈，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，或有机金属化合物，例如，



d)组：聚合物的折射指数的提高也通过含有羧基的单体的共聚合反应和用较高原子量的金属例如优选用K、Ca、Sr、Ba、Zn、Pb、Fe、Ni、Co、Cr、Cu、Mn、Sn或Cd将所形成的“酸性”聚合物转化成相应的盐来实现。

上述对于从其制得的聚合物的折射指数有较大贡献的单体可以均聚合或彼此共聚合。它们也可以与一定比例的对折射指数贡献较小的单体共聚合。具有较低折射指数贡献的此类可共聚合的单体是例如丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，或含有纯脂族基团的乙烯基醚或乙烯基酯。

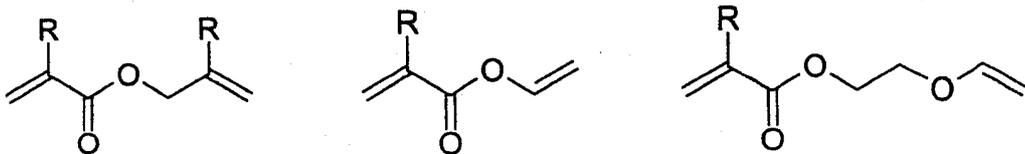
另外，用于从利用自由基生产的聚合物制备交联聚合物核的交联剂也是能与上述单体共聚合的或随后通过交联与该聚合物反应的全部双官能或多官能化合物。

合适交联剂的例子在下面给出，因为系统化而分成各组：

1组：以下化合物的双丙烯酸酯、双甲基丙烯酸酯和双乙烯基醚：芳

族或脂族的二-或多羟基化合物, 尤其丁二醇(丁二醇二(甲基)丙烯酸酯, 丁二醇双乙烯基醚), 己二醇(己二醇二(甲基)丙烯酸酯, 己二醇双乙烯基醚), 季戊四醇, 氢醌, 双羟基苯基甲烷, 双羟基苯基醚, 双-羟甲基苯, 双酚A或它们与氧化乙烯间隔段(spacers)或氧化丙烯间隔段或混合氧化乙烯/氧化丙烯间隔段一起。

该组中的其它交联剂是例如二-或多乙烯基化合物, 如二乙烯基苯, 或亚甲基双丙烯酰胺, 氰脲酸三烯丙基酯, 二乙烯基亚乙基脲, 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三乙烯基醚, 季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯, 季戊四醇四乙烯基醚, 和具有两种或多种不同反应活性末端的交联剂, 例如下式的(甲基)丙烯酸(甲基)烯丙基酯:



其中R是氢或甲基。

2组: 反应活性交联剂, 它们以交联方式起作用, 但在大多数情况下以后交联方式例如在加热或干燥过程中起作用, 和它们共聚合进入该核或壳聚合物而成为共聚物。

它的例子是: N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺, 丙烯酰氨基乙醇酸, 和它们与C₁-C₆-醇的醚和/或酯, 二丙酮丙烯酰胺(DAAM), 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MEMO), 乙烯基三甲氧基硅烷和间-异丙烯基苄基异氰酸酯(TMI)。

3组: 已经由不饱和羧酸的共聚反应被引入到聚合物中的羧基以桥连方式经由多价金属离子来交联。用于此目的的不饱和羧酸优选是丙烯酸, 甲基丙烯酸, 马来酸酐, 衣康酸和富马酸。合适的金属离子是Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn和Cd。优选的是Ca, Mg和Zn, Ti和Zr。

4组: 后交联的添加剂, 它们指与聚合物不可逆转地反应(通过加成或

优选缩合反应)并形成网络的双-或多-官能化添加剂。它的例子是每分子含有至少两种下列反应活性基团的化合物: 环氧化物, 氮杂环丙烷, 异氰酸酯, 酰氯, 碳化二亚胺或羰基, 此外例如3,4-二羟基咪唑啉酮及其衍生物(从BASF获得的®Fixapret产品)。

正如以上早已提及的, 含有反应活性基团例如环氧基和异氰酸酯基的后交联剂需要在所要交联的聚合物中有互补的反应活性基团。因此, 分别地, 异氰酸酯例如与醇反应形成脲烷, 与胺反应形成脲衍生物, 而环氧基与这些互补性基团反应形成羟基醚或羟基胺。

术语后交联也指体系的光化学固化或者氧化性或空气或水分-诱导的固化。

上述的单体和交联剂可以根据需要和以目标方式彼此结合和(共)聚合, 以获得具有所需的折射指数和必需的稳定性标准和机械性能的任选交联的(共)聚合物。

还有可能另外共聚合其它常规单体, 例如丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯, 乙烯基酯, 丁二烯, 乙烯或苯乙烯, 以便例如根据需要来设定核和/或壳聚合物的玻璃化转变温度或机械性能。

根据本发明同样地优选的是, 有机聚合物的壳的施加通过接枝、优选由乳液聚合或ATR聚合来进行。以上所述的方法和单体在这里相应地使用。

尤其在使用无机核时, 也优选的是让核进行预处理, 使得在壳聚合上去之前能使壳结合。这通常在于颗粒表面的化学官能化, 这可从有关品种繁多的无机材料的文献中获知。特别优选地包括在表面上引入化学官能团, 后者作为活性链端可允许壳聚合物被接枝上去。这里尤其可提及的例子是末端双键、环氧基官能团和可缩聚的基团。含羟基的表面被聚合物的官能化已公开在例如EP-A-337 144中。颗粒表面的改性的其它方法是所属技术领域专业人员熟知的并描述在例如各种教科书中, 如Unger, K.K., *Porous Silica*, Elsevier Scientific Publishing Company(1979)。

根据本发明的传感器本身是作为最终产品销售的塑料传感器。在本发

明的另一个优选实施方案中，该传感器是适合于涂层表面的膜。根据本发明的传感器材料的另一个应用领域是在装饰性应用中。因此，根据本发明的传感器材料可以组合到纺织品如衣料、尤其运动衣料中。例如，运动鞋的一部分可以从这些材料制造。如果该材料用于在运动过程中发生变形的领域中，则除了角度依赖性色彩效应之外，还观察到与材料的拉伸和压缩有关的其它色彩效应。在本发明的另一个优选实施方案中，该传感器转变成颜料。以这种方式获得的颜料特别适合用于油漆，表面涂料，印刷油墨，塑料，陶瓷，玻璃和化妆品配制料。这些颜料显示了在机械应力作用时的以上所讨论的色彩效应和因此可以产生附加的装饰效果。为此目的，它们也可以与商购的颜料，例如无机和有机的吸收颜料，金属效应颜料和LCP颜料混合使用。根据本发明的颗粒此外也适合于颜料制剂的生产和适合于干制剂例如微粒料的生产。这一类型的颜料颗粒优选具有小片形结构，其平均粒度为 $5\mu\text{m}$ - 5mm 。

该颜料可以例如首先从核/壳颗粒(任选可以被固化)制备膜来生产。膜随后以合适的方式通过切削或破碎和如果需要的话随后研磨得到合适粒度的颜料来粉碎。这一操作可以例如在传动皮带工艺中进行。

根据本发明的颜料然后可以用于表面涂料、粉末涂料、油漆、印刷墨水和化妆品配制料的颜料着色，例如口红、指甲清漆、化妆棒、压型粉末、粉底、洗发剂和松散粉末和凝胶剂的颜料着色。

在需要颜料着色的应用体系中的颜料的浓度一般是在0.1 - 70重量%之间，优选在0.1 - 50重量%之间和尤其在1.0 - 20重量%之间，以体系的总固体含量为基础计。它一般取决于具体的应用。塑料通常包括0.01 - 50重量%、优选0.01 - 25重量%、尤其0.1 - 7重量%的根据本发明的颜料，以该塑料组合物为基础计。在涂料领域中，颜料混合物是以0.1 - 30重量%、优选1-10重量%的量使用，以涂料分散体为基础计。在粘结剂体系的颜料着色中，例如对于油漆和用于照相凹版印刷、胶版印刷或丝网印刷的印刷油墨，或作为印刷油墨的前体，例如以高度颜料着色的浆料、微粒料、粒料等形式，与球形着色剂例如 TiO_2 、炭黑、氧化铬、氧化铁和有机“着色颜

料”的颜料混合物已证明是特别合适的。该颜料一般以2-35重量%、优选5-25重量%和尤其8-20重量%的量被引入到印刷油墨中。胶版印刷油墨可以包括多达40重量%或更多的颜料。印刷油墨的前体，例如呈现微粒、粒料、团块等形式，包括至多95重量%的根据本发明的颜料，连同粘结剂和添加剂一起。本发明因此还涉及包括根据本发明的颜料的配制料。

下列实施例用于更详细地解释本发明，但不限制本发明。

实施例

所使用的缩写：

BDDA 丁-1,4-二醇二丙烯酸酯

SDS 十二烷基硫酸钠盐

SDTH 连二亚硫酸钠

APS 过二硫酸铵

KOH 氢氧化钾

ALMA 甲基丙烯酸烯丙酯

MMA 甲基丙烯酸甲酯

EA 丙烯酸乙酯

实施例1：核/壳颗粒的生产

保持在4℃下的由217g的水、0.4g的二丙烯酸丁二醇酯、3.6g的苯乙烯(BASF, 去稳定化)和80 mg的十二烷基硫酸钠(SDS; Merck)组成的混合物被引入到装有螺旋桨式搅拌器、氩气保护气体导入管和回流冷凝器的预热至75℃的搅拌式反应器中，并借助于强烈搅拌被分散。直接在引入之后，通过直接相继添加在各情况下溶于5g水中的50mg的连二亚硫酸钠(Merck)、250mg的过二硫酸铵(Merck)和另外50mg的连二亚硫酸钠(Merck)来引发反应。在10分钟后，包括6.6g的二丙烯酸丁二醇酯、59.4g的苯乙烯(BASF, 去稳定化)、0.3g的SDS、0.1g的KOH和90g水的单体乳液经过210分钟的时间被连续地计量加入。反应器内容物搅拌30分钟，没有进一步添加其它物质。包括3g的甲基丙烯酸烯丙酯、27g的甲基丙烯酸甲酯(BASF, 去稳定化)、0.15g的SDS(Merck)和40g水的第二种单体乳液随后经过90分钟

的时间连续地计量加入。反应器内容物随后搅拌30分钟，没有进一步添加其它物质。包括130 g的丙烯酸乙酯(BASF, 去稳定化)、139g的水和0.33 g的SDS(Merck)的单体乳液随后经过180分钟的时间被连续地计量加入。混合物随后被搅拌另外60分钟，使得该单体几乎完全反应。该核/壳颗粒随后沉淀在1 L的甲醇中，添加1 L的蒸馏水，和颗粒被抽吸过滤并干燥。

核/壳颗粒的扫描和透射电子显微照片显示该颗粒具有220 nm的粒度。

在类似地进行实验的同时，颗粒的粒度可以通过在最初引入的混合物中的表面活性剂浓度来改变。表面活性剂的相应量的选择得到下列粒度：

表面活性剂的量 [SDS, mg]	粒度[nm]
80	220
90	200
100	180
110	160

实施例1a: 具有乳光效果的膜的生产

实施例1的核/壳颗粒在Collin 300P压机中在没有加压的情况下被加热至120℃的温度，然后在30巴的压力下加压而得到膜。在冷却到室温之后，该压力再次减低。

所获得的是其中该核/壳颗粒形成了紧密球粒堆积的膜(图1)。该膜首先显示出依赖于视角的色彩效应和其次显示出在膜的伸长或压缩时所产生的色彩效应。图2显示了在膜的松弛状态($\epsilon = 0$)和在原始膜长度伸长6%($\epsilon = 6$)和12%($\epsilon = 12$)之后测量的这一类型(核/壳颗粒的粒度: 200 nm)的传感器膜的光吸收光谱。该光谱通过使用Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS分光光度计来记录。

实施例2: 核/壳颗粒的微粒料的生产

3 kg的来自实施例1的核/壳颗粒在用冰冷却的情况下在切削磨机(Rapid, 1528型)中进行粉碎，和随后与2重量%的黑色颜料(Iriodin®600或Black Mica®; Merck)或与0.2重量%的着色吸收颜料(例如PV-Echtblau

A2R; Clariant)和合适的加工助剂(0.1重量%的抗氧化剂, 0.2重量%的UV稳定剂, 0.2重量%的脱模剂和0.2重量%的流动改进剂)进行混合。在转鼓混合机(Engelmann; ELTE 650型)中15分钟之后, 混合物在单螺杆挤出机(Plasti-Corder; Brabender; 螺杆直径19 mm, 具有1-孔模头(3 mm))中配混。在冷却区之后, 挤出物在A 90-5造粒机(Automatik)中造粒。随后将0.2重量%的脱模剂经过10分钟的时间加入到在转鼓混合机中的微粒料中。

实施例3: 具有乳光效果的传感器膜的生产

2g实施例2的微粒料在Collin 300P压机中在没有加压的情况下被加热至120℃的温度, 然后在30巴的压力下加压而得到膜。在冷却到室温之后, 该压力再次减低。

透射电子显微照片(图3)显示了具有180nm粒度的颗粒和在各情况下的反差材料颗粒。可以看出, 在壳基质中核的校直排列得到延伸晶格的作用几乎没有受反差材料的影响。

光学分析(视觉或VIS反射光谱学分析)证实了具有160 nm粒度的核/壳颗粒(图4)导致具有蓝色基色的膜, 具有180 nm粒度的核/壳颗粒导致具有绿色基色的膜(图5), 和具有220 nm粒度的核/壳颗粒导致具有红色基色的膜(图6)。该光谱通过使用具有光具座的Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR分光光度计来测量。直接反射是在单光束操作中在各种辐射角度下进行记录, 并且该光谱利用单通道光谱来进行标准校验。该光谱证实了传感器膜的颜色跳动(colour flop)的视觉印象。

观察伸长-和压缩-依赖性的效应, 具有与在实施例1a中相当的颜色位移。

实施例4: 由注射模塑法生产模制品

3kg的来自实施例1的核/壳颗粒在用冰冷却的快速磨机中粉碎和随后与120 g的颜料(Iriodin®600)在转鼓混合机(Engelmann)中混合30分钟的时间。所形成的混合物在Plasti-Corder(Brabender)中配混, 在ASG 5-1造粒机(Automatik)中粉碎, 和进一步在Klöckner Ferromatik 75 FX 75-2F注射模塑机中加工, 得到具有光学效应的模制品, 该光学效应在压缩和伸长时

发生变化。

实施例5: 包含具有二氧化硅核(150 nm)的核/壳颗粒的传感器材料的生产

将66g的Monospher®150悬浮液(Merck; 固体含量38重量%, 对应于25g的SiO₂单球; 平均粒度150 nm; 平均粒度的标准偏差<5%)与354g的水一起被引入到装有氩气保护气体导入管、回流冷凝器和螺旋桨式搅拌器的保持在25℃下的搅拌式双壁反应器中, 添加450mg的三氯化铝六水合物(Acros)在50 mL中的溶液, 然后将混合物剧烈搅拌30分钟。随后添加40 mg的十二烷基硫酸钠在50g水中的溶液, 和将混合物剧烈搅拌另外30分钟。

50 mg的连二亚硫酸钠、150 mg的过二硫酸铵和另外50 mg的连二亚硫酸钠在各情况下溶于5 g的水中, 直接相继地添加。在添加之后, 即刻将反应器加热至75℃, 和经过120分钟的时间连续地计量加入25 g的丙烯酸乙酯。反应器内容物随后在75℃下被搅拌另外60分钟, 使该单体完全反应。

所形成的杂化材料被滤出和干燥, 然后根据实施例2转变成膜或根据实施例3注射模塑成模制品。所形成的传感器材料同样地显示角度-和压缩-或伸长-依赖性的变色。

实施例6: 包含具有二氧化硅核(250 nm)的核/壳颗粒的传感器材料的生产

60g的Monospher®250(Merck; 平均粒度250 nm; 平均粒度的标准偏差<5%)被悬浮。将3.2g的AlCl₃和1.9 g的Na₂SO₄加入到该悬浮液中。5.9g的3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷在pH=2.6和75℃下滴加进去。在75℃下, pH = 8.5是通过氢氧化钠溶液的添加来设定的。在水解后, 所形成的粉末被分离和干燥。

将90g的水和50mg的十二烷基硫酸钠加入到10 g的官能化Monospher®250中, 和混合物被剧烈搅拌1天以进行分散。该悬浮液随后在均化器(Niro Soavi, NS1001L)中被分散。将70g的水加入到分散体中, 和混合物被冷却到4℃。

分散体随后被引入到装有氩气保护气体导入管、回流冷凝器和螺旋桨

式搅拌器的搅拌式双壁反应器中。50 mg的连二亚硫酸钠、150 mg的过二硫酸铵和另外50 mg的连二亚硫酸钠在各情况下溶于5 g的水中，直接相继地添加。在添加之后，即刻将反应器加热至75℃，和经过120分钟的时间连续地计量加入10 g丙烯酸乙酯和20 g水的乳液。反应器内容物随后在75℃下被搅拌另外60分钟，使该单体完全反应。

所形成的杂化材料沉淀在10g氯化钙和500g水的溶液中，过滤和干燥，然后根据实施例2转变成膜或根据实施例3注射模塑成模制品。所形成的传感器材料同样地显示角度-和压缩-或伸长-依赖性的变色。

实施例7: 包含具有从二氧化硅形成的核和二氧化钛外皮的核/壳颗粒的传感器材料的生产

80g的Merck KGaA的Monospher® 100(具有100 nm平均粒度的单分散二氧化硅珠粒，标准偏差<5%) 在40℃下被分散在800 ml乙醇中。由50g的原钛酸四乙基酯(Merck KGaA)和810ml乙醇组成的新制备的溶液在剧烈搅拌下与去离子水一起被计量加入到Monospher/乙醇分散体中。计量最初是在0.03 ml/min(钛酸酯溶液)或0.72 ml/min的滴加速率下经过5分钟的时间来进行。然后该钛酸酯溶液以0.7 ml/min和水以0.03 ml/min的速率添加，直到相应容器完全清空为止。为了进一步加工，乙醇分散体在有冷却的情况下在70℃回流下搅拌，经15分钟的时间添加已溶于10 ml乙醇中的2 g甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(ABCR)。在混合物已经回流一夜之后，所形成的粉末被分离和干燥。将90g水和50mg十二烷基硫酸钠加入到10 g的官能化二氧化硅/二氧化钛杂化颗粒中，和混合物被剧烈搅拌1天以进行分散。该悬浮液随后在均化器(Niro Soavi, NS1001L)中被分散。将70g的水加入到分散体中，和混合物被冷却到4℃。

分散体随后被引入到装有氩气保护气体导入管、回流冷凝器和螺旋桨式搅拌器的搅拌式双壁反应器中。50 mg的连二亚硫酸钠、150 mg的过二硫酸铵和另外50 mg的连二亚硫酸钠在各情况下溶于5 g的水中，直接相继地添加。在添加之后，即刻将反应器加热至75℃，和经过120分钟的时间连续地计量加入10 g丙烯酸乙酯和20 g水的乳液。反应器内容物随后在75℃下

被搅拌另外60分钟，使该单体完全反应。

所形成的杂化材料沉淀在10g氯化钙和500g水的溶液中，过滤和干燥，然后根据实施例2转变成膜或根据实施例3注射模塑成模制品。所形成的传感器材料同样地显示角度-和压缩-或伸长-依赖性的变色。

实施例8：压力显示器

根据实施例3的传感器膜(厚度1 mm)借助于夹紧环被夹在压力管路的开口接头(open connector)上。在将真空泵(喷水泵)连接于该管路后，膜因为所产生的压差而被拉伸。在该过程中，在施加喷水真空之后感觉出颜色从绿色-蓝色(取决于视角)变化成红色-黄色。在泵关掉后，膜迟滞，感觉出的颜色再次是绿色-蓝色。

图

图1：根据实施例1a生产的膜的平面视图的透射电子显微照片(核/壳颗粒的粒度：180 nm)。

图2：在膜的松弛状态($\epsilon = 0$)和在原始膜长度伸长6%($\epsilon = 6$)和12%($\epsilon = 12$)之后测量的根据实施例1a的传感器膜(核/壳颗粒的粒度：200 nm)的吸收光谱。该光谱通过使用Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS分光光度计来记录。

图3：根据实施例1-3生产的膜的平面视图的透射电子显微照片(核/壳颗粒的粒度：180 nm；反差材料：4重量%的IridinTM600)。除了有序化核/壳颗粒(暗灰色点)之外，可以看见反差材料IridinTM600的颗粒。

图4：如实施例3中所述生产的160 nm粒度的核/壳颗粒的膜的反射光谱。该光谱通过使用具有光具座的Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR分光光度计来测量。直接反射是在单光束操作中在各种辐射角度下进行记录，并且该光谱利用单通道光谱来进行标准校验。该光谱证实了膜的颜色跳动的视觉印象。

图5：如实施例3中所述生产的180 nm粒度的核/壳颗粒的膜的反射光谱。该光谱通过使用具有光具座的Perkin Elmer Lambda 900

UV/VIS/NIR分光光度计来测量。该直接反射是在单光束操作中在各种辐射角度下计量的。该光谱证实了膜的颜色跳动的视觉印象。

图6: 如实施例3中所述生产的220 nm粒度的核/壳颗粒的膜的反射光谱。该光谱通过使用具有光具座的Perkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIR分光光度计来测量。该直接反射是在单光束操作中在各种辐射角度下计量的。该光谱证实了膜的颜色跳动的视觉印象。



图 1

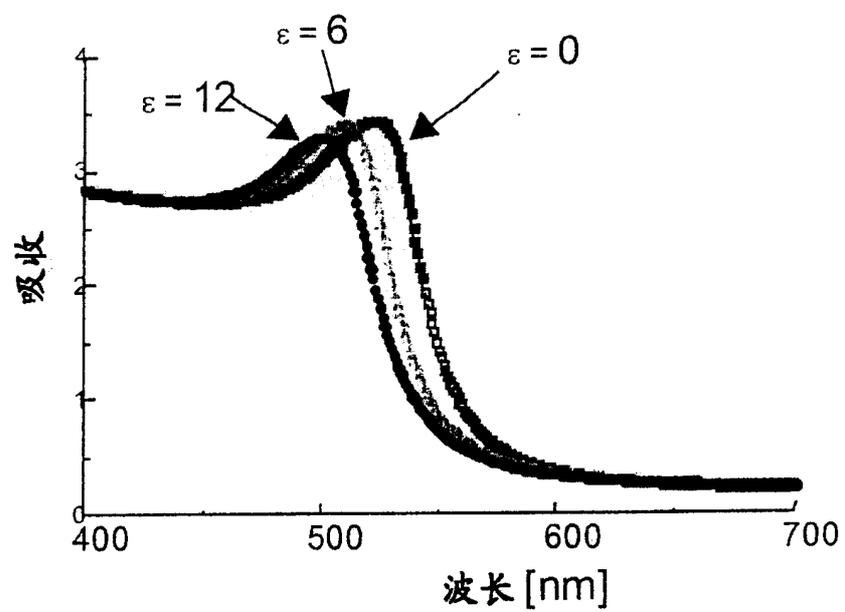


图 2



图 3

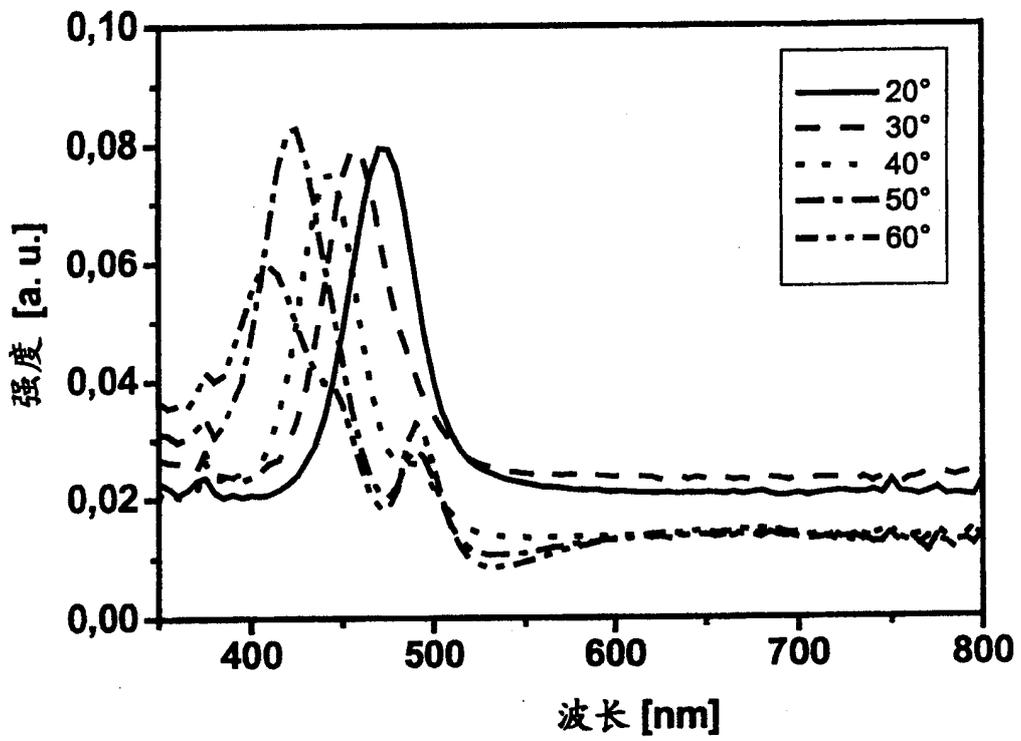


图 4

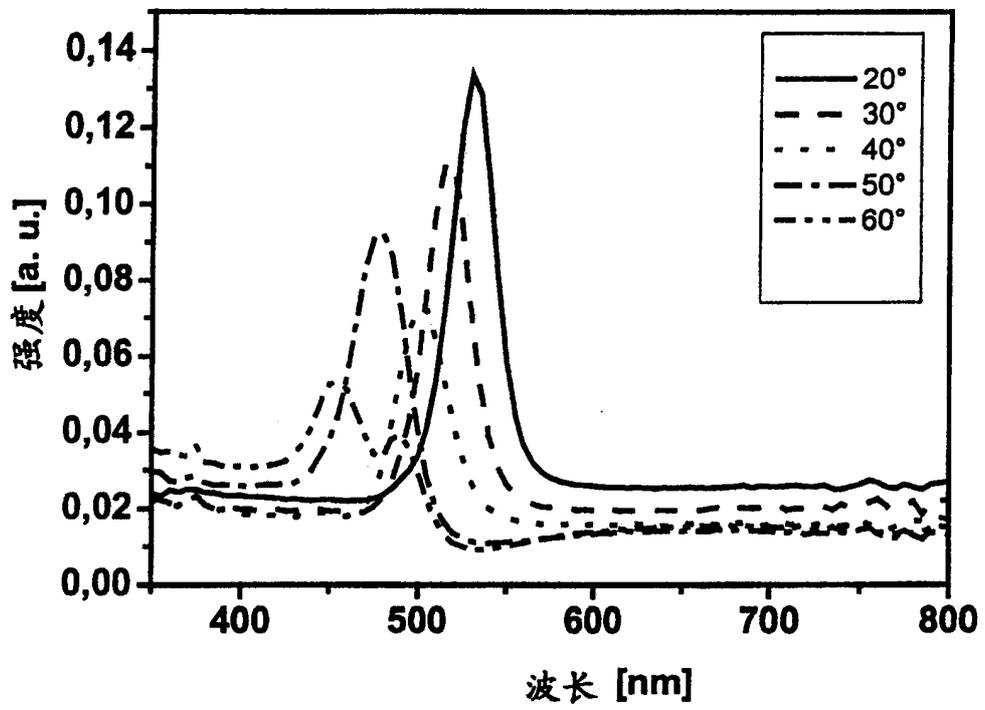


图 5

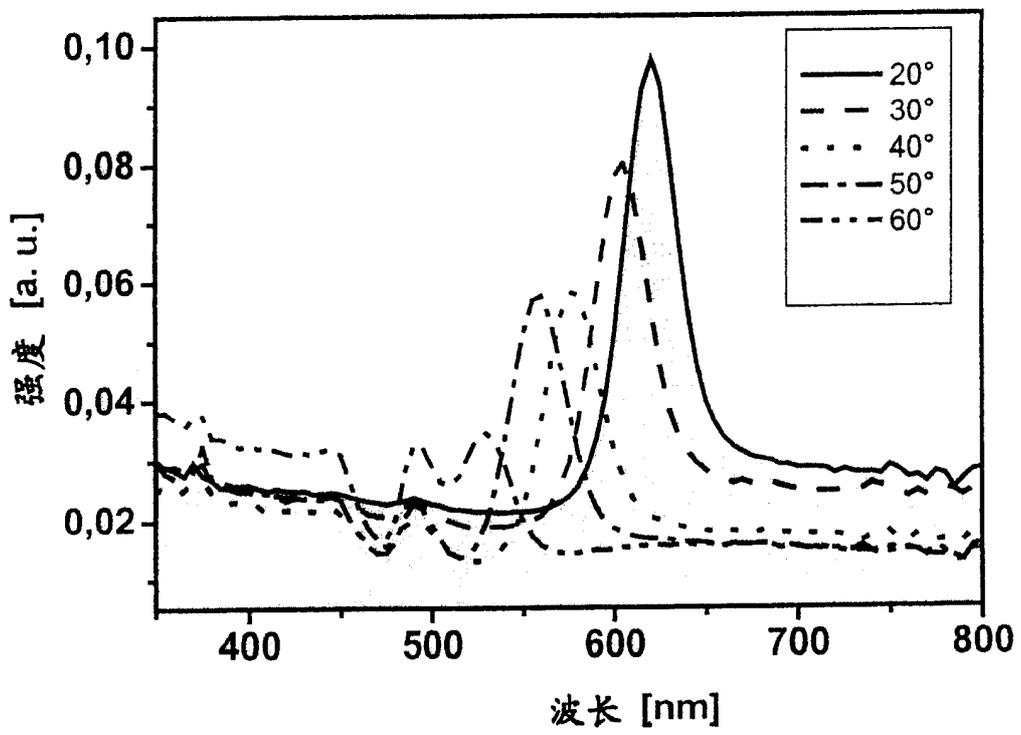


图 6