



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



(11) EP 0 845 790 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
03.06.1998 Patentblatt 1998/23

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: H01F 1/44, H01F 1/06

(21) Anmeldenummer: 97120063.9

(22) Anmeldetag: 17.11.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

(30) Priorität: 28.11.1996 DE 19649321

(71) Anmelder: BAYER AG  
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:  
• Podszun, Wolfgang, Dr.  
51061 Köln (DE)  
• Halle, Olaf, Dr.  
51061 Köln (DE)  
• Kijlstra, Johan, Dr.  
51375 Leverkusen (DE)  
• Bloodworth, Robert, Dr.  
51061 Köln (DE)  
• Wendt, Eckhard, Dr.  
51373 Leverkusen (DE)

(54) **Magnetorheologische Flüssigkeiten, und mit Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen**

(57) Die Erfindung betrifft neue magnetorheologische Flüssigkeiten, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung sowie Verfahren zur Herstellung von mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen.

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft neue magnetorheologische Flüssigkeiten, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung sowie Verfahren zur Herstellung von mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen.

Als magnetorheologische Flüssigkeiten (MRF) werden Dispersionen bezeichnet, die aus einer Trägerflüssigkeit und darin dispergierten magnetisierbaren Teilchen bestehen. Diese Dispersionen ändern ihr Fließverhalten bei Anlegen eines magnetischen Feldes. Mögliche Einsatzgebiete der magnetorheologischen Flüssigkeiten sind beispielsweise Kupplungen, Dämpfer und Lager.

Für den Einsatz in magnetorheologischen Flüssigkeiten werden bislang als magnetisierbare Teilchen paramagnetische, superparamagnetische und ferromagnetische Stoffe eingesetzt.

Trotz einer umfangreichen Forschung auf diesem Gebiet gelang es nicht, das Problem der Absetzstabilität befriedigend zu lösen. Die bislang bekannten Methoden, wie z.B. die Zugabe von Kohlenstofffasern, gemäß EP-A 406 692, Silicagel, gemäß US-A 4 992 190 oder Polystyrolperlen, gemäß JP-A 419 8297, führten nur zu geringfügigen Verbesserungen.

Ein weiteres ebenfalls noch unzureichend gelöstes Problem bei magnetorheologischen Flüssigkeiten ist die Abrasivität, die besonders kritisch ist, da sie zu einem vorzeitigen Versagen des mit der magnetorheologischen Flüssigkeit betriebenen Gerätes führen kann.

Selbst die in US-A 5 354 488 beschriebenen, mit einer isolierenden Hülle aus Siliziumdioxid beschichteten magnetisierbaren Teilchen, zeigen keine verbesserte Abrasivität.

Es besteht daher ein Bedarf an magnetorheologischen Flüssigkeiten, die über eine geringe Abrasivität und eine hohe Absetzstabilität verfügen.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von MRF's, die die im Stand der Technik bekannten Nachteile Probleme nicht aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß magnetorheologische Flüssigkeiten, die mit einem organischen Polymer beschichtete magnetisierbare Teilchen enthalten, eine verbesserte Kolloidstabilität, eine verbesserte Absetzstabilität und eine verringerte Abrasivität aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind daher magnetorheologische Flüssigkeiten, bestehend aus magnetisierbaren Teilchen, mindestens einer oleophilen Flüssigkeit und gegebenenfalls einem Verdickungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetisierbaren Teilchen mit einem organischen Polymer beschichtet sind.

Bevorzugt sind solche magnetorheologischen Flüssigkeiten, die 45 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 75- 95 Gew.-%, der mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen, sowie 2 bis 45 Gew.-% einer oleophile Flüssigkeit und 0 bis 20 Gew.-% Verdickungsmittel enthalten, wobei die Summe der Gew.-% 100 Gew.-% ergibt.

Magnetisierbare Teilchen im Sinne der Erfindung sind paramagnetische, superparamagnetische und ferromagnetische Stoffe. Beispielhaft seien genannt: Eisen, Eisennitrid, Eisencarbid, Stahl mit weniger als 1 % Kohlenstoff Nickel und Kobalt. Geeignet sind auch Mischungen der genannten Stoffe und Eisen-Legierungen mit Aluminium, Silizium, Cobalt, Nickel, Vanadium, Molybdän, Chrom, Wolfram und Mangan. Als gut geeignete Legierungen sind Eisen-Nickel-Legierungen und Eisen-Kobaltlegierungen zu nennen. Weiterhin geeignet sind magnetische Oxyde des Chroms und Eisens, wie Chromdioxid, gamma- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Eisen und/oder Eisenlegierungen sind dabei bevorzugte magnetisierbare Teilchen.

Besonders bevorzugt ist das sogenannte Carbonyleisen, das durch thermische Zersetzung von Pentacarbonyleisen(0) gewonnen wird.

Vorzugsweise beträgt die mittlere längste Ausdehnung der erfundungsgemäßigen, mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen, bezogen auf deren Masse (Massenmittel), 0.1 bis 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 1 bis 50  $\mu\text{m}$ .

Die Form der magnetisierbaren Teilchen kann auch unregelmäßig, stäbchen- oder nadelförmig sein. Die Kugelform oder eine der Kugelform ähnliche Form ist insbesondere dann bevorzugt, wenn hohe Füllgrade angestrebt werden.

Organische Polymere im Sinne der Erfindung sind natürliche Polymere, wie z.B. Gelatine oder Cellulose, abgewandelte natürliche Polymere, insbesondere Cellulosederivate, und synthetische Polymere, wobei synthetische Polymere bevorzugt sind.

Der Begriff Gelatine umfaßt dabei Gelatine-Koazervate und gelatineartige Komplexkoazervate. Als gelatinehaltige Komplexkoazervate sind vor allem Kombinationen von Gelatine mit synthetischen Polyelektrylyten bevorzugt. Geeignete synthetische Polyelektrylyte sind solche, die durch Homo- oder Copolymerisation von z.B. Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid hervorgehen. Der Begriff Gelatine umfaßt auch die mit üblichen Härtungsmitteln wie z.B. Formaldehyd oder Glutardialdehyd weiter vernetzte Gelatine.

Als geeignete synthetische Polymere seien genannt: Polyester, Polyurethane, insbesondere Polyesterurethane und Polyetherurethane, Polycarbonate, Polyester-Polycarbonat-Copolymere, Polyharnstoffe, Melaminharze, Polysilo-

xane, Fluorpolymere und Vinylpolymerisate. Als Beispiele für geeignete Vinylpolymerisate seien genannt: Polyvinylchlorid, Polyvinylester, wie z.B. Polyvinylacetat, Polystyrol, Polyacrylester, wie Polymethylmethacrylat, Polyethylhexylacrylat, Polylaurylmethacrylat, Polystearylmetacrylat oder Polyethylacrylat, Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral. Weitere synthetische Polymere sind auch Co- oder Terpolymere aus verschiedenen Vinyl- und Vinylidenmonomeren, wie z.B. Poly-styrol-co-acrylnitril und Co-polymere aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylestern. Besonders bevorzugt organische Polymere sind dabei Vinylpolymerisate Polyharnstoffe und/oder Polyurethane.

Das Molekulargewicht des Polymers kann für diese Anwendung beliebig gewählt werden. Übliche geeignete Polymere weisen ein Gewichtsmittel von 30.000 - 1.000.000 Dalton auf. Die Polymere können auch vernetzt sein.

Die erfindungsgemäßen magnetorheologischen Flüssigkeiten enthalten als oleophile Flüssigkeit (Trägerflüssigkeit)

10 bevorzugt Mineralöle, Paraffinöle, hydraulische Öle, chlorierte Aromaten enthaltende Öle (sog. Transformatoröle), sowie chlorierte und fluorierte Öle. Bevorzugt sind ebenfalls Siliconöle, fluorierte Siliconöle, Polyether, fluorierte Polyether und Polyetherpolysiloxancopolymere. Die Viskosität der Trägerflüssigkeit beträgt vorzugsweise 1 bis 1000 mPas, besonders bevorzugt 3 bis 800 mPas, gemessen bei 25°C.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die magnetorheologischen Flüssigkeiten als Trägerflüssigkeit mindestens ein Mineralöl oder mindestens ein Siliconöl.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen magnetorheologischen Flüssigkeiten zusätzlich mindestens ein Verdickungsmittel, das der magnetorheologischen Flüssigkeit eine Thixotropie verleiht und die Absetzstabilität der magnetisierbaren Teilchen erhöht. Verdickungsmittel sind z.B. feinteilige anorganische oder organische Micropartikel. Als solche sind bevorzugt Gele, Silikate wie Bentonit oder Metalloxide wie Titandioxid, Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid und/oder flammhydrolytisch gewonnene hochdisperse Kieselssäuren, die z.B. unter den Handelsbezeichnungen Aerosil® oder HDK® bei der Firma Degussa AG, Deutschland, bzw. Wacker Chemie GmbH, Deutschland, kommerziell verfügbar sind, wobei alle Mikropartikel einen mittleren Teilchendurchmesser von kleiner 1 µm aufweisen.

25 In dieser bevorzugten Ausführungsform beträgt die Menge der Verdickungsmittel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen magnetorheologischen Flüssigkeiten können auch Dispergierhilfsmittel enthalten. Beispiele für Dispergiermittel sind Lecithin, Ölsäure und Oleate wie Eisenoleat, Fettsäuren, Alkaliseifen wie Lithiumstearat, Natriumstearat, Aluminiumtristearat, Sulfonate und Phosphonate mit lipophilen Resten sowie Glycerinester wie Glycerinmonostearat.

30 Die Dispergiermittel sind vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die magnetisierbaren Teilchen, vorhanden.

Der Gewichtsanteil der Beschichtung der mit organischem Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen beträgt 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%.

35 Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der mit organischen Polymeren beschichteten magnetisierbaren Teilchen, wonach das organische Polymer in geschmolzener Form oder aus einem Lösemittel durch Ausfällen oder Verdampfen auf die magnetisierbaren Teilchen aufgebracht wird.

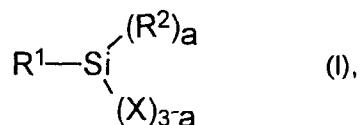
Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung der mit organischen Polymeren beschichteten magnetisierbaren Teilchen, wonach in Gegenwart der magnetisierbaren Teilchen organische Monomerbestandteile mittels Polykondensation, Polyaddition oder Polymerisation zu einem organischen Polymer umgesetzt werden.

40 Für die Polykondensation sind als organische Monomerbestandteile beispielsweise die Kombination aus aliphatischen Diolen und aromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuren, Dicarbonsäurechloride, für die Polyaddition beispielsweise die Kombination aus Diolen, Polyester- und/oder Polyetherdiolen mit Di- oder Triisocyanaten und für die Polymerisation beispielsweise olefinisch ungesättigte Verbindungen, wie Styrol, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und/oder Vinylacetat bevorzugt.

45 Für die Polykondensation, Polyaddition oder Polymerisation sind gängige Reaktionsbedingungen anwendbar.

Es wurde gefunden, daß besonders gut haftende Polymerbeschichtungen erzielbar sind, wenn die magnetisierbaren Partikel vor der Polymerbeschichtung silanisiert werden. Unter Silanisierung wird die Oberflächenbehandlung mit Silanen verstanden, wobei vorzugsweise solche Silane eingesetzt werden, die über mindestens eine funktionelle Gruppe, wie z.B. OH, Cl, verfügen.

50 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden vor der Beschichtung die magnetisierbaren Teilchen mit einem Silan der Formel (I)



5

in der

10

R<sup>1</sup> ein C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-Alkylrest oder C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-Alkylenrest, der gegebenenfalls mit einer Amino-, Isocyanato- Methacryloyloxy- Acryloyloxy-, Epoxy- oder Mercaptogruppe substituiert sein und / oder durch -O-, -NH-, -COO- oder -NHC=O unterbrochen sein kann

15 R<sup>2</sup> ein Phenyl, ein C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylrest oder ein C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylenrest

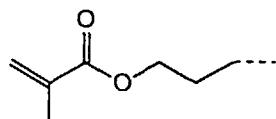
X eine hydrolysierbare Gruppe bedeuten und

a den Wert 0, 1 oder 2 annimmt, silanisiert.

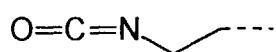
20

Beispiele für Reste R<sup>1</sup> sind Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Ethylhexyl, Decyl, Dodecyl, Stearyl, Vinyl oder Allyl. Als substituierte R<sup>1</sup>-Reste seien beispielhaft genannt:

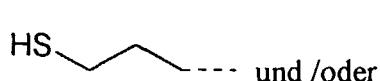
25



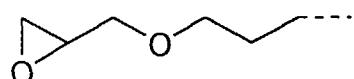
30



35



40



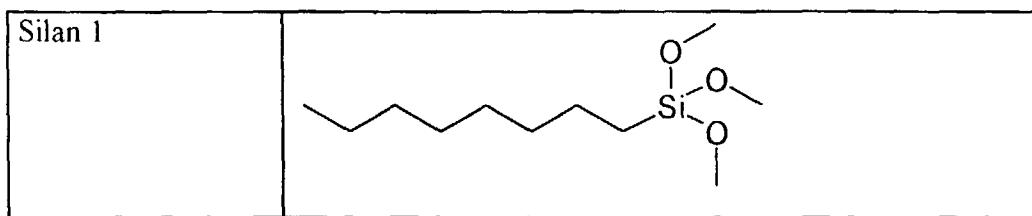
<sup>45</sup> R<sup>2</sup> ist vorzugsweise ein Phenyl oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Die durch X symbolisierten hydrolysierbaren Gruppen am Si-Atom umfassen beispielsweise Halogenatome, insbesondere Chlor und Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppen, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy, sowie Carboxylatgruppen, wie Acetat und Propionat.

Beispiele für besonders bevorzugte Silane sind in der nachstehenden Übersicht aufgelistet:

50

55



15

20

25

30

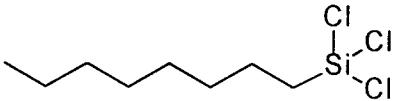
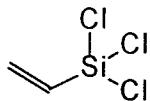
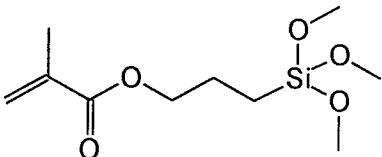
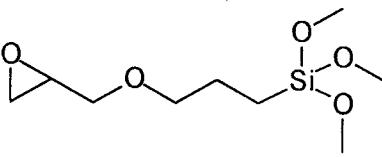
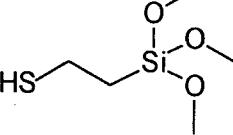
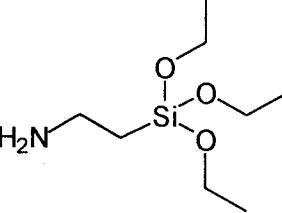
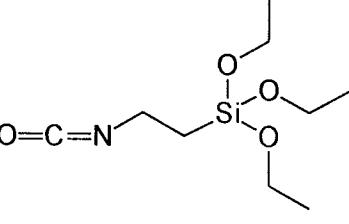
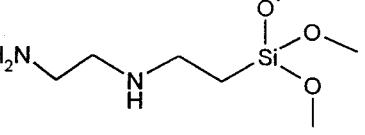
35

40

45

50

55

5	Silan 2	
10	Silan 3	
15	Silan 4	
20	Silan 5	
25	Silan 6	
30	Silan 7	
35	Silan 8	
40	Silan 9	
45		
50		
55		

Selbstverständlich muß das Silan auf die folgende Polymerbeschichtung abgestimmt sein.

Erfolgt die Silanisierung beispielsweise mit den Silanen 3 oder 4, so wird ein Silan mit polymerisierbaren Doppelbindungen auf die magnetisierbaren Teilchen aufgebracht. In diesem Fall ist das Aufbringen einer Polymerbeschich-

tung durch radikalische Polymerisation von Monomeren, wie z.B. Acrylsäureestern, wodurch eine feste chemische Bindung zwischen dem Silan und der Polymerbeschichtung aufgebaut wird, bevorzugt. Oberflächen, die mit dem Silan 7 oder 9 modifiziert wurden, können leicht mit isocyanathaltigen Verbindungen, wie z.B. mit Stearylisocyanat zur Reaktion gebracht werden, wobei eine Polymerbeschichtung mit Harnstoffeinheiten entsteht. Daher ist die Silanisierung mit den Silanen 3, 4, 7 und/oder 9 bevorzugt.

Die Umsetzung kann bereits durch einfaches Vermischen der Komponenten mit üblichen Rühr- oder Mischgeräten erfolgen. Die Temperatur bei der Umsetzung liegt vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 100°C und die Reaktionsdauer beträgt vorzugsweise 0,1 h bis 10 h.

Die Menge des eingesetzten Silans kann in weiten Grenzen variiert werden, sie liegt vorzugsweise im Bereich von

10 0,01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die magnetisierbaren Teilchen.

Die Silanisierung wird vorzugsweise in Anwesenheit mindestens eines aprotischen Lösungsmittels durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Aceton, Butanon, Dichlormethan, Trichlormethan, Toluol, Essigester oder Tetrahydrofuran.

Bei der Silanisierung kann zusätzlich ein Katalysator eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind Protonen-

15 säuren, wie Essigsäure oder Chlorwasserstoff sowie Amine, wie Dicyclohexylamin. Die Menge des Katalysators beträgt vorzugsweise 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Silan.

Das bei der Silanisierung eingesetzte Silan kann zunächst unter saurer Katalyse mit z.B. molaren Mengen Wasser hydrolysiert werden, wobei die hydrolysierbaren Reste X in OH-Gruppen überführt werden, und dann die frisch hergestellte OH-Verbindung in einem Lösungsmittel mit dem magnetisierbaren Teilchen zur Reaktion gebracht wird.

20 Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen magnetorheologischen Flüssigkeiten, wonach in einer oleophilen Flüssigkeit, gegebenfalls in Anwesenheit eines Verdickungsmittels, die nach dem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbarem Teilchen dispergiert werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird zunächst die Trägerflüssigkeit mit dem Verdickungsmittel

25 unter Anwendung hoher Scherkräfte, d.h. vorzugsweise bei Dispergierenergien zwischen 50 und 500 W/l, beispielsweise mit Hilfe eines Ultraturrax®, erhältlich bei der Firma IKA-Labortechnik, Deutschland, homogen gemischt und anschließend die beschichteten magnetisierbaren Teilchen eingerührt.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen nichtwässrigen magnetorheologischen Flüssigkeiten in Kupplungen, Dämpfern und/oder Lagern.

30 Die Erfindung soll anhand des vorliegenden Beispiele erläutert werden. Die Erfindung ist dabei jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt.

### Ausführungsbeispiel

#### Beispiel 1

##### **Beschichtung von Carbonyleisen**

Durch 30-minütiges Mischen von 200 g gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 352 g E-Wasser und 2,6 g Eis-

40 essig in einem Becherglas bei Raumtemperatur wurde eine Silanisierungslösung erzeugt. In einem heizbaren 4l-Dreihalskolben mit Glasrührer, Thermometer und Intensivkühler wurden 1000 g Carbonyleisen EN der Firma BASF AG, Deutschland, mit einer mittleren Teilchengröße (gemessen gemäß ASTM B 330) von 4-5 µm, das folgende Verunreinigungen C: 0,8 Gew.-%, N: 0,8 Gew.-%, O: 0,3 Gew.-% aufweist, in 2000 ml Butanon vorgelegt und mit der Silanisierungslösung versetzt. Das Gemisch wurde 16 h bei 40°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Feststoff auf einer Nutsche abgesaugt, mehrfach mit Butanon gewaschen und bei 80°C 10 h getrocknet.

45 Das silanierte Carbonyleisen wurde in 2000ml Butanon aufgeschlämmt und mit 190g Stearylmethacrylat, 10 g Ethylenglycoldimethacrylat und 6g Azoisobuttersäuredinitril versetzt. Das Gemisch wurde unter Röhren 2 h bei 70°C und weitere 2h am Rückfluß erhitzt. Der Feststoff wird nach dem Abkühlen abfiltriert, dreimal mit je 1500 ml Butanon gewaschen und 12 h lang bei 50°C im Vakuum getrocknet.

50

#### Beispiel 2

##### **Silanisierung von Carbonyleisen**

55 50 g gamma-Aminopropyltriethoxysilan wurden in 1000 ml Cloroform gelöst. In diese Lösung wurden 1000 g Carbonyleisen EN der Firma BASF AG, Deutschland, mit einer mittleren Teilchengröße (gemessen gemäß ASTM B 330) von 4-5 µm, das folgende Verunreinigungen C: 0,8 Gew.-%, N: 0,8 Gew.-%, O: 0,3 Gew.-% aufweist, bei Raumtemperatur eingestreut und unter gelegentlichem Umschütteln 1 h stehen gelassen. Anschließend wurde das beschichtete

Carbonyleisen intensiv mit 1000 ml Chloroform gewaschen, 1 d bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck sowie 18 h bei 50°C im Hochvakuum getrocknet.

### Beispiel 3

5

#### Polyurethanbeschichtung von Carbonyleisen und Herstellung einer magnetorheologischen Flüssigkeit

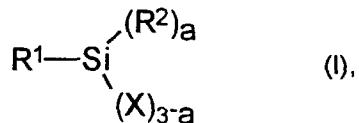
32 g silanisiertes Carbonyleisen aus Beispiel 2 wurden mit 0,04 g Diazabicyclo[2.2.2]octan in 8,0 g eines trifunktionellen Polyethylenglycols mit einem Molekulargewicht von 1015, hergestellt durch Ethoxylierung von Trimethylolpropan, eingerührt. Diese Mischung wurde mit Hilfe eines Ultraturrax® in eine Lösung aus 0,84 g des Umsetzungsproduktes aus 40 Teilen Octamethylcyclotetrasiloxan mit 2 Teilen N-( $\beta$ -Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropylmethyl-diethoxysilan in 13,3 g Siliconöl (Baysilone® M 5, erhältlich bei der Bayer AG, Deutschland) eindispersiert. Zu dieser Dispersion wurden unter Scherung 2,05 g Toluoldiisocyanat hinzugegeben und 30 s nachdispergiert. Anschließend wurde die Dispersion 12 h bei 80°C zur gebrauchsfertigen magnetorheologischen Flüssigkeit ausgehärtet.

15

#### Patentansprüche

1. Magnetorheologische Flüssigkeiten, bestehend aus magnetisierbaren Teilchen, mindestens einer oleophilen Flüssigkeit und gegebenenfalls einem Verdickungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetisierbaren Teilchen mit einem organischen Polymer beschichtet sind.
2. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese 45 bis 98 Gew.-% mit einem organischen Polymer beschichtete magnetisierbare Teilchen, 2 bis 45 Gew.-% einer oleophilen Flüssigkeit sowie 0 bis 20 Gew.-% eines Verdickungsmittels enthalten, wobei die Summe der Gew.-% 100 Gew.-% ergibt.
3. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere längste Ausdehnung der mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen, bezogen auf deren Masse, 0,1 bis 100  $\mu\text{m}$  beträgt.
4. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Beschichtung der mit organischem Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die magnetisierbaren Teilchen, beträgt.
5. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer Vinylpolymerivate, Polyharnstoffe und/oder Polyurethane sind.
6. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetisierbaren Teilchen aus Eisen und/oder Eisenlegierungen sind.
7. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdickungsmittel Gele, Silikate, Metalloxide und/oder flammhydrolytisch gewonnene hochdisperse Kiesel säuren mit einem mittleren Teilchendurchmessen von kleiner 1  $\mu\text{m}$  sind.
8. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Verdickungsmittel 0,1 bis 20 Gew.-% beträgt.
9. Magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die oleophile Flüssigkeit mindestens ein Mineralöl oder mindestens ein Siliconöl ist.
10. Verfahren zur Herstellung von mit organischem Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart der magnetisierbaren Teilchen organische Monomerbestandteile mittels Polykondensation, Polyaddition oder Polymerisation zu einem organischen Polymer umgesetzt werden.
11. Verfahren zur Herstellung von mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Polymer in geschmolzener Form oder aus einem Lösemittel ausgefällt oder durch Verdampfen des Lösemittels auf die magnetisierbaren Teilchen aufgebracht wird.
12. Verfahren zur Herstellung von mit einem organischen Polymer beschichteten magnetisierbaren Teilchen nach

einem oder mehreren der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetisierbaren Teilchen vorab durch die Umsetzung mit einem Silan der Formel(I)



10

in der

R<sup>1</sup> ein C<sub>1</sub> - C<sub>20</sub>-Alkylrest oder C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>-Alkylenrest ist, der gegebenenfalls mit einer Amino-, Isocyanato-Methacryloxy- Acryloyloxy, Epoxy oder Mercaptogruppe substituiert und/ oder durch -O-, -NH-, -COO- oder NH-COO unterbrochen ist,

15 R<sup>2</sup> ein Phenyl oder ein C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkylrest und

X eine hydrolysebare Gruppe bedeuten und

20 a den Wert 0, 1 oder 2 annimmt, silanisiert werden.

25 13. Verfahren zur Herstellung von magnetorheologische Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der oleophilen Flüssigkeit, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Verdickungsmittels, die nach den Ansprüchen 10 bis 12 hergestellten magnetisierbaren Teilchen dispergiert werden.

14. Verwendung der magnetorheologischen Flüssigkeiten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in Kuppelungen, Dämpfern und / oder Lagern.

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 97 12 0063

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch							
D, X	US 5 354 488 A (SHTARKMAN EMIL M ET AL)	1,4,6,7, 9-11,13, 14	H01F1/44 H01F1/06						
A	* Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 29 * * Spalte 6, Zeile 21 - Zeile 38 * * Spalte 8, Zeile 20 - Zeile 35; Ansprüche 1,6,8,11 *	12							
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 502 (E-1147), 18. Dezember 1991 & JP 03 219602 A (TOYOTA MOTOR CORP), 27. September 1991, * Zusammenfassung *	1,5,6							
A	WO 94 10693 A (LORD CORP) * Ansprüche 1,26,35,38 *	1,6,7,9							
X	EP 0 023 265 A (BAYER AG) * Seite 5, Zeile 13 - Seite 7, Zeile 5; Ansprüche 1,6 *	10-12	<b>RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)</b>  H01F						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>6. Februar 1998</td> <td>Decanniere, L</td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>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</p> <p>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 anderen Gründen angeführtes Dokument    &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	6. Februar 1998	Decanniere, L
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	6. Februar 1998	Decanniere, L							