(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 486 115 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
20.05.2015 Patentblatt 2015/21

(21) Anmeldenummer: **10754897.6**

(22) Anmeldetag: **20.09.2010**

(51) Int Cl.:
C10M 171/00 *(2006.01)* ***H01B 1/20*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2010/005754

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/042117 (14.04.2011 Gazette 2011/15)

(54) **ELEKTRORHEOLOGISCHE FLÜSSIGKEIT MIT ORGANISCHEN DOTIERSTOFFEN SOWIE VERWENDUNG HIERVON**

ELECTRORHEOLOGIC FLUID COMPRISING ORGANIC SUBSTANCES THAT CAN BE DOPED AND USE THEREOF

LIQUIDES ELECTRORHÉOLOGIQUES AVEC DES AGENTS ORGANIQUES À DOTER ET L'UTILISATION DE CES LIQUIDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK SM TR

(30) Priorität: **09.10.2009 DE 102009048825**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.08.2012 Patentblatt 2012/33

(73) Patentinhaber: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
80686 München (DE)

(72) Erfinder:
- **UEBE, Jochen**
  97072 Würzburg (DE)
- **BÖSE, Holger**
  97080 Würzburg (DE)
- **REICHERT, Yanina**
  97080 Würzburg (DE)

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner GbR**
Patent- und Rechtsanwälte
Theresienhöhe 11a
80339 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 543 377 US-A- 5 376 294
US-A- 5 879 582

- **WEI ET AL: "One-pot synthesis of polyaniline-doped in mesoporous TiO2 and its electrorheological behavior", MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, Bd. 137, Nr. 1-3, 7. Februar 2007 (2007-02-07), Seiten 213-216, XP005878375, ISSN: 0921-5107, DOI: DOI: 10.1016/J.MSEB.2006.11.016**
- **GAO Z W ET AL: "Guest-controlling effects on ER behaviors of beta-cyclodextrin polymer", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, NY, US, Bd. 289, Nr. 1, 1. September 2005 (2005-09-01), Seiten 56-62, XP004972135, ISSN: 0021-9797, DOI: DOI:10.1016/J.JCIS.2005.03.027**
- **SCHNEIDER S ET AL: "Review of the electrorheological (ER) effect of polyurethane-based ER fluids", APPLIED RHEOLOGY, KERSCHENSTEINER VERLAG, LAPPERSDORF, DE, Bd. 18, Nr. 2, 1. Januar 2008 (2008-01-01) , Seiten 23956-1, XP009142175, ISSN: 1430-6395**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 486 115 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige elektrorheologische Flüssigkeiten (ERF) auf Polymer-Basis mit organischen Dotierstoffen sowie Verwendungszwecke hiervon.

[0002] Eine ERF ist in der Regel eine Suspension, die aus elektrisch polarisierbaren, feinteiligen FeststoffPartikeln in einer hydrophoben, elektrisch nicht leitenden Trägerflüssigkeit besteht (z. B. DE 39 41 232 A1). Bei den meisten bisher bekannten kommerziell verfügbaren elektrorheologischen Flüssigkeiten (z. B. EP 0 824 128 B1) beruht die Polarisation der Teilchen auf der Migration von Ionen, entsprechend ihrer Ladung, in einem elektrischen Feld entlang der Feldlinien zu den entgegengesetzt geladenen Polen der Teilchen, wodurch polarisierte Partikel dank ihrer Dipol- bzw. Multipolkräfte kettenartige Strukturen in einer ruhenden ERF ausbilden, was die ER-Aktivität bewirkt. Als ER-Aktivität bezeichnet man die Änderung rheologischer Charakteristika (Viskosität, Schubspannung, Fließgrenze usw.) durch das Anlegen elektrischer Felder. Dabei findet innerhalb von Millisekunden ein reversibler Übergang der ERF vom flüssigen in den gelartigen bzw. festen Zustand statt, d. h. nach Abschaltung des elektrischen Feldes kehrt die ERF wieder in ihren flüssigen Ausgangszustand zurück.

[0003] Bisher gibt es keine ERF, die die gesamte Reihe der erwünschten Eigenschaften besitzt, und auf dem Markt sind auch noch kaum Produkte auf ERF-Basis vorhanden. Der Großteil der ERF, die den Stand der Technik repräsentieren, sowie die bekannten, kommerziell verfügbaren elektrorheologischen Flüssigkeiten auf Polyurethan-Basis (z. B. EP 0 824 128 B1) basieren auf der Ionenleitfähigkeit in den enthaltenen Partikeln und weisen eine stark temperaturabhängige ER-Aktivität sowie relativ hohe Stromdichten (z. B. mit Lithiumchlorid als Dotierstoff) auf. Außerdem zeigen polymerbasierende ERF nicht allzu große elektrorheologische Aktivitäten (z. B. EP 0 964 053 A2).

[0004] Durch das Vorhandensein von beweglichen Ladungsträgern kommt es zu sehr hohen Stromdichten durch die ERF, da zwischen den Partikeln ein Ladungsaustausch stattfindet. Des Weiteren kann die Temperaturabhängigkeit der ER-Aktivität und der Stromdichte durch die mit der Temperatur steigende Ionenbeweglichkeit des Dotierstoffes in den Partikeln erklärt werden. Deswegen ist die relativ hohe Stromdichte, besonders bei hohen Temperaturen, der Hauptnachteil solcher ERF. Um bei einer hohen Stromdichte die gegebene Spannung zur Aufrechthaltung des elektrischen Feldes bereitstellen zu können, muss ein erhöhter technischer Aufwand für die Steuerelektronik geleistet werden.

[0005] Ein weiterer Nachteil von ERF mit salzdotierten Teilchen besteht darin, dass sie auch Korrosion an den Elektroden hervorrufen können. Z. B. wirkt eine ERF mit einem Chlorid-haltigen Salz (EP 0 824 128 B1) korrosiv auf Stahl-Elektroden.

[0006] Die ERF werden vorzugsweise für spezielle Anwendungen individuell entwickelt. Die ER-Aktivität kann durch die Wahl der dispersen Phase sowie durch die Dotierung der dispersen Phase stark beeinflusst werden. Eine bekannte ERF mit 0,07 Gew.-% Lithiumchloriddotierten Polyurethan-Teilchen (EP 0 824 128 B1) weist eine hohe Schubspannung von ca. 4000 Pa, jedoch auch eine hohe Stromdichte von ca. 80 $\mu A/cm^2$ bei Gleichspannung, einer Temperatur von 40 °C, einer Feldstärke von 4 kV/mm und einer Scherrate von 1000 s^{-1} auf. Die weitere Erhöhung der Temperatur führt zu noch höherer Stromdichte und zu einer Erniedrigung der ER-Aktivität. Die Temperaturuntergrenze der ER-Aktivität liegt bei ca. 0 °C. Diese ERF wirkt außerdem korrosiv auf Stahl-Elektroden, was zu einer schnellen Abnutzung der Bauteile und in der Folge zu einer Abnahme der ER-Aktivität führt. Auch die Verwendung anderer anorganischer Salze als Dotierung der PUR-Teilchen brachte keine Verringerung der Temperaturabhängigkeit der ER-Aktivität. Es kam lediglich zu einer Verschiebung des Arbeitstemperaturbereiches bei weiterhin hoher Leitfähigkeit. ERF aus anderen Polymer-Partikeln auf Basis von Polyanilin, Polythiophen, Polypyrrol sowie weitere kommerziell erhältliche ERF (z. B. EP 0 964 053 A2) zeigen eine etwas weniger temperaturabhängige ER-Aktivität, allerdings sind die erreichbaren Schubspannungen sehr niedrig. Somit gibt es bisher keine ERF, die eine ausgezeichnete ER-Aktivität in einem breiten Temperaturbereich und gleichzeitig eine geringe Basisviskosität ohne Feld besitzt.

[0007] C. Wei et al. beschreiben in " One-pot synthesis of polyaniline-doped in mesoporous TiO2 and its electrorheological behavior", Materials Science and Engineering B, 137 (2007) 213 - 216, die Synthese elektrorheologischer Flüssigkeiten mit TiO_2-Partikeln, die mit 0,1 - 0,2 % Polyanilin als organische Substanz dotiert wurden. Die elektrorheologischen Flüssigkeiten benutzen Silikonöl als Trägerflüssigkeit.

[0008] Aus der US 5,376,294 sind elektrorheologische Flüssigkeiten bekannt, basierend auf vernetzten, sulfonierten Methacrylpolymeren mit einer Partikelgröße von wenigen Mikrometern, die mit einem Methacryloylfunktionellen Siloxan dotiert wurden. Die elektrorheologischen Flüssigkeiten benutzen ebenso Silikonöl als Trägerflüssigkeit.

[0009] Zudem beschreibt die EP 0 543 377 A1 elektro-rheologische Flüssigkeiten, basierend auf Dispersionen von Polysiloxan-Partikeln, die mit Trimellitsäure dotiert wurden; ebenso wird Silikonöl als Trägerphase verwendet.

[0010] US 5,879,582 beschreibt elektrorheologische Flüssigkeiten, basierend auf einer Dispersion von Zellulosepartikeln, die mit Polyanilin- oder Polypyrrol-Derivaten dotiert wurden. Als Trägerphase wird Silikonöl, das zusätzlich noch Ethylenglykol und ein Tensid enthält, verwendet.

[0011] Z.-W. Gao et al, beschreiben in "Guest-controlling effects on ER behaviors of β-cyclodextrinpolymer ", Journal of Colloid and Interface Science, 289 (2005) 56 - 62 eine ERF basierend auf einer Dispersion von dotierten Cyclodextrin-Polymeren in Silikonöl. Der Dotierstoff ist beispielsweise Nitro- oder Dinitrosalicylsäure.

[0012] Ausgehend von den aus dem Stand der Technik bekannten Nachteilen war es daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine elektrorheologische Flüssigkeit anzugeben, die eine hohe, ER-Aktivität, eine geringe Temperaturabhängigkeit sowie eine niedrige elektrische Leitfähigkeit (auch bei hohen Temperaturen) bei gleichzeitig geringer Basisviskosität aufweist. Ebenso war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Verwendungsmöglichkeiten einer derartigen elektrorheologischen Flüssigkeit anzugeben.

[0013] Diese Aufgabe wird bezüglich der elektrorheologischen Flüssigkeit mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 sowie deren Verwendung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 15 gelöst. Die abhängigen Patentansprüche stellen dabei vorteilhafte Weiterbildungen dar.

[0014] Erfindungsgemäß wird somit eine elektrorheologische Flüssigkeit bereitgestellt, die mindestens eine Sorte von Partikeln sowie mindestens einen polaren oder elektrisch polarisierbaren organischen Dotierstoff in oder an den Partikeln enthält, wobei die Partikel in einer Trägerflüssigkeit vorliegen.

[0015] Durch die erfindungsgemäßen elektrorheologischen Flüssigkeiten lassen sich wesentliche Vorteile, verglichen mit den elektrorheologischen Flüssigkeiten, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, erzielen:

I. Die ERF mit organischen Dotierungsstoffen zeigen überraschenderweise eine ER-Aktivität in der gleichen Größenordnung oder sogar eine deutlich größere ER-Aktivität als bei ERF mit salzdotierten PUR-Partikeln. Außerdem ist die Stromdichte einer solchen ERF im Vergleich zu einer ERF mit LiC1-dotierten PUR-Teilchen deutlich niedriger. So weist z. B. eine ERF aus mit 0,13 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzalbarbitursäure dotierten Polyurethanteilchen eine Stromdichte von cm. 3 $\mu A/cm^2$ bei Gleichspannung, einer Temperatur von 40 °C, einer Feldstärke von 4 kV/mm und einer Scherrate von 1000 s^{-1} auf. Dabei bewegt sich die Schubspannung dieser ERF in der gleichen Größenordnung wie bei der oben erwähnten salzhaltigen ERF.
Dies erlaubt für technische Applikationen eine deutliche Verminderung des Aufwandes bei der Konstruktion der Steuerelektronik, da auf konventionelle Bauteile zurückgegriffen werden kann und kein Aufwand durch Einrichtung z. B. einer Kühlung der Elektronik infolge einer hohen Leistungsaufnahme nötig ist. Außerdem kann so die Steuerelektronik miniaturisiert werden.

II. Durch Erhöhung des Gehaltes eines organischen Dotierstoffes kann eine Steigerung der Schubspannung einer elektrorheologischen Flüssigkeit erzielt werden, wobei die Stromdichte nur wenig ansteigt. Dies erlaubt einen geringeren technischen Aufwand sowohl für die Steuerelektronik als auch für die eigentliche Applikation (z. B. Dämpfer).

III. Die organischen Dotierstoffe wirken auf die Partikel meistens wie Weichmacher. Dadurch erniedrigt sich insbesondere bei höheren Dotiergehalten dieser Verbindungen der Glaspunkt. Eine Erniedrigung des Glaspunktes der Polymerteilchen (z. B. Polyurethanpartikel) sorgt für eine Erniedrigung der unteren Temperaturgrenze, bei der bereits eine ER-Aktivität auftritt. Die neue ERF kann daher bei tieferen Temperaturen eingesetzt werden.

IV. Im Gegensatz zu ERF auf der Basis salzhaltiger Polyurethanpartikel wirken die erfindungsgemäßen Fluide außerdem nicht korrosiv auf Metallelektroden.

[0016] Erfindungsgemäß weist der Dotierstoff dabei die allgemeine Formel

$$(D)_x\text{-}\pi\text{-}(A)_y(X)_z$$

auf, wobei

D	eine Donorgruppe,
n	einen mehrfach ungesättigten Rest, der auch Heteroatome aufweisen oder durch diese unterbrochen sein kann,
A	eine Akzeptorgruppe,
x	eine an π gebundene reaktive funktionelle Gruppe,
x und y	jeweils unabhängig voneinander 1 bis 10 sowie
z	0 bis 5 repräsentieren.

[0017] Sowohl die Donorgruppe D, die Akzeptorgruppe A sowie die reaktive funktionelle Gruppe X sind dabei an den mehrfach ungesättigten Rest π gebunden, so dass sich die Wertigkeit des ungesättigten Restes auf x + y + z beläuft.

[0018] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform leitet sich der Rest n von Verbindungen ab, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

a) verzweigten, unverzweigten, linear konjugierten und/oder gekreuzt konjugierten linearen Systemen, bevorzugt

Polyenen, Polyinen, Polyeninen, insbesondere Polymethinen, Polymethinen mit Azagruppe, Polyacetylenen, Dienen, Trienen, Tetraenen, Pentaenen, Isopren-Einheiten, 1,3-Butadien-Einheiten

b) cyclischen Systemen und/oder Annulenen, insbesondere Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenantren, Azulen, Triphenylmethan, Biphenyl, Perylen, Fluoren, Acenaphthylen, Phenanthren, Pyren, Naphthracen, Chrysen

c) heterocyclischen Systemen, insbesondere Pyridin, Pyrrol, Thiophen, Furan, Indol, Imidazol, Pyrimidin, Acridin, Phenazin, Pyrazin, Anthrachinon, Chinoid, Thiasol, Xanthen, Pyrin, Benzothiophen, Benzofuran, Phenoxazin, Chinolin, Isochinolin und/oder

d) Kombinationen von konjugierten linearen und cyclischen und/oder heterocyclischen Systemen, insbesondere Stilben, Polyphenylacetylenen, Azobenzol, Phthalocyanin, Porphirin, Tolan, Polydiphenylacetylen, Vinylbenzol, Poly(p-phenylenvinylenen), Polypyrrolen, Polyfluorenen und/oder Polythiophenen, Poly-(1,4-diethinyl)naphthalin und/oder Polyanilin.

[0019] Bei den zuvor genannten Donorgruppen D bzw. Akzeptorgruppen A handelt es sich um einen Elektronendonor bzw. einen Elektronenakzeptor. Damit werden Gruppen bezeichnet, die durch Delokalisierung der nichtbindenden Elektronenpaare oder π-Elektronen des Substituenten mit dem π-Elektronensystem des restlichen Moleküls wechselwirken können. Es kann sich aber auch um funktionelle Gruppen handeln, die nur über einen positiven oder negativen induktiven Effekt verfügen.

[0020] Bei einer Donorgruppe handelt es sich um eine Gruppe, die durch einen positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) die Elektronendichte des π-Elektronensystems von sich verschiebt und/oder durch einen positiven Resonanz- oder Mesomerie-Effekt (+R- oder +M-Effekt) die Elektronendichte des π-Elektronensystems erhöht. Der +I-Effekt und der +M-Effekt können sowohl gleichzeitig als auch einzeln vorkommen. Beispiele sind primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, OH-Gruppen, SH-Gruppen, Halogene (Hal), Ether, Doppelbindungen (zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder einem Kohlenstoff und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom (z. B. Stickstoff) oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atomen), Dreifachbindungen (zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder einem Kohlenstoffatom und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atome), Alkyl-, funktionalisierte Alkyl-, Aryl-, funktionalisierte Aryl-, Heteroaryl-, anionische Gruppen wie z. B. Methide oder Phenolate.

[0021] Bei einer Akzeptorgruppe handelt es sich um eine Gruppe, die durch einen negativen induktiven Effekt (-I-Effekt) die Elektronendichte des π-Elektronensystems zu sich verschiebt und/oder durch einen negativen Resonanz- oder Mesomerie-Effekt (-R- oder -M-Effekt) die Elektronendichte des π-Elektronensystems erniedrigt Der -I-Effekt und der -M-Effekt können sowohl gleichzeitig als auch einzeln vorkommen. Beispiele hierfür sind Halogene (Ha1), Aldehyde, Ketone, Nitrile, Nitro-Gruppen, Nitroso-Gruppen, Ester, Säuren, (-COOH), Amide ($-CONH_2$), Säurehalogenide (-COHal), Sulfonsäuren ($-SO_3H$), Sulfonsäureester, CF_3-Gruppen, Aryle, Heteroaryle, Doppelbindungen (zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder einem Kohlenstoff und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom (z. B. Stickstoff) oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atomen), Dreifachbindungen (zwischen zwei Kohlenstoffatomen oder einem Kohlenstoffatom und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atomen), Carbokationen oder kationische Gruppen wie z. B. Pyridinium- oder Chinolinium-Ionen oder quartäre Amine.

[0022] Bei der zuvor genannten reaktiven funktionellen Gruppe X handelt es sich dabei bevorzugt um eine Gruppe, die geeignet ist, mit den Partikeln eine chemische Bindung einzugehen und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydroxygruppen, primären oder sekundären Aminen, Aldehyden, Ketonen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen und/oder Carboxylgruppen.

[0023] Besonders bevorzugte Beispiele des Dotierstoffes sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus o-, p- oder m-Nitroanisol, 1-Methoxy-4-nitronaphthalin, o-, p- oder m-Nitroanilin, N,N-Dimethyl-p-nitroanilin, 2-Methoxy-p-nitroanilin, 4-Nitroacetanilid, N,N-Dimethyl-m-nitroanilin, 4-Nitro-1-naphthylamin, 1-(3-Pyridinazo)-2-naphthol, 5-[[4-(Dimethyl-amino)phenyl]methylen]barbitursäure (4-N,N-Dimethylaminobenzalbarbitursäure), 5-[[4-(Dimethylamino)phenyl]methylen]-2-thiobarbitur-säure (4-N,N-Dimethylaminobenzal-2-thiobarbitursäure), 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, Methyl-3-aminobenzoat, 1-Nitro-1'-dimethylthiophen, n-Butylharnstoff, Tetramethylharnstoff, 2-Indolinon, 2-Nitro-1-naphthol, 2-Methoxy-5-nitroanilin, 2-Methyl-3-nitroanilin, 2-Methyl-5-nitroanilin, 2-Methyl-6-nitroanilin, 4-Nitroindol, 5-Nitroindol, 7-Nitroindol, 5-Nitroisatin, 5-Nitro-2-oxindol, 2,4-Dinitro-3',4'-(methylendioxy)-stilben, 6-Nitroindolin, o-, p- oder m-Nitrophenol, 4-Methyl-3-nitrobenzylalkohol, 3-Methyl-4-nitrobenzylalkohol, 2-(4-Nitrophenyl)-ethanol (4-Nitrophenethylalkohol), 2-Methyl-3,5-dinitrobenzylalkohol, 4-Nitrocatechol, 3-Nitrobenzylalkohol, 2,2'-[4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenylamino]-diethanol, 5-[[N'-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminophenyl]methylen]barbitursäure, 5-[[N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminophenyl]-methylen]-2-thiobarbitursäure, 2-(2-Amino-4-nitro-anilino)ethanol, 4-Nitrobenzylalkohol, 5-Amino-2-chlorobenzylalkohol, 3-Amino-4-methylbenzylalkohol, 3-Amino-2-methylbenzylalkohol, 2-[4-(Dimethylamino)-phenyl]ethanol, 4-Methyl-3,5-dinitrobenzylalkohol, 2-Chlor-5-nitrobenzylalkohol, 2-Hydroxy-5-nitrobenzylalkohol, 2-Methyl-3-nitrobenzylalkohol, 3-Nitrophenethylalkohol, 2-Methoxy-4-nitrobenzylalkohol, 4-Methoxy-

3-nitrobenzylalkohol, 2-Nitrobenzylalkohol und/oder 2-Nitrophenethylalkohol.

[0024] Vorteilhaft ist ebenso, dass der Dotierstoff bezogen auf das Gesamtgewicht der enthaltenen Partikel zwischen 0,01 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% enthalten ist.

[0025] Bevorzugte Partikelgehalte, bezogen auf die gesamte elektrorheologische Flüssigkeit, betragen dabei zwischen 1 bis 70 Vol.-%, bevorzugt zwischen 2 und 65 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 60 Vol.-%.

[0026] Weiter ist bevorzugt, wenn die mittlere Partikelgröße d_{50} zwischen 10 nm und 1 mm, bevorzugt zwischen 20 nm und 500 μm, besonders bevorzugt zwischen 40 nm und 200 μm beträgt.

[0027] Die erfindungsgemäß in der elektrorheologischen Flüssigkeit verwendeten Partikel sind dabei Polymerpartikel, die Polymere, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyharnstoffen, Poly(urethanharnstoffen), Poly(urethanamiden), Poly(harnstoffamiden), Poly(acrylsäureestern), Poly(methacrylsäureestern), Poly(harnstoff-siloxanen), deren Copolymeren, Polybiureten, Polyallophanaten, Copolymeren aus Polyurethan- und Polyvinyl-Blöcken enthalten oder hieraus gebildet sind.

[0028] Alternativ hierzu zeichnen sich erfindungsgemäße elektrorheologische Flüssigkeiten dadurch aus, dass der Dotierstoff chemisch an den Partikeln gebunden ist wobei die Partikel Polymere beinhalten oder hieraus oder hieraus bestehen. und die Partikel in der Trägerflüssigkeit suspendiert vorliegen.

[0029] Von wesentlichem Vorteil ist, wenn die elektrorheologische Flüssigkeit frei von Salzen ist. Dies ermöglicht die Herstellung von korrosionsfreien ERF.

[0030] Bevorzugt für die elektrorheologische Flüssigkeit in Frage kommende Trägerflüssigkeiten sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliconölen, halogen- oder phenylhaltigen Siliconölen, Paraffinen, halogenierten Kohlenwasserstoffen (z.B. chlorierten und/oder fluorierten Kohlenwasserstoffen), aromatischen Kohlenwasserstoffen, Polyoxyalkylenen, perfluorierten Polyethern, Mineralölen, Pflanzenölen, Transformatorölen, Kerosin und/oder Mischungen hieraus.

[0031] Die elektrorheologische Flüssigkeit kann dabei weitere Additive enthalten, wie Dispergatoren, Stabilisatoren, z. B. gegen Sedimentation, Antioxidantien, Antiverschleißmittel, UV-Absorber, etc.

[0032] Die erfindungsgemäßen ERF können in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz kommen. Hierzu zählen adaptive Stoß-, Schwingungs- und Aufpralldämpfer sowie elektrisch steuerbare Kupplungen und Bremsen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in Sport- und Trainingsgeräten, in haptischen Systemen wie Bedienelementen sowie in Vorrichtungen zur Fixierung von Gegenständen wie zu bearbeitenden Werkstücken.

[0033] Die erfindungsgemäßen ERF sind somit technisch überall einsetzbar beim Übertragen und Dämpfen großer Kräfte mithilfe geringer elektrischer Leistungen in kurzen Zeiten, wie z. B. in Kupplungen, Hydraulikventilen, Stoßdämpfern, Schwingungsdämpfern oder Vorrichtungen zum Positionieren und Fixieren von Werkstücken.

[0034] Des Weiteren können die erfindungsgemäß darstellbaren elektrorheologischen Flüssigkeiten zur Erzeugung und/oder Darstellung haptischer Informationen wie Kräfte, Drehmomente, Schriftzeichen, computersimulierte Objekte, Sensorsignale oder Bilder verwendet werden.

[0035] Außerdem können die erfindungsgemäß darstellbaren elektrorheologischen Flüssigkeiten 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 verwendet werden.

[0036] Besonders bevorzugte Verwendungsmöglichkeiten der erfindungsgemäßen ERF sind daher in adaptiven Stoß-, Schwingungs- und/oder Aufpralldämpfern, elektrisch steuerbaren Kupplungen und/oder Bremsen, in Sport-Rehabilitierungs- und/oder Trainingsgeräten, in haptischen und/oder taktilen Systemen, in Bedienelementen, in mechanischen Fixiervorrichtungen, in Hydraulikventilen, zur Simulation viskoser, elastischer und/oder visko-elastischer Eigenschaften, zur Simulation der Konsistenzverteilung eines Objektes, zu Trainings- und/oder Forschungszwecken, in Schutzkleidung und/oder in medizinischen Anwendungen, wie z. B. künstlichen Gelenken.

[0037] Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungen sowie den gegebenen Beispielen näher erläutert, ohne die Erfindung auf die speziell genannten Parameter oder Stoffe zu beschränken.

[0038] Die erfindungsgemäß verwendeten Dotierstoffe können gelöst oder dispergiert in den Teilchen der elektrorheologischen Flüssigkeit vorliegen. Sie können aber auch an die Polymermatrix der Teilchen chemisch gebunden sein, was jedoch einen wesentlichen Unterschied ausmacht. Deshalb sollten die Dotierstoffe zusätzliche funktionelle Gruppen enthalten, die zur Bindung an das Grundpolymer der Partikel geeignet sind. Solche funktionellen Gruppen können z. B. Hydroxy, primäre oder sekundäre Amine, Aldehyde, Ketone oder COOH-Gruppen sein, wobei diese Gruppen auch mit der Donor- oder Akzeptorgruppe identisch sein können. Die chemische Bindung an die Polymermatrix ist immer dann von Vorteil, wenn die verwendeten Dotierstoffe z. B. eine hohe Toxizität besitzen. Die Verknüpfung mit dem Polymer verhindert somit das Diffundieren der Verbindung aus den Teilchen. Deswegen unterscheidet man im Allgemeinen zwei Arten der Dotierung mit den erfindungsgemäß organischen Verbindungen: 1) Zwischenmolekulare Wechselwirkung der Dotierstoffe in den Partikeln; 2) chemische Bindung an das Grundpolymer der Partikel.

[0039] Beispiele für die erste Art der organischen Dotierung sind o-, p-, m-Nitroanisol, 1-Methoxy-4-nitronaphthalin, o-, p-, m-Nitroanilin, N,N-Dimethyl-p-nitroanilin, 2-Methoxy-p-nitroanilin, 4-Nitroacetanilid, N,N-Dimethyl-m-nitroanilin,

4-Nitro-1-naphthylamin, 1-(3-Pyridinazo)-2-naphthol, 4-N,N-Dimethylaminobenzalbarbitursäure, 4-N,N-Dimethylaminobenzal-2-thiobarbitursäure, 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, Methyl-3-aminobenzoat, 1-Nitro-1'-dimethylthiophen, n-Butylharnstoff, Tetramethylharnstoff, 2-indolinon, 2-Nitro-1-naphthol, 2-Methoxy-5-nitroanilin, 2-Methyl-3-nitroanilin, 2-Methyl-5-nitroanilin, 2-Methyl-6-nitroanilin, 4-Nitroindol, 5-Nitroindol, 7-Nitroindiol, 5-Nitroisatin, 5-Nitro-2-oxindol und/oder 2,4-Dinitro-3',4'-(methylendioxy)-stilben usw.

[0040] Im Rahmen der zweiten Art der Dotierstoffe können die folgenden organischen Verbindungen als Beispiele genannt werden: 6-Nitroindolin, o-, p-, m-Nitrophenol, o-, p-, m-Nitroanalin, 4-Methyl-3-nitrobenzylalkohol, 3-Methyl-4-nitrobenzylalkohol, 2-(4-Nitrophenyl)-ethanol (4-Nitrophenethylalkohol), 2-Methyl-3,5-dinitrobenzylalkohol, 4-Nitrocatechol, 3-Nitrobenzylalkohol, 2,2'-[4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenylamino]-diethanol, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminobenzalbarbitursäure, N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminobenzal-2-thiobarbitursäure, 2-(2-Amino-4-nitroanilino)ethanol, 4-Nitrobenzylalkohol, 5-Amino-2-chlorobenzylalkohol, 3-Amino-4-methylbenzylalkohol, 3-Amino-2-methylbenzylalkohol, 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethanol, 4-Methyl-3,5-dinitrobenzylalkohol, 2-Chloro-5-nitrobenzylalkohol, 2-Hydroxy-5-nitrobenzylalkohol, 2-Methyl-3-nitrobenzylalkohol, 3-Nitrophenethylalkohol, 2-Methoxy-4-nitrobenzylalkohol, 4-Methoxy-3-nitrobenzylalkohol, 2-Nitrobenzylalkohol, 2-Nitrophenethylalkohol usw.

[0041] Die Wirkung dieser Dotierstoffe wurde an ERF auf Basis von Polyurethanteilchen entsprechend dem Patent EP 0 824 128 B1 gefunden. Derartige Dotierstoffe können aber auch auf andere Arten von Polymerteilchen übertragen werden.

[0042] Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

[0043] In einem Kolben wurden in 40 g eines trifunktionellen Polyethylenglycols 0,1 g Diazacyclo[2.2.2]octan (Katalysator) und 0,13 g 4-N,N-Dimethylaminobenzalbarbitursäure unter Erwärmen gelöst. Anschließend wurde eine Mischung, bestehend aus 50 g Siliconöl (Polydimethylsiloxan mit einer Viskosität von 5 mm^2/s und einer Dichte von 0,93 g/cm^3 bei 25 °C) und 1 g des Stabilisators (Umsetzungsprodukt aus 40 Teilen Octamethylcyclotetrasiloxan und 2 Teilen N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan) hinzugefügt und mit einem Rührer homogenisiert. Zur entstandenen Emulsion wurden dann 11 g Toluendiisocyanat dosiert. Die Proben wurden nach Zugabe des Vernetzers über Nacht gerührt bzw. einer Temperaturbehandlung unterzogen. Für den Herstellungsprozess sind sowohl ein Rotor-Stator-Rührer als auch ein Strahldispergator geeignet.

Beispiel 2

[0044] Herstellung gemäß Beispiel 1, jedoch mit 0,14 g der Dotierungsverbindung 4-N,N-(Dimethylamino)benzal-2-thiobarbitursäure.

Beispiel 3

[0045] Die ERF wurde entsprechend der unter Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise hergestellt. Es wurde jedoch als Dotierungssubstanz 2,2'-[4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenylamino]-diethanol zugegeben, so dass es durch die Hydroxylgruppe an das Polymer-Gerüst kovalent gebunden wurde. Die vernetzung führt bei einer vollständigen Reaktion zum stöchiometrischen Umsatz der Hydroxylgruppen im vorhandenen Polyol.

Patentansprüche

1. Elektrorheologische Flüssigkeit, enthaltend mindestens eine Sorte von Partikeln sowie mindestens einen polaren oder elektrisch polarisierbaren organischen Dotierstoff in oder an den Partikeln, wobei die Partikel in einer Trägerflüssigkeit vorliegen, wobei der Dotierstoff die allgemeine Formel
   $(D)_x$-π-$(A)_y(X)_z$
   aufweist, wobei

   D eine Donorgruppe
   π einen mehrfach ungesättigten Rest, der auch Heteroatome aufweisen oder durch diese unterbrochen sein kann,
   A eine Akzeptorgruppe
   X eine an π gebundene reaktive funktionelle Gruppe
   x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 10 sowie
   z 0 bis 5

repräsentieren,
dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel Polymere, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, Polyharnstoffen, Poly-(urethanharnstoffen), Poly(urethanamiden), Poly-(harnstoffamiden), Poly(acrylsäureestern), Poly(meth-acrylsäureestern), Poly(harnstoff-siloxanen), deren Copolymeren, Polybiureten, Polyallophanaten, Copolymeren aus Polyurethan- und Polyvinyl-Blöcken enhalten oder hieraus gebildet sind.

2. Elektrorheologische Flüssigkeit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dotierstoff chemisch an die Partikel gebunden ist.

3. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich der Rest π von Verbindungen ableitet, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

a) verzweigten, unverzweigten, linear konjugierten und/oder gekreuzt konjugierten linearen Systemen, bevorzugt Polyenen, Polyinen, Polyeninen, insbesondere Polymethinen, Polymethinen mit Azagruppe, Polyacetylenen, Dienen, Trienen, Tetraenen, Pentaenen, Isopren-Einheiten, 1,3-Butadien-Einheiten
b) cyclischen Systemen und/oder Annulenen, insbesondere Benzol, Naphthalin, Anthracen, Phenantren, Azulen, Triphenylmethan, Biphenyl, Perylen, Fluoren, Acenaphthylen, Phenanthren, Pyren, Naphthracen, Chrysen
c) heterocyclischen Systemen, insbesondere Pyridin, Pyrrol, Thiophen, Furan, Indol, Imidazol, Pyrimidin, Acridin, Phenazin, Pyrazin, Anthrachinon, Chinoid, Thiazol, Xanthen, Pyrin, Benzothiophen, Benzofuran, Phenoxazin, Chinolin, Isochinolin und/oder
d) Kombinationen von konjugierten linearen und cyclischen und/oder heterocyclischen Systemen, insbesondere Stilben, Polyphenylacetylenen, Azobenzol, Phthalocyanin, Porphyrin, Tolan, Polydiphenylacetylen, Vinylbenzol, Poly(p-phenylenvinylenen), Polypyrrolen, Polyfluorenen und/oder Polythiophenen, Poly-(1,4-diethinyl)naphthalin und/oder Polyanilin.

4. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Donorgruppe D einen +I, +R und/oder +M Effekt aufweist und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus primären, sekundären und/oder tertiären Aminen; OR- oder SR-Gruppen, wobei R Wasserstoff, ein linearer oder verzweigter C_1 bis C_8-Alkylrest oder ein C_6 bis C_{10}-Arylrest ist; Halogenen, Ethergruppierungen, Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen, zwischen einem Kohlenstoffatom und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atomen, wobei das von Kohlenstoff verschiedene Atom insbesondere Stickstoff ist; Dreifachbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatommen, zwischen einem Kohlenstoffatom und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atomen, wobei das von Kohlenstoff verschiedene Atom insbesondere Stickstoff ist; Carbanionen, Alkyl-, funktionalisierte Alkyl, Aryl-, funktionalisierten Aryl-, Heteroaryl- und/oder anionische Gruppen, insbesondere Methide oder Phenolate.

5. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aktzeptorgruppe A einen -I, -R und/oder -M Effekt aufweist und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Halogenen, Aldehyden, Ketonen, Nitrilen, Nitro-Gruppen, Nitroso-Gruppen, Carbonsäuregruppen, Carbonsäureester, Carbonsäureamide, Carbonsäurehalogenide, Carbonsäureanhydride, Sulfonsäuregruppen, Sulfonsäureester, $-CF_3$-Gruppen, Aryle, Heteroaryle, Doppelbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen, zwischen einem Kohlenstoffatom und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atomen, wobei das von Kohlenstoff verschiedene Atom insbesondere Stickstoff ist; Dreifachbindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen, zwischen einem Kohlenstoffatom und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom oder zwischen zwei von Kohlenstoff verschiedenen Atomen; Carbokationen und/oder kationische Gruppen, insbesondere Pyridinium-, Chinolinium-Ionen oder quartäre Aminen.

6. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die reaktive funktionelle Gruppe X geeignet ist, mit den Partikeln eine chemische Bindung einzugehen und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydroxylgruppen, primären oder sekundären Aminen, Aldehyden, Ketonen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen und/oder Carboxylgruppen.

7. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dotierstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus o-, p- oder m-Nitroanisol, 1-Methoxy-4-nitronaphthalin, o-, p- oder m-Nitroanilin, N,N-Dimethyl-p-nitroanilin, 2-Methoxy-p-nitroanilin, 4-Nitroacetanilid, N,N-Dimethyl-m-nitroanilin, 4-Nitro-1-naphthylamin, 1-(3-Pyridinazo)-2-naphthol, 5-[[4-(Dimethylamino)phenyl]methylen]barbitursäure, 5-[[4-(Dimethylamino)phenyl]methylen]-2-thiobarbitursäure, 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, Methyl3-amino-

benzoat, 1-Nitro-1'-dimethylthiophen, n-Butylharnstoff, Tetramethylharnstoff, 2-Indolinon, 2-Nitro-1-naphthol, 2-Methoxy-5-nitroanilin, 2-Methyl-3-nitroanilin, 2-Methyl-5-nitroanilin, 2-Methyl-6-nitroanilin, 4-Nitroindol, 5-Nitroindol, 7-Nitroindol, 5-Nitroisatin, 5-Nitro-2-oxindol, 2,4,-Dinitro-3',4'-(methylendioxy)-stilben, 6-Nitroindolin, o-, p- oder m-Nitrophenol, 4-Methyl-3-nitrobenzylalkohol, 3-Methyl-4-nitrobenzylalkohol, 2-(4-Nitrophenyl)-ethanol, 2-Methyl-3,5-dinitrobenzylalkohol, 4-Nitrocatechol, 3-Nitrobenzylalkohol, 2,2'-[4-(2-Hydroxyethylamino)-3-nitrophenylamino]-diethanol, 5-[[N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminophenyl]methylen]barbitursäure, 5-[[N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminophenyl]-methylen]-2-thiobarbitursäure, 2-(2-Amino-4-nitroanilino)-ethanol, 4-Nitrobenzylalkohol, 5-Amino-2-chlorobenzylalkohol, 3-Amino-4-methylbenzylalkohol, 3-Amino-2-methylbenzylalkohol, 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]ethanol, 4-Methyl-3,5-dinitrobenzylalkohol, 2-Chlor-5-nitrobenzylalkohol, 2-Hydroxy-5-nitrobenzylalkohol, 2-Methyl-3-nitrobenzylalkohol, 3-Nitrophenethylalkohol, 2-Methoxy-4-nitrobenzylalkohol, 4-Methoxy-3-nitrobenzylalkohol, 2-Nitrobenzylalkohol und/oder 2-Nitrophenethylalkohol.

8. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dotierstoff in den Partikeln gelöst und/oder chemisch in und/oder an den Partikeln gebunden ist und die Partikel in der Trägerflüssigkeit suspendiert vorliegen.

9. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dotierstoff bezogen auf das Gesamtgewicht der enthaltenen Partikel zwischen 0,01 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,05 und 20 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 10 Gew.-% enthalten ist.

10. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der Partikel, bezogen auf die gesamte elektrorheologische Flüssigkeit, zwischen 1 bis 70 Vol.-%, bevorzugt zwischen 2 und 65 Vol.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 60 Vol.-% beträgt.

11. Elektrorhc-ologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Partikelgröße d_{50} zwischen 10 nm und 1 mm, bevorzugt zwischen 20 nm und 500 μm, besonders bevorzugt zwischen 40 nm und 200 μm beträgt.

12. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrorheologische Flüssigkeit frei von Salzen ist.

13. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Trägerflüssigkeit ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Siliconölen, halogen- oder phenylhaltigen Siliconölen, Paraffinen, halogenierten Kohlenwasserstoffen (z.B. chlorierten und/oder fluorierten Kohlenwasserstoffen), aromatischen Kohlenwasserstoffen, Polyoxyalkylenen, perfluorierten Polyethern, Mineralölen, Pflanzenölen, Transformatorölen, Kerosin und/oder Mischungen hieraus.

14. Elektrorheologische Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrorheologische Flüssigkeit weitere Additive wie Dispergatoren, Stabilisatoren, z. B. gegen Sedimentation, Antioxidanzien, Antiverschleißmittel, UV-Absorber, etc. enthält.

15. Verwendung einer elektrorheologischen Flüssigkeit nach einem der vorhergehenden Ansprüche in adaptiven Stoß-, Schwingungs- und/oder Aufpralldämpfern, elektrisch steuerbaren Kupplungen und/oder Bremsen, in Sport- Rehabilitierungs- und/oder Trainingsgeräten, in haptischen und/oder taktilen Systemen, in Bedienelementen, in mechanischen Fixiervorrichtungen, in Hydraulikventilen, zur Simulation viskoser, elastischer und/oder visko-elastischer Eigenschaften, zur Simulation der Konsistenzverteilung eines Objektes, zu Trainings- und/oder Forschungszwecken, in Schutzkleidung und/oder in medizinischen Anwendungen, wie z.B. künstlichen Gelenken.

Claims

1. An electrorheological fluid containing at least one type of particles as well as at least one polar or electrically polarisable organic dopant in or on the particles, the particles being present in a carrier fluid, the dopant having the general formula

$$(D)_x\text{-}\pi\text{-}(A)_y(X)_z$$

wherein

D represents a donor group
π represents a polyunsaturated residue which can also comprise or be interrupted by hetero atoms,
A represents an acceptor group
X represents a reactive functional group bound to π
x and y each independently of one another represent 1 to 10 and
z represents 0 to 5,

characterised in that the particles contain or are made of polymers selected from the group consisting of polyurethanes, polyureas, poly(urethane ureas), poly(urethane amides), poly(urea amides), poly(acrylic acid esters), poly(methacrylic acid esters), poly(urea siloxanes), copolymers thereof, polybiurets, polyallophanates, copolymers of polyurethane blocks and polyvinyl blocks.

2. The electrorheological fluid according to claim 1, **characterised in that** the dopant is chemically bound to the particles.

3. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the residue π is derived from compounds selected from the group consisting of

a) branched, unbranched, linear conjugated and/or cross conjugated linear systems, preferably polyenes, polyynes, polyenynes, in particular polymethines, polymethines with an aza group, polyacetylenes, dienes, trienes, tetraenes, pentaenes, isoprene units, 1,3-butadiene units
b) cyclic systems and/or annulenes, in particular benzene, naphthalene, anthracene, phenanthrene, azulene, triphenylmethane, biphenyl, perylene, fluorene, acenaphthylene, phenanthrene, pyrene, naphthracene, chrysene
c) heterocyclic systems, in particular pyridine, pyrrole, thiophene, furan, indole, imidazole, pyrimidine, acridine, phenazine, pyrazine, anthraquinone, quinoid, thiazole, xanthene, pyrin, benzothiophene, benzofuran, phenoxazine, quinoline, isoquinoline and/or
d) combinations of conjugated linear and cyclic and/or heterocyclic systems, in particular stilbene, polyphenylacetylenes, azobenzene, phthalocyanine, porphyrin, tolane, polydiphenylacetylene, vinyl benzene, poly(p-phenylene vinylenes), polypyrroles, polyfluorenes and/or polythiophenes, poly-(1,4-diethynyl)naphthalene and/or polyaniline.

4. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the donor group D has a +1, +R and/or +M effect and in particular is selected from the group consisting of primary, secondary and/or tertiary amines; OR or SR groups, wherein R is hydrogen, a linear or branched C_1 to C_8 alkyl residue or a C_6 to C_{10} aryl residue; halogens, ether groupings, double bonds between two carbon atoms, between a carbon atom and an atom other than carbon or between two atoms other than carbon, the atom other than carbon being in particular nitrogen; triple bonds between two carbon atoms, between a carbon atom and an atom other than carbon or between two atoms other than carbon, the atom other than carbon being in particular nitrogen; carbanions, alkyl, functionalised alkyl, aryl, functionalised aryl, heteroaryl and/or anionic groups, in particular methides or phenolates.

5. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the acceptor group A has a -I, -R and/or -M effect and in particular is selected from the group consisting of halogens, aldehydes, ketones, nitriles, nitro groups, nitroso groups, carboxylic acid groups, carboxylic acid esters, carboxylic acid amides, carboxylic acid halides, carboxylic acid anhydrides, sulfonic acid groups, sulfonic acid esters, $-CF_3$ groups, aryls, heteroaryls, double bonds between two carbon atoms, between a carbon atom and an atom other than carbon or between two atoms other than carbon, the atom other than carbon being in particular nitrogen; triple bonds between two carbon atoms, between a carbon atom and an atom other than carbon or between two atoms other than carbon; carbocations and/or cationic groups, in particular pyridinium ions, quinolinium ions or quaternary amines.

6. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the reactive functional group X is capable of forming a chemical bond with the particles and in particular is selected from the group consisting of hydroxy groups, primary or secondary amines, aldehydes, ketones, urethane groups, urea groups and/or carboxyl groups.

7. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the dopant is selected from the group consisting of o-, p- or m-nitroanisole, 1-methoxy-4-nitronaphthalene, o-, p- or m-nitroaniline, N,N-dimethyl-p-nitroaniline, 2-methoxy-p-nitroaniline, 4-nitroacetanilide, N,N-dimethyl-m-nitroaniline, 4-nitro-1-naphthyl-

amine, 1-(3-pyridine azo)-2-naphthol, 5-[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]barbituric acid, 5-[[4-(dimethylamino)phenyl]methylene]-2-thiobarbituric acid, 4-dimethylamino-4'-nitrostilbene, methyl-3-aminobenzoate, 1-nitro-1'-dimethylthiophene, n-butyl urea, tetramethyl urea, 2-indolinone, 2-nitro-1-naphthol, 2-methoxy-5-nitroaniline, 2-methyl-3-nitroaniline, 2-methyl-5-nitroaniline, 2-methyl-6-nitroaniline, 4-nitroindole, 5-nitroindole, 7-nitroindole, 5-nitroisatin, 5-nitro-2-oxindole, 2,4-dinitro-3',4'-(methylenedioxy)stilbene, 6-nitroindoline, o-, p- or m-nitrophenol, 4-methyl-3-nitrobenzyl alcohol, 3-methyl-4-nitrobenzyl alcohol, 2-(4-nitrophenyl) ethanol, 2-methyl-3,5-dinitrobenzyl alcohol, 4-nitrocatechol, 3-nitrobenzyl alcohol, 2,2'-[4-(2-hydroxyethylamino)-3-nitrophenylamino]-diethanol, 5-[[N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminophenyl]methylene]-barbituric acid, 5-[[N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-4-aminophenyl]methylene]-2-thiobarbituric acid, 2-(2-amino-4-nitroanilino)ethanol, 4-nitrobenzyl alcohol, 5-amino-2-chlorobenzyl alcohol, 3-amino-4-methylbenzyl alcohol, 3-amino-2-methylbenzyl alcohol, 2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethanol, 4-methyl-3,5-dinitrobenzyl alcohol, 2-chloro-5-nitrobenzyl alcohol, 2-hydroxy-5-nitrobenzyl alcohol, 2-methyl-3-nitrobenzyl alcohol, 3-nitrophenethyl alcohol, 2-methoxy-4-nitrobenzyl alcohol, 4-methoxy-3-nitrobenzyl alcohol, 2-nitrobenzyl alcohol and/or 2-nitrophenethyl alcohol.

8. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the dopant is dissolved in the particles and/or chemically bound in and/or on the particles and the particles are present in suspension in the carrier fluid.

9. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the dopant is contained between 0.01 and 40 wt.%, preferably between 0.05 and 20 wt.%, particularly preferably between 0.1 and 10 wt.%, based on the total weight of the particles contained.

10. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the proportion of the particles, based on the total electrorheological fluid, is between 1 to 70 vol.%, preferably between 2 and 65 vol.%, particularly preferably between 5 and 60 vol.-%.

11. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the average particle size d_{50} is between 10 nm and 1 mm, preferably between 20 nm and 500 μm, particularly preferably between 40 nm and 200 μm.

12. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the electrorheological fluid is free from salts.

13. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the carrier fluid is selected from the group consisting of silicone oils, halogen- or phenyl-containing silicone oils, paraffins, halogenated hydrocarbons (e.g. chlorinated and/or fluorinated hydrocarbons), aromatic hydrocarbons, polyoxyalkylenes, perfluorinated polyethers, mineral oils, vegetable oils, transformer oils, kerosene and/or mixtures thereof.

14. The electrorheological fluid according to one of the preceding claims, **characterised in that** the electrorheological fluid contains further additives such as dispersants, stabilisers, e.g. against sedimentation, antioxidants, anti-wear agents, UV absorbers, etc.

15. Use of an electrorheological fluid according to one of the preceding claims in adaptive shock absorbers, vibration dampers and/or impact absorbers, electrically controllable clutches and/or brakes, in sports equipment, rehabilitation equipment and/or training equipment, in haptic and/or tactile systems, in control elements, in mechanical fixing devices, in hydraulic valves, for simulating viscous, elastic and/or visco-elastic properties, for simulating the consistency distribution of an object, for training and/or research purposes, in protective clothing and/or in medical applications, such as e.g. artificial joints.

Revendications

1. Liquide électrorhéologique, contenant au moins une sorte de particules, ainsi qu'au moins un dopant organique polaire ou électriquement polarisable, dans ou sur les particules, les particules étant présentes dans un liquide support, le dopant ayant la formule générale

$$(D)_x\text{-}\pi\text{-}(A)_y(X)_z$$

dans laquelle

D est un groupe donneur
π est un radical polyinsaturé, qui peut aussi comprendre des hétéroatomes ou être interrompu par ces derniers,
A est un groupe accepteur,
X est un groupe fonctionnel réactif lié à π,
x et y représentent chacun indépendamment l'un de l'autre 1 à 10, et
z vaut 0 à 5,

caractérisé en ce que les particules contiennent des polymères choisis dans le groupe consistant en les polyuréthannes, les polyurées, les poly(uréthanne-urées), les poly(uréthanne-amides), les poly(urée-amides), les poly(esters de l'acide acrylique), les poly(esters de l'acide méthacrylique), les poly(urée-siloxanes), les copolymères de ceux-ci, les polybiurets, les polyallophanates, les copolymères constitués de blocs polyuréthanne et polyvinyle, ou sont formés de ces polymères.

2. Liquide électrorhéologique selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le dopant est chimiquement lié aux particules.

3. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le radical π dérive de composés choisis dans le groupe consistant en :

a) les systèmes ramifiés, non ramifiés, à conjugaison linéaire et/ou linéaires à conjugaison croisée, de préférence les polyènes, les polyynes, les polyénynes, en particulier les polyméthynes, les polyméthynes comportant un groupe aza, les polyacétylènes, les diènes, les triènes, les tétraènes, les pentaènes, les motifs isoprène, les motifs 1,3-butadiène,
b) les systèmes cycliques et/ou annulènes, en particulier les benzènes, les naphtalènes, l'anthracène, le phénanthrène, l'azulène, le triphénylméthane, le biphényle, le pérylène, le fluorène, l'acénaphtylène, le phénanthrène, le pyrène, la naphtacène, le chrysène,
c) les systèmes hétérocycliques, en particulier la pyridine, le pyrrole, le thiophène, le furanne, l'indole, l'imidazole, la pyrimidine, l'acridine, la phénazine, la pyrazine, l'anthraquinone, le quinoïde, le thiazole, le xanthène, la pyrine, le benzothiophène, le benzofuranne, la phénoxazine, la quinoléine, l'isoquinoléine et/ou
d) les combinaisons de systèmes linéaires conjugués et cycliques et/ou hétérocycliques, en particulier le stilbène, les polyphénylacétylènes, l'azobenzène, la phtalocyanine, la porphyrine, le tolane, le polydiphénylacétylène, le vinylbenzène, le poly(p-phényline vinyline) les polypyrroles, les polyfuorènes et/ou les polythiophènes, le poly(1,4-diéthynyl)naphtalène et/ou la polyaniline.

4. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le groupe donneur D présente un effet +I, +R et/ou +M et en particulier est choisi dans le groupe consistant en les amines primaires, secondaires et/ou tertiaires, les groupes OR ou SR, où R est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1 à C_8 linéaire ou ramifié ou un radical aryle en C_6 à C_{10} ; les halogènes, les groupements éther, les doubles liaisons entre deux atomes de carbone, entre un atome de carbone et un atome différent du carbone ou entre deux atomes différents du carbone, l'atome différent du carbone étant en particulier l'azote ; les triples liaisons entre deux atomes de carbone, entre un atome de carbone et un atome différent du carbone ou entre deux atomes différents du carbone, l'atome différent du carbone étant en particulier l'azote ; les carbanions ; les groupes alkyle, alkyle fonctionnalisé, aryle, aryle fonctionnalisé, hétéroaryle et/ou anioniques, en particulier les méthides ou les phénolates.

5. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le groupe accepteur A présente un effet -I, -R et/ou -M et est choisi en particulier dans le groupe consistant en les halogènes, les aldéhydes, les cétones, les nitriles, les groupes nitro, les groupes nitroso, les groupes acide carboxylique, les esters d'acides carboxyliques, les carboxamides, les halogénures de carbonyle, les anhydrides carboxyliques, les groupes acide sulfonique, les esters d'acides sulfoniques, les groupes $-CF_3$, les aryles, les hétéroaryles, les doubles liaisons entre deux atomes de carbone, entre un atome de carbone et un atome différent du carbone ou entre deux atomes différents du carbone, l'atome différent du carbone étant en particulier l'azote ; les triples liaisons entre deux atomes de carbone, entre un atome de carbone et un atome différent du carbone ou entre deux atomes différents du carbone ; les carbocations et/ou les groupes cationiques, en particulier les ions pyridinium, quinoléinium, ou les amines quaternaires.

6. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le groupe fonctionnel

réactif X est à même d'entrer en liaison chimique avec les particules et est choisi en particulier dans le groupe consistant en les groupes hydroxy, les amines primaires ou secondaires, les aldéhydes, les cétones, les groupes uréthannes, les groupes urée et/ou les groupes carboxyle.

7. Liquide électrorhéologique selon d'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dopant est choisi dans le groupe consistant en l'o-, le p- ou le m-nitroanisole, le 1-méthoxy-4-nitronaphtalène, la o-, la p- ou la m-nitroaniline, la N,N-diméthyl-p-nitroaniline, la 2-méthoxy-p-nitroaniline, le 4-nitrocétanilide, la N,N-diméthyl-m-nitroaniline, la 4-nitro-1-naphtylamine, le 1-(3-pyridinazo)-2-naphtol, l'acide 5-[[4-(diméthylamino)phényl]méthylène]-barbiturique, l'acide 5-[[4-(diméthylamino)phényl]-méthylène]-2-thiobarbiturique, le 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène, le 3-aminobenzoate de méthyle, le 1-nitro-1'-diméthylthiophène, la n-butylurée, la tétraméthylurée, la 2-indolinone, le 2-nitro-1-naphtol, la 2-méthoxy-5-nitroaniline, la 2-méthyl-3-nitroaniline, la 2-méthyl-5-nitro-aniline, la 2-méthyl-6-nitroaniline, la 4-nitroindole, le 5-nitroindole, le 7-nitroindole, la 5-nitroisatine, le 5-nitro-2-oxindole, le 2,4-dinitro-3',4'-(méthylènedioxy)-stilbène, la 6-nitroindoline, l'o-, le p- ou le m-nitrophénol, l'alcool 4-méthyl-3-nitrobenzylique, l'alcool 3-méthyl-4-nitrobenzylique, le 2-(4-nitrophényl)-éthanol, l'alcool 2-méthyl-3,5-dinitrobenzylique, le 4-nitrocatéchol, l'alcool 3-nitrobenzylique, le 2,2'-[4-(2-hydroxyéthylamino)-3-nitrophénylamino]-diéthanol, l'acide 5-[[N-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-4-aminophényl]méthylène]barbiturique, l'acide 5-[[N-méthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-4-aminophényl]-méthylène]-2-thiobarbiturique, le 2-(2-amino-4-nitroanilino)-éthanol, l'alcool 4-nitrobenzylique, l'alcool 5-amino-2-chlorobenzylique, l'alcool 3-amino-4-méthylbenzylique, l'alcool 3-amino-2-méthylbenzylique, le 2-[4-(diméthylamino)phényl]éthanol, l'alcool 4-méthyl-3,5-dinitrobenzylique, l'alcool 2-chloro-5-nitrobenzylique, l'alcool 2-hydroxy-5-nitrobenzylique, l'alcool 2-méthyl-3-nitrobenzylique, l'alcool 3-nitrophénéthylique, l'alcool 2-méthoxy-4-nitrobenzylique, l'alcool 4-méthoxy-3-nitrobenzylique, l'alcool 2-nitrobenzylique et/ou l'alcool 2-nitrophénéthylique.

8. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dopant est dissous dans les particules et/ou est chimiquement lié dans les particules et/ou aux particules, et **en ce que** les particules se présentent en suspension dans le liquide support.

9. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le dopant est contenu en une quantité, rapportée au poids total des particules contenues, comprise entre 0,01 et 40 % en poids, de préférence entre 0,05 et 20 % en poids, d'une manière particulièrement préférée entre 0,1 et 10 % en poids.

10. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la proportion des particules, rapportée à la totalité du liquide électrorhéologique, est comprise entre 1 et 70 % en volume, de préférence entre 2 et 65 % en volume, d'une manière particulièrement préférée entre 5 et 60 % en volume.

11. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la taille moyenne de particule d_{50} est comprise entre 10 nm et 1 mm, de préférence entre 20 nm et 500 μm, d'une manière particulièrement préférée entre 40 nm et 200 μm.

12. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liquide électrorhéologique est exempt de sels.

13. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liquide support est choisi dans le groupe consistant en les huiles de silicone, les huiles de silicone halogénées ou phénylées, les paraffines, les hydrocarbures halogénés (par exemple les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés), les hydrocarbures aromatiques, les polyoxyalkylènes, les polyéthers perfluorés, les huiles minérales, les huiles végétales, les huiles pour transformateur, le kérosène et/ou le mélange de ceux-ci.

14. Liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liquide électrorhéologique contient d'autres additifs tels que des dispersants, des stabilisants, par exemple vis-à-vis d'une sédimentation, des antioxydants, des agents anti-usure, des absorbants UV, etc.

15. Utilisation d'un liquide électrorhéologique selon l'une des revendications précédentes dans des amortisseurs adaptatifs de chocs, de vibrations et/ou de collisions, des accouplements et/ou freins à commande électrique, dans les appareils de sport, de réhabilitation et/ou d'exercices, dans les systèmes haptiques et/ou tactiles, dans les éléments de manoeuvre, dans les dispositifs de fixation mécanique, dans les valves hydrauliques, pour la simulation de propriétés visqueuses, élastiques et/ou visco-élastiques, pour la simulation de la répartition des consistances d'un objet, à des fins de formation et/ou de recherche, dans les vêtements de protection et/ou dans les applications

médicales, comme par exemple les prothèses articulaires.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3941232 A1 **[0002]**
- EP 0824128 B1 **[0002] [0003] [0005] [0006] [0041]**
- EP 0964053 A2 **[0003] [0006]**
- US 5376294 A **[0008]**
- EP 0543377 A1 **[0009]**
- US 5879582 A **[0010]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **C. WEI et al.** One-pot synthesis of polyaniline-doped in mesoporous TiO2 and its electrorheological behavior. *Materials Science and Engineering B,* 2007, vol. 137, 213-216 **[0007]**
- **Z.-W. GAO et al.** Guest-controlling effects on ER behaviors of β-cyclodextrinpolymer. *Journal of Colloid and Interface Science,* 2005, vol. 289, 56-62 **[0011]**