

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 566 931 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93105739.2**

51 Int. Cl.⁵: **H01F 1/37**

22 Anmeldetag: **07.04.93**

30 Priorität: **24.04.92 DE 4213513**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.10.93 Patentblatt 93/43

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Kormann, Claudius, Dr.**
Hirschgasse 18a
W-6707 Schifferstadt(DE)
Erfinder: **Schwab, Ekkehard, Dr.**
Berwartsteinstrasse 4
W-6730 Neustadt(DE)
Erfinder: **Laun, Martin, Dr.**
Duererstrasse 22
W-6700 Ludwigshafen(DE)

54 **Magnetodilatante Suspensionen.**

57 Die Erfindung betrifft sedimentationsstabile, magnetodilatante Suspensionen auf der Basis magnetischer Teilchen mit einer Teilchengröße von kleiner 1 µm, einer dispergierenden Substanz und einem Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 100 °C, welche einen magnetorheologischen Effekt, gemessen in einem Magnetfeld von 100 kA/m, von mindestens 500 Pa aufweisen.

EP 0 566 931 A1

Die Erfindung betrifft sedimentationsstabile, magnetodilatante Suspensionen sowie deren Verwendung.

Magnetorheologische Flüssigkeiten und Suspensionen, d.h. Flüssigkeiten und Suspensionen, deren Viskosität durch die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes einstellbar ist, sind bekannt (u.a. V.I. Kordonsky et al., J. Magnetism and Magnetic Materials 85 (1990) 114-120). Diese Systeme weisen jedoch ein strukturviskoses, d.h. scherverdünnendes oder ein newtonisches Fließverhalten auf. Andererseits sind auch Systeme beschrieben worden, die das sogenannte dilatante Fließverhalten zeigen. (E.J.W. Verwey et al., Rec. Trav. Chim. 57 (1939) 383 bis 389). Hierunter wird eine in bestimmten Schergeschwindigkeitsbereichen bei ansteigender Schergeschwindigkeit eintretende Viskositätssteigerung bezeichnet, wie Verwey sie bei Suspensionen ölsäurebeschichteter Carbonyleisenpulver mit einem mittleren Durchmesser von 3 µm in inerten organischen Flüssigkeiten feststellte. Die so aufgebauten Suspensionen weisen jedoch als wesentlichen Nachteil auf, daß sie nach kurzer Zeit sedimentieren und zu einem festen Bodensatz führen. Die das dilatante Verhalten beeinflussenden Parameter wurden von H.A. Barnes in J. Rheol. 33(2), 329-366 (1989) diskutiert. So wird beispielsweise die Abhängigkeit der kritischen Schergeschwindigkeit, das ist die Schergeschwindigkeit oberhalb welcher die Viskosität ansteigt, von der Teilchengröße oder von der Lösungsmittelviskosität gezeigt.

Nachteilig an den bekannten dilatanten Suspensionen ist jedoch, daß sie entweder nicht sedimentationsstabil sind oder ihre Viskosität durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes nicht in weiten Grenzen beeinflußt werden kann.

Es bestand somit die Aufgabe, sedimentationsstabile dilatante Suspensionen bereitzustellen, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen und insbesondere durch einen von der jeweiligen Suspension unabhängigen Parameter beeinflußt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß sedimentationsstabile Dispersionen, im wesentlichen bestehend aus magnetischen Teilchen mit einer Teilchengröße von kleiner 1 µm einer dispergierenden Substanz und einem Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 100 °C, einen magnetorheologischen Effekt, gemessen in einem Magnetfeld von 100 kA/m, von mindestens 500 Pa zeigen und dilatantes Fließverhalten aufweisen.

Als dilatant im Sinne der Erfindung werden Suspensionen bezeichnet, bei denen ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes in wenigstens einem Teilbereich des Schergeschwindigkeitsintervalls von 0,1 bis 100 000 s⁻¹ der Quotient $\frac{d\ln\eta}{d\ln\dot{\gamma}}$ den Wert von 0,3 überschreitet, wobei η

die Scherviskosität und $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen enthalten die magnetischen Teilchen mit einem Volumenanteil von mindestens 10, vorzugsweise mindestens 15 % und bis zu 80 Vol.-%, wobei ein Bereich zwischen 20 und 65 Vol.-% besonders vorteilhaft ist. Das Volumen der eingesetzten magnetischen Teilchen ist das Gesamtvolumen, das bedeutet, daß zum jeweiligen Teilchen auch die Schicht aus dispergierender Substanz hinzugerechnet werden muß. Als magnetische Teilchen für die erfindungsgemäßen Suspensionen mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner 1 µm, üblicherweise mit einer Teilchengröße von 10 bis 100 nm eignen sich vorzugsweise solche mit einer hohen spezifischen Sättigungsmagnetisierung. Bevorzugte Substanzklassen sind superparamagnetische Eisenoxide wie Fe₃O₄, γ -Fe₂O₃, Berthollide sowie insbesondere die in der US-A 4 810 401 beschriebenen kubischen Ferrite der Zusammensetzung $M_vM_nM_wZn_xFe_yO_z$.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung enthalten die magnetodilatanten Suspensionen magnetische Teilchen, die im Sinne einer Kern-Hülle-Anordnung nur teilweise aus der magnetischen Substanz bestehen. In Frage kommen hierbei beispielsweise Systeme bei denen nur die Hülle aus magnetischem Material besteht, das auf einen anorganischen oder organischen Kern aufgefällt wurde. Auch läßt sich ein Teil der magnetischen Teilchen unter Beachtung des vorgesehenen Volumengehalts durch eine Beimischung von unmagnetischen Teilchen ersetzen. In diesem Zusammenhang lassen sich dann auch hartmagnetische Teilchen dieser Größenordnung heranziehen. Besonders gut geeignete unmagnetische Beimischungspigmente sind solche, die selbst zu dilatanten Suspensionen verarbeitet werden können, wie beispielsweise die in der DE-A 30 25 562 beschriebenen Latex-Teilchen. Während die Teilchengröße der magnetischen Teilchen stets kleiner als 1 µm ist, soll die Teilchengröße der unmagnetischen Pigmentbeimischungen 2 nm bis 200 µm betragen.

Diese magnetischen Teilchen oder Mischungen enthaltend diese Teilchen sind in den erfindungsgemäßen magnetodilatanten Suspensionen mit Polyelektrolyten beschichtet. Die Polyelektrolyte bewirken nicht nur eine geeignete sterische Stabilisierung sondern auch eine Erhöhung der Oberflächenladung der Feststoffteilchen. Wesentlich ist hierbei der pH-Wert, durch den die rheologischen Eigenschaften der Suspension beeinflußt werden. Durch Variation des pH-Werts kann die Ladungsträgerkonzentration in den Polyelektrolyten sowie das Volumen der Adsorbatschicht auf geeignete Weise eingestellt werden. Bei Verwendung anionischer Polyelektrolyte hat es sich als zweckmäßig

herausgestellt, daß der pH-Wert größer ist als deren Säurekonstante (pKa-Wert), während bei kationischen Polyelektrolyten der pH-Wert vorzugsweise kleiner ist als der pKa-Wert. Weiterhin lassen sich durch Einstellen der Ionenstärke die Fließeigenschaften günstig beeinflussen. Geeignet ist eine Vielzahl von Polyelektrolyten mit einem Molekulargewicht zwischen 500 und 250 000. Bevorzugt weisen diese Polymere 5 bis 1000 Ladungen im Molekülgerüst auf. Besonders geeignet sind Polyelektrolyte aus der Gruppe Polyacrylat, Acrylsäure/Acrylamid-Copolymere, modifizierte Polyacrylate, Phosphonomethylierte Polycarboxylate, Polyvinylphosphonsäuren, Polyvinylphosphorsäuren, Polyamine, Polyvinylamine, Polysulfonsäuren, Polyphosphorsäuren. Bei den Polyacrylaten hat sich ein pH-Bereich zwischen 2 und 12 als besonders vorteilhaft erwiesen. Außer den genannten Polyelektrolyten lassen sich auch noch weitere Liganden, welche die Oberflächenladung erhöhen, einsetzen.

Die in den erfindungsgemäßen magnetodilatanten Suspensionen enthaltenen Lösungsmittel können polar oder unpolar sein, wobei auch Wasser geeignet ist. Besonders geeignete Lösungsmittel sind Ethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und deren Mischungen. Die Polarität kann sowohl durch Wahl eines anderen Lösungsmittels variiert werden als auch durch Abmischung verschiedener Lösungsmittel gezielt eingestellt werden. Zweckmäßigerweise liegt die Viskosität des Lösungsmittel(gemisches) bei 25°C im Bereich von 1 bis 10 000 mPas, vorzugsweise von 1 bis 1000 mPas. Wenn magnetodilatante Suspensionen in Wasser hergestellt werden, ist eine gewisse Oberflächenaufladung der magnetisierbaren Teilchen durch Wahl des geeigneten pH im Bereich von 2 bis 12, vorzugsweise von 5 bis 11, einzustellen.

Die erfindungsgemäßen magnetodilatanten Suspensionen bleiben wegen der äußerst geringen Sedimentationsneigung nahezu unbegrenzt fließfähig. Ihr dilatantes Fließverhalten und die Möglichkeit, die Viskosität reversibel durch ein äußeres Magnetfeld zu beeinflussen sind Eigenschaften, die diese Suspensionen für zahlreiche Anwendungen nützlich machen. Insbesondere eignen sich diese magnetodilatanten Suspensionen zur regelbaren Dämpfung von Schwingungen und Bewegungsabläufen innerhalb kürzerer Zeitintervalle, wie z.B. bei Stoßdämpfern, Motorschwingungsdämpfern, und auch Kupplungen. Magnetodilatante Suspensionen sind auch geeignet zur Steuerung von Kräften und Bewegungsabläufen in Automobilhilfsaggregaten wie Klimaanlage, Lichtmaschinen, Servolenkungen, Bewegungs- oder Beschleunigungssensoren, Kleinmotorkupplungen. Einsatzmöglichkeiten ergeben sich ferner bei der Vibrationsdämpfung von

Waschmaschinen, Zentrifugen, empfindlichen elektronischen Geräten sowie zur Beschleunigung von Wägevorgängen.

Die in den folgenden Beispielen gemessene BET-Oberfläche wurde gemäß DIN 66 132 mittels eines Ströhlein-Areometers der Firma Ströhlein, Düsseldorf, nach dem Einpunkt-Differenz-Verfahren nach Haul und Dümbgen gemessen. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurden in einem Schwingmagnetometer in einem äußeren Magnetfeld von 400 kA/m vorgenommen. Die Viskositätsmessungen sowie die Bestimmung des magnetorheologischen Effekts wurden mit einem Couette-Rheometer (CRM) mit zuschaltbarem Magnetfeld von 100 kA/m bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die verwendete Couette-Meßanordnung mit überlagertem Magnetfeld ist in den Figuren 1a (Seitenansicht) und 1b (Draufsicht) dargestellt. Dabei befindet sich die Meßprobe im Spalt zwischen einem zylinderförmigen, feststehenden Eisen-Stator 1 mit dem Radius R_1 und einem mit der Winkelgeschwindigkeit Ω rotierenden Polyamid-Becher 2 mit dem Innenradius R_2 . Gemessen wird das auf den Stator einwirkende Drehmoment M . Ist H die Höhe des Stators, folgt die Wand-Schubspannung τ am Stator im feldfreien Fall zu

$$\tau = \frac{M}{2 \pi R_1^2 H}$$

Die scheinbare Wandschergeschwindigkeit γ - (Wandgleiten vernachlässigt) ergibt sich zu

$$\gamma = \frac{\Omega}{1 - (R_1/R_2)^2}$$

Durch die Geometrie der Polschuhe 3 und 3' bedingt, befinden sich nur Teile der Probe innerhalb der beiden Sektoren mit dem Winkel α (in rad) im Magnetfeld. Erhöht sich unter dem Einfluß eines senkrecht zur Scherebene stehenden Magnetfeldes die bei konstant gehaltener Schergeschwindigkeit gemessene Schubspannung vom feldfreien Wert τ auf den Wert $\tau_M = \tau + \Delta \tau_M$, so führt dies bei der in Figur 1 gezeigten Geometrie zu einer Erhöhung des Drehmomentes vom Wert M auf M_M :

$$M_M/M = 1 + (\alpha / \pi) (\Delta \tau_M / \tau)$$

Der magnetorheologische Effekt folgt aus dem Drehmomentverhältnis zu

$$\Delta \tau_M / \tau = (M_M/M - 1) / (\alpha / \pi).$$

Beispiel 1

Es wurde eine wäßrige Suspension von weichmagnetischen MnZn-Ferritpigmenten, mit einer Stöchiometrie wie in Beispiel 12 der US-A-4 810 401 beschrieben, hergestellt. Der Gehalt der Suspension war 25 Gew.-% an $\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, die BET-Oberfläche des Pigments war $92 \text{ m}^2/\text{g}$, die spezifische Magnetisierung betrug $\text{Mm}/\rho = 78 \text{ nTm}^3/\text{g}$.

Zu 456 g dieser Suspension wurden 51 g einer 45 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Polyacrylsäure mit einem mittleren Molgewicht von 4000 (BASF Handelsprodukt Sokalan CP10) sowie 115 g Triethylenglykol gegeben. Es wurde ein pH von 11,3 gemessen. Es wurde 1 h lang mit einem Ultra Turrax Gerät dispergiert. Am Rotationsverdampfer wurde das Wasser abgezogen (Wasserstrahlvakuum, 68°C). Es wurden 258 g eines fließfähigen, nicht sedimentierenden Produkts erhalten, an dem die in Figur 2 dargestellten dilatanten und magnetorheologischen Eigenschaften gefunden wurden. Figur 2 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität η [Pas] der Suspension gegen die Schergeschwindigkeit γ [s^{-1}] ohne Magnetfeld (a) und im Magnetfeld (b) sowie die Abhängigkeit des magnetorheologischen Effekts MR [Pa] ebenfalls gegen die Schergeschwindigkeit.

Beispiel 2

30 g gefriergetrocknete Latex Partikel mit einem Teilchendurchmesser von 200 nm, welche gemäß der DE-A 30 25 562 hergestellt wurden, wurden mit 30 g Ethylenglykol verrührt. Anschließend wurde eine Suspension bestehend aus 6 g weichmagnetischem MnZn-Ferrit der Formel $\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, hergestellt wie in Beispiel 1 angegeben, charakterisiert durch $\text{BET} = 92 \text{ m}^2/\text{g}$ und $\text{Mm}/\rho = 78 \text{ nTm}^3/\text{g}$, und 17 g Wasser dazugegeben und mit 3 g 7,5 %iger NaOH Lösung ein pH von 7,6 in der Suspension eingestellt. Schließlich wurde am Rotationsverdampfer das Wasser abgezogen und nach erneutem Homogenisieren ein fließfähiges, nicht sedimentierendes Produkt erhalten, an dem die in Figur 3 dargestellten dilatanten und magnetorheologischen Eigenschaften gefunden wurden (Dimensions-Angaben gemäß Figur 2).

Beispiel 3

60 g gefriergetrocknete Latex-Partikel wie in Beispiel 2 eingesetzt, wurden mit 60 g Ethylenglykol, 12 g weichmagnetischem Ferrit gemäß Beispiel 1 sowie 235 g Wasser eine halbe Stunde lang am Ultra-Turrax-Dispergiergerät vermischt. Durch Zugabe von 1,2 g NaOH wurde ein pH von 9 eingestellt. Am Rotationsverdampfer wurde das

Wasser abgezogen und eine fließfähige, nicht sedimentierende Suspension erhalten, welche folgendermaßen charakterisiert wurde: Viskositätsminimum (bei einer Schergeschwindigkeit von ca. 30 s^{-1}): 1,2 Pas, Viskosität bei 140 s^{-1} : 6 Pas, magnetorheologischer Effekt (bei 140 s^{-1}): 2000 Pa.

Patentansprüche

1. Magnetodilatante Suspensionen, im wesentlichen bestehend aus magnetischen Teilchen mit einer Teilchengröße von kleiner $1 \mu\text{m}$, einer dispergierenden Substanz und einem Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von mindestens 100°C , welche einen magnetorheologischen Effekt, gemessen in einem Magnetfeld von 100 kA/m , von mindestens 500 Pa aufweisen.
2. Magnetodilatante Suspension gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Teilchen ein kubischer Ferrit mit einer BET von 2 bis $200 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Sättigungsmagnetisierung von mehr als $10 \text{ nTm}^3/\text{g}$, die dispergierende Substanz mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der Polyelektrolyte mit einer Ladungszahl von größer 5 und einem Molekulargewicht zwischen 500 und 250 000 und das Lösungsmittel ein organisches Lösungsmittel mit einer Viskosität im Bereich von 1 bis 10 000 mPas (bei 25°C) ist und der Volumenfüllgrad der magnetischen Teilchen in der Suspension 10 bis 80 Vol.-% beträgt.
3. Magnetodilatante Suspension gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der magnetischen Teilchen durch Latex-Partikel mit dilatantem Fließverhalten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 nm bis $200 \mu\text{m}$ ersetzt sind.
4. Verwendung der magnetodilatanten Suspensionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 zur regelbaren Dämpfung von Schwingungen und Bewegungsabläufen.

FIG.1
(A)

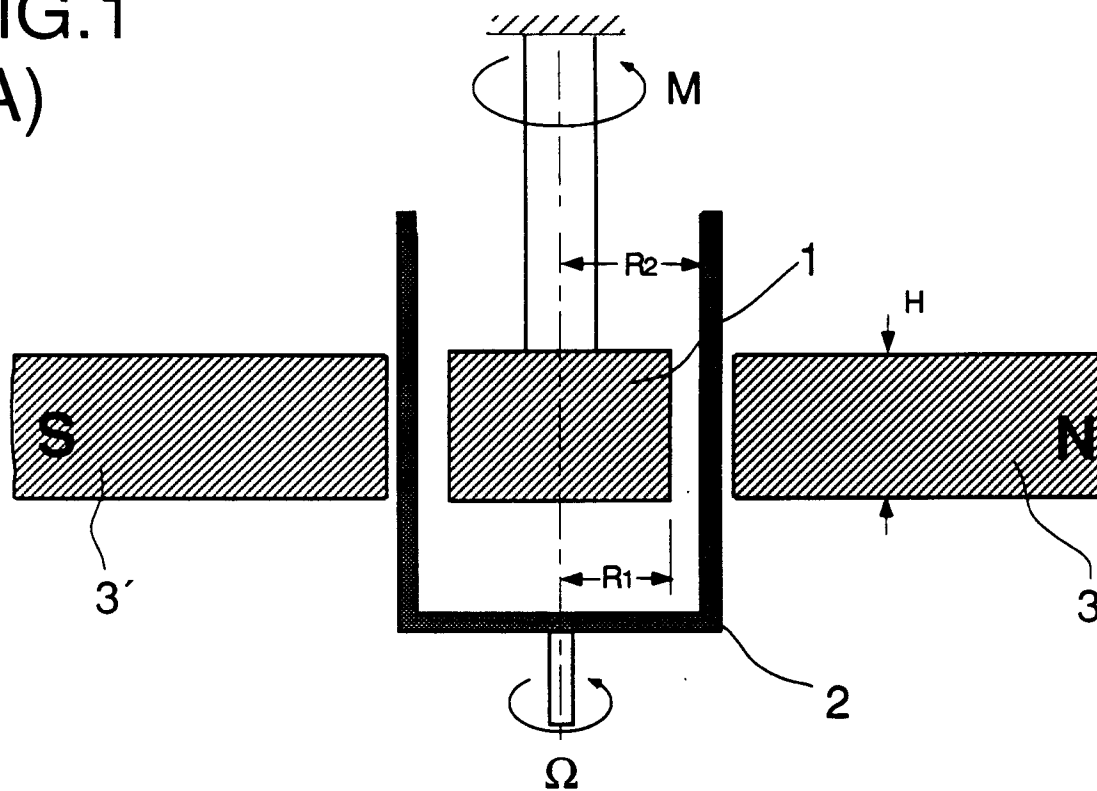


FIG.1
(B)

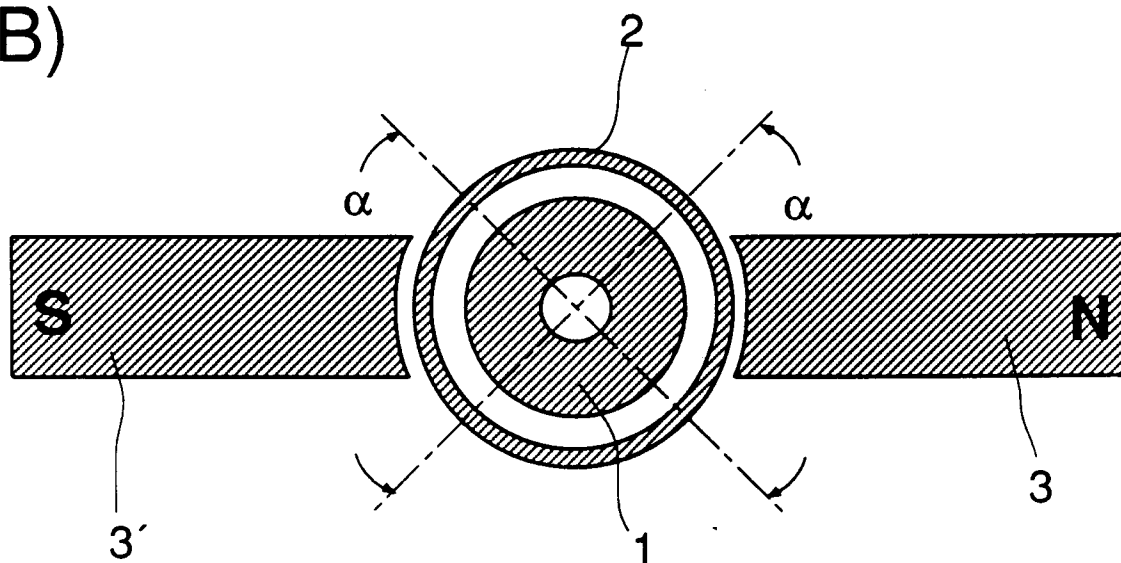


FIG.2

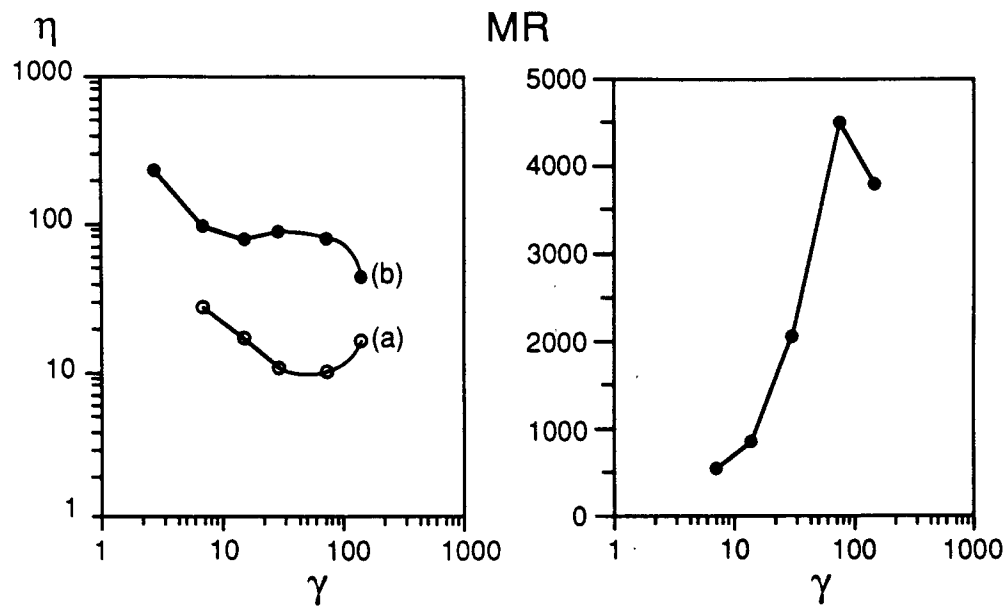
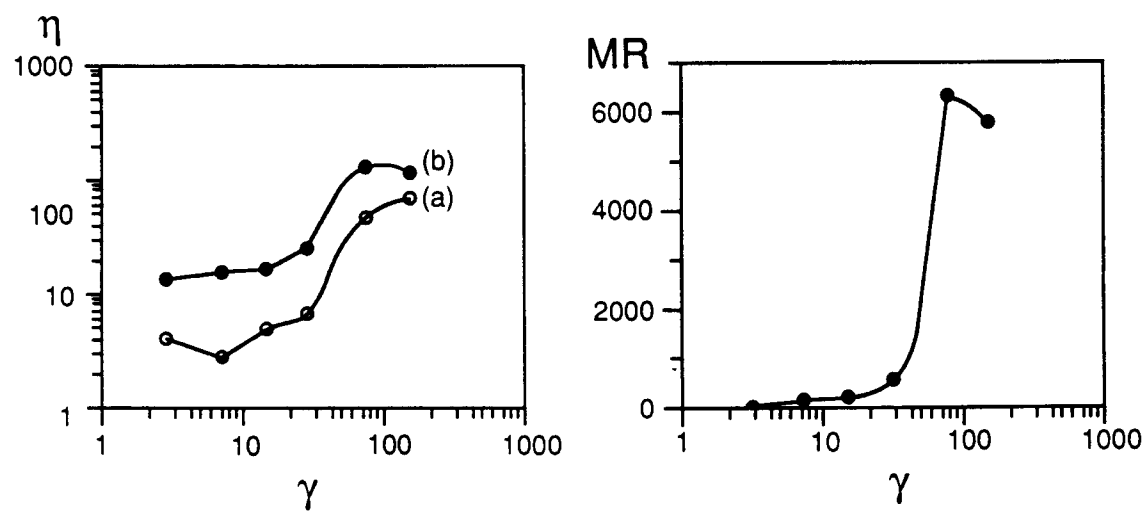


FIG.3





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 5739

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y A	WO-A-9 114 260 (S.A.DES CEMENTS VICAT) * Seite 4, Zeile 32 - Seite 6, Zeile 1; Ansprüche 1,2,11-15 * ---	1 2	H01F1/37
Y	IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS. Bd. 23, Nr. 5, September 1987, NEW YORK US Seiten 3239 - 3241 T.AMARI ET AL 'Creep measurements on magnetic suspension' * Seite 3239, Spalte 1, Absatz 3 * * Seite 3241, Spalte 1, Absatz 1 * ---	1	
A	EP-A-0 421 249 (BASF AG) * Seite 2, Zeile 24 - Zeile 25 * * Seite 2, Zeile 52 - Seite 3, Zeile 3; Ansprüche 1-4 * ---	1,2,4	
P,X	EP-A-0 534 234 (BASF AG) * Seite 2, Zeile 4 - Zeile 7 * * Seite 2, Zeile 25 - Zeile 28 * * Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 43; Ansprüche 1,2 * ---	1,2,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	ACTA PHYS.SLOVACA Bd. 39, Nr. 4, 1989, Seiten 264 - 266 P.KOPCANSKY ET AL * das ganze Dokument * -----	1	H01F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19 JULI 1993	Prüfer DECANNIERE L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			