

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: **A 1273/2009**

(22) Anmeldetag: **13.08.2009**

(43) Veröffentlicht am: **15.03.2011**

(51) Int. Cl.: **G01N 21/78** (2006.01),
G01N 21/77 (2006.01),
G01N 21/75 (2006.01)

(73) Patentinhaber:

SCHALKHAMMER THOMAS DR.
A-3072 KASTEN BEI BÖHEIMKIRCHEN
(AT)

(72) Erfinder:

SCHALKHAMMER THOMAS DR.
KASTEN BEI BÖHEIMKIRCHEN (AT)

(54) **SENSOR**

(57) Ein Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche, wobei auf einer Platte, einer Folie, einem Spritzgussteil oder Material-Chip (1) mit einer Lichtwellen-reflektierenden Oberfläche oder Beschichtung (2) eine inerte Zwischenschicht (3) mit einer Dicke von weniger als 300 nm, so-dann abwechselnd zumindest jeweils eine Moleküllage eines positiv geladenen Polymers (4) durch ionische Kräfte an eine wei-tere Moleküllage eines negativ geladenen Polymers (5) gebunden ist, diese gelade-nen Polymerschichten (4 + 5) durch Einla-gerung eines Lösungsmittels zumindest 10 % aufquellen und an der letzten gela-denen Polymerschicht farbige be-vorzugt metallische Nanopartikel (6) mit einer Größe unter 60 nm gebunden sind, und Gesamtschichtdicke der Schichten (3+4+5) zumindest 40 nm aber weniger als 500 nm beträgt und der Schichtaufbau eine für das menschliche Auge sichtbare oder im Infraroten messbare durch Wechselwir-kung mit einem Analyten veränderbare Interferenzfarbe ergibt, wird vorgeschla-gen.

Zusammenfassung

Ein Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche, wobei auf einer Platte, einer Folie, einem Spritzgussteil oder Material-Chip (1) mit einer Lichtwellen-reflektierenden Oberfläche oder Beschichtung (2) eine inerte Zwischenschicht (3) mit einer Dicke von weniger als 300 nm, sodann abwechselnd zumindest jeweils eine Moleküllage eines positiv geladenen Polymers (4) durch ionische Kräfte an eine weitere Moleküllage eines negativ geladenen Polymers (5) gebunden ist, diese geladenen Polymerschichten (4 + 5) durch Einlagerung eines Lösungsmittels zumindest 10 % aufquellen und an der letzten geladenen Polymermolekülschicht farbige bevorzugt metallische Nanopartikel (6) mit einer Größe unter 60 nm gebunden sind, und Gesamtschichtdicke der Schichten (3+4+5) zumindest 40 nm aber weniger als 500 nm beträgt und der Schichtaufbau eine für das menschliche Auge sichtbare oder im Infraroten messbare durch Wechselwirkung mit einem Analyten veränderbare Interferenzfarbe ergibt, wird vorgeschlagen.

Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche

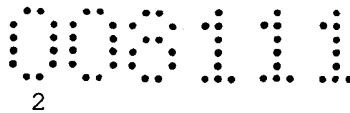
Die Erfindung beschreibt ein mit mehreren Nanoschichten beschichtetes Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche, wobei die Farbänderung dem menschlichen Auge sichtbar ist und die Nanoschichten direkt auf der Lichtwellen reflektierenden Oberfläche einer Platte, Folie, eines Spritzguß oder Prägeteils oder auf Material-Chips aufgebracht sind – sowie dessen neuartige Herstellung. Das Material hat sensorische Eigenschaften primär nutzbar für intelligente Verpackungen auf Konsumgütern aber auch als sensorisches Display. Das Material eignet sich insbesondere zu einer einfachen Feuchtigkeitsanzeige, Anzeige von Tauwasser, der Anzeige der Überschreitung einer Grenztemperatur, der Anzeige der Temperaturgeschichte (Temp-Time), zur Anzeige komplexer chemischer Informationen (pH-Wert, Ionenkonzentration,..), Anzeige des Nahrungsverderbs, Anzeige lebender Keime sowie auch zur Anzeige relevanter biomedizinischer Daten. Die neuartige Multi-Polymer-Nanoschicht Grundstruktur und das neuartige Herstellungsverfahren ist in allen Ausführungen ident und wird allenfalls durch zusätzlich außenliegende Schichten in die gewünschte Richtung modifiziert.

Die Integration von sensorischen Etiketten und Label auf Folien, Label oder Spritzgussteilen in und auf Papier, Nahrungsmittel-Verpackungsmaterialien, in Fenstern (Sensor für die Dichte der Isolierverglasung), elektronischen Geräten aller Art (Eintritt von Feuchtigkeit und Wasser) erlaubt Schaden bzw. Qualitätsverlust zu vermeiden und den aktuellen Status des Produkts anzuzeigen. Auch eine Anwendung im reaktiv-smart-intelligenten Design von Produkten, die aktiv auf einen chemischen oder physikalischen Reiz mit einer Farbänderung reagiert, ist sinnvoll und möglich z.B. ein Material, das bei Berührung die Farbe ändert.

Das erfindungsgemäße Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche ist Teil von Verpackungen, Folien und Etiketten aber auch als Spritzgussteil herstellbar. Das Material hat eine aktiv farbveränderliche sensorische Oberfläche für Proteine, DNA oder andere kleine Liganden wie z.B. Wasser CO₂, organische Dämpfe und Lösungsmittel.

Physikalische Basis des Farbeffekts:

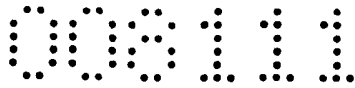
Auf der physikalischen Basis der resonanzverstärkten optischen Absorption von Nanopartikeln (= Interferenz von Licht beruhend) (in der Literatur oft kurz REA genannt und vom Erfinder (Schalkhammer et al.) in weiteren Patenten erstmals



1995 geschützt) wird hier im erfindungsgemäßen Aufbau eine neuartige Struktur und dessen Herstellung beschrieben, welches als Basis für eine Zahl von sensorischen Folien, und Label dient.

Erfindungsgemäße Neuheit:

- 1.) Erfindungsgemäß wird zum ersten Mal echte Nanotechnologie unter Nutzung und Assemblierung von einzelnen Molekülmonolagen eingesetzt.
- 2.) Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass resonanzverstärkte Farben sich aus einer Mehrzahl molekular-dünnen jeweils 1 Molekül dicken Schichten aufbauen lassen
- 3.) Es gibt zumindest 2 (allenfalls mehrere) unterschiedliche Polymere mit zumindest einem Polymer mit positiver und einem Polymer mit negativer Ladungen
- 4.) Im Gegensatz zu allen bekannten Strukturen liegen die Moleküle Schicht für Schicht wohlgeordnet aufeinander und interagieren nur zwischen benachbarte Schichten.
- 5.) Dieser völlig neue Aufbau ermöglicht erstmals, völlig schichtdickenhomogene Strukturen auch auf unebenen Oberflächen – dies war bis dato mit keiner bekannten Technologie möglich – mit einer Präzision von wenigen Nanometern optimal sogar weniger als einem Nanometer Abweichung herzustellen. Es konnten bis dato nur ebene fehlerfreie Folien oder flache Pigmentplättchen genutzt werden.
- 6.) Der Prozess kann durch mehrfaches wechselweises Tauchen in zumindest 2 unterschiedliche zumeist wässrigen Polymerlösungen bei Bindungszeiten von weniger als 30 Minuten je Schicht – optimal sogar weniger als 2 Minuten – eine Produktion derselben ohne Vakuumprozesse (wie z.B. Sputtern oder Bedampfen) ermöglicht.
- 7.) Da die Schichten (4,5) eine typische Dicke von etwa 3-4 nm aufweisen, (minimal 1 nm – maximal 20 nm), ist der Aufbau von Sensoren ausschließlich durch Molekülmonoschichten oft nicht sinnvoll und wird zumeist durch den Einsatz einer inerten (nicht sensorisch aktiven) Grundfarbeinstellungsschicht (3) unterhalb der Polymermolekülmonolagen ergänzt.
- 8.) Die Bindung der Schichten aus schwach ionischen oder partiell neutralisierten stark-ionischen Polymermonolagen ermöglicht diese in einem partiell gefalteten Zustand aufzubringen, siehe Fig. 4. Nur dadurch ist es möglich, bei Einlagerung des Solvens – zumeist Wasser – ein strukturelles „Aufquellen“ der Schicht und damit eine sichtbare Farbänderung zu ermöglichen. Die Bindung der einzelnen



Polymermonolagen im (üblichen) stark geladenen Zustand führt zu rigiden nahezu nicht strukturell aktiven (flexiblen) Multischichten, da alle Ketten flach und ungefaltet aufeinander aufliegen und Lösungsmittel nicht eindringen kann.

9.) Alle bekannten Resonanzfarben mit sensorischen Eigenschaften nutzen eine Polymerschicht, die durch Fällung, Vernetzung, durch Fotolackschleuder oder drucktechnisch, via z.B. Tiefdruck, aufgebracht wurde. Alle diese Verfahren führen zu qualitativ minderwertigen Produkten, da Fällung und Vernetzung zu inhomogener Schichtdicke führt, Spin-Coaten nur auf ultraebenen kleinen Substraten und völlig staubfrei möglich ist (Halbleiterindustrie) und alle Druckverfahren im notwendigen Schichtdickenbereich von weniger als 300 nm keine ausreichende Qualität und zumeist den Abdruck des Näpfchenmusters der Aniloxwalze liefern. Das neuartige Verfahren kann sowohl auf Folien, als auch auf 3-dimensionalen Spritzguss- oder Prägeteilen und auf kleinen Plättchen in völlig gleicher Weise durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist das erste Verfahren, dass diese herausragenden Eigenschaften besitzt.

Ausführungen:

Das erfindungsgemäße Material, primär zumeist eine Folie oder ein Spritzgussteil, ist z.B. geeignet für den

- 1.) reversiblen Nachweis und die Quantifizierung von (Luft)Feuchtigkeit basierend auf einem vielschichtigen ionisch gebundenen Multipolymermolekül-Film aus zumindest 2 zumeist aber 4-12 molekularen Schichten von hydratisierbaren Polymermolekülen, die abwechselnd positiv und negativ geladen sind und auf einer inerten Nanoschicht (3) aufgebracht sind;
- 2.) eine Pigment mit einer bioreaktiv veränderbaren nanometrisch-dünnen Schicht für den Nachweis von Bakterien und Pilzen für den Einsatz im Bereich Lebensmittelsicherheit, basiert auf ebenfalls auf einem mehrschichtigen ionisch gebundenen Multinanolayer-Film aus zumindest 2 zumeist aber 4 -8 Schichten von hydratisierbaren Polymermolekülmonolagen wobei der Film durch Wechselwirkung mit Stoffwechselprodukten der Keime in seiner Struktur und damit Dicke verändert wird;
- 3.) ein neuartiges Frier - Tauindikatorpigment zur Verfolgung der Kühlkette basiert auf ebenfalls auf einem mehrschichtigen ionisch gebundenen Multinanolayer-Film aus zumindest 2 zumeist aber 4 -8 Schichten von hydratisierbaren Polymermolekülmonolagen wobei der Gefrier/Tauvorgang zu einem irreversiblen Kollaps der hydratisierbaren Polymermolekülmonolagen führt.

Die Erfindung betrifft den 6 – 20 schichtigen Aufbau der Folien und deren Herstellung unter Verwendung von vielschichtigen ionischen Polymermonolagen, die Molekülschicht um Schicht auf die spiegelnde Oberfläche aufgebracht werden und ihrerseits mit Nanopartikeln bedeckt werden und dies vorzugsweise ebenfalls durch ionische Wechselwirkung geschieht, um eine Resonanzfarbwirkung zu erreichen. Die Nanopartikel werden über physikalisch/chemische Methoden aus Suspension in Flüssigkeit oder Gas aufgebracht und sind zumeist mit einer Ladung versehen, die synthesebedingt entsteht oder bewusst über ein Polymer aufgebracht wird. Synthesebedingt kann dies z.B. durch Oxidation derselben an Luft oder durch die Adsorption anderer ionischer Synthesekomponenten geschehen. Hochvakuumverfahren (Sputtern, Hochvakuumverdampfung,...) sind üblicherweise nicht vorteilhaft, da sie für den Anwendungsbereich zu teuer und für das Beschichten von Pulvern und insbesondere von 3D-Objekten ungeeignet sind.

Der Resonanzfarbwirkungs-Aufbau liefert die Basis für eine neue Art des Sensorenmaterials, das ein Signal erzeugt, welches mit dem Auge wahrgenommen und einfach optisch quantifiziert werden kann. Das Schlüsselmerkmal eines Resonanzfarbsystems ist eine von einer externen Chemikalie oder einem physischen Reiz wie Luftfeuchtigkeit, der Temperatur, Ionen, pH-Wert, mikrobieller Aktivität oder molekularer Wechselwirkung verursachte Farbänderung.

Mit Hilfe der Resonanzfarbtechnologie, einer Technik, die von Wissenschaftlern der Universitäten Wiener Neustadt (FHWN), Wien und Graz als auch der TUDELFT (NL) untersucht wurde, erstmals (bio)analytisch von Prof. Th. Schalkhammer eingesetzt wurde und von Attophotonics GmbH vermarktet wird, wird ein visuelles Signal durch eine Änderung der Nanostruktur erzeugt.

Die Grundlagen der Resonanzfarbtechnologie wurden beschrieben in: "Metal nano clusters as transducers for bioaffinity interactions", invited review in Chemical Monthly 129, 1067-1092 (1998) by T. Schalkhammer; "Surface enhanced resonance of metal nano clusters: A novel tool for Proteomics", Journal of Nanoparticle Research 3, 361-371 (2001) by C. Mayer, R. Palkovits, G. Bauer, T. Schalkhammer. Erste Anwendungen der REA-Nano-Farbtechnologie wurden publiziert in: „Food-allergen assays on chip based on metal nano-cluster resonance“, SPIE 4265, 134-141 (2001) by C. Mayer, R. Verheijen, Th. Schalkhammer und Anwendungen von REA-Filmen in der Bioanalyse wurden beschrieben in: „Phage display antibody-based proteomic device using resonance-enhanced detection“, J. Nanoscience and Nanotechnology 2V3/4, 375-

381 (2002) by N. Stich, A. Gandhum, V. Matyushin, J. Raats, Ch. Mayer, Y. Alguet, Th. Schalkhammer. Genauere Details des Farbeffekts sind vom Erfinder z.B. in WO 2009/029964 dargelegt.

Aus der Literatur sind bekannt US5611998, Optochemical sensor and method for production^A, sowie der daraus abgeleitete Reissue: USRE37412, Optochemical sensor and method for production^B wobei eine Gelschicht eines Materials zum Quellen- oder Schrumpfen durch die Einwirkung eines niedermolekularen Analyten gebracht wird. Eine irreversible Änderung ist diesem Patent ebenfalls beschrieben. In US6669906, Reinforced cluster optical sensors, Schalkhammer et al. ist ein Aufbau bekannt, wobei die Bindung zwischen der Reflektorschicht und einem Nanopartikel durch ein spezifisches zumeist Biomolekül hergestellt wird. Die Veränderung dieser Bindung führt zu einem optischen Signal.

Der in US5611998 beschriebene Aufbau aus Spiegel-Quellschicht und Nanopartikel-Schicht ist zwar die grundsätzliche wissenschaftliche Basis von Farbeffekten – jedoch konnte kein Produkt kostengünstig auf den Markt gebracht werden, dass diese Technologie nutzt, da der Aufbau auf halbleitertechnisch nutzbaren Spincoatingverfahren oder Druckverfahren aufsetzt, die eine industrielle Produktion nicht erlauben (siehe oben).

In den letzten Jahren wurden daher vom Erfinder 2 Wege beschritten, um Strukturen zu schaffen, die technisch-herstellbare Produkte liefern. Einerseits wurde der Weg über kleine Trägerpartikel – zumeist Aluminiumflakes von 15 – 50 µm – beschritten und neuartige Reaktor-basierte Verfahren zur Beschichtung erfunden um eine druckbare sensorische „Nanotinte“ herzustellen – dies ist z.B. in WO 2009/029964 dargelegt.

Die vorliegende Anmeldung beschreibt einen neuartigen Aufbau, der es erlaubt eine hochwertige farbhomogene Beschichtung auf völlig neue Weise herzustellen und damit 3-dimensionale Objekte (bis dato unmöglich) aber auch auf Folien (bis dato aufwendig und von mäßiger Qualität) herzustellen. Die für die Reaktortechnik nutzbaren Verfahrensschritte bzw. jene für die Folientechnik schlossen einander bis dato technologisch aus. Versuche des Einsatzes von Drucktechnologie zum Aufdrucken einer Abstandsschicht zwischen Spiegel und Nanopartikelschicht, auch als Wasser-quellbaren Polymers, sind in Patenten beschrieben – der praktische Einsatz zeigt jedoch massive Probleme, da weder homogene Farbqualität noch ausreichende Farbstärke erreicht werden können und die Produkte zumeist durch den Abdruck der eingesetzten Tiefdruckwalzen ein unvermeidbares Farbmuster aufweisen.

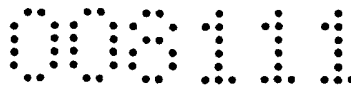
Ein Einsatz von mit inerten Schichten überzogenen zumeist Aluminium-Pigmenten (ohne sensorische Eigenschaften) wurde als Effektpigment in einem Patent (Eckard, DE) beschrieben. Dies ist eine besondere technische Ausführung des REA-Effekts, dessen Einsatz als Schmuckfarben bereits bei seiner Auffindung vorgeschlagen wurde.

Die vorliegende Anmeldung beschreibt einen neuartig aufgebauten „Farbsensor“ und eine neuartige Fertigungstechnologie, die es erlauben, hochwertige farbhomogene sensorische Beschichtungen auf 3D-Objekten oder Folien herzustellen, die als intelligente Label es dem Anwender erlauben, z.B. die Lagerfähigkeit von Waren zu optimieren, den Status von z.B. Nahrungsmitteln anzuzeigen, deren Nährwert durch richtige Lagerung zu erhalten, das Auftreten von mikrobiellem Wachstum in verpackter Nahrung anzuzeigen.

Sensoren für Lebensmittel werden oft unterteilt in: 1. Zeit/Temperatur-Indikatoren und Integratoren und 2. Schwellenindikatoren, die einen visuellen (irreversiblen) Hinweis liefern – beide Anwendungsbereiche können mit den erfindungsgemäßen Multi-nano-layer Strukturen erreicht werden. Insbesondere farbveränderliche sensorische Folien für folgende Produkte können unter Nutzung der erfindungsgemäßen Struktur aufgebaut werden: Luftfeuchtigkeit in Nahrung, Elektronik und Pharma, Gefrier-Tau-Anzeige, Kontrolle des Zustands von Mikrowellen-erhitzten Produkten („Kochzustand“), Status von „Mikrowellen-Verpackungssystemen“, Sauerstofflecks in Verpackungen, Fischverderb, Fleischverderb, Geflügelverderb, ranzige Butter, Milch - den Verderb anzeigend, Joghurt, Sahne und saurer Rahm, nasser Käse - einschließlich bakterieller Befall, Kuchen, Pudding, Orangen- oder Apfelsaft o.ä. Säfte - Verderb, Olivenöl, Babynahrungsqualitätskontrolle, Kühlkette, Convenience-Food z.B. Pizza, mikrowellenbereit, Kochsensor für Mikrowellennahrung, für foliertes Gemüse, Gemüse im Glas, Dosen- oder konservierte Nahrungspackungen, Schnittblumen, Blister verpackte Arzneimittel – Dichtigkeit und Verderb.

Marktsegmente sind bereits z.B. in WO 2009/029964 für Nanodrucktinten beschrieben und gelten analog zumeist (mit wenigen Ausnahmen) auch für die erfindungsgemäßen Sensorfolien, Sensorplättchen und Sensor-Tags. Die erfindungsgemäßen feuchtigkeits-indizierenden farbveränderlichen sensorischen Folien werden im Allgemeinen mit Trocknungsmitteln kombiniert und nebst Lebensmitteln mit Pharmaka, medizinischer Ausrüstung, elektrischen/elektronischen Teilen und Kleidung vermarktet.

Das erfindungsgemäße Produkt ist ein Spritzgussteil oder gestanztes Folienstück z.B. Logo, integriert innerhalb einer Packung z.B. von Fleisch und Fisch



gemeinsam mit Feuchteregeulatoren auf Vliesen. Die in diesem Patent beschriebenen farbveränderlichen sensorischen Folien schützen so Verbraucher vor unsicherer Nahrung und geben ein unverkennbares visuelles Signal an den Verbraucher.

Die erfindungsgemäßen farbveränderlichen sensorischen Farbfolien sind mit handelsüblicher Laminierausrüstung applizierbar. Die Folien werden während des Verpackungsvorgangs online etikettiert, sind Teile der Verpackung oder der Ware einfach beigelegt. Die Lagerfähigkeit der farbveränderlichen sensorischen Folien und der damit laminierten Objekte muss zumindest mehr als ein Jahr betragen und das Produkt muss in einem breiten Temperaturbereich stabil sein.

Anwendungsbereiche von farbveränderlichen sensorischen Folien sind Verpackungen für frische Nahrung (Fleisch, Würste, Geflügel, Fisch, Käse, Gemüse) primär im Bereich von „Convenience-Food“ im transparenten Beutel oder in Trays, auf Milchprodukten (mikrobieller Status, Geruch, Geschmack), zur Erfassung des Status von hinzugefügten Konservierungsmitteln, des Status des Licht- oder UV-Schutzes, des Wassergehalts und Status der Gasdurchlässigkeit (die vom Produkt so erforderlich ist) - bei trockener Nahrung insbesondere Chips, Snacks, Gewürze, Marinaden, Kaffee, vorgebackene Nahrung - das Produkt sollte gut vor Luftfeuchtigkeit geschützt sein, um knusprig, zart und geschmackvoll zu bleiben. Auch im Bereich hygienische Produkte z.B. Kosmetika (von hoher Sauberkeit und Sicherheit bestimmt) der mikrobieller Status wie auch Oxidationsprodukte von Chemikalien sowie im medizinischen Bereich für Operationsoveralls, Masken, "Coverware" mit einem hohen Sterilitätsniveau der mikrobieller Status sind sinnvolle Einsatzgebiete. Zur Kalibrierung der farbveränderlichen sensorischen Folien sind, wie in der Technik üblich, Farbevergleichsfelder und Farbskalen beigelegt bzw. mit dem Produkt zur Eichung mitverpackt.

Die erfindungsgemäßen Vorzüge sind:

- Farbveränderliche sensorische Folien, Platten, Plättchen oder 3D - Spritzgussteile
- Mit Folientechnik oder Spritzgusstechnik kompatibel
- Homogene intensive Farben auch auf beliebigen 3-D Oberflächen (mit keiner Drucktechnik oder Fotolackschleuder möglich !!!)
- Umweltschonend durch den Einsatz von zumeist Wasser-basierten neuartigen Fertigungsverfahren
- Farbe bzw. Farbänderung für das Auge sichtbar

- Kein Ausbleichen an Licht & alle Farben mit identer Chemie
- Maschinen-lesbar
- Sicherheitstechnisch kodierbar
- Chemisch-sensitiv Farbeffekte ohne lösliche Chemikalien

Der Aufbau von resonanten-Farbsystemen ist bereits in vorangegangenen Patenten des Anmelders z.B. EP0677738 beschrieben; kurz: Der Aufbau bezog sich auf einen optochemischen Sensor zur Messung von Stoffkonzentrationen mit einer reaktiven Sensorschicht. Sensoren der eingangs genannten Art sind im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Spiegelschicht, eine reaktive, insbesondere mit Lösungsmittel solvatisierbare Matrix und eine Schicht aus einer Mehrzahl von nanometrischen Partikeln aus elektrisch leitendem Material, insbesondere Metall, aufweisen.

Bei einem derartigen Sensor wird die Eigenschaft von Sensormaterialien ausgenutzt, unter dem Einfluss der jeweils vorliegenden chemischen Umgebung die Faltung der Polymerketten reversibel oder irreversibel zu verändern. Auf dieser Basis wurden auch Sensoren beschrieben, die eine Zerstörung der Zwischenschicht anzeigen (Diplomarbeit von Martin Dragosists, 2005, Universität Wien, Betreuer Prof. Schalkhammer).

Das Ziel des erfindungsgemäßen Aufbaus ist nicht die Entwicklung von Sensoren auf Basis des bekannten Aufbaus Spiegel-Abstandsschicht-Nanopartikel-Schicht – der einfach beschrieben ist, aber mit keinem bekannten und bis dato kommerziell nutzbaren Verfahren zu einfach und kosteneffektiv vermarktbar zu machen führt, sondern einen neuartigen komplexeren Molekülschichtaufbau mit zumindest 6 zumeist bis zu 12 Schichten beschreibt, der dank neuartiger Fertigungsverfahren produktionstechnisch effizient und kostengünstig zugänglich ist.

Es war bis dato sehr schwierig, gleichförmige und homogene Abstandsschichten aus Polymeren für Resonanzfarben zu entwickeln, d.h. die für smarte, farbveränderliche, sensorische Folien geeignet sind, und keine Artefakte, Löcher, Schmutzpartikel, Kratzer und insbesondere eine genaue Homogenität der Dicke aufweisen (die als Farbeffekt sichtbar wird), da Standardverfahren wie Hochvakuumbeschichtung, Spin-Coating oder Druckverfahren zur Aufbringung der farbrelevanten reaktiven Zwischenschicht nicht geeignet und anwendbar sind bzw. nicht farbhomogene Produkte liefern.

Farbveränderliche sensorische Folien ermöglichen eine Signalanzeige, ohne Instrumente erkennbar mit bloßem Auge, und auf diese Art ideal dafür geeignet, auf Verpackungen, Folien oder Produkte selbst aufgebracht zu werden.

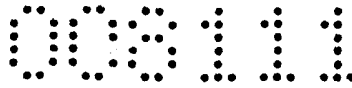
Großes Interesse bestand in der Aufbringung von Polymeren, die eine grundlegende Strukturänderung bei geringen Änderungen der Umgebungsparameter insbesondere des Solvatisierungsverhaltens zeigen. Gut bekannte Stimuli, die zu einer Veränderung des Solvatisierungsverhaltens der Polymerketten führen, sind Lösungsmittel, insbesondere Wasser, Feuchtigkeit, pH-Wert und Ionenstärke. Die einfachsten farbveränderlichen sensorischen Folien ergeben sich aus der Verwendung von Wasser-reaktiven Polymeren mit partiell gefalteten Ketten.

Es ist bekannt, dass durch sequentielle Adsorption von positiv und negativ geladenen Polymeren ein Schichtaufbau auf Oberflächen möglich ist. Diese Schichten sind äußerst rigid und werden insbesondere auf Grund ihrer Festigkeit genutzt – sie bestehen aus entfalteten Ketten und sind je Lage etwa 2 nm dick. Solvatisierungs- und Quellverhalten zeigen sie nur sehr schwach.

Diese bekannten Schichten sind daher nicht als Sensorschichten geeignet, insbesondere da zusätzlich durch die geringe Schichtdicke die Zahl der benötigten Schichten für eine Resonanzfarbe (Dicke z.B. 100 nm) durch 20 – 50 Tauchschritte aufgebracht werden müsste.

Erfindungsgemäß konnten nun auch gefaltete Ketten auf die Oberfläche gebunden werden und so ein struktur-reaktives Material geschaffen werden. Erfindungsgemäß werden nun zumindest partiell gefaltete Ketten (mit einer Schichtdicke je Schicht von mehr als 3 Nanometern, oft deutlich mehr) verwendet, bevorzugt dabei, wenn nahezu alle Schichten in gefalteter Form vorliegen, und auf eine durch Sol-Gel-Technik aufgebrachte inerte Basisschicht als Lösungsmittel durch chemisch/ionische Bindung aufgebracht. Die Sol/Gel-Schicht (3) kann auch durch eine chemische oder elektrochemische Passivierungsschicht (3) oder Oxidationsschicht (3) ersetzt werden.

Anstelle von 50 Schichten kann so durch die Wahl einer inerten Sol/Gel Basisschicht von z.B. 100 nm Dicke, einer Bindungsschicht aus Aminopropylsilan zur festeren Verankerung der Ketten und einem solvatisierbaren zumindest partiell 3D-gefalteten Sandwich aus 2 negativ geladenen Polymeren und 2 positiv geladenen Polymeren = 4 Polymerschichten in Folge A-B-A-B (zusammen inkl. Spiegel und Nanopartikelschicht = 8 Schichten !) ein technisches herstellbares Solvatisierungs - sensibles Material (spricht z.B. auf Feuchtigkeit an) gefertigt werden. Die Wahl des komplexeren Aufbaus ermöglicht die Fertigung von sensorischen Folien in einer Rollenbeschichtungsanlage ohne Hochvakuumtechnik und ohne drucktechnische Verfahren wie Tiefdruck oder Flexodruck, die im Nanometerbereich ungeeignete Performance zeigen.



Der erfindungsgemäße Aufbau ermöglicht damit erstmals die farbhomogene, technisch-gangbare Fertigung und erstmals auch auf 3-D Objekten beliebiger Form zu marktverträglichen Kosten.

Die Kombination der sensorischen Oberflächen mit selektiv-permeablen Materialien, wie z.B. Sympatex, Polyestern oder gestrecktem porösem Polypropylen, ermöglicht es, die Folien getrennt vom Verpackungsgut anzubringen und deren Farbumschlag auch von außen durch die intakte Verpackung hindurch erkennbar zu machen.

Die erfindungsgemäß farbveränderlichen sensorischen Oberflächen können mit geeigneten Deckschichten versehen werden, um sie z.B. auf bakterielle Enzyme empfindlich zu machen und zeigen dann eine direkte Korrelation mit dem bakteriellen Wachstum.

Trägermaterialien sind oft Folien oder Folien-Flakes bestehend aus Metall bzw. metallisiertem PP oder PET, metallisierte Spritzgussteile bzw. Stanzteile. Um eine stabile Beschichtung zu erreichen, ist es oft nötig, die Folie z.B. aus Aluminium zuerst mit einer Haft- und Korrosionsschutzschicht von bevorzugt 1 – 300 nm, besonders bevorzugt 3-150 nm, zu überziehen – dies kann chemisch, elektrochemisch oder via Sol/Gel erfolgen. Auch ultradünne Lacke sind als Schicht (3) geeignet.

Sodann wird auf diese inerte Basisschicht der bereits beschriebene Multimoleküllayer-Sandwich aus einer Vielzahl von zumindest partiell gefalteten Polymerketten via ionische Bindung aufgebracht. Allenfalls kann auch eine kovalente Bindung eingesetzt werden, um die Stabilität des Multilayersandwichfilms zu erhöhen.

Die Tatsache, dass die farbaktiven Folien einen strukturellen Farbeffekt zeigen und dieser durch den Analyten verändert wird, vermeidet einen einschränkenden Faktor der Analytik, nämlich die Diffusion von partiell toxischen chemischen Reagenzien – dies ist insbesondere im Zusammenhang mit Lebensmitteln kritisch und daher verboten. Die erfindungsgemäßen Folien können hier ein neues sicheres Produkt für die Lebensmittelbranche bieten, da sie chemisch-sensitiv Farbeffekte ohne lösliche Chemikalien zeigen.

Auch farbveränderliche sensorische Gefrier-Tau-Indikatorfolientags laut dem erfindungsgemäßen Aufbau sind in einfacher Weise zugänglich, welche in der Lage sind, einen optisch erkennbaren Hinweis darauf zu liefern, ob ein eingefrorener Artikel wie ein eingefrorenes Essen im Anschluss an diese Zeit kurz (oder länger) aufgetaut worden ist. Eine Kombination der erfindungsgemäßen Folien mit einer gefrier/tau-reaktiven Deckschicht, welche nach Wiederauftauen

z.B. Feuchtigkeit, eine Säure oder Base in einem nach außen wasserdicht geschlossenen Folienverbund freisetzt wird durch den Farbumschlag der Sensorfolie sichtbar gemacht.

Insbesondere die Kombination aus farbveränderlichen sensorischen Folien mit Wärme, Licht und chemischem Inkjetdruck (chemisch reaktive Inkjettinten) erweist sich als besonders vorteilhaft – so können die Folien in selektiver und nicht fälschbarer Art und Weise beschriftet werden.

Farbveränderliche sensorische Folien für Überwachung von organischen Lösungsmitteln und organischen chemischen Dämpfen werden durch das Verwenden von hydrophoben Polymernetzen ermöglicht. Ein hydrophobes Multischicht-Polymersystem ermöglicht die Konzentration von flüchtigen organischen Lösungsmitteln in der Gasphase in ein reversibles optisches Signal zu überführen. Sollte ein Farbeffekt zur Identifizierung nicht ausreichen, kann auch eine Mehrzahl von unterschiedlichen farbveränderlichen sensorischen Folien ein Farb-Array bilden und die Erkennung der Komponente aus der Mustererkennung abgeleitet werden. Insbesondere die sekundäre chemische Änderung des Polymer-Sandwichs durch die Bindung niedermolekulare Analyt-spezifischer Moleküle ermöglicht den Aufbau großer selektiver Farbsensorarrays. Die in WO 2009/029964 beschriebenen Verfahren, Polymere direkt auf die Partikeloberfläche aufzupolymerisieren (z.B. Kettenverlängerung von Acrylaten an einem Ankermolekül mit Silan-Funktion welches direkt an Metalloxidoberflächen binden kann) oder mit "lebenden" kontrollierten frei radikalischen Polymerisationstechnologie, sind für Folien ungeeignet, da sie zu langsam ablaufen, toxische Katalysatoren erfordern und zumeist nicht Sauerstoff-tolerant sind.

Nanopartikel (Bezugszeichen 6) aus korrosionsstabilen Metallen oder Halbleitern z.B. Au, Ag, Cu, Pd, Ni, Co, Si, ...) werden aus Lösung durch ionische (7) oder chemische Bindung aufgebracht oder über in-situ Reduktion (entsprechend der Literatur, z.B. Silber mit Dimethylformamid oder mittels Polyol-Chemie) direkt an der Oberfläche des Polymers aus Vorstufen abgeschieden.

Farb-Nanopartikel (Bezugszeichen 6) sind nach einer Vielzahl von Verfahren zugänglich und werden aus Lösung oder Gasphase gebunden. Anionische Farbstoffe binden z.B. an Polyethylenimine, Beizenfarbstoffe durch Komplexbildung mit Chrom(III)-, Eisen(III)- oder Aluminiumsalzen, Dispersionsfarbstoffe sind quasi bereits (Nano)partikel, Entwicklungs- oder Kupplungsfarbstoffe koppeln chemoreaktiv. Kationische Farbstoffe binden an carboxylierte oder sulfonierte Polymere, Küpenfarbstoffe fallen durch

Luftsauerstoff aus. Auch Metallkomplexfarbstoffe und Reaktivfarbstoffe mit partikulöser Abscheidung sind als Nanopartikel geeignet oder jede die durch Verlackung an einer Sulfon-, Phosphat- oder Carboxylgruppe Pigmenteigenschaften erhalten. Beispielhaft sind hier Farbstoffe der „Acid“ oder „Sunset“ Reihe. Wichtige Pigmente für Nanopartikel (Bezugszeichen 4) sind auch Monoazopigmente, Disazopigmente, Anthanthronpigmente, Anthrachinonpigmente, Anthrapyrimidinpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Flavanthronpigmente, Indanthronpigmente, Isoindolinpigmente, Isoindolinpigmente, Isoviolanthronpigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente, Pyranthronpigmente, Thioindigopigmente und Triarylcarboniumpigmente sowie öllösliche und fällbare Farbstoffe der Gruppen: „Disperse“, „Solvent“ oder „Sudan“. Geeignete anorganische Nanopartikel (Bezugszeichen 4) sind unter anderem Eisenoxide, Ultramarin, Berliner Blau, Ruß, Chromoxide, Manganviolett, Metallsulfide, Metalloxide und Suboxide von Kupfer, Nickel, Kobalt oder Palladium.

Ein typischer Aufbau und Verfahrensablauf ist:

Schicht 1: Metallischer oder Metall-beschichteter Spritzgußteil, Prägeteil oder Folie (Oberfläche rein und zumindest partiell reflektierend)

Schicht 2: Abstandsschicht zur Einstellung der Grundfarbe, Sol/Gel Technik, Dauer etwa 15 Minuten

Schicht 3: Kovalente Haftaktivierung der Oberfläche durch Aminosilan innerhalb von etwa 2-5 Minuten

Schicht 5: Bindung einer negativ geladenen Polymerschicht durch „In- Kontakt-Bringen“ mit einer Lösung innerhalb von etwa 2 Minuten

Schicht 6: Bindung einer positiv geladenen Polymerschicht durch „In- Kontakt-Bringen“ mit einer Lösung innerhalb von etwa 2 Minuten

Schicht 7: Bindung einer negativ geladenen Polymerschicht durch „In- Kontakt-Bringen“ mit einer Lösung innerhalb von etwa 2 Minuten

Schicht 8: Bindung einer positiv geladenen Polymerschicht durch „In- Kontakt-Bringen“ mit einer Lösung innerhalb von etwa 2 Minuten

Schicht 9: Bindung von Metall oder Farbstoff Nanopartikel aus konzentrierter Lösung (> 1%) innerhalb von 1 Minute

Zwischen den Schichten sind entsprechende Wasch und Trocknungsschritte zur Vermeidung der Vermischung der Beschichtungsmittel einzufügen.

Schicht 10: Final wird eine „Handhabungsschutzschicht“ angebracht um auszuschließen, dass Partikel sich vom Material lösen und an das Produkt gelangen – dies erfolgt durch Lackierung bzw. Laminierung mit geeigneten Deckschichten innerhalb von etwa 2 Minuten.

Gesamtdauer des Prozesses etwa 30 Minuten. Der Prozess läuft vollautomatisch mit dem Tauchbadroboter (bei 3D-Teilen) oder am Rollercoater (flache Objekte, Folien,..) ab.

Die Erfindung wird in Anwendungsbeispielen erläutert:

Beispiel 1: 3D-Materialien & Folien

Beliebiges Material wird entfettet und nach üblichen Verfahren metallisiert (nasschemisch, ABS-Technik, galvanisch, Vakuum,..). Gasphasenmetallisierung bietet sich für edlere Metalle als Aluminium an. Der Kern kann kostengünstiger Weise aus Kunststoff bestehen aber auch aus Keramik, Glas oder Vollmetall sein. Alternativ werden Stanz- und Prägeteile, reflektierenden Granulate oder Metallflakes verwendet.

Folien werden zumeist mit Aluminium metallisiert. Alternativ können Aluminiumfolien, Edelstahlfolien, Nickel-, Chrom- und Titanfolien sowie Kupfer und deren Legierungsfolien massiv laminiert oder als Beschichtung eingesetzt werden.

Beispiel 2: Semitransparenter Aufbau

Der Aufbau entspricht einem Austausch der Schichten mit den Bezugszeichen 2 und 6.

Auf transparente Objekte wird zuerst nach technischen üblichen Verfahren eine halbtransparente Schicht aus Metall oder Farbstoff aufgebracht - diese entspricht dem Bezugszeichen 6. Sodann wird wie üblich mit der inerten Schicht (3) fortgefahren.

Nach Beschichtung mit den Polymeren (4 + 5) wird an Stelle der üblichen Schicht 6 nun eine (nahezu) nicht transparente spiegelnde Schicht (2) zumeist aus Metall aufgebracht. Eine dichte Schicht aus spiegelnden Nano- oder Mikropartikel ist hier gut geeignet.

Dieser Aufbau ermöglicht die Betrachtung der Farbe von der Rückseite. Insbesondere bei Verpackungen ist dieser Aufbau vorteilhaft, da die Qualität des Produkts von außen beurteilt werden kann, ohne die Verpackung zu öffnen.

Beispiel 3: Aufbringung der inerten Schicht (3)

Die inerte Schicht wird zumeist als Sol/Gel-Schicht ausgeführt. Alternativ ist eine Vielzahl von zumeist elektrochemischen Verfahren verwendbar. Typische Rohstoffe sind hier Metallate von Titan (z.B. Titanethoxylate), Silane wie z.B. Tetraethoxysilan, Zirkonmetallate oder ähnliche Verbindungen, die zumeist mit Wasser unter Hydrolyse zuerst zu Hydroxiden und nach thermischer Behandlung zu vernetzten, chemisch-mechanisch-stabilen Oxiden mit guter Oberflächenhaftung reagieren. Eine Vielzahl von handelsüblichen Produkten kann hier eingesetzt werden. Die Schichtdicke der hier zumeist abgeschiedenen nanopartikulösen Schichten beträgt, je nach Anwendung, bis zu 0.5 Mikrometern.

Als Lösungen dienen beispielhaft:

5 Liter Alkohol

1,25 Liter Wasser

300 ml Ammoniak 25 %

1 Liter Tetraethylorthosilikat

Die Lösung wird frisch gemischt und ist nicht haltbar.

Die Lösung wird entweder im Reaktorbecken frisch zudosiert oder für Folienbeschichtung in einer Mischkammer unmittelbar vor der Folie aktiv gemischt und auf die Folie aufgebracht (getaucht, gesprüht, Curtain-beschichtet,...).

Die in einem Durchgang erzielbare Schichtdicke beträgt zumeist etwa 100 nm – dickere Schichten werden durch mehrfaches Beschichten erzeugt.

Beispiel 3: Haftvermittler für die erste Polymerschicht

Da viele Polymerschichten extrem struktureaktiv sind (starke Schichtspannungen) müssen sie zur Vermeidung einer Ablösung an die Oberfläche des Trägermaterials bzw. der inerten Deckschicht (3) chemisch gebunden werden. Hierzu werden zumeist Silane verwendet.

Das Silan wird zumeist auf die Oxidschicht aufgesprüht oder mit anderen technologisch gebräuchlichen Verfahren aufgebracht. Die Reaktion erfolgt in wenigen Minuten – der Überschuss wird entfernt. Als Silane dienen zumeist Mono-, Di- oder Trimethoxy-, Ethoxy- oder Chlorsilane mit geeigneten funktionellen Gruppen zur Bindung des Polymers; zumeist werden Glycidyl-silane oder Aminosilane z.B. Aminopropyl-Triethoxysilane verwendet. Glycidylsilane reagieren chemisch kovalent mit der ersten Monolage eines aminischen Polymers z.B. mit Polyethyleneimine; Aminosilane binden Polymere mit sauren Gruppen ionisch.

Als Lösungen dienen beispielhaft:

1 Liter Alkohol (nicht zu langkettig bzw. hydrophob)

15 ml 3-Aminopropyl-triethoxysilan

Reaktionszeit: 1 – 5 Minuten

Die Lösung ist unter Wasserausschluss stabil.

Beispiel 4: Aufbringung der Multimolekülschichten auf Folien

Nach Aufbringung des aminischen Haftvermittlers werden die Folien durch ein Bad mit einem negativ-geladenen Polymer geführt und dieses etwa 2 Minuten auf der Folie belassen und sodann mit Wasser oder einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch abgespült.

Sodann wird die Folie sofort in ein Bad mit einem positiven Polymer geführt, dieses etwa 2 Minuten auf der Folie belassen und sodann mit Wasser oder einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch abgespült.

Es bindet sich jeweils nur eine Moleküllage des jeweiligen Polymers. Die beiden Vorgänge können je nach benötigter Schichtdicke beliebig oft wiederholt werden – je Schritt wächst die Schichtdicke um etwa 2-20 nm. Schichten von 2 nm Dicke sind nahezu unreaktiv – Schichten von über 20 nm zumeist nicht stark genug gebunden und damit instabil.

Auf einem Rollenbeschichter werden Tauch- oder Sprühmodule abwechselnd mit Waschmodulen aneinander gereiht und der Prozess automatisiert durchgeführt.

Als Lösungen dienen:

1.) positives Polymer

0.1 bis 1 % ige Lösung von Polyethyleneimine, Molekülmasse 0.5 kD bis Megadalton im Lösungsmittel Wasser mit bis zu 20 % Salz bevorzugt z.B. Natriumchlorid oder unter Zusatz eines wassermischbares¹¹ organisches¹² Lösungsmittel wie Alkohole, DMF, Formamid, DMSO, NMP (der genaue Gehalt hängt vom den Produkteigenschaften des Polymers ab und kann selbst bei Abweichungen von +/- 10 % massive Veränderungen der Molekülstruktur des Makromoleküls ergeben !) Geringere Polymerkonzentrationen verlängern die Reaktionszeit – zu hohe Konzentrationen sind zumeist zu viskos. Polymere mit geringem Molekulargewicht falten zumeist nicht ausreichend und binden schwach – zu hohes Molekulargewicht macht die Lösungen sehr viskos und die Beschichtung of inhomogen.

2.) negatives Polymer

0.1 bis 1 % ige Lösung von Acrylsäure oder Polymethylvinylether-co-Polymaleinsäure, Molekülmasse 0.5 kD bis Megadalton, Lösungsmittel und Zusätze analog dem positiven Polymer siehe oben.

Die Dicke der Polymermolekülschichten (4 + 5) wird durch die Wahl der Abscheidungslösung über deren Kettenfaltung beeinflusst und sinkt mit steigender Ladung der Ketten von zumeist ~~mehr~~ 3-8 nm je Schicht auf etwa 2 nm je Schicht. Damit sinkt die Aufnahmefähigkeit für das Lösungsmittel dramatisch; siehe Fig. 4. Zu geringe Ladung der Ketten führt zu keiner Bindung und daher zu keinem Schichtaufbau. Saure Polymerlösungen werden daher bevorzugt auf etwa pH= 3.5 eingestellt, basische Polymere auf etwa pH=7.5 gepuffert. Zur gewünschten Verringerung der Ionenkräfte wird der Lösung Salz (oft Natriumchlorid) zugegen¹³. Bei schwachen Säuren zumeist 0.1 – 0.25 molar bei starken Säuren z.B. Sulfonsäuren um 1 molar.

Steigt die Ionenstärke über ein kritisches Maß zerfällt die Schichtstruktur!

Sekundäre chemische Vernetzung der Schichten ist möglich.

Beispiel 5: Aufbringung der Multimolekülschichten auf 3D-Objekte

Nach Aufbringung des zumeist aminischen Haftvermittlers werden die metallisierten 3D-Teile in einen Tauchkorb gegeben oder in einem Rotationskorbsystem verarbeitet.

Der Korb wird in ein Bad mit einem negativ-geladenen Polymer geführt und dort etwa 2 Minuten belassen wobei das Polymerbad vorteilhafterweise gerührt wird.

Sodann wird der Korb in Wasser oder in einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch gespült.

Sodann wird der Korb in ein Bad mit einem positiv-geladenen Polymer geführt und dort etwa 2 Minuten belassen wobei das Polymerbad vorteilhafterweise gerührt wird. Sodann wird der Korb in Wasser oder in einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch gespült.

Es bindet sich jeweils nur eine Moleküllage des jeweiligen Polymers je Polymertauchvorgang.

Die Tauchvorgänge können je nach benötigter Schichtdicke beliebig oft wiederholt werden.

Bei großen Objekten (Platten,...) werden die Objekte aufgehängt und von Bad zu Bad befördert – entsprechende Infrastruktur ist in allen Galvanisierbetrieben vorhanden.

Als Lösungen dienen die in Beispiel 5 genannten Polymerlösungen.

Beispiel 6: Polymere für wassersensitive farbveränderlichen sensorischen Folien

Primär sind hier alle hydratisierbaren zumindest partiell ionischen Makromoleküle geeignet. Erfindungsgemäß bestehen die Schichten 4 und 5 aus ionische Polymere d.h. aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, geladenen Polymethacrylate, Polysulfonsäuren, Polyethylenimininen, Polyaminen oder deren Copolymeren aber auch biologische Makromoleküle sind geeignet. Insbesondere zumindest partiell geladene Pffropfpolymere und Dendrimere ergeben hochreaktive Schichten.

Die genauen Reaktionsbedingungen der Beschichtung beeinflussen substantiell das spätere strukturelle Verhalten bei Analytinteraktion z.B. bei Wassereinlagerung die Wasserbindekapazität der Polymere. Durch die Wahl der Abscheidungslösung kann die Kettenfaltung der Polymere beeinflusst werden. Die Dicke der einzelnen Polymermonolagen sinkt bei steigender Ladung der Ketten von zumeist mehr als 3 nm je Schicht auf rund 2 je Schicht. Damit ist die Aufnahme des Lösungsmittels nicht bzw. nahezu nicht mehr möglich und die Materialien zeigen keinen signifikanten Farbumschlag bei Kontakt mit Wasser oder (Luft)feuchtigkeit.

Die Beschichtung erfolgt daher aus einer wässrigen oder wässrig organischen Lösung/~~erfolgt~~ und die Ladung der Polymere (4 + 5) wird durch entsprechende

Einstellung des pH-Werts reduziert wird und oder alternativ Salz zu Herabsetzung der effektiven Ionenladung zugegeben.

Beispielsweise wird bei sauren Polymeren (Carboxylaten, Sulfonaten,...) der pH-Wert zumeist gegen $\text{pH} = 3.5$ angehoben, bei basischen Polymeren wie Polyethylenimin der pH-Wert bis gegen $\text{pH} = 7$ abgesenkt. Bei Polymeren mit hydrophilen und hydrophoben Domänen ist die gezielte Zugabe von organischen Lösungsmitteln zur optimalen Kettenfaltung notwendig.

Beispiel 7: Bindung der Nanopartikel (6)

Das Trägermaterial (1+2+3) mit dem reaktiven Polymermolekülschicht-Sandwich (Schichten 4+5 zumeist mehrfach aufgebracht) werden mit einer Suspension feinsten, vorzugsweise kleiner als 60 nm großer Partikel aus der Gruppe der Metalle V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Sn, Pb, C, Si, Ge und Bi überzogen. Der Prozess erfolgt durch ionische Anziehung der geladenen Nanopartikeln an die letzte entgegengesetzt - geladene Polymeroberfläche. Die metallischen Nanopartikel liegen in einer Suspension von bevorzugt mehr als 1 Massenprozent vor und können aus dieser Lösung zumeist innerhalb von weniger als einer Minute als dichte Schicht auf die letzte Polymerschicht gebunden werden.

Um eine starke Farbe zu ermöglichen, soll die mittlere Massendicke bei metallischen Partikeln etwa 5 nm, bei chromophoren Partikeln proportional zur ihrem Extinktionskoeffizienten mehr, betragen. Sollte die Schicht einen zu geringen Absorptionskoeffizienten aufweisen, kann nach Zwischentauchen in einem entgegengesetzt geladenen Polymer eine zweite Schicht der Nanopartikel aufgebracht werden (Beispiel: negatives Silberkolloid + niedermolekulares Polyethylenimin + zweite Schicht negatives Silberkolloid)

Beispiel 8: Silber als Nanopartikel

Silber-Nanopartikel in hoch konzentrierten Lösungen mit mehreren Masseprozenten können leicht hergestellt werden. Silber-Nanopartikel-Lösungen sind kommerziell erhältlich und z.B. als Leitsilber oder antibakterielles Silber in breiter Verwendung. Der Überzug erfolgt durch ionische Bindung des Nanopartikels mit zumeist negativer Ladung an die letzt-äußerste positiv geladene Polymerschicht innerhalb weniger Sekunden aus wässriger oder organischer Lösung.

Beispiel 9: Kohlenstoff als Nanopartikel

Das aktivierte Trägermaterial mit stark ionisch geladener Oberfläche (4 oder 5) (zumeist positiv) wird mit einer Rußdispersion vermischt. Durch Zugabe unter Bindungsbedingungen wird eine Kohlenstoff-haltige unlösliche Schicht auf das Substrat gefällt. Der Prozess erfolgt durch ionische Anziehung der zumeist negativ geladenen Rußpartikel an die letzte entgegengesetzt - geladene Oberfläche. Die Rußpartikel mit einem Durchmesser von zumeist 13 - 40 nm (z.B. von Evonik® kommerziell erhältlich) liegen in einer Suspension von bevorzugt mehr als 1 Massenprozent vor und können aus dieser Lösung zumeist innerhalb von weniger als einer Minute als dichte Schicht auf die letzte Polymerschicht gebunden werden.

Oft besitzen diese Pigmente durch grobteilige gefällte Kohlenstoffagglomerate einen dunklen Charakter und nur matten Glanz.

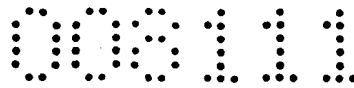
Beispiel 10: Deckschicht

Die laut der exemplarischen Beispiele 1-9 beschichteten Trägersubstrate werden bevorzugt mit einem Polymer vermischt aufgebracht oder als Folien damit beschichtet. Die Schichtdicke des Decküberzugs beträgt zwischen 0.1 und 300 µm, bevorzugt zwischen 1 bis 50 µm. Die Deckschicht dient nicht nur zum Schutz der Beschichtung sondern kann auch chemisch wichtige Permeations- selektive Eigenschaften besitzen z.B. Wasserdampf passiert nahezu ungehindert und Ionen werden effektiv zurückgehalten (erzielbar durch nichtionische Acrylatester).

Die Lacke werden zumeist im Sprüh-, Rakel- oder Tauchverfahren aufgebracht. Bei stark quellfähigen Lacken muss die massive Schubspannungsbelastung der Schichten berücksichtigt (und verringert bzw. kompensiert) werden - sonst zerfällt der Schichtaufbau.

Beispiel 11: Plättchenartige Trägersubstrate (1)

Es können auch stark brechende farbig reflektierende an Stelle von silbermetallisch reflektieren Trägersubstraten (1) eingesetzt werden. Bekannt sind unter anderem Iridin® 100, Silver Pearl, 10 - 60 µm; Iridin® 103, Rutile Sterling Silver, 10 - 60 µm; Iridin® 111, Rutile Fine Satin, 1 - 15 µm; Iridin® 119, Polar White, 5 - 25 µm; Iridin® 120, Lustre Satin, 5 - 25 µm; Iridin® 123, Bright Lustre Satin, 5 - 25 µm; Iridin® 153, Flash Pearl, 20 - 100 µm. Die



farbig glänzenden Effektpigmente, die Interferenzpigmente der 200er- und der 7200er-Reihe, ändert sich mit der Beobachtungsrichtung, die Farbe changiert oder irisiert. In der Kombination mit bunten Farbmitteln sind Effekte mit einem starken Farbwechsel erzielbar. Bekannt sind unter anderem Iriodin® 211, Rutile Fine Red, 5 - 25 µm; Iriodin® 221 Rutile Fine Blue, 5 - 25 µm; Iriodin® 223, Rutile Fine Lilac, 5 - 25 µm oder Iriodin® 231 Rutile Fine Green, 5 - 25 µm. Ähnlich sind auch Iriodin® Flash Interferenzpigmente und Iriodin® Ultra Interferenzpigmente. Mit den eisenoxidhaltigen Iriodin® Effektpigmenten der 300er- und der 500er- Reihe, den Gold- und Metallglanzpigmenten lassen sich Gold-, Bronze-, Kupfer- und rote Glanzeffekte realisieren.

Alle oben genannten Pigmente können direkt oder nach Beschichtung auf Basisträger intelligente farbveränderliche sensorische Oberflächen mit nahezu jeder beliebigen Farbänderung ermöglichen. Insbesondere intensive Warnfarben (rot, Orange, gelb) als Basisfarbton ermöglichen erfindungsgemäß die Warnung des Konsumenten vor veränderten Produkten.

Beispiel 12 Nanopartikel als partieller Polymerersatz

Eines der geladenen Polymere kann auch durch geladenen Nanopartikel ersetzt werden – der vollständige Ersatz beider Polymere (4 und 5) ist nicht möglich.

Nach Aufbringung des zumeist aminischen Haftvermittlers werden die Folien durch ein Bad mit einem negativ-geladenen Polymer geführt und dieses etwa 2 Minuten auf der Folie belassen und sodann mit Wasser oder einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch abgespült.

Sodann wird die Folie sofort in ein Bad mit einem positiven Polymer geführt, dieses etwa 2 Minuten auf der Folie belassen und sodann mit Wasser oder einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch abgespült.

Nach Aufbringung des positiven Polymers werden die Folien durch ein Bad mit einer Suspension aus negativ-geladenen Silika-Nanopartikeln von 7 – 40 nm Größe geführt und dieses etwa 2-10 Minuten auf der Folie belassen und sodann mit Wasser oder einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch abgespült.

Danach wird mit dem positiven Polymer wie gewohnt fortgefahren.

Als Lösungen dienen:

Polymere wie in Beispiel 3.

Als Nanopartikel können z.B. unterschiedliche Typen von Ludox, Russ-Suspensionen, Nano-Titandioxid o.ä. verwendet werden - stark streuende Partikel zerstören jedoch die Resonanzfarbe durch Überlagerung mit Streulicht.

Beispiel 13 Proteine als partieller Polymerersatz

Analog Beispiel 12 kann auch eines der geladenen Polymere durch ein ebenso geladenes Protein ersetzt werden. Der Ersatz beider ionischer organischer Polymere (4 + 5) durch gefaltete Biopolymere ist nur unter starker Reduktion der Stabilität möglich, da die Ketten nur mehr durch eine nicht ausreichende Zahl von Interaktionsstellen aneinander gebunden sind. Diese Einschränkung gilt nicht für DNA, RNA oder Pseudonukleinsäuren da diese primär schwach gefaltet vorliegen und daher Schicht für Schicht gut verzahnen können.

Ein Schichtsystem aus DNA und Polyaminen zeigt gut sensorische Eigenschaften und kann als Analysestruktur auf Nukleasen eingesetzt werden.

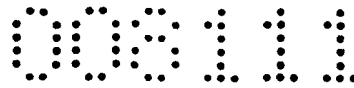
Schichtsysteme mit Proteinen können z.B. deren enzymatische Eigenschaften nutzen.

Beispiel 14 Organische Nanopartikel

Alternativ zu anorganischen Nanopartikeln können organische Nanopartikel aus thermostabilen Farbstoffen bevorzugt hergestellt durch Sublimation, Fällung aus Lösung oder Ultravermahlung verwendet werden. Beispiele dafür sind Farbstoffe, die in der Inkjet-Technologie im Einsatz sind, u.a. Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thioindigo-, Anthrachinon-, Anthrapyrimidin-, Flavanthron-, Pyranthron-, Anthanthron-, Dioxazin-, Triarylcarbonium-, Chinophthalon- oder Diketopyrrolopyrrol-Pigmente.

Die Partikel müssen optimalerweise adsorptive Eigenschaften besitzen und bevorzugt geladen sein um analog dem metallischen Partikeln durch ein Tauchbad innerhalb von Sekunden maximal einigen Minuten an die äußerste Polymerschicht als dichter Nano-Film zu binden. Sulfonierte Phthalocyanin-Pigmente sind geeignet an ein stark positiv geladenes Polymer zu koppeln und weisen überdies eine hohe Lichtechtheit auf.

Im Folgenden eine kurze Beschreibung der Bezugszeichen in den Abbildungen sowie erläuternde Erklärungen:



22

Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des Materials mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche. Die Zuordnung der Bezugszeichen ist wie folgt vorzunehmen:

1. Material
2. Lichtwellen - reflektierende Oberfläche
3. Inerte Zwischenschicht < 300 nm
4. Solvatisierbare Polymermoleküllage 1 (geladen)
5. Solvatisierbare Polymermoleküllage 2 (entgegengesetzt geladen)
6. Nanometrische chromophore Partikel (bis 60 nm)
7. Geladene Oberfläche der Partikel (6)

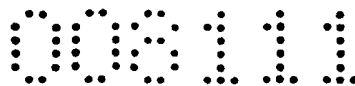
Die + und - Symbole indizieren geladene Polymere oder Oberflächen und weisen auf deren wechselweisen Aufbau hin.

Der Aufbau ist zumeist mit einem polymeren Einbettungsmittel oder Lack überzogen. Als Bindemittel können unter anderem Analyt - permeable Lacke wie z.B. Acryatlacke mit hoher Feuchtdurchlässigkeit, quellende Gelpolymere oder Heiß- und Druckkleber, die das chemische Verhalten der Pigmente möglichst geringfügig beeinflussen, verwendet werden.

Als Beschichtung können auch poröse Polymerfilme auf Basis von Polyurethan, Sympatex o.ä. dienen.

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung des Materials mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche und Haftvermittler. Die Zuordnung der Bezugszeichen ist wie folgt vorzunehmen:

1. Material
2. Lichtwellen - reflektierende Oberfläche
3. Inerte Zwischenschicht < 300 nm
4. Solvatisierbare Polymermoleküllage 1 (geladen)
5. Solvatisierbare Polymermoleküllage 2 (entgegengesetzt geladen)
6. Nanometrische chromophore Partikel (bis 60 nm)
7. Geladene Oberfläche der Partikel (6)
8. Haftvermittler mit chemisch reaktiven oder ionisch geladenen Gruppen zur Bindung der ersten Polymermoleküllage.



23

Fig. 3 zeigt eine schematische Darstellung des Materials mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche und verstärktem Farbeffekt. Die Zuordnung der Bezugszeichen ist wie folgt vorzunehmen:

1. Material
2. Lichtwellen - reflektierende Oberfläche
3. Inerte Zwischenschicht < 300 nm
4. Solvatisierbare Polymermoleküllage 1 (geladen)
5. Solvatisierbare Polymermoleküllage 2 (entgegengesetzt geladen)

Die Schichten mit den Bezugszeichen 4 und 5 können abwechselnd beliebig oft wiederholt aufgebracht werden. Häufig werden (2 x 2 =) 4, 6, oder 8 Schichten verwendet. Die Zahl der Schichten (gerade oder ungerade!) beeinflusst das Verhalten massiv da in einem Fall neutrale und im anderen Fall stark geladene Schichten - Sandwichs entstehen. Eines (und nur eines !) der Polymere kann ganz oder teilweise durch geladene Nanopartikel ersetzt werden.

6. Nanometrische chromophore Partikel (bis 60 nm)
7. Geladene Oberfläche der Partikel (6)
8. Haftvermittler mit chemisch reaktiven oder ionisch geladenen Gruppen zur Bindung der ersten Polymermoleküllage.

Fig. 4 zeigt eine schematische Darstellung der erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Molekülstruktur der Schichten mit den Bezugszeichen 4 und 5 im Vergleich. Die Zuordnung der Bezugszeichen ist wie folgt vorzunehmen:

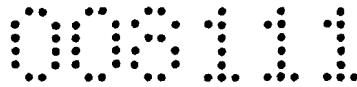
1. Material
2. Lichtwellen - reflektierende Oberfläche
3. Inerte Zwischenschicht < 300 nm
4. Solvatisierbare Polymermoleküllage 1 (geladen)
5. Solvatisierbare Polymermoleküllage 2 (entgegengesetzt geladen)

Links: Molekülschichten (4,5) direkt übereinander gebunden völlig ohne Faltung (übliche Konformation) – nicht erfindungsgemäß

Rechts: Molekülschichten (4,5) mit zumindest partieller Faltung zumindest einer Kette – erfindungsgemäß; die Kette erlauben das Eindringen von Lösungsmittel.

Ansprüche:

1. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass auf einer Platte, einer Folie, einem Spritzgussteil oder Material-Chips (1) mit einer Lichtwellen-reflektierenden Oberfläche oder Beschichtung (2) eine inerte Zwischenschicht (3) mit einer Dicke von weniger als 300 nm, sodann abwechselnd zumindest jeweils eine Moleküllage eines positiv geladenen Polymers (4) durch ionische Kräfte an eine weitere Moleküllage eines negativ geladenen Polymers (5) gebunden ist, diese geladenen Polymerschichten (4 + 5) durch Einlagerung eines Lösungsmittels zumindest 10 % aufquellen können und an der letzten geladenen Polymermolekülschicht farbige bevorzugt metallische Nanopartikel (6) mit einer Größe unter 60 nm gebunden sind, und Gesamtschichtdicke der inerten (3) und aller Polymerschichten (4,5) zumindest 40 nm aber weniger als 500 nm beträgt und der Schichtaufbau eine für das menschliche Auge sichtbare oder im Infraroten messbare durch Wechselwirkung mit einem Analyten veränderbare Interferenzfarbe aufweist.
2. Material mit farbveränderlicher sensorische Oberfläche nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 4 abwechselnd positiv und negativ geladenen Polymermolekülschichten (4,5) aufgebracht sind.
3. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 5 geladenen Polymermolekülschichten (4,5) aufgebracht sind und die Gesamtzahl der aufgetragenen Schichten zumindest inklusive Partikelschicht mehr als 7 beträgt und die Polymerketten mehr als 30 % Gewichtsprozent Lösungsmittels, bezogen auf Gewicht Polymerketten, nach Kontakt mit demselben einlagern.
4. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Grundfarbe durch die Wahl der Dicke der inerten Schicht (3) eingestellt wird die Interferenzfarbe durch Strukturänderung der Schichten 4 und 5 bei der Reaktion mit dem Analyten bevorzugt ähnlich einer Ampel sich ändert wobei als Signalfarbe für positive Eigenschaften bevorzugt grün und blau verwendet wird und als Signalfarbe für negative oder kritische Eigenschaften Rot- und Gelbtöne verwendet werden.
5. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass als geladene Polymere (4, 5) Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, aromatische Polysulfonsäuren bevorzugt Polystyrolsulfonsäure, Polyphosphonsäuren, Polycarbonsäuren bevorzugt Polymaleinsäuren oder Hyaluronsäure, geladene



Cellulosederivate, Polyethylenimin, Polyamine bevorzugt Polyallylamin, Poly(diallyldimethylammonium), Polyimidazole, Polyaminosäuren, oder biologische Polymere bevorzugt Proteine oder Nukleinsäuren oder deren Mischungen und Copolymere und oder gepfropften Polymere auch mit ungeladenen Polymeren bevorzugt mit Acrylamiden oder Polyethylenglykolen dienen.

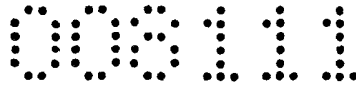
6. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass eines der geladenen Polymere (4 oder 5) durch geladene nanometrische Partikel teilweise oder ganz ersetzt werden kann.

7. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass bei transparenten Trägermaterialien (1) die reflektierende Schicht (2) und die Nanopartikelschicht (6) vertauscht werden und so der Farbeffekt von der Rückseite betrachtet werden kann und durch das Material (1) sichtbar ist.

8. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (6) selbst geladen sind (7) und durch ionische Anziehungskräfte an der entgegengesetzt geladenen letzten Polymerschicht (4 oder 5) gebunden sind und die Ladung vorzugsweise durch Umhüllen der Partikel mit geladenen Polymeren, Thiolen, Aminen, Carboxylaten, geladenen Phosphor-oxy-Verbindungen auf die Partikel aufgebracht ist und die Nanopartikel bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung oder Eintauchen in eine Suspension aufgebracht sind.

9. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass die geladenen (7) Nanopartikel (6) vorzugsweise aus Silber, Palladium, Gold, Platin, Rhodium, Kupfer, Indium, Aluminium, Nickel, Kobalt, Chrom, Eisen, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Titan, Niob, Tantal, Zirkon, Zinn, Germanium, Wismut, Antimon, Kohlenstoff oder Silizium oder deren Legierungen bestehen und aus einer konzentrierten kolloidalen Suspension mit mehr als 0.1 % Metallgehalt, bevorzugt mehr als 0.5 % Metallgehalt, besonders bevorzugt mehr als 1 % Metallgehalt aufgebracht sind.

10. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (6) einen Durchmesser kleiner als 40 nm aufweisen und vorzugsweise aus der Gruppe der Anthrachinon-Pigmente, Russpigmente, Chinacridon-Pigmente, Diketopyrrolopyrrol-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Azopigmente oder



Isoindolin-Pigmente hergestellt sind und oder anionische und kationische Farbstoffe, Beizenfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe, Entwicklungs- oder Kupplungsfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe mit partikulöser Abscheidung und oder Pigmentfarbstoffe die durch Verlackung an einer Sulfon-, Phosphat- oder Carboxylgruppe allenfalls einer basischen Funktion Pigmenteigenschaften erhalten, sind.

11. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere (4 oder 5) als molekulare Monolagen aus einer Lösung aufgebracht werden wobei in einem Abscheidevorgang immer nur eine Moleküllage aufgebracht wird und die Beschichtung durch abwechselndes in Kontakt bringen bevorzugt Tauchen oder Sprühen mit dem jeweiligen Polymer erfolgt.

12. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass vor dem ersten Polymer eine chemisch kovalente Aktivierung der Oberfläche (8) erfolgt wobei bevorzugt Silane und hier bevorzugt Amino- und Epoxysilane verwendet werden.

13. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) auf der reflektierenden Materialoberfläche (2) aus Quarz oder Organo-Quarzverbindungen (vernetzten Organosilanen) oder analogen Titan-, Aluminium- oder Zirkonverbindungen besteht und durch einen selbst-Schichtdicken-limitierten Prozess bevorzugt durch Hydrolyse aus organo-metallischen Vorstufen aus einem Lösungsmittel abgeschieden ist.

14. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Hydrolyse von Organosilanen in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel abgeschieden ist und bevorzugt eine negative Ladung aufweist.

15. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Eintauchen in oder Aufsprühen von Organosilanen in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel auf das Material in einer Reaktionszeit von mehr als 2 Minuten und weniger als 2 Stunden bevorzugt 5-30 Minuten bei Temperaturen zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt des Lösungsmittels abgeschieden ist.

16. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Aufbringen bevorzugt Aufsprühen, Eintauchen, Rollercoaten oder Curtaincoaten

einer wässrig-organischen Lösung von Organosilanen auf eine Folie vorzugsweise in einem Rollenbeschichter erfolgt und der Film während der Reaktionszeit am Abdampfen gehindert wird und dies bevorzugt in einer Reaktionskammer von weniger als einem Zentimeter Höhe, bevorzugt weniger als 200 µm Höhe, oder durch die Wahl eines höher siedenden Lösungsmittels und oder durch Einschluss unter gesättigter Reaktanden-Atmosphäre erfolgt.

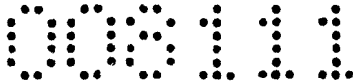
17. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Eintauchen der Platte, Chips oder Trägerpartikeln in eine wässrig-organischen Lösung von Organosilanen vorzugsweise in einem Tankreaktor erfolgt und eine Explosionsgefahr durch die Wahl eines höher siedenden Alkohols mit einem Flammpunkt über der gewählten Reaktionstemperatur vermieden wird.

18. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 17 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Reaktion mit Aminosilanen mit einer positiv geladenen Deckschicht (8) versehen wird.

19. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Polymerschichten (4 + 5) durch die Wahl der Abscheidungslösung über deren Kettenfaltung beeinflusst ist indem die Beschichtung aus einer wässrigen oder wässrig organischen Lösung erfolgte in der die Ladung der Polymere (4 + 5) durch entsprechende Einstellung des pH-Werts reduziert ist und oder alternativ Salz zur Herabsetzung der effektiven Ionenladung zugegeben ist und oder das Wasser der Beschichtungslösung mit geeigneten Lösungsmitteln gemischt ist.

20. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 19 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere mit Gegenionen partiell titriert sind die deren Wasserbindefähigkeit einstellen bevorzugt Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink, Mangan oder primären, sekundären, tertiären und quartären Aminen oder deren Mischungen.

21. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 20 dadurch gekennzeichnet, dass das Material mit einer für Wasserdampf-durchlässigen aber für flüssiges Wasser sperrenden Folie vorzugsweise aus porös gestrecktem Polypropylen oder Polyethylen, Polyamiden, Cellulose und deren Derivaten, Polyurethan oder ähnlichen Materialien mit hoher Wasserdampfpermeabilität überzogen ist und die Folie bevorzugt durch einen Laminierkleber mit identen Eigenschaften aufgebracht wird oder eine diffusionsoffene Streichfolie aufgebracht ist.



22. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 21 dadurch gekennzeichnet, dass das Material mit einer für Wasserdampf-durchlässigen Polymerschicht von mindestens 1 μm Dicke überzogen ist wobei Wasserdampf-permeable Polymere bevorzugt auf Acrylat- und Methacrylatesterbasis ohne Zusatz von stark hydratisierbaren oder ionische Polymere verwendet werden die die Permeation von korrosivem flüssigem Wasser und korrosiven Ionen ermöglichen.

23. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach Anspruch 22 dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylat- und Methacrylatester eine aliphatische Seitengruppen mit weniger als 9 Kohlenstoffatomen tragen, bevorzugt reine oder gemischte Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Ethyl-hexylester sind.

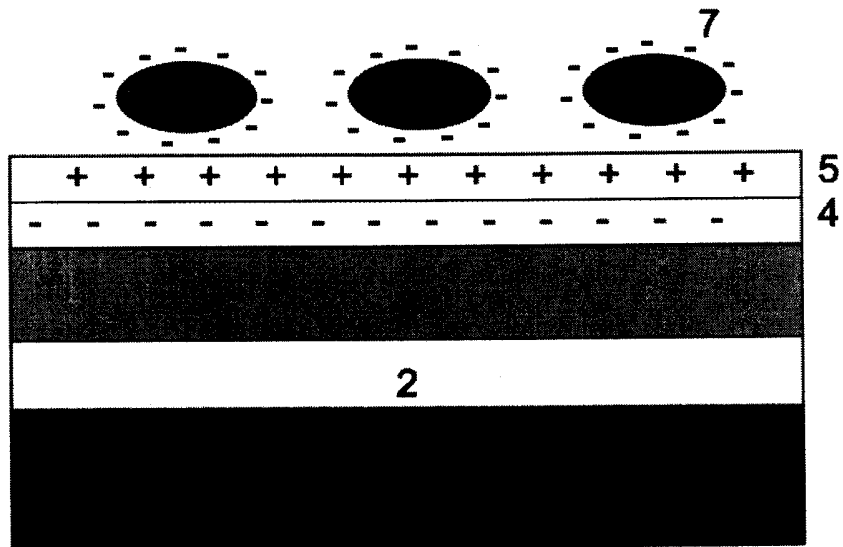
24. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach Anspruch 23 dadurch gekennzeichnet, dass eines der geladenen Polymere (4 oder 5) ein enzymatisch und biorekognitiv aktives Biopolymer ist, bevorzugt dabei Nukleasen, Esterasen, Amidasen und Glykosidasen, Antikörper und Lektine.

25. Material mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 24 dadurch gekennzeichnet, dass das Material für intelligente Verpackungen auf Konsumgütern insbesondere zu einer einfachen Feuchtigkeitsanzeige, Anzeige von Tauwasser, der Anzeige der Überschreitung einer Grenztemperatur, der Anzeige der Temperaturgeschichte (Temp-Time), zur Anzeige komplexer chemischer Informationen, des pH-Werts, von Ionenkonzentrationen, zur Anzeige des Nahrungsverderbs oder zur Anzeige der Zahl lebender Keime geeignet ist.

008111

30

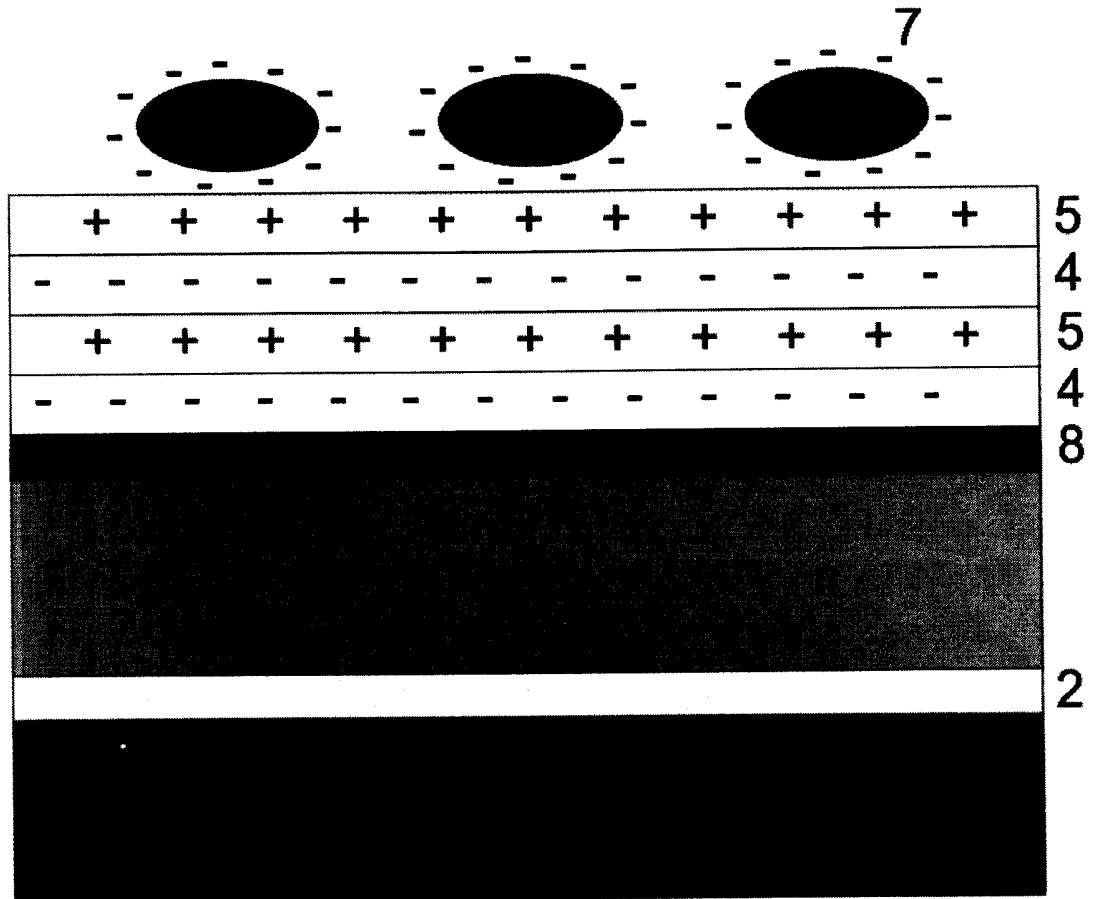
Fig. 1



008111

32

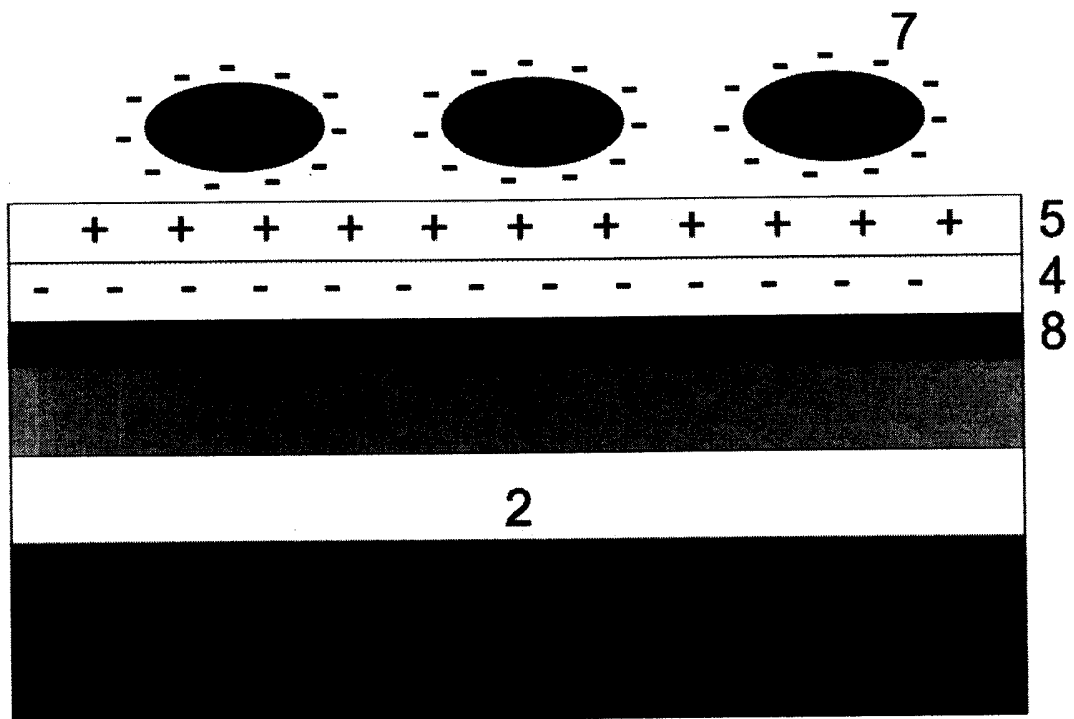
Fig. 3



006111

31

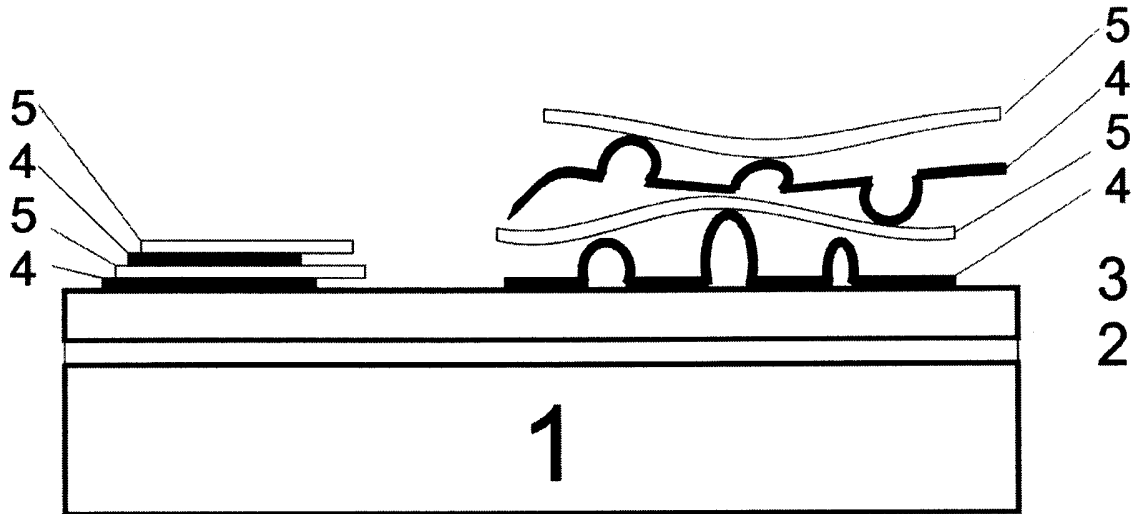
Fig. 2

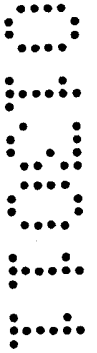
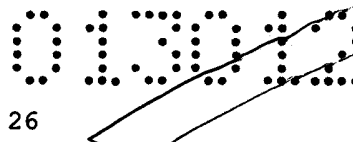


008111

33

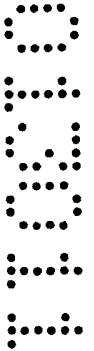
Fig. 4



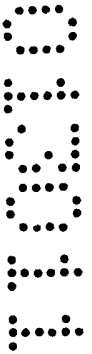
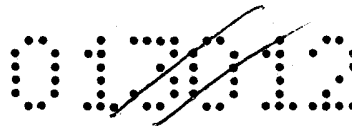


Ansprüche:

1. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass auf einer zumindest teilweise Lichtwellen-reflektierenden Oberfläche abwechselnd zumindest jeweils eine Moleküllage eines positiven Polymers (4) durch ionische Kräfte auf eine weitere Moleküllage eines negativen Polymers (5) gebunden ist, wobei in der geladenen Polymerschichten (4;5) ein Lösungsmittel eingelagert ist, wodurch die Polymerschichten zumindest 10% aufquellen, und an der letzten geladenen Polymermolekülschicht farbige bevorzugt metallische Nanopartikel gebunden sind, und die Gesamtschichtdicke der inerten Zwischenschicht (3) und aller Polymerschichten (4;5) zumindest 40 nm aber weniger als 500 nm beträgt, sodass der Schichtaufbau eine für das menschliche Auge sichtbare oder im Infraroten messbare durch Wechselwirkung mit einem Analyten veränderbare Interferenzfarbe aufweist.
2. Sensor mit farbveränderlicher sensorische Oberfläche nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass zumindest 4 abwechselnd positiv und negativ geladenen Polymermolekülschichten (4,5) aufgebracht sind.
3. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 5 geladenen Polymermolekülschichten (4,5) aufgebracht sind und die Gesamtzahl der aufgetragenen Schichten zumindest inklusive Partikelschicht mehr als 7 beträgt und die Polymerketten mehr als 30 % Gewichtsprozent Lösungsmittels, bezogen auf Gewicht Polymerketten, nach Kontakt mit demselben einlagern.
4. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die Grundfarbe durch die Wahl der Dicke der inerten Schicht (3) eingestellt wird.
5. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass als geladene Polymere (4, 5) Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, aromatische Polysulfonsäuren bevorzugt Polystyrolsulfonsäure, Polyphosphonsäuren, Polycarbonsäuren bevorzugt Polymaleinsäuren oder Hyaluronsäure, geladene Cellulosederivate, Polyethylenimin, Polyamine bevorzugt Polyallylamin, Poly(diallyldimethylammonium), Polyimidazole, Polyaminosäuren, oder biologische Polymere bevorzugt Proteine oder Nukleinsäuren oder deren Mischungen und Copolymere und oder gepfropften Polymere auch mit ungeladenen Polymeren bevorzugt mit Acrylamiden oder Polyethylenglykolen dienen.



6. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die geladenen Polymere (4 oder 5) selbst kovalente, hydrophobe und oder ionische Assoziante von Molekülen bevorzugt in Form von geladenen gefalteten Ketten, Vesikeln oder Partikelartigen Strukturen sind.
7. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass bei transparenten Trägermaterialien (1) die reflektierende Schicht (2) und die Nanopartikelschicht (6) vertauscht werden und so der Farbeffekt von der Rückseite betrachtet werden kann und durch das Material (1) sichtbar ist.
8. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (6) selbst geladen sind (7) und durch ionische Anziehungskräfte an der entgegengesetzt geladenen letzten Polymerschicht (4 oder 5) gebunden sind und die Ladung vorzugsweise durch Umhüllen der Partikel mit geladenen Polymeren, Thiolen, Aminen, Carboxylaten, geladenen Phosphor-oxy-Verbindungen auf die Partikel aufgebracht ist und die Nanopartikel bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung oder Eintauchen in eine Suspension aufgebracht sind.
9. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass die geladenen (7) Nanopartikel (6) vorzugsweise aus Silber, Palladium, Gold, Platin, Rhodium, Kupfer, Indium, Aluminium, Nickel, Kobalt, Chrom, Eisen, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Titan, Niob, Tantal, Zirkon, Zinn, Germanium, Wismut, Antimon, Kohlenstoff oder Silizium oder deren Legierungen bestehen und aus einer konzentrierten kolloidalen Suspension mit mehr als 0.1 % Metallgehalt, bevorzugt mehr als 0.5 % Metallgehalt, besonders bevorzugt mehr als 1 % Metallgehalt aufgebracht sind.
10. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (6) einen Durchmesser kleiner als 40 nm aufweisen und vorzugsweise aus der Gruppe der Anthrachinon-Pigmente, Russpigmente, Chinacridon-Pigmente, Diketopyrrolopyrrol-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Azopigmente oder Isoindolin-Pigmente hergestellt sind und oder anionische und kationische Farbstoffe, Beizenfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe, Entwicklungs- oder Kupplungsfarbstoffe, Küpenfarbstoffe, Metallkomplexfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe mit partikulöser Abscheidung und oder Pigmentfarbstoffe die durch Verlackung



an einer Sulfon-, Phosphat- oder Carboxylgruppe Pigmenteigenschaften erhalten, sind.

11. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 10 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere (4 oder 5) als molekulare Monolagen aus einer Lösung aufgebracht werden wobei in einem Abscheidvorgang immer nur eine Moleküllage aufgebracht wird und die Beschichtung durch abwechselndes in Kontakt bringen bevorzugt Tauchen oder Sprühen mit dem jeweiligen Polymer erfolgt.

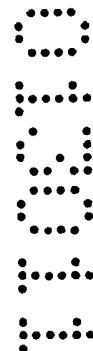
12. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, dass vor dem ersten Polymer eine chemisch kovalente Aktivierung der Oberfläche (8) erfolgt wobei bevorzugt Silane und hier bevorzugt Amino- und Epoxysilane verwendet werden.

13. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) auf der reflektierenden Materialoberfläche (2) aus Quarz oder Organo-Quarzverbindungen (vernetzten Organosilanen) oder analogen Titan-, Aluminium- oder Zirkonverbindungen besteht und durch einen selbst-Schichtdicken-limitierten Prozess bevorzugt durch Hydrolyse aus organo-metallischen Vorstufen aus einem Lösungsmittel abgeschieden ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Hydrolyse von Organosilanen in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel abgeschieden ist und bevorzugt eine negative Ladung aufweist.

15. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Eintauchen in oder Aufsprühen von Organosilanen in einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel auf den Sensor in einer Reaktionszeit von mehr als 2 Minuten und weniger als 2 Stunden bevorzugt 5-30 Minuten bei Temperaturen zwischen dem Gefrierpunkt und dem Siedepunkt des Lösungsmittels abgeschieden ist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Aufbringen bevorzugt Aufsprühen, Eintauchen, Rollercoaten oder Curtaincoaten einer wässrig-organischen Lösung von Organosilanen auf eine Folie vorzugsweise in einem Rollenbeschichter erfolgt und



der Film während der Reaktionszeit am Abdampfen gehindert wird und dies bevorzugt in einer Reaktionskammer von weniger als einem Zentimeter Höhe, bevorzugt weniger als 200 µm Höhe, oder durch die Wahl eines höher siedenden Lösungsmittels und oder durch Einschluss unter gesättigter Reaktanden-Atmosphäre erfolgt.

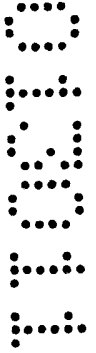
17. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Eintauchen der Platte, Chips oder Trägerpartikeln in eine wässrig-organischen Lösung von Organosilanen vorzugsweise in einem Tankreaktor erfolgt und eine Explosionsgefahr durch die Wahl eines höher siedenden Alkohols mit einem Flammpunkt über der gewählten Reaktionstemperatur vermieden wird.

18. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 17 dadurch gekennzeichnet, dass die inerte Schicht (3) durch Reaktion mit Aminosilanen mit einer positiv geladenen Deckschicht (8) versehen wird.

19. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 18 dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Polymermolekülschichten (4 + 5) durch die Wahl der Abscheidungslösung über deren Kettenfaltung beeinflusst ist indem die Beschichtung aus einer wässrigen oder wässrig organischen Lösung erfolgte in der die Ladung der Polymere (4 + 5) durch entsprechende Einstellung des pH-Werts reduziert ist und oder alternativ Salz zu Herabsetzung der effektiven Ionenladung zugegeben ist und oder das Wasser der Beschichtungslösung mit geeigneten Lösungsmitteln gemischt ist.

20. Verfahren zur Herstellung eines Sensors mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 19 dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere mit Gegenionen partiell titriert sind die deren Wasserbindefähigkeit einstellen bevorzugt Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink, Mangan oder primären, sekundären, tertiären und quartären Aminen oder deren Mischungen.

21. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 20 dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor mit einer für Wasserdampf-durchlässigen aber für flüssiges Wasser sperrenden Folie vorzugsweise aus porös gestrecktem Polypropylen oder Polyethylen, Polyamiden, Cellulose und deren Derivaten, Polyurethan oder ähnlichen Materialien mit hoher Wasserdampfpermeabilität überzogen ist und die Folie bevorzugt durch einen



Laminierkleber mit identen Eigenschaften aufgebracht wird oder eine diffusionsoffene Streichfolie aufgebracht ist.

22. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 21 dadurch gekennzeichnet, dass der Sensor mit einer für Wasserdampf-durchlässigen Polymerschicht von mindestens 1 µm Dicke überzogen ist wobei Wasserdampf-permeable Polymere bevorzugt auf Acrylat- und Methacrylatesterbasis ohne Zusatz von stark hydratisierbaren oder ionische Polymere verwendet werden die die Permeation von korrosivem flüssigem Wasser und korrosiven Ionen ermöglichen.

23. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach Anspruch 22 dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylat- und Methacrylatester eine aliphatische Seitengruppen mit weniger als 9 Kohlenstoffatomen tragen, bevorzugt reine oder gemischte Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Ethyl-hexylester sind.

24. Sensor mit farbveränderlicher sensorischer Oberfläche nach einem der Ansprüche 1 bis 23 dadurch gekennzeichnet, dass eines der geladenen Polymere (4 oder 5) ein enzymatisch und biorekognitiv aktives Biopolymer ist, bevorzugt dabei Nukleasen, Esterasen, Amidasen und Glykosidasen, Antikörper und Lektine.



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : G01N 21/78 (2006.01); G01N 21/77 (2006.01); G01N 21/75 (2006.01)
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: G01N 21/78, G01N 21/77, G01N 21/75
Recherchierter Prüfstoß (Klassifikation): G01N
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPI
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 13. August 2009 eingereichten Ansprüchen 1 - 25 erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	EP 1 790 977 A (SONY DEUTSCHLAND GMBH) 30. Mai 2007 (30.05.2007) <i>Zusammenfassung; Ansprüche; Fig. 1</i> --	1,5
A	EP 0 677 738 A1 (AVL MEDICAL INSTRUMENTS AG) 18. Oktober 1995 (18.10.1995) <i>Ganzes Dokument</i> --	1
A	US 2005/0019849 A1 (V. DESPREZ et al.) 27. Jänner 2005 (27.01.2005) <i>Zusammenfassung; Ansprüche; Fig. 1, 2</i> --	1
A	US 2004/0062682 A1 (N.A. RAKOW et al.) 1. April 2005 (01.04.2005) <i>Ansprüche; Fig. 1</i> --	1
X	US 6 669 906 B1 (T. SCHALKHAMMER et al.) 30. Dezember 2003 (30.12.2003) <i>Spalte 1, Zeilen 33 bis 37; Ansprüche; Fig. 1 - 4</i> --	1

Datum der Beendigung der Recherche: 19. November 2009	☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in): Dr. ERBER
---	--	---------------------------------

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.		A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.
--	--	--

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	US 2003/0174384 A1 (N.J. HALAS) 18. September 2003 (18.09.2003) <i>Zusammenfassung; Absatz [0056]; Ansprüche; Fig. 1,2</i>	1
X	-- US RE37,412 E (F. AUSSENEGG et al.) 16. Oktober 2001 (16.10.2001) <i>Zur Gänze</i> --	1
A	WO 2009/029964 A2 (T. SCHALKHAMMER) 12. März 2009 (12.03.2009) <i>Zusammenfassung; Ansprüche; Fig. 1 - 4</i> --	1
A	WO 2007/057905 A2 (PHYSICAL LOGIC AG) 24. Mai 2007 (24.05.2007) <i>Zusammenfassung; Ansprüche; Fig. 1A</i> ----	1