(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. November 2007 (01.11.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/121942 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 3/09 (2006.01) *C10M 171/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003489

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. April 2007 (20.04.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 018 530.7 21. April 2006 (21.04.2006) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **UEBE, Jochen** [DE/DE]; Siligmüllerstrasse 4, 97072 Würzburg (DE). **SIEBER, Erich** [DE/DE]; Zürnstr. 2, App. 302, 97074 Würzburg (DE). **GAUL, Silvia** [DE/DE]; Am Torbogen 14, 97753 Stetten (DE). **BÖSE, Holger** [DE/DE]; Pfaffenbergstr. 13, 97080 Würzburg (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**; Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: STABLE SEDIMENT DISPERSION, PROCESS FOR MANUFACTURE AND USES

(54) Bezeichnung: SEDIMENTATIONSSTABILE DISPERSION, VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The current invention relates to a stable sediment dispersion that can also be used as an electrorheological (ERF) and/or magnetorheological fluid (MRF), a process for its manufacture and its uses.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine sedimentationsstabile Dispersion, die v.A. als elektrorheologische (ERF) und/oder magnetorheologische Flüssigkeit (MRF) verwendet werden kann, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

WO 2007/121942 A1

Sedimentationsstabile Dispersion, Verfahren zur Herstellung sowie deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine sedimentationsstabile Dispersion, die v.A. als elektrorheologische (ERF) und/oder magnetorheologische Flüssigkeit (MRF) verwendet werden kann, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

ERF sowie MRF sind Flüssigkeiten, die unter Einwirkung eines äußeren elektrischen bzw. magnetischen Feldes ihr Fließverhalten ändern. Bei ERF und MRF handelt es sich in der Regel um nicht-kolloidale Dispersionen aus in einem elektrischen bzw. magnetischen Feld polarisierbaren Teilchen in einer Trägerflüssigkeit, die gegebenenfalls Zusatzstoffe beinhaltet. Als solche Zusatzstoffe können Stabilisatoren zugesetzt werden, um Sedimentation der nicht-kolloidalen Partikel der Dispersion zu vermeiden oder zu minimieren.

Je nach Dichteunterschied zwischen den Partikeln und der Trägerflüssigkeit kommt es bei bisherigen ERF und/oder MRF zur Sedimentation der Partikel. Es bildet sich ein Bodensatz, der eine hohe Festigkeit aufweisen kann. Bei hoher Festigkeit kann das Redispergieren der Partikel sehr erschwert sein. Eine starke Sedimentation und ein fester Bodensatz beispielsweise können die Verwendungsdauer einer ERF und/oder MRF stark verringern. Bei der praktischen Nutzung sollte die disperse Phase möglichst nicht sedimentieren, sich aber in jedem Fall gut redispergieren lassen.

Als Stabilisatoren für ERF, die dem Stand der Technik entsprechen, werden bevorzugt Reaktionsprodukte aus OH-funktionellen Polydimethoxysiloxanen mit Aminopropyltriethoxysilan und/oder das Umsetzungsprodukt aus Octamethylcyclotetrasiloxan mit N-(β-Aminoethyl)-γ-aminopropylmethyldiethoxysilan eingesetzt (EP 0 824 128 B1). Es handelt sich dabei um Reaktivstabilisatoren, die Aminogruppen als funktionelle Gruppen aufweisen, die eine chemische Verknüpfung mit der Oberfläche des Präpolymers ermöglichen. Die Struktur wird in EP 0 824 128 B1 beschrieben.

Die Teilchengröße und die Teilchengrößeverteilung beeinflussen die Absetzstabilität von Dispersionen. Der mittlere Teilchendurchmesser des dispergierten Präpolymers wird auf einen Wert zwischen 0,1 und 30 µm, bevorzugt zwischen 0,5 und 25 µm und besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 µm eingestellt. Die relative Breite der Teilchengrößeverteilung U90 wird vorzugsweise auf einen Wert von 1,7 eingestellt. Der Betrag der Teilchengrößeverteilung U90 wird nach der folgenden Formel berechnet,

$$U_{90} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

wobei d_{90}, d_{50} und d_{10} folgende Bedeutung haben:

- d_{90} [µm]: 90% der Gesamtzahl aller Teilchen haben eine Teilchengröße, die kleiner oder gleich diesem Wert ist.
- d_{50} [µm]: 50% der Gesamtzahl aller Teilchen haben eine Teilchengröße, die kleiner oder gleich diesem Wert ist.
- d_{10} [µm]: 10% der Gesamtzahl aller Teilchen haben eine Teilchengröße, die kleiner oder gleich diesem Wert ist.

Um Sedimentation zu vermeiden, sollte die nichtwässrige Trägerflüssigkeit außerdem vorzugsweise eine Dichte aufweisen, die ungefähr der Dichte der ausgehärteten emulgierten Teilchen entspricht. So lassen sich z.B. durch die Verwendung von halogenhaltigen Trägerflüssigkeiten Dispersionen herstellen, die trotz geringer Basisviskositäten auch über Wochen hinaus keine Sedimentation aufweisen. Besonders sind zur Herstellung sedimentationsstabiler Dispersionen Trägerflüssigkeiten der allgemeinen Struktur entsprechend EP 0824 128 B1 [0019] geeignet. Allerdings steigt die Viskosität der derzeit handelsüblichen fluorhaltigen Siloxane stark mit dem Polymerisationsgrad des fluorhaltigen Monomers an.

Als alternative Möglichkeit zur Darstellung sedimentationsstabiler ERF wird in EP 0 284 268 B1 eine Suspension aus Lithiumresorcinol-Formaldehyd-Harz-Teilchen, die in Fluorsiliconöl suspendiert sind, beschrieben. Zum Ausgleich des Dichteunterschieds der Teilchen und der Trägerflüssigkeit ist noch Polychlortrifluorethylen (CTFE) zugemischt. Diese ERF enthält allerdings flüchtige Bestandteile, insbesondere Polychlortrifluorethylen (CTFE), so dass mit der

Zeit die Basisviskosität der ERF ansteigt und die Teilchen immer stärker sedimentieren.

Des Weiteren wird in EP 0 523 300 B1 sowie dem Material Safety Data Sheet Nr. TSI 5201-01-00 die Darstellung einer ERF, bestehend aus sulfonierten, in Siliconöl suspendierten Polystyrol-co-divinylbenzol-Natriumsalz-Teilchen beschrieben. Zum Ausgleich des Dichteunterschieds der Teilchen und der Trägerflüssigkeit ist noch Polychlortrifluorethylen (CTFE) zugemischt. Diese ERF enthält allerdings flüchtige Bestandteile, insbesondere Polychlortrifluorethylen (CTFE), so dass mit der Zeit die Basisviskosität der ERF ansteigt und die Teilchen immer stärker sedimentieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, trotz eines großen Dichteunterschieds zwischen verwendeter homogener Phase und dispergierten Partikeln die Herstellung einer sedimentationsstabilen Dispersion, die insbesondere eine Suspension und/oder Emulsion, im Speziellen eine elektrorheologische und/oder magnetorheologische Flüssigkeit ist, mittels eines geeigneten Stabilisators zu gewährleisten.

Diese Aufgabe wird durch die Dispersion mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Ebenso wird mit dem Patentanspruch 21 ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung einer derartigen Dispersion bereitgestellt. Vorteilhafte Weiterbildungen werden je in den abhängigen Ansprüchen beschrieben. Des Weiteren geben die Patentansprüche 35 bis 28 Verwendungsmöglichkeiten derartig hergestellter Dispersionen an.

Erfindungsgemäß wird eine sedimentationsstabile Dispersion, enthaltend

a) mindestens eine Trägerflüssigkeit, die bevorzugt elektrisch nicht leitend ist,
b) mindestens eine Sorte darin dispergierte Partikel und/oder Tröpfchen, die die dispergierte Phase bilden, sowie
c) mindestens einen Stabilisator bereitgestellt, wobei der mindestens eine Stabilisator zumindest teilweise fluoriert ist.

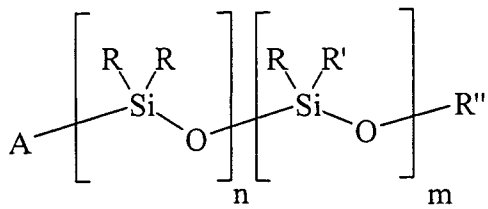
Die erfindungsgemäßen Dispersionen, bevorzugt Suspensionen und/oder Emulsionen, im Speziellen elektrorheologische und/oder magnetorheologische Flüssigkeiten, zeichnen sich dadurch aus, dass sie einen zumindest teilweise fluorierten Stabilisator enthalten. Überraschenderweise zeigte sich, dass das Einführen von fluorierten Seitenketten im Stabilisator eine stärkere hydrophobe Wirkung des Stabilisators bewirkt. Dabei stellte sich heraus, dass z.B. bei niederviskosen Siliconölen mit einer Viskosität kleiner 10 cSt trotz eines großen Dichteunterschieds zu beispielsweise dispergierten salzdotierten PUR-Partikeln nur eine geringe Sedimentation auftritt. Stattdessen bildet sich bei Stillstand eine lockere Struktur zwischen Siliconöl und Partikeln aus, die nur einen geringen Anteil überstehenden klaren Öls aufweist. Diese Struktur lässt sich außerdem sehr leicht mit dem überstehenden Siliconöl redispergieren. Bei Systemen, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, bildet sich, wenn die Partikel einmal sedimentiert sind, ein harter Bodensatz aus, der sich kaum mehr redispergieren lässt. Die Basisviskosität der ERF aus salzdotierten PUR-Partikeln sowie dem oben beschriebenen Stabilisator und Siliconölen niedriger Viskosität als Trägerflüssigkeit ist bei hohen Scherraten gegenüber EP 0 824 128 B1 nahezu unverändert. Die er-

findungsgemäße Dispersion, beispielsweise aus salzdotierten PUR-Partikeln, Stabilisator und Siliconöl als Trägeflüssigkeit weist damit ein im Vergleich zu bisherigen ERF deutlich verbessertes Eigenschaftsprofil auf.

Eine vorteilhafte Ausführungsform sieht vor, dass der Stabilisator ein Reaktivstabilisator ist. Reaktivstabilisatoren besitzen bevorzugt funktionelle Gruppen, die eine chemische Verknüpfung mit der Oberfläche des zu stabilisierenden Partikels, im Besondern eines Präpolymers und/oder Polymers ermöglichen. Dabei richtet sich die Art der funktionellen Gruppen nach der Härtungsreaktion. Insbesondere sind die funktionellen Gruppen dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Amino-, Alkohol, Carbonyl-, Aldehyd-, Halbacetal-, Acetal-, Epoxid-, Carbonsäure-, Carbonsäurechlorid-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureamid-, Imidazolyl-, Vinyl-, Ethinyl-, Halogen-, α,β-ungesättigten Keto-, (Meth)Acryl- und/oder Thiolgruppen oder davon abgeleiteten Gruppen.

Der Stabilisator kann dabei direkt oder indirekt mit dem Präpolymer verknüpft werden. Erfindungsgemäß wird unter einer direkten Verknüpfung eine unmittelbare chemische Verbindung zwischen der Oberfläche des Präpolymers und/oder Polymers und des Stabilisators verstanden. Eine indirekte Verknüpfung stellt erfindungsgemäß eine Verbindung zwischen der Oberfläche des Präpolymers und dem Stabilisator dar, bei der zusätzlich noch mindestens ein weiteres Molekül zwischen der Oberfläche des Präpolymers und dem Stabilisator gebunden ist. Vorzugsweise wird dabei erfindungsgemäß ein organisches Isocyanat verwendet.

Im Speziellen ist der Stabilisator ein zumindest teilweise fluoriertes organofunktionelles Polysiloxan der allgemeinen Formel I



Formel I

mit n und m unabhängig voneinander von 0 bis 77,
R = C_1-C_{18}-Alkyl und/oder Phenyl, vorzugsweise Methyl,
R' = $(CH_2)_o$-C_pF_{2p+1} mit o = 2-18 und p = 1-10,
R'' = C_1-C_{18}-Alkyl und/oder Phenyl und/oder H,
A = gleiche oder verschiedene SiC-gebundene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

$-CH_2CH_2NH_2$

$-CH_2CH_2CH_2NH_2$

$-(CH_2)_5NH_2$

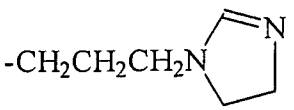
$-CH_2CH_2CH_2NCH_3$ (H)

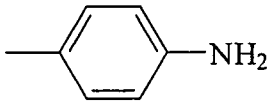
$-CH_2CH(CH_3)CH_2NH_2$

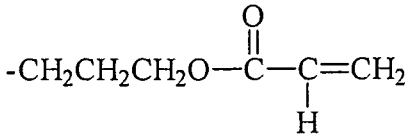
$-CH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$

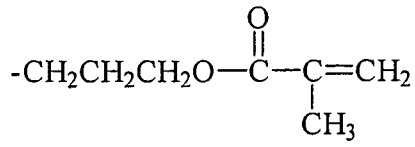
$-(CH_2)_3(NHCH_2CH_2)_2NH_2$

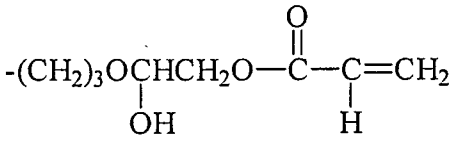
$-CH_2CH_2CH_2NHC(=O)NH_2$

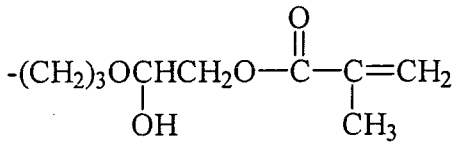


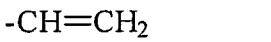


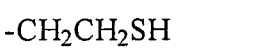












und/oder Resten mit einer terminalen OH-Gruppe, einer Vinyl- oder Ethinyl-Gruppe, einer Halogen-Gruppe, einer Aldehyd-, Halbacetal- oder Acetal-Gruppe, einer Epoxidgruppe oder Diphenylketongruppe. Von den ausgeführten Resten ist der N-Aminoethyl-3-aminopropyl-Rest ganz besonders bevorzugt.

Besonders geeignet für die Verwendung als erfindungsgemäßer Stabilisator hat sich das Reaktionsprodukt aus Hexaphenylcyclotrisiloxan, (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methylcyclotrisiloxan und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan oder das Reaktionsprodukt aus Octamethylcyclotetrasiloxan und (3,3,3-Trifluor-propyl)methylcyclo-trisiloxan mit N-(β-Amino-ethyl)γ-aminopropyl-methyldimethoxysilan erwiesen.

Vorzugsweise betragen die durchschnittlichen Molekulargewichte der organofunktionellen Siloxane der Formel I mindestens 1400 g/mol.

Bevorzugt weist die elektrisch nicht leitende Trägerflüssigkeit eine Viskosität zwischen 0,1 mPas und 1000 mPas, bevorzugt zwischen 1 mPas und 100 mPas auf.

Insbesondere ist es dabei vorteilhaft, wenn die dispergierte Phase aus Polymerpartikeln und/oder Polymertröpfchen gebildet ist. Unter Polymeren werden erfindungsgemäß ebenso Co- und/oder Terpolymere verstanden. Jedoch ist es auch möglich, andere Partikel bzw. Tröpfchen als Polymerpartikel und/oder -tröpfchen einzusetzen. Beispielsweise kommen hierzu Materialien, wie Metalle, Keramiken, oder Partikel aus Eisen, Cobalt oder Nickel in Frage. Durch den Stabilisator wird ebenso erreicht, dass auch mit derartigen Partikeln eine sedimentationsstabile und leicht wieder zu dispergierende Dispersion ermöglicht wird.

Weiterhin erweist es sich als nützlich, wenn dabei als Polymer mindestens eine Verbindung eingesetzt wird, die mindestens eine Hydroxy-, Amino-, (Meth)-acrylat-, Methacrylamid- und/oder Vinylgruppe aufweist.

Ganz besonders sind als Präpolymer- und/oder Polymerpartikel Polyurethanpartikel zu bevorzugen.

Die Partikelgröße der Polymerpartikel liegt in einem Bereich von 0,1 bis 30 µm, bevorzugt in einem Bereich von 0,5 bis 25 µm, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 20 µm.

Ebenso kann als Trägerflüssigkeit für die elektrorheologische Flüssigkeit jede beliebige nichtleitende Flüssigkeit eingesetzt werden. Je nach Verwendungszweck der ERF kann die Trägerflüssigkeit nach ihrer Basisviskosität ausgewählt werden. Denkbar sind somit z. B. Siliconöle (z.B. Polydimethylsiloxane oder Polyphenylmethylsiloxane), Mineralöle, Kohlenwasserstoffe (z.B. Paraffin, Dekan oder Dodekan) und/oder organische Ester (z.B. Dibutylsebacat) aber auch Mischungen hieraus.

Die einsetzbare elektrisch polarisierende und/oder magnetisierbare Komponente kann prinzipiell jede bekannte, für elektrorheologische und/oder magnetorheologische Flüssigkeiten einsetzbare Verbindung, aber auch eine Mischung hieraus sein. So finden z. B. organische, anorganische Halbleiter und/oder Ionenleiter Verwendung. Diese Variante ermöglicht sedimentationsstabile ERF.

Der Gehalt der mindestens einen Sorte elektrisch polarisierender und/oder magnetisierbarer Komponenten bezüglich des Gesamtgewichtes der dispergierten Phase kann dabei über einen weiten Bereich variieren, je nachdem, welche Eigenschaften der ERF oder MRF gewünscht werden. Somit ist die gezielte Einstellung von Eigenschaften gegeben.

Bevorzugt liegt der Gehalt der dispergierte Phase zwischen 1 bis 80 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 50 Vol.-% bezogen auf die gesamte Dispersion.

Der Anteil der mindestens einen Trägerflüssigkeit beträgt bezüglich der gesamten Dispersion vorteilhaft zwischen 99 und 20 Vol.-%, bevorzugt zwischen 90 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 75 und 50

Vol.-%.

Der Gewichtsanteil des mindestens einen Stabilisators beträgt bezüglich der dispergierten Phase vorteilhafterweise zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 3 Gew.-%.

Ebenso können Additive in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten sein. Diese Additive können funktional sein und ein breites Anwendungsgebiet der Dispersionen eröffnen. Beispielsweise können Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallsalzen; Weichmachern; Antioxidationsmitteln; Pigmenten; Partikel aus Keramik, Metallen oder Legierungen, Metalloxiden, Thixotropiermitteln, wie z.B. pyrogene Kieselsäuren und/oder Mischungen hieraus, enthalten sein. Der bevorzugte Gehalt kann dabei über einen weiten Bereich variieren, je nachdem welche Eigenschaften gewünscht werden.

Insbesondere ist die Dispersion eine Suspension und/oder Emulsion, ganz besonders eine elektrorheologische und/oder magnetorheologische Flüssigkeit.

Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion bereitgestellt, bei dem

a) mindestens ein flüssiges Präpolymer und/oder Polymer in mindestens einer Trägerflüssigkeit dispergiert und/oder
b) mindestens eine Sorte Partikel in mindestens einer Trägerflüssigkeit dispergiert und
c) mindestens ein Stabilisator zugesetzt wird.

Die Zugabe des Stabilisators kann dabei gleichzeitig und/oder anschließend zu den Schritten a) und b) erfolgen, jedoch ist auch möglich dass der Stabilisator vorgelegt wird.

Die Dispergierung des flüssigen Polymers und/oder Präpolymers kann beispielsweise durch starkes Rühren o.ä. mechanische Beaufschlagung erfolgen, wobei sich feine Tröpfchen bilden. Alternativ dazu kann die Partikelbildung schon vorher erfolgen, so dass bereits fertige Partikel in der flüssigen Phase verteilt werden. Die Partikel können dabei flüssig und/oder fest sein.

Bevorzugt wird die Dispergierung bei einem Druck zwischen 1 und 100 bar, bevorzugt zwischen 5 und 80 bar, besonders bevorzugt zwischen 10 und 70 bar durchgeführt.

Ebenso ist es von Vorteil, wenn die Dispergierung bei einer Temperatur zwischen 10 und 200 °C, bevorzugt zwischen 20 und 100 °C, besonders bevorzugt zwischen 30 und 75 °C durchgeführt wird.

Die Homogenisierung erfolgt dabei über einen bevorzugten Zeitraum zwischen 1 min und 12 Std., bevorzugt zwischen 1 Std. und 5 Std.

Zur Herstellung insbesondere von ERF auf Basis von Polymeren und/oder Präpolymeren ist es dabei erforderlich, dass vor der Dispergierung in das mindestens eine Präpolymer mindestens eine Sorte elektrisch polarisierender Komponenten eingemischt wird.

Um ausgehärtete Polymerpartikel zu erhalten, wird das Präpolymer, insbesondere ein Polyurethan-Präpolymer

bevorzugt durch Zugabe mindestens eines Härters zum korrespondierenden Polymer ausgehärtet. Insbesondere finden dabei TDI (Toluoldiisocyanat), MDI (Methylendiisocyanat) und/oder HDI (Hexamethylendiisocyanat) Verwendung. Der mindestens eine Härter kann dabei bezüglich des verwendeten Päpolymers stöchiometrisch, aber auch unter- oder überstöchiometrisch eingesetzt werden.

Verwendung finden die erfindungsgemäß darstellbaren elektro- und/oder magnetorheologischen Flüssigkeiten in adaptiven Stoß- und Schwingungsdämpfern, steuerbaren Bremsen, Kupplungen sowie in Sport- oder Trainingsgeräten.

Des Weiteren können die erfindungsgemäß darstellbaren elektro- und/oder magnetorheologischen Flüssigkeiten zur Erzeugung und/oder Darstellung haptischer Informationen wie Kräfte, Drehmomente, Schriftzeichen, computersimulierte Objekte, Sensorsignale oder Bilder verwendet werden.

Letztlich können die erfindungsgemäß darstellbaren elektro- und/oder magnetorheologischen Flüssigkeiten zur Simulation viskoser, elastischer und/oder viskoelastischer Eigenschaften bzw. der Konsistenzverteilung eines Objektes, insbesondere zu Trainings- und/oder Forschungszwecken und/oder für medizinische Anwendungen verwendet werden.

Die Erfindung wird anhand des nachstehenden Beispiels näher erläutert, ohne die Erfindung auf die genannten Stoffe oder Parameter zu beschränken.

Beispiel

In einem Kolben wurden jeweils 40 g eines trifunktionellen Polyethylenglycols unter Zugabe einer Mischung, bestehend aus 50 g Siliconöl (Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität bei 25 °C von 5 mm^2/s und einer Dichte bei 25 °C von 0,93 g/cm^3) und 1 g des Stabilisators (Umsetzungsprodukt aus 73 Teilen Hexaphenylcyclotrisiloxan, 2 Teilen (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methylcyclotrisiloxan und 1 Teil N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan), mit einem Rührer homogenisiert. Anschließend wurden zur Emulsion 12 g Toluendiisocyanat dosiert.

Beim Vergleich der Sedimentations- und Redispergiereigenschaften einer so hergestellten Dispersion mit einer analog hergestellten Dispersion mit einem Stabilisator ohne fluorierte Seitengruppen sedimentierte diese Dispersion weniger. Es bildete sich ein weicher und hoher Bodensatz im Gegensatz zur Vergleichsdispersion. deren Bodensatz fest und dicht war. Außerdem konnte diese Dispersion durch leichtes Schütteln wieder vollständig homogenisiert werden. Der Bodensatz der Vergleichsdispersion ließ sich hingegen nur durch sehr intensives und lang andauerndes Schütteln redispergieren.

Patentansprüche

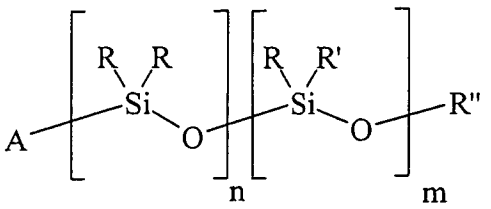
1. Sedimentationsstabile Dispersion, enthaltend
   a) mindestens Trägerflüssigkeit,
   b) mindestens eine Sorte darin dispergierte Partikel und/oder Tröpfchen, die die dispergierte Phase bilden, sowie
   c) mindestens einen Stabilisator,
   dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Stabilisator zumindest teilweise fluoriert ist.

2. Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Stabilisator ein Reaktivstabilisator ist.

3. Dispersion nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktivstabilisator mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, die eine chemische Verknüpfung mit einem Präpolymer und/oder Polymer ermöglicht, insbesondere eine Amino-, Alkohol, Carbonyl-, Aldehyd-, Hlbacetal-, Acetal-, Epoxid-, Carbonsäure-, Carbonsäurechlorid-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureamid-, Imidazolyl-, Vinyl-, Ethinyl-, Halogen-, α,β-ungesättigte Keto-, (Meth)Acryl- und/oder Thiolgruppe oder davon abgeleitete Gruppen.

4. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens

eine Stabilisator ein zumindest teilweise fluoriertes organofunktionelles Siloxan der allgemeinen Formel I ist,



Formel I

mit n und m unabhängig voneinander von 0 bis 77,

R = C_1-C_{18}-Alkyl und/oder Phenyl, vorzugsweise Methyl,

R' = $(CH_2)_o$-C_pF_{2p+1} mit o = 2-18 und p = 1-10,

R'' = C_1-C_{18}-Alkyl und/oder Phenyl und/oder H,

A = gleiche oder verschiedene SiC-gebundene Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

$-CH_2CH_2NH_2$

$-CH_2CH_2CH_2NH_2$

$-(CH_2)_5NH_2$

$-CH_2CH_2CH_2NCH_3$ (H)

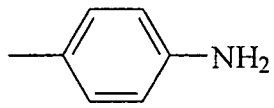
$-CH_2CHCH_2NH_2$ (CH_3)

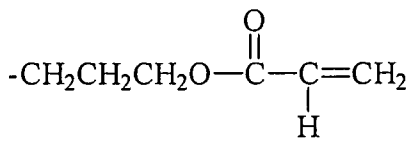
$-CH_2CH_2CH_2NCH_2CH_2NH_2$ (H)

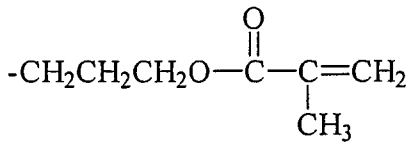
$-(CH_2)_3(NHCH_2CH_2)_2NH_2$

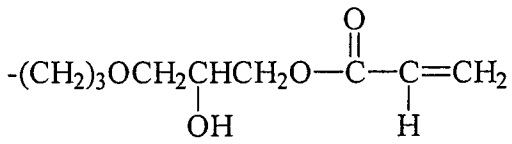
$-CH_2CH_2CH_2NCNH_2$ (O, H)

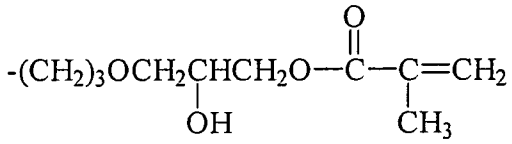
$-CH_2CH_2CH_2N$ (N)

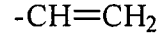


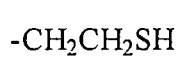












und/oder Resten mit einer terminalen OH-Gruppe, einer Vinyl- oder Ethinyl-Gruppe, einer Halogen-Gruppe, einer Aldehyd-, Halbacetal- oder Acetal-Gruppe, einer Epoxidgruppe oder Diphenylketongruppe ist.

5. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Stabilisator das Reaktionsprodukt aus Hexaphenylcyclotrisiloxan, (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)methylcyclotrisiloxan und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan oder das Reaktionsprodukt aus Octamethylcyclo-

tetrasiloxan und (3,3,3-Trifluor-propyl)methyl-cyclo-trisiloxan mit N-(β-Amino-ethyl)γ-amino-propyl-methyldimethoxysilan ist.

6. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Stabilisator ein durchschnittliches Molekulargewicht von mindestens 1400 g/mol aufweist.

7. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerflüssigkeit eine elektrisch nicht leitende Flüssigkeit ist.

8. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerflüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliconölen (z.B. Polydimethylsiloxane oder Polyphenylmethylsiloxane), Mineralölen, Kohlenwasserstoffen (z.B. Paraffin, Dekan oder Dodekan), organischen Estern (z.B. Dibutylsebacat) und/oder Mischungen daraus.

9. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerflüssigkeit eine Viskosität zwischen 0,1 mPas und 1000 mPas, bevorzugt zwischen 1 mPas und 100 mPas aufweist.

10. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase aus Polymerpartikeln und/oder Poly-

mertröpfchen gebildet ist.

11. Dispersion nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymere mindestens eine Hydroxy-, Amino-, (Meth)acrylat-, Methacrylamid- und/oder Vinylgruppe aufweisen, insbesondere Polyurethane sind.

12. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Sorte dispergierter Partikel eine mittlere Partikelgröße zwischen 0,1 und 30 µm, bevorzugt zwischen 0,5 und 25 µm, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 µm aufweist.

13. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der mindestens einer Sorte dispergierter Partikel mindestens eine Sorte elektrisch polarisierender und/oder magnetisierbarer Komponenten enthalten ist.

14. Dispersion nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Sorte elektrisch polarisierender Komponenten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus organischen Halbleitern, anorganischen Halbleitern und/oder Ionenleitern und/oder die mindestens eine Sorte magnetisierbarer Komponenten ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Ni und/oder Legierungen hieraus.

15. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die dispergierte Phase zwischen 1 bis 80 Vol.-%, bevorzugt zwischen 10 und 50 Vol.-% der gesamten Dispersion ausmacht.

16. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der mindestens einen Trägerflüssigkeit bezüglich der gesamten Dispersion zwischen 99 und 20 Vol.-%, bevorzugt zwischen 90 und 50 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 75 und 50 Vol.-% beträgt.

17. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil des mindestens einen Stabilisators bezüglich der dispergierten Phase zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 3 Gew.-% beträgt.

18. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein weiteres Additiv, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallsalzen; Weichmachern; Antioxidationsmitteln; Pigmenten; Partikel aus Keramik, Metallen oder Legierungen, Metalloxiden, Thixotropiermitteln, z.B. pyrogene Kieselsäuren und/oder Mischungen hieraus, enthalten ist.

19. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion

eine Suspension und/oder Emulsion ist.

20. Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine elektrorheologische und/oder magnetorheologische Flüssigkeit ist.

21. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

a) mindestens ein flüssiges Präpolymer und/oder Polymer in mindestens einer Trägerflüssigkeit dispergiert und/oder
b) mindestens eine Sorte Partikel in mindestens einer Trägerflüssigkeit dispergiert und
c) mindestens ein Stabilisator zugesetzt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass vor Dispergierung in das mindestens eine Präpolymer mindestens eine Sorte elektrisch polarisierender Komponenten eingemischt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Präpolymer nach Dispergierung durch Zugabe mindestens eines Härters zum korrespondierenden Polymer ausgehärtet wird.

24. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus TDI (Toluoldiisocyanat), MDI (Methylendiisocyanat) und/oder HDI

(Hexamethylendiisocyanat).

25. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 20 in adaptiven Stoß- und Schwingungsdämpfern, steuerbaren Bremsen, Kupplungen sowie in Sport- oder Trainingsgeräten.

26. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Erzeugung und/oder Darstellung haptischer Informationen wie Kräfte, Drehmomente, Schriftzeichen, computersimulierte Objekte, Sensorsignale oder Bilder.

27. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Simulation viskoser, elastischer und/oder visko-elastischer Eigenschaften bzw. der Konsistenzverteilung eines Objektes, insbesondere zu Trainings- und/oder Forschungszwecken und/oder für medizinische Anwendungen.

28. Verwendung einer Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 20 als elektrorheologische und/oder magnetorheologische Flüssigkeit.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J3/09 C10M171/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/06199 A (BAYER AG [DE]) 1 April 1993 (1993-04-01) page 5, line 31 - page 6, line 20	1,2,6-28
X	EP 0 457 597 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 21 November 1991 (1991-11-21) the whole document	1,2,6-28
X	EP 0 521 638 A (DOW CORNING [GB]) 7 January 1993 (1993-01-07) claims	1,2,6-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 June 2007	10/07/2007

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Andriollo, Giovanni

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2007/003489

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9306199 A	01-04-1993	AT 144788 T	15-11-1996
		CA 2119257 A1	01-04-1993
		DE 4131142 A1	25-03-1993
		EP 0606254 A1	20-07-1994
		ES 2094369 T3	16-01-1997
		JP 2539171 B2	02-10-1996
		JP 7501086 T	02-02-1995
		US 5503763 A	02-04-1996
EP 0457597 A1	21-11-1991	DE 69103204 D1	08-09-1994
		DE 69103204 T2	16-03-1995
		JP 2521558 B2	07-08-1996
		JP 4023890 A	28-01-1992
EP 0521638 A	07-01-1993	CA 2072462 A1	30-12-1992
		JP 5194982 A	03-08-1993

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003489

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J3/09 C10M171/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J C10M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93/06199 A (BAYER AG [DE]) 1. April 1993 (1993-04-01) Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 20	1,2,6-28
X	EP 0 457 597 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 21. November 1991 (1991-11-21) das ganze Dokument	1,2,6-28
X	EP 0 521 638 A (DOW CORNING [GB]) 7. Januar 1993 (1993-01-07) Ansprüche	1,2,6-28

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Juni 2007	10/07/2007

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Andriollo, Giovanni

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/003489

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9306199 A	01-04-1993	AT 144788 T	15-11-1996
		CA 2119257 A1	01-04-1993
		DE 4131142 A1	25-03-1993
		EP 0606254 A1	20-07-1994
		ES 2094369 T3	16-01-1997
		JP 2539171 B2	02-10-1996
		JP 7501086 T	02-02-1995
		US 5503763 A	02-04-1996
EP 0457597 A1	21-11-1991	DE 69103204 D1	08-09-1994
		DE 69103204 T2	16-03-1995
		JP 2521558 B2	07-08-1996
		JP 4023890 A	28-01-1992
EP 0521638 A	07-01-1993	CA 2072462 A1	30-12-1992
		JP 5194982 A	03-08-1993