



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01F 1/44 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070602

(22) Fecha de presentación internacional:

24 de julio de 2014 (24.07.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201331128 24 de julio de 2013 (24.07.2013) ES

(71) Solicitante: UNIVERSIDAD DE GRANADA [ES/ES];
Hospital Real., Avda. Del Hospicio S/N, E-18071 Granada
(ES).

(72) Inventores: DE VICENTE-ÁLVAREZ DE
MANZANEDA, Juan; OTRI - Universidad de Granada,
Centro de Transferencia Tecnológica, 3ª planta, Gran Vía
de Colón, 48, E-18071 Granada (ES). SHAHRIVAR,

Keshvad; OTRI - Universidad de Granada, Centro de
Transferencia Tecnológica, 3ª planta, Gran Vía de Colón,
48, E-18071 Granada (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE,
KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,
BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: THERMOSENSITIVE MAGNETORHEOLOGICAL FLUIDS

(54) Título : FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS TERMOSENSIBLES

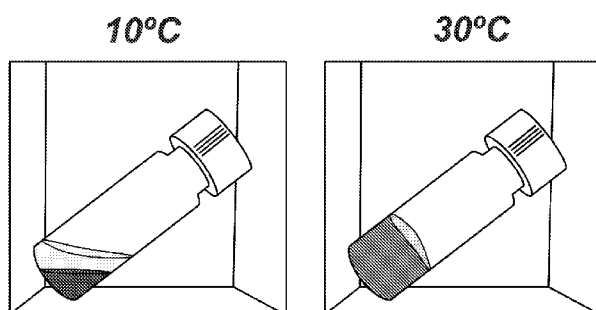
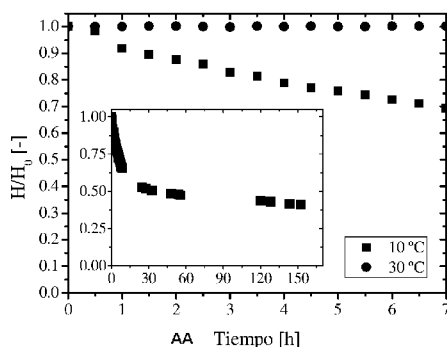


Figura 3



AA Time

(57) Abstract: The invention relates to a novel type of magnetorheological fluids comprising thermosensitive carrier means, the viscosity of which can be controlled externally by means of changes in temperature, avoiding the sedimentation of the magnetic particles in the absence of a magnetic field, while allowing the particles to aggregate in the presence of the field, which generates a strong magnetorheological effect. The invention relates to fluids wherein the viscosity or elastic modulus thereof increases as they are heated, and fluids wherein the viscosity or elastic modulus thereof increases as they are cooled.

(57) Resumen: La presente invención consiste en un nuevo tipo de fluidos magneto-reológicos que comprenden medios portadores termosensibles cuya viscosidad se puede controlar externamente mediante cambios en la temperatura, evitando la sedimentación de las partículas magnéticas en ausencia de campo magnético, y al mismo tiempo permitiendo a las partículas agregarse en presencia del campo, lo cual conlleva un fuerte efecto magneto-reológico. Se presentan fluidos cuya viscosidad o módulo elástico se incrementa al calentarlos, y fluidos cuya viscosidad o módulo elástico se incrementa al enfriarlos.



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Publicada:

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS TERMOSENSIBLES

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca en los sectores de la automoción, mecánica y farmacéutico. En concreto, se trata de un nuevo tipo de fluidos magneto-reológicos que pueden aplicarse en dispositivos de transmisión de torque y con especial énfasis en amortiguadores, frenos y embragues. También se pueden aplicar en el desarrollo de dispositivos para liberación controlada de fármacos.

ESTADO DE LA TECNICA

Los fluidos magneto-reológicos (MR) son sistemas coloidales en los que una fase tiene respuesta magnética, es decir, se magnetiza en presencia de campos magnéticos externos. Por lo general, los fluidos magneto-reológicos están constituidos por una fase particulada sólida y magnetizable que se encuentra dispersa en un medio portador no magnético. Cuando se aplica un campo magnético a dicha dispersión, las micropartículas magnéticas se magnetizan y en consecuencia agregan en la dirección de las líneas de campo magnético. Las estructuras particuladas resultantes conllevan cambios en las propiedades de flujo (reológicas) del coloide de manera que, por ejemplo, la viscosidad de cizalla aumenta, y tanto más cuanto mayor es la intensidad del campo aplicado. Si el campo es suficientemente grande, incluso es posible la aparición de un esfuerzo umbral a la escala de tiempo explorada. Este fenómeno recibe el nombre de efecto MR y se cuantifica en la práctica a través del incremento relativo de la viscosidad con y sin campo en tanto por ciento [Vekas L 2008 Ferrofluids and magnetorheological fluids *Advances in Science and Technology* **54** 127-136], [Park B J, Fang F F and Choi H J 2010 Magnetorheology: materials and application *Soft Matter* **6** 5246-5253], [de Vicente J, Klingenberg D J and Hidalgo-Álvarez R 2011 Magnetorheological fluids: a review *Soft Matter* **7** 3701-3710].

Los primeros fluidos MR salieron al mercado en el año 2002 y desde entonces el campo de aplicación va en aumento. Sin embargo, entre las limitaciones inherentes a esta tecnología cabe destacar el hecho de que estos sistemas no son estables desde un punto de vista cinético y sedimentan en presencia de gravedad,

debido fundamentalmente a la enorme diferencia de densidad entre las dos fases (fase particulada y fase fluida). Los intentos por resolver este problema han sido muchos desde que en los años 1940 se descubrieran estos materiales. Sin embargo, aún es un punto débil de esta tecnología pues no existe en la actualidad un fluido MR cinéticamente estable, desde un punto de vista coloidal, que exhiba efecto magneto-reológico.

Cuando nos referimos a estabilidad cinética en magneto-reología, nos estamos refiriendo a sus dos posibles manifestaciones como son la estabilidad frente a la sedimentación y la estabilidad frente a la agregación [Goncalves F D, Koo J- H and Ahmadian M 2006 A review of the state of the art in magnetorheological fluid technologies – Part I: MR fluid and MR fluid models *The Shock and Vibration Digest* **38** 203-219] [de Vicente J, Klingenberg D J and Hidalgo-Álvarez R 2011 Magnetorheological fluids: a review *Soft Matter* **7** 3701-3710]. En particular, los mecanismos implicados en el control de la estabilidad frente a la sedimentación dependen de la aplicación del fluido. Por lo general, las estrategias para controlar la estabilidad frente a la sedimentación se pueden clasificar entre aquellas que inciden en el medio portador mediante adición de especies, o en la fase particulada mediante funcionalización química superficial, variando la forma, o incluso variando su tamaño.

En numerosas formulaciones se emplean agentes tixotrópicos (como son la sílice o las arcillas) que forman estructuras débilmente conexas-floculadas en el fluido portador [de Vicente J, López-López M T, González-Caballero F and Durán J D G 2003 A Rheological Study of the Stabilization of Magnetizable Colloidal Suspensions by Addition of Silica Nanoparticles *Journal of Rheology* **47(5)** 1093-1109] [Lim ST, Cho M S, Jang I B and Choi H J 2004 Magnetorheological characterization of carbonyl iron based suspensions stabilized by fumed silica *Journal of magnetism and magnetic materials* **282** 170-173]. Si la concentración del aditivo es suficiente, la viscosidad a baja velocidad de deformación aumenta llegando a impedir la sedimentación total de las partículas durante tiempos aceptables. En otros trabajos, se emplean nanopartículas ferromagnéticas de Co- γ -Fe₂O₃ y CrO₂ que conllevan una mayor estabilidad frente a sedimentación y además incrementan el esfuerzo de cizalla a campos magnéticos intensos (del orden de 0.60 KOe) [Chin B D, Park J H, Kwon M H and Park O O 2001

- Rheological properties and dispersion stability of magnetorheological (MR) suspensions *Rheol. Acta* **40** 211-219]. También se describe en la literatura el uso de portadores de tipo plástico, es decir fluidos con esfuerzo umbral positivo, no nulo como pueden ser las grasas [Rankin P J, Horvath A T and Klingenberg D J 1999 Magnetorheology in viscoplastic media *Rheol. Acta* **38** 471-477],
5 entendiendo por esfuerzo umbral el mínimo esfuerzo necesario para hacer fluir el material. En estos casos se define un parámetro para cuantificar el comienzo del flujo por la acción de la gravedad ("*gravity yield parameter*"), YG, como el cociente entre las fuerzas viscosas y gravitacionales. Valores elevados de YG se asocian a
10 medios portadores con mayor capacidad para suspender partículas. El mínimo para YG es variable, y usualmente del orden de $YG_{min} = 0.1$ [Chhabra R P 1993 Bubbles, drops and particles in non-Newtonian fluids (CRC Press, Boca Raton)] [Rankin P J, Horvath A T and Klingenberg D J 1999 Magnetorheology in viscoplastic media *Rheol. Acta* **38** 471-477].
- 15 Los fluidos MR también mejoran su estabilidad cinética frente a sedimentación cuando se reduce el tamaño de las partículas al orden de 100 nm de diámetro. Desafortunadamente, el esfuerzo umbral de estos fluidos disminuye un orden de magnitud si se compara con fluidos MR clásicos de hierro carbonilo micrométrico [Kormann C, Laun H M and Richter H J 1996 MR fluids with nanosized magnetic
20 particles *Int J Mod Phys B* **10** 3167-3172]. Además, también se ha descrito la utilización de partículas con geometría alargada pues mejoran la estabilidad y además presentan mayor respuesta MR [Bell R C, Karli J O, Vavreck A N, Zimmerman D T, Ngatu G T and Wereley N M 2008 Magnetorheology of submicron diameter iron microwires dispersed in silicone oil *Smart Mater. Struct.*
25 **17** 015028] [de Vicente J, Segovia-Gutiérrez J P, Andablo-Reyes E, Vereda F and Hidalgo-Álvarez R 2009 Dynamic Rheology of Sphere- and Rod-based Magnetorheological Fluids *Journal of Chemical Physics* **131** 194902-01-10] [Kor Y K and See H 2010 The electrorheological response of elongated particles *Rheol. Acta* **49** 741-756]. Incluso se han explorado mezclas de partículas de diferentes
30 tamaños (suspensiones bidispersas) [Foister R T 1997 US patent 5,667,715] [Trendler A M and Bose H 2005 Influence of particle size on the rheological properties of magnetorheological suspensions *Int. J. Mod. Phys. B* **19** 1416-1422] [Song K H, Park B J and Choi H J 2009 Effect of magnetic nanoparticle additive on characteristics of magnetorheological fluid *IEEE Trans. Mag.* **45(10)** 4045-4048]

[Jonsdottir F, Gudmundsson K H, Dijkman T B, Thorsteinsson F and Gutfleisch O 2010 Rheology of perfluorinated polyether-based MR fluids with nanoparticles *J. Intel. Mat. Syst. Str.* **21(11)** 1051-1060]. Finalmente, otro enfoque lo constituyen partículas magnéticas funcionalizadas de baja densidad obtenidas por recubrimiento con materiales poliméricos que mejoran la estabilidad, redispersibilidad y previenen la oxidación y corrosión de las superficies [Choi J S, Park B J, Cho M S and Choi H J 2006 Preparation and magnetorheological characteristics of polymer coated carbonyl iron suspensions *J. Magn. Magn. Mater* **304** 374-376].

- 5
- 10 Es importante destacar que todos los enfoques seguidos en el pasado para reducir o minimizar la sedimentación tienen un problema asociado que consiste en que en todos los casos aumenta la viscosidad a campo nulo, lo cual reduce el efecto MR.

15 **OBJETO DE LA INVENCION**

- Una posibilidad, hasta ahora no explorada, para resolver el problema de estabilidad frente a la sedimentación lo constituye la utilización de medios portadores termosensibles cuya viscosidad se puede controlar externamente mediante cambios en la temperatura. Con esta idea, es posible mantener el medio portador a una alta viscosidad en ausencia de campo y reducir su viscosidad al mínimo en presencia de campo. Así se puede evitar la sedimentación de las partículas magnéticas en ausencia de campo magnético, y al mismo tiempo permitir a las partículas agregarse en presencia del campo, lo cual conlleva un fuerte efecto MR.
- 20

- 25 La presente invención pone en práctica esta idea mediante el empleo de copolímeros tribloque y dispersiones coloidales de microgeles. Los primeros experimentan una transición sol-gel como resultado de la formación de fases cúbicas en cristales líquidos liotrópicos. En el segundo caso, el grado de hinchamiento de los microgeles depende fuertemente de la temperatura. Mientras que con los copolímeros tribloque el medio portador es líquido a baja temperatura y aumenta su viscosidad al elevar la temperatura, los microgeles experimentan una transición sol-gel en sentido contrario, es decir, son líquidos a alta
- 30

temperatura y su viscosidad aumenta bruscamente por debajo de cierto valor de temperatura.

Así, un primer objeto de la invención se refiere a fluidos magneto-reológicos que comprenden medios portadores termosensibles y partículas magnéticas, de forma que éstas no sedimentan en presencia de gravedad, mientras que el fluido no es activado por el campo externo. Sin embargo, en presencia de un campo magnético externo las partículas magnéticas se estructuran libremente y, por tanto, la diferencia relativa entre la viscosidad sin campo y con campo es suficiente para aplicaciones comerciales.

En la actualidad no existe ningún fluido MR estable que presente respuesta MR pues los enfoques que se siguen la literatura consisten en incrementar la viscosidad del medio de dispersión y esto tiene implicaciones tanto cuando el fluido MR está desactivado como cuando está activado. La solución que se propone aquí introduce la temperatura como un nuevo parámetro de control.

Un segundo objeto de la invención se refiere a fluidos magneto-reológicos, que comprenden medios portadores termosensibles y partículas magnéticas, donde dichos medios portadores comprenden soluciones de copolímeros tribloque, permitiendo que la viscosidad aumente con el incremento de la temperatura.

Un tercer objeto de la invención es un procedimiento de preparación de estos fluidos magneto-reológicos.

Un cuarto objeto de la invención se refiere a fluidos magneto-reológicos, que comprenden medios portadores termosensibles y partículas magnéticas, caracterizado porque los medios portadores comprenden dispersiones coloidales de microgeles termosensibles, permitiendo que la viscosidad se reduzca con el incremento de la temperatura.

Un quinto objeto de la invención es un procedimiento de preparación de estos fluidos magneto-reológicos.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Fluidos MR termosensibles

En esta patente se describe, por primera vez, una forma de minimizar la sedimentación utilizando este tipo de medios portadores, particularmente copolímeros tribloque y microgeles termosensibles.

5 **Fluidos MR termosensibles cuya viscosidad aumenta con el incremento de la temperatura**

En una realización particular de la invención, los fluidos magneto-reológicos comprenden partículas magnéticas suspendidas en un medio portador que a su vez comprende soluciones de copolímeros tribloque, permitiendo que la
10 viscosidad aumente con el incremento de la temperatura.

En una realización aún más particular de la invención, los medios portadores termosensibles de los fluidos MR comprenden copolímeros del tipo PEO_x-PPO_y-PEO_x, preferentemente con $x = 100$ e $y = 65$, es decir, PEO₁₀₀PPO₆₅PEO₁₀₀

Para concentraciones superiores a 10 % de polímero en peso, las soluciones
15 micelares poliméricas se transforman rápidamente en cristales líquidos de estructura cúbica que presentan un esfuerzo umbral suficientemente grande como para permitir mantener las partículas de hierro carbonilo en suspensión. A baja temperatura, por debajo de la temperatura de gelificación de la matriz polimérica, el fluido MR exhibe un fuerte efecto MR como consecuencia de la muy baja
20 viscosidad del medio portador (del orden de 30 mPa.s). Por contra, a elevadas temperaturas, por encima de la transición, se arresta la dinámica de las partículas y se impide la sedimentación de las mismas. Tanto la temperatura de la transición, como el esfuerzo umbral en la fase gel, se pueden controlar externamente cambiando la concentración de polímero en la formulación inicial.

25

Fluidos MR termosensibles cuya viscosidad aumenta con el descenso de la temperatura

En otra realización particular la invención describe fluidos MR en los que se induce un esfuerzo umbral en el medio portador al enfriarlo, permaneciendo en
30 estado fluido a alta temperatura. Esto se consigue empleando dispersiones coloidales de microgeles (o polímeros termosensibles en forma de microgeles de tamaño coloidal), de tal manera que el mecanismo que conlleva la aparición del

esfuerzo umbral es radicalmente distinto al que sustenta el ejemplo anterior. En este caso, el arresto dinámico de las micropartículas magnéticas se debe a que al enfriar, los microgeles se hinchan hasta encontrarse unos con otros. En esta situación, las partículas magnéticas quedan atrapadas en la matriz polimérica.

- 5 En una realización preferente, estos polímeros son polímeros termosensibles de poli(N-isopropilacrilamida), más preferente son PNIPAM entrecruzados con bisacrilamida (BA).

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

- 10 **Figura 1.** Diagrama de fases para el copolímero tribloque Pluronic F127 obtenido por inversión de tubo y reometría: ○ representa la inversión de tubo; ● representa la medida obtenida por reometría. ■ representa la temperatura a la que el módulo elástico, a amplitud de deformación y frecuencia constante, comienza a crecer súbitamente cuando se representa frente a la temperatura; ★ representa la temperatura de gelificación obtenida por ensayos multionda. Asimismo, **HG** indica la región de gel fuerte ("hard gel"). **SG** indica la región de gel débil ("soft gel"). **S** indica la región de la zona fluida. El rectángulo delimita la región de interés.
- 15

- Figura 2.** Representación gráfica del módulo de almacenamiento, en modo de barrido temporal a amplitud y frecuencia constante, en función de la temperatura para soluciones de copolímeros con distinta concentración en tanto por ciento en peso (wt%). ■: 10 wt%, ●: 15 wt%, ▲: 20 wt% y ▼: 30 wt%.
- 20

- Figura 3.** Representación gráfica de la estabilidad frente a la sedimentación en suspensiones de hierro carbonilo al 20 vol% en muestras de soluciones poliméricas al 20 wt% a dos temperaturas diferentes (10 °C y 30 °C) transcurridas 3 horas. La gráfica de arriba es una ilustración de la situación a las 3 horas. La gráfica de abajo representa la altura relativa del sedimento, H/H_0 , en función del tiempo, t , en horas. ■ indica la altura de la muestra a 10 °C, ● indica la altura de muestra a 30 °C.
- 25

- Figura 4.** Representación gráfica de los resultados de los ensayos reológicos en modo multiondas para suspensiones de hierro al 30 vol% en soluciones poliméricas en ausencia de campo magnético. a) Representa el módulo de almacenamiento en función de la temperatura para cada frecuencia de excitación
- 30

(desde 6.28 rad/s hasta 628 rad/s) en soluciones de polímero al 20 wt%. ■: 6.28 rad/s, ●: 12.6 rad/s, ▲: 25.1 rad/s, ▼: 62.8 rad/s, ◆: 251 rad/s y ◀: 628 rad/s. b) ■, ● y ▲ representan a el módulo de almacenamiento [Pa], en función de la temperatura, para cada concentración de copolímero (12.5 wt%, 15 wt% y 20 wt%, respectivamente) a la frecuencia fundamental (1 Hz). Símbolos abiertos: □, ○ y △ representan fuerza normal actuando en el plano superior de la geometría, en función de la temperatura, para cada concentración de copolímero (12.5 wt%, 15 wt% y 20 wt%, respectivamente)

Figura 5. Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para fluidos MR en soluciones poliméricas a 20 wt% a diferentes contenidos de sólidos. ■: sin campo. ●: con campo (15 kA/m).

Figura 6. Representación adimensional del módulo de almacenamiento en función de la temperatura para fluidos MR en soluciones poliméricas al 20 wt% a diferentes contenidos de sólidos. ■: 0.5 vol%, ●: 1 vol%, ▲: 5 vol%, ▼: 10 vol%, ◀: 20 vol% y ▶: 30 vol%.

Figura 7. Representación gráfica del esfuerzo de cizalla [Pa] en función de la velocidad de deformación [s^{-1}] para fluidos MR al 20 vol% en contenido sólido en soluciones poliméricas al 20 wt%. a) 10 °C. b) 30 °C. A marca la región por debajo del límite de sensibilidad del equipo. ■: solución de copolímero al 20 % en peso, ●: solución de copolímero al 20 wt% + partículas al 20 vol% sin campo magnéticos aplicado, ▲: solución de copolímero al 20 wt% + partículas al 20 vol% con campo magnético aplicado.

Figura 8. Efecto MR relativo en función de la velocidad de deformación para suspensiones de hierro al 20 vol% en soluciones poliméricas al 20 wt% para temperaturas por debajo (10 °C) y por encima (30 °C) del punto de gel. El efecto MR relativo se define aquí como el cociente entre el incremento de viscosidad en presencia de campo (15 kA/m) y la viscosidad en cizalla en ausencia de campo. ■: 10 °C, ●: 30 °C.

Figura 9. Módulo de almacenamiento en función de la temperatura para soluciones de microgeles termosensibles de PNIPAM. Amplitud de la deformación 0.05 %. Frecuencia de excitación 1 Hz. La geometría empleada era un plato-plato de 40 mm de diámetro. ■: solución de PNIPAM al 8.66 % en peso, ●: solución de

PNIPAM al 8.66 wt% + partículas al 5 vol% sin campo magnéticos aplicado, ▲: solución de PNIPAM al 8.66 wt% + partículas al 5 vol% con campo magnético aplicado.

5 **Figura 10.** Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para fluidos MR al 5 vol% en contenido sólido en dispersiones de microgel al 8.66 wt%. a) 10 °C. b) 40 °C. ■: solución de PNIPAM al 8.66 % en peso, ●: solución de PNIPAM al 8.66 wt% + partículas al 5 vol% sin campo magnéticos aplicado, ▲: solución de PNIPAM al 8.66 wt% + partículas al 5 vol% con campo magnético aplicado.

10 **Figura 11.** Efecto MR relativo en función de la velocidad de deformación para suspensiones de hierro al 5 vol% en dispersiones de microgel al 8.66 wt% para temperaturas por debajo (10 °C) y por encima (40 °C) del punto de gel. Análogamente al ejemplo primero, el efecto MR relativo se define aquí como el cociente entre el incremento de viscosidad en presencia de campo (15 kA/m) y la
15 viscosidad en cizalla en ausencia de campo. ■: 10 °C, ●: 40 °C.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A lo largo de la presente invención se entenderá como "medio portador", "fluido portador" o "líquido portador" al medio en el que se suspenden las partículas
20 magnéticas. Normalmente estos medios portadores son solventes polares o no polares. En particular, se entenderá como "medio portador termosensible" a un medio portador cuyas características físicas, y en particular sus propiedades mecánicas (reológicas) varían al modificar su temperatura.

Se entenderá como "esfuerzo umbral" el esfuerzo mínimo a partir del cual, un
25 fluido MR deja de comportarse como un sólido y comienza fluir, comportándose como un líquido.

Se entenderá como "dispersiones coloidales de microgeles" a un conjunto de polímeros termosensibles que se presentan en forma de microgeles de tamaño coloidal. Algunos ejemplos de microgeles son los polímeros de poli(N-
30 isopropilacrilamida) y poliacrílicos en general.

A menos que se especifique expresamente lo contrario, el término "que comprende" se usa en el contexto de la presente memoria para indicar que,

opcionalmente, pueden estar presentes elementos adicionales además de los elementos indicados en una lista introducida por "que comprende". Sin embargo, se contempla como una realización específica de la presente invención que el término "que comprende" engloba la posibilidad de que no estén presentes elementos adicionales, es decir para el fin de esta realización "que comprende" debe entenderse como que tiene el significado de "que consiste en".

Abreviaturas utilizadas: A lo largo de la presente descripción se utilizarán las siguientes abreviaturas:

- MR: Magneto-reológico
- 10 PNIPAM: Poli(N-isopropilacrilamida)
- BA: Bisacrilamida
- PEO: Óxido de polietileno
- PPO: Óxido de polipropileno
- wt%: Concentración expresada en tanto por ciento en peso
- 15 vol%: Concentración expresada en tanto por ciento en volumen

Fluidos MR termosensibles

La presente invención describe un conjunto de fluidos magneto-reológicos (fluidos MR) que comprenden medios portadores termosensibles donde se dispersan las partículas magnetizables sólidas.

Dichos portadores se comportan como sólidos (o fluidos de muy alta viscosidad) cuando el campo magnético no está presente, y se comportan como líquidos de muy baja viscosidad cuando el campo magnético está aplicado. La transición líquido-sólido se controla a través de un parámetro externo al fluido como es la temperatura.

El uso de medios portadores termosensibles permite minimizar la sedimentación de fluidos MR concentrados (20 % en fracción de volumen, 20 vol%) al mismo tiempo que permite conseguir grandes efectos MR (de hasta el 1000 % en cambios de viscosidad relativos con y sin campo).

Además, la transición se puede realizar en ambos sentidos; de mayor a menor temperatura o de menor a mayor temperatura. Es decir, al calentar el fluido o someterlo a un incremento de temperatura; o bien al enfriar el fluido o someterlo a un descenso de temperatura.

- 5 De forma preferente, las partículas magnéticas utilizadas en los fluidos MR termosensibles son micropartículas de hierro carbonilo, si bien puede utilizarse cualquier tipo de partículas con respuesta magnética como pueden ser magnetitas, aleaciones de hierro y otros metales magnéticos, partículas poliméricas con inclusiones magnéticas, óxido de cromo, y ferritas en general.

10

Fluidos MR termosensibles cuya viscosidad aumenta con el incremento de la temperatura

- 15 En una realización particular de la invención, los fluidos MR comprenden partículas magnéticas suspendidas en un medio portador que a su vez comprende soluciones de copolímeros tribloque, y preferentemente consiste en soluciones de copolímeros tribloque, que presentan una transición líquido-sólido al calentarse.

- 20 En una realización aún más particular de la invención, las soluciones de copolímeros tribloque son soluciones acuosas que comprenden copolímeros anfifílicos del tipo PEO_x-PPO_y-PEO_x, donde PEO se refiere a óxido de polietileno y PPO se refiere a óxido de polipropileno. Éstos son surfactantes capaces de formar micelas y fases cristalinas liotrópicas (es decir estructuras autoensambladas) en determinados solventes.

- 25 El mecanismo detrás de este comportamiento reside en que la solubilidad del PPO en el medio portador depende fuertemente de la temperatura; en particular, el PPO se deshidrata cuando se incrementa la temperatura [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1994 Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions *Macromolecules* **27** 4145-4159] [Nambam J S and Philip J 2012 Thermogelling properties of triblock copolymers in the presence of hydrophilic Fe₃O₄ nanoparticles and surfactants *Langmuir* **28** 12044-12053]. A bajas concentraciones, las soluciones poliméricas se comportan como surfactantes convencionales, con la peculiaridad de que su concentración micelar crítica (CMC)
- 30

depende de la temperatura (en el intervalo 20-50 °C); el CMC disminuye con la temperatura. Si la concentración de copolímero es suficientemente baja ($< 1\text{wt}\%$), al aumentar la temperatura las moléculas de surfactante se autoensamblan formando micelas por interacción hidrofóbica en cuyo interior se agrupan las moléculas del tipo PPO que se rodean de una densa capa de PEO. A mayores concentraciones de polímero, las soluciones micelares forman fases cristalinas de líquidos liotrópicos al calentar. Es interesante destacar aquí que la temperatura a la que se produce la transición se puede variar cambiando la concentración de copolímero o bien introduciendo surfactantes y nanopartículas en el medio de dispersión [Nambam J S and Philip J 2012 Thermogelling properties of triblock copolymers in the presence of hydrophilic Fe_3O_4 nanoparticles and surfactants *Langmuir* **28** 12044-12053]. La técnicas SANS y DSC demuestran que el proceso de gelación es debido a la formación de mesofases estructuradas y resulta del empaquetamiento de las micelas [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1990 The aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene)-block-copolymers in aqueous solution *Colloid Polym. Sci.* **268** 101-117] [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1994 Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions *Macromolecules* **27** 4145-4159] [Hamley I W, Mai S -M, Ryan A J, Patrick J, Fairclough A and Booth C 2001 Aqueous mesophases of block copolymers of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2972-2980].

En una realización más preferida, los copolímeros tribloque serán copolímeros tribloque del tipo $\text{PEO}_x\text{-PPO}_y\text{-PEO}_x$, con $x = 100$ e $y = 65$, es decir, $\text{PEO}_{100}\text{PPO}_{65}\text{-PEO}_{100}$, (comercialmente conocidos como Pluronic F127). Esta selección se debe fundamentalmente a que el proceso de gelación dirigido por la temperatura conlleva la formación de una fase cúbica [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1990 The aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene)-block-copolymers in aqueous solution *Colloid Polym. Sci.* **268** 101-117] [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1994 Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions *Macromolecules* **27** 4145-4159], confirmada por técnicas SAXS y SANS [Hamley I W, Mai S -M, Ryan A J, Patrick J, Fairclough A and Booth C 2001 Aqueous

mesophases of block copolymers of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2972-2980]. Esta fase, al contrario de otras mesofases como son las hexagonales y laminares, se caracteriza por exhibir un esfuerzo umbral (y por tanto un módulo elástico) suficientemente grande como para
5 mantener las micropartículas de hierro en suspensión ($YG_{min} > 0.1$). Estos geles entran en la categoría de geles duros en contraposición a los blandos en los que aun existiendo un esfuerzo umbral, éste es demasiado pequeño como para permitir mantener en suspensión a las partículas. El diagrama de fases del Pluronic F127 ha sido estudiado por diversas técnicas que abarcan desde las de
10 inversión de tubo, reometría, SAXS, DSC y microscopía de luz polarizada entre otras [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1994 Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions *Macromolecules* **27** 4145-4159]. En la figura 1 se muestra el diagrama de fases del copolímero empleado en esta
15 patente y que manifiesta una transición líquido-sólido en una temperatura cercana a 20 °C dependiendo esta última de la concentración de polímero empleada.

Las características de estos fluidos pueden optimizarse utilizando surfactantes más complejos y/o mezclas de los mismos.

El procedimiento para preparar este tipo de fluidos MR comprende los siguientes
20 pasos:

- i) Disolución de los copolímeros en agua destilada a una temperatura entre 5°C y 15°C, preferentemente a 10°C.
- ii) Dispersión de las micropartículas magnéticas en la disolución.
- iii) Dispersión manual de la mezcla.
- 25 iv) Aplicación de un baño ultrasonidos preferentemente durante un tiempo comprendido entre 1 y 3 minutos, más preferentemente durante 2 minutos.
- v) Repetición de los pasos iii) y iv) hasta conseguir una mezcla homogénea (sin agregados de micropartículas)

30

Fluidos MR termosensibles cuya viscosidad aumenta con el descenso de la

temperatura

- En otra realización particular la invención describe fluidos MR en los que se induce un esfuerzo umbral en el medio portador al enfriarlo, permaneciendo en estado fluido a alta temperatura. Para conseguir este efecto los medios portadores del fluido MR comprenden dispersiones coloidales de microgeles termosensibles, preferentemente consisten en dispersiones coloidales de microgeles termosensibles. En una realización más preferida, las dispersiones coloidales de microgeles son polímeros termosensibles de poli(N-isopropilacrilamida), y en una realización aún más preferida, son PNIPAM entrecruzados con bisacrilamida (BA).
- Preferentemente, se utilizarán partículas de microgel de forma esférica y constituidas por polímeros entrecruzados de tamaño coloidal, cuyo tamaño es controlable con la temperatura [Murray M J and Snowden M 1995 The preparation, characterization and applications of colloidal microgels *Adv. Colloid Interface Sci.* **54** 73] [Saunders B R and Vincent B 1999 Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications *Adv. Colloid Interface Sci.* **80** 1].

- Entre los polímeros termosensibles preferidos para la realización de la invención cabe destacar los polímeros PNIPAM entrecruzados con bisacrilamida (BA). La temperatura crítica de estos polímeros en agua (LCST) es de aproximadamente 32 °C. Por debajo de esta temperatura, las partículas de microgel se hinchan mientras que por encima se deshidratan y deshinchán. Para producir fluidos MR termosensibles se utilizarán dispersiones de este microgel, que estén suficientemente concentradas como para que al hincharse las partículas de microgel por acción de la temperatura, se arreste el movimiento de las mismas y empaqueten de forma que las partículas de hierro dispersas se mantengan sin sedimentar. No obstante, la relación de tamaños entre el estado deshinchado e hinchado es controlable a priori modificando la concentración de los reactivos de síntesis. Así, es posible modificar las concentraciones de reactivos requeridas para obtener fluidos MR con una relación de tamaños de microgeles entre el estado deshinchado e hinchado determinada.
- El procedimiento para preparar este tipo de fluidos MR comprende los siguientes pasos:

- i) Disolución de la dispersión coloidal de microgeles o las dispersiones coloidales de microgeles en agua destilada a una temperatura entre 30°C y 60°C, preferentemente a 40°C.
- ii) Dispersión de las micropartículas magnéticas en la disolución.
- 5 iii) Dispersión manual de la mezcla.
- iv) Aplicación de un baño ultrasonidos, preferentemente durante un tiempo comprendido entre 1 y 3 minutos, más preferentemente durante 2 minutos.
- 10 v) Repetición de los pasos iii) y iv) hasta conseguir una mezcla homogénea (sin agregados de micropartículas)

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

PRIMER EJEMPLO.- Fluidos magneto-reológicos cuya viscosidad aumenta con el incremento de la temperatura que comprenden copolímeros tribloque

15 Determinación del punto de gel en soluciones de copolímeros tribloque

Es sabido que para concentraciones inferiores a 10 wt%, las soluciones de PEO₁₀₀PPO₆₅-PEO₁₀₀ exhiben un comportamiento Newtoniano con viscosidad constante (en función de la velocidad de deformación) y nula viscoelasticidad. Sin embargo, cuando la concentración es mayor, las soluciones gelifican al calentar, encontrándose dicha temperatura crítica en valores cercanos a la temperatura ambiente. Tradicionalmente, el punto de gel se determina por un rápido incremento de la viscosidad a baja velocidad de deformación (diverge en teoría), o bien la aparición de módulos elásticos cuando se representan los mismos frente a la temperatura a una frecuencia constante [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 20 1990 The aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene)-block-copolymers in aqueous solution *Colloid Polym. Sci.* **268** 101-117].

Los ensayos realizados aquí, en modo dinámico multiondas, permiten determinar de forma unívoca el punto de gel (ver figura 2). En la figura 2 se muestra la 30 dependencia con la temperatura del módulo de almacenamiento medido a una amplitud de deformación fundamental de 0.05 % y para concentraciones de

copolímero desde 10 wt% hasta 30 wt%. Dichas curvas corresponden a una frecuencia de excitación de 1 Hz y fueron adquiridas en geometría tipo cono-placa de 50 mm de diámetro y 1 ° de ángulo. Antes de realizar el barrido de temperatura (1 °C por minuto) la muestra se equilibró a 10 °C durante 200 s. Las curvas mostradas en la figura 2 demuestran la existencia de un punto de gel en el intervalo de 10 °C a 40 °C, como queda evidente del incremento dramático de elasticidad en tan sólo uno o dos grados centígrados. Esta rápida transición va a favor de las potenciales aplicaciones del material. A altas temperaturas, el módulo tiende a alcanzar un valor constante que depende de la concentración de polímero en cuestión. A mayor concentración de copolímero, mayor módulo, de acuerdo con resultados experimentales previos [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1990 The aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene)-block-copolymers in aqueous solution *Colloid Polym. Sci.* **268** 101-117] [Chaibundit C, Ricardo N M P S, Costa F M L L, Yeates S G and Booth C 2007 Micellization and gelation of mixed copolymers P123 and F127 in aqueous solution *Langmuir* **23** 9229-9236]. Es también importante destacar que al incrementar la concentración de copolímero, la temperatura característica de gelificación se desplaza hacia la izquierda, es decir, la gelificación se produce antes, a temperaturas menores, también de acuerdo con resultados anteriores descritos en la literatura [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1990 The aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene)-block-copolymers in aqueous solution *Colloid Polym. Sci.* **268** 101-117]. Estos resultados ponen de manifiesto la capacidad de los copolímeros de bloque para viscosizar al cambiar la temperatura, y por tanto, indican su potencial utilización como medios portadores en la fabricación de fluidos MR con mayor estabilidad cinética. A continuación se procede a evaluar dichas hipótesis dispersando hierro carbonilo en la matriz polimérica.

Estabilidad cinética de fluidos MR

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos de hacer medidas de turbidez en un turbidímetro Turbiscan Classic. A modo de ejemplo se muestran resultados para fluidos MR formulados a una concentración de 20 vol% en soluciones de copolímero al 20 wt%. Se investigaron dos temperaturas, 10 °C y 30 °C, por

debajo y por encima del punto de gel. En la parte superior de la figura 3 se muestra una representación esquemática de la sedimentación que presenta el fluido MR a 10 °C, hecho que no ocurre a 30 °C. Abajo se muestran los datos de altura del sedimento H normalizados por la altura inicial H_0 . Dichos datos de nuevo refuerzan la discusión anterior.

Fluidos MR termosensibles

Los fluidos MR empleados en aplicaciones comerciales contienen una alta carga de sólidos de hierro para maximizar su respuesta al campo. A continuación procedemos a investigar si la transición descrita anteriormente para el caso de las soluciones poliméricas se sigue dando en el caso de incluir las micropartículas de hierro.

La figura 4 demuestra que así sucede, para el caso de una suspensión de hierro al 30 vol% en soluciones de copolímero de bloque al 20 wt%. La figura 4b demuestra que la transición sigue pudiéndose controlar variando la concentración de copolímero; para una concentración de partículas dadas, incrementar la concentración de polímero reduce la temperatura de transición. Cabe destacar ahora dos importantes diferencias con respecto al caso en el que las partículas no están presentes: i) por un lado la dependencia con la frecuencia de excitación se hace despreciable, ii) por otro lado, ahora sí aparece una fuerza normal sobre las superficies de los platos de los reómetros que antes no se observaba.

El siguiente paso consistió en superponer campos magnéticos externos durante los ensayos de medida (ver figura 5). Los ensayos preliminares involucraron suspensiones de hierro carbonilo de 30 vol% en soluciones poliméricas cuya concentración en polímero variaba de 10 wt% a 30 wt%. Los ensayos se hicieron a una amplitud de deformación de 0.05 % y frecuencia de excitación de 1 Hz. En todos los casos investigados el efecto del campo magnético era despreciable a alta temperatura. Esto era esperable debido a que el medio continuo experimenta una transición micelar-fase cristalina de líquido liotrópico al calentar, de manera que las partículas quedan atrapadas y no pueden moverse incluso en presencia de campos magnéticos intensos. Sin embargo, a bajas temperaturas, por debajo de la temperatura de gelificación, el efecto del campo magnético era muy notable.

No obstante, dependiendo de la concentración de partículas en dispersión pudimos observar la existencia de efecto positivo o negativo MR. A bajas concentraciones de sólidos, el campo magnético era capaz de estructurar la suspensión al promover la agregación de las partículas magnéticas en dirección del campo. Esto, en consecuencia, conlleva la aparición de un efecto MR (positivo). Sin embargo, a elevadas concentraciones, el efecto del campo era romper el entramado polimérico sin conllevar un incremento del efecto MR si no todo lo contrario (efecto MR negativo). En la figura 5 se muestra el efecto del campo magnético en el proceso de gelificación para fluidos MR en un intervalo amplio de concentraciones de sólidos desde 0.5 vol% a 30 vol%.

El efecto del campo magnético en las propiedades reológicas de fluidos MR a distinta concentración de sólidos se puede visualizar más fácilmente a través del módulo de almacenamiento relativo normalizado en función de la temperatura. Aquí, el módulo de almacenamiento normalizado se calcula a partir del cociente entre el incremento de módulo en presencia del campo y el módulo a campo cero. Los resultados mostrados en la figura 6 son un primer intento para evaluar el efecto MR en los fluidos. Para temperaturas superiores a 20 °C, dentro de la fase gel, el módulo normalizado permanece constante. Módulos ligeramente mayores se miden en el caso de suspensiones de hierro a 10 vol% y 20 vol%. Por debajo de 10 vol% y por encima de 20 vol%, el efecto MR es despreciable tal y como se comentaba en el párrafo anterior. Por otro lado, para temperaturas inferiores a 15-20 °C se produce una pronunciada subida en el módulo. Este incremento se asocia a la transición micelar-cristal líquido en el medio portador. La gran dispersión de los datos se debe a que las medidas de torque son próximas a la sensibilidad del equipo como consecuencia del comportamiento fuertemente viscoso de las suspensiones. En consecuencia, el siguiente paso es llevar a cabo ensayos de flujo en régimen estacionario.

Efecto MR en flujos de cizalla simple

En magneto-reología es habitual evaluar el efecto MR haciendo uso de ensayos en cizalla simple torsional. En lo que sigue se investiga el comportamiento reológico en este flujo, por encima y por debajo del punto de gel, tanto en ausencia como en presencia de campos magnéticos externos.

En la figura 7, se muestra el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de deformación para suspensiones de hierro carbonilo al 20 vol% en soluciones poliméricas al 20 wt% a dos temperaturas: 10 °C (figura 7a) y 30 °C (figura 7b).

- 5 Tal y como se observa en la figura 7a, a baja temperatura (10 °C), por debajo del punto de gel, las soluciones poliméricas se comportan como líquidos Newtonianos como se desprende de la proporcionalidad entre esfuerzo y velocidad de deformación y la no viscoelasticidad de la muestra. Al añadir partículas de hierro a la solución, la suspensión pasa a exhibir un pseudo-esfuerzo umbral debido a
- 10 interacciones magnetostáticas remanentes entre las partículas en suspensión. Finalmente, cuando se aplica un campo magnético externo (15 kA/m) el esfuerzo umbral aparente se incrementa fuertemente hasta alcanzar los 100 Pa. Por contra, a altas temperaturas (30 °C), por encima de la temperatura de transición, es la matriz polimérica la que domina el comportamiento reológico (ver figura 7b).
- 15 Ahora, tanto en ausencia o presencia de partículas, el material exhibe un esfuerzo umbral que se incrementa muy débilmente cuando el campo magnético se aplica.

El efecto MR relativo se muestra en la figura 8. Aquí se representa el cociente entre el incremento de viscosidad al aplicar el campo y el valor a campo nulo en función de la velocidad de deformación para las dos temperaturas de interés. A

20 elevada temperatura, el efecto MR es pequeño y permanece constante frente a la velocidad de deformación. Por contra, el efecto MR es muy superior a baja temperatura, y especialmente a bajas velocidades de deformación. El hecho de que el efecto MR disminuya con la velocidad de deformación es debido a que en esas condiciones las interacciones hidrodinámicas superan a las magnetostáticas.

25

SEGUNDO EJEMPLO.- Fluidos magneto-reológicos cuya viscosidad aumenta con el descenso de la temperatura / dispersiones coloidales de microgeles termosensibles

- 30 El segundo ejemplo objeto de esta invención consiste en la utilización de dispersiones coloidales de microgeles termosensibles poliméricos de PNIPAM. Estos microgeles presentan una transición con la temperatura que se manifiesta en su hinchamiento al enfriar y deshinchamiento al calentar. De esta forma, si la

concentración de microgel es suficientemente grande, es posible, conseguir un esfuerzo umbral suficientemente grande en el estado hinchado como para evitar la sedimentación de las micropartículas de hierro carbonilo.

5 En la figura 9 se muestra que la transición se produce tanto si hay partículas dispersas en la matriz polimérica como si no. Los resultados mostrados en dicha figura corresponden al caso de suspensiones de hierro al 5 vol% en dispersiones de PNIPAM al 8.66 wt% tanto en ausencia como en presencia de campos magnéticos. Se pudo observar que tanto para concentraciones altas de micropartículas de hierro como para concentraciones bajas de microgeles la
10 transición sol-gel quedaba enmascarada y no se observaban cambios significativos en las funciones materiales reológicas con la temperatura.

Con objeto de evaluar el efecto MR se procedió a construir los reogramas correspondientes, de la misma forma como se hizo en el ejemplo primero. También se exploraron dos temperaturas que claramente estuvieran por debajo y
15 por encima de la transición, en este caso 10 y 40 °C. En la figura 10 se muestran los resultados obtenidos. Estos confirman que a baja temperatura los microgeles se hinchan ocasionando la aparición de un esfuerzo umbral (como demuestra la meseta o zona horizontal que presentan los reogramas a baja velocidad de deformación) e impidiendo la reestructuración de las partículas de hierro en
20 presencia del campo externo pues las curvas en ausencia y presencia de campo ahora se solapan. Sin embargo, a una temperatura de 40 °C se observa que la solución de microgel tiene un comportamiento Newtoniano como consecuencia de encontrarse en estado colapsado. Al añadir partículas a dicha solución se observa un claro incremento de la viscosidad y no es hasta el momento en que se aplica el
25 campo magnético externo cuando aparece un claro esfuerzo umbral como consecuencia de la aparición de estructuras mesoscópicas al producirse una agregación coloidal entre partículas inducida por el campo.

Finalmente, la figura 11 demuestra claramente la aparición de un efecto MR notable en este nuevo sistema similar al observado en el ejemplo primero pero
30 cuyo origen es radicalmente distinto.

Materiales

- Las dispersiones coloidales de microgeles de PNIPAM fueron sintetizados en nuestro laboratorio mediante una reacción de polimerización en emulsión de paso único [Bradley M, Ramos J and Vincent B 2005 Equilibrium and kinetic aspects of the uptake of poly(ethylene oxide) by copolymer microgel particles of N-isopropylacrylamide and acrylic acid *Langmuir* **21** 1209-1215]. Partimos de 2.5 g de N-isopropilacrilamida (NIPAM) y 0.25 g de entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida (BA) que se mezclan en 500 g de agua a temperatura ambiente. La mezcla se agita vigorosamente en presencia de nitrógeno para desplazar el oxígeno disuelto en el agua. A continuación la temperatura de la mezcla se eleva a 70 °C, y entonces se añade el iniciador (0.25 g de iniciador persulfato potásico KSP). El proceso de polimerización se prolonga durante 24 horas en atmósfera de nitrógeno. Entonces, el microgel se deja enfriar y se dializa frente a agua destilada para eliminar monómeros que no hayan reaccionado y otras impurezas.
- Los polímeros tribloque utilizados se conocen comercialmente con el nombre de Pluronic F127 (PEO₁₀₀PPO₆₅-PEO₁₀₀) y son un producto de BASF Corp.. El copolímero se utilizó sin fraccionar ni someterlo a ninguna purificación adicional. En esta invención nos interesan especialmente concentraciones de copolímero elevadas (superiores a 10 wt%) para formar las fases cristalinas al calentar. Puesto que la CMC a 15 °C es de tan solo 0.7 wt% (e.g. ver Tabla 2 en [Wanka G, Hoffmann H and Ulbricht W 1994 Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions *Macromolecules* **27** 4145-4159]). Así, las concentraciones de copolímero empleadas han sido siempre mayores del 10 wt%.
- Las micropartículas de hierro carbonilo empleadas en la formulación de fluidos MR proceden de BASF SE (grado HQ). Se trata de micropartículas cuasiesféricas en forma y polidispersas en tamaño. Su tamaño medio $\bar{h}$ se encuentra en torno a 900 ± 300 nm de diámetro La concentración de partículas explorada abarca desde suspensiones muy diluidas (0.5 vol%) hasta concentraciones cercanas a las que se encuentran en fluidos con aplicación comercial (30 vol%).
- Los fluidos se prepararon siguiendo los siguientes pasos: i) el polímero se disuelve en agua destilada en la fase líquida (10 °C para copolímeros y 40 °C para PNIPAM), ii) las micropartículas de hierro se dispersan en la disolución en un

recipiente de polietileno, iii) la mezcla se dispersa a mano y seguidamente en un baño de ultrasonidos; iv) se repite el paso iii) tantas veces como sea necesario para conseguir una buena homogeneidad en la dispersión, que se manifiesta por la desaparición de agregados del fondo del recipiente.

5

Estabilidad coloidal

Para estudiar la estabilidad coloidal de las dispersiones a distinta temperatura se utilizó un Turbiscan Classic 2000 (Formulation, France). En este dispositivo, la muestra es escaneada utilizando dos sensores ópticos síncronos que registran la intensidad de luz transmitida hacia adelante y dispersada hacia atrás por la muestra (180° y 45° del haz de luz incidente, respectivamente). La cabeza lectora va adquiriendo datos cada 40 µm durante su recorrido a lo largo del tubo (60 mm). La fuente de luz es un diodo electroluminiscente. En esta patente solo utilizamos datos obtenidos en transmisión.

Los escaneos se repiten varias veces a lo largo del tiempo durante un total de 150 horas. Cada escaneo produce una curva, y analizando todas en su conjunto es posible obtener información sobre la estabilidad coloidal del sistema. Se empleó el modo referencia con objeto de sustraer la primera curva de las siguientes y así observar variaciones relativas respecto al estado inicial. La altura del sedimento se calculó a dos temperaturas (10 °C and 30 °C).

20

Reometría

Las propiedades reológicas se determinaron mediante un reómetro torsional Anton Paar MCR302 en flujos de cizalla simple. En el estudio de fluidos MR se emplearon geometrías placa-placa (diámetro 40 mm, 300 µm de gap). Se empleó una camisa para evitar la evaporación de la muestra durante la medida. Antes del test, tanto la muestra como las piezas del reómetro fueron enfriadas a 10 °C o calentadas a 40 °C según se trabaje con copolímeros o microgeles respectivamente. Seguidamente, las muestras en estado fluido se colocaron en posición y fueron termostatizadas durante 200 s en reposo. Este preacondicionamiento de la muestra resultó clave para minimizar errores de llenado y obtener resultados reproducibles. El campo magnético se aplicó

25

30

perpendicular a las líneas de corriente de flujo y se generó mediante un solenoide que rodeaba a la geometría de medida.

5 Se llevaron a cabo barridos de temperatura en modo dinámico oscilatorio de pequeña amplitud (0.05 %) a una frecuencia de excitación de 1 Hz. También se realizaron ensayos multionda con objeto de determinar de forma precisa el punto de gel. La temperatura se incrementó a razón de $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde 10 hasta $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es importante destacar que razones de incremento mayores no siempre conllevaban resultados reproducibles.

10 Se hicieron ensayos en flujo de cizalla estacionario a dos temperaturas ($10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $30\text{ }^{\circ}\text{C}$), sin y con campo magnético aplicado, empleando geometría de platos paralelos (40 mm de diámetro, $300\text{ }\mu\text{m}$ de gap). La velocidad de deformación se incrementó desde 0.01 hasta 1000 s^{-1} en modo logarítmico. Se obtuvieron 25 puntos con un intervalo temporal de 10 s para cada punto.

15

REIVINDICACIONES

1. Fluido magneto-reológico cuya viscosidad o módulo elástico se modifica al someterlo a un cambio de temperatura que comprende medios portadores termosensibles y partículas magnéticas.
- 5 2. Fluido magneto-reológico, según reivindicación anterior, cuya viscosidad o módulo elástico se incrementa al calentarlo, caracterizado porque los medios portadores comprenden soluciones de copolímeros tribloque.
3. Fluido magneto-reológico, según cualquiera de las reivindicación 2, caracterizado porque los copolímeros tribloque son del tipo PEO_x-PPO_y-PEO_x, donde PEO se refiere a óxido de polietileno y PPO se refiere a óxido de polipropileno.
- 10 4. Fluido magneto-reológico, según reivindicación anterior, caracterizado porque $x = 100$ e $y = 65$.
5. Fluido magneto-reológico, según reivindicación anterior, caracterizado porque la concentración de copolímero es superior al 10% wt, preferentemente entre 10 wt% y 30 wt%.
- 15 6. Procedimiento para preparar fluidos magneto-reológicos según reivindicaciones 2 a 5, que comprende los siguientes pasos:
 - i) Disolución de los copolímeros en agua destilada a una
 - 20 temperatura entre 5°C y 15°C.
 - ii) Dispersión de las micropartículas magnéticas en la disolución.
 - iii) Dispersión manual de la mezcla.
 - iv) Aplicación de un baño ultrasonidos.
 - v) Repetición de los pasos ii) y iv) hasta conseguir una mezcla
 - 25 homogénea (sin agregados de micropartículas).
7. Fluido magneto-reológico, según reivindicación 1, cuya viscosidad o módulo elástico se incrementa al enfriarlo, caracterizado porque los medios portadores comprenden dispersiones coloidales de microgeles termosensibles.
- 30 8. Fluido magneto-reológico, según cualquiera de las reivindicación 7,

caracterizado porque los las dispersiones coloidales de microgeles termosensibles son polímeros termosensibles de poli(N-isopropilacrilamida)

5 9. Fluido magneto-reológico, según reivindicación anterior en el que las dispersiones coloidales de microgeles termosensibles son PNIPAM entrecruzados con bisacrilamida (BA).

10. Fluido magneto-reológico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque las partículas magnéticas son micropartículas de hierro carbonilo

10 11. Fluido magneto-reológico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la concentración de partículas magnéticas está comprendida entre 0.5 vol% y 30 vol%, preferentemente 30 vol%.

15 12. Fluido magneto-reológico, según reivindicaciones 9 y 10 caracterizado porque la concentración de PNIPAM es del 8.66 wt% y la concentración de hierro carbonilo es del 5 vol%.

13. Procedimiento para preparar fluidos magneto-reológicos según reivindicaciones 7 a 12, que comprende los siguientes pasos:

20 i) Disolución de la dispersión coloidal de microgeles o las dispersiones coloidales de microgeles en agua destilada a una temperatura entre 30°C y 60°C.

ii) Dispersión de las micropartículas magnéticas en la disolución.

iii) Dispersión manual de la mezcla.

iv) Aplicación de un baño ultrasonidos.

25 v) Repetición de los pasos iii) y iv) hasta conseguir una mezcla homogénea (sin agregados de micropartículas).

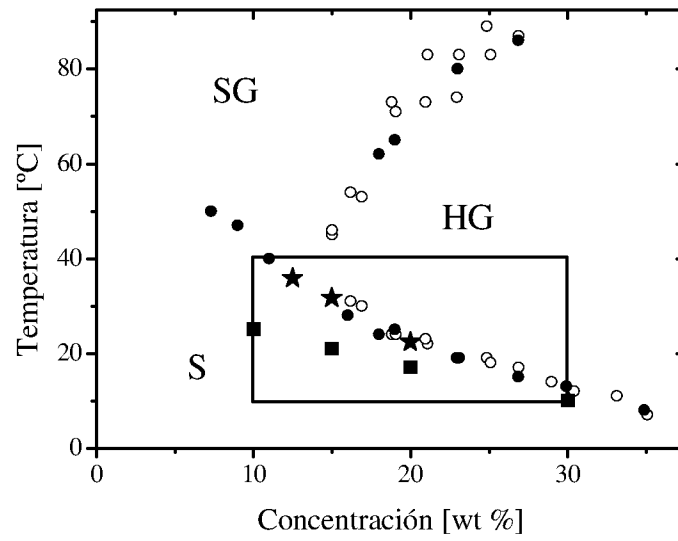


Figura 1

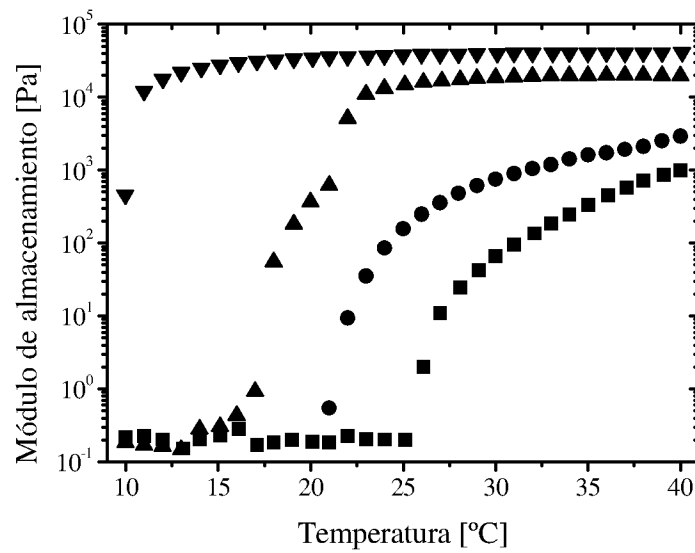


Figura 2

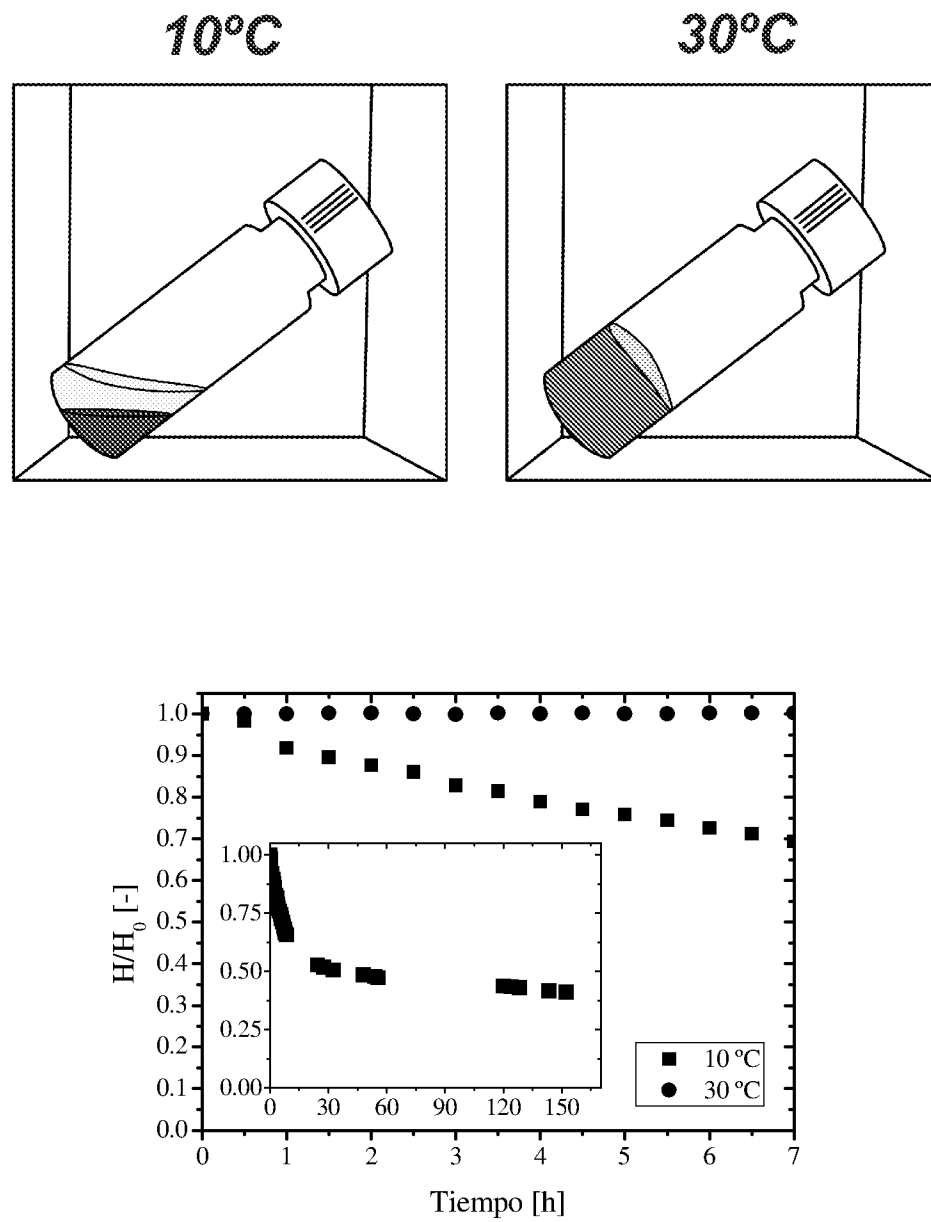


Figura 3

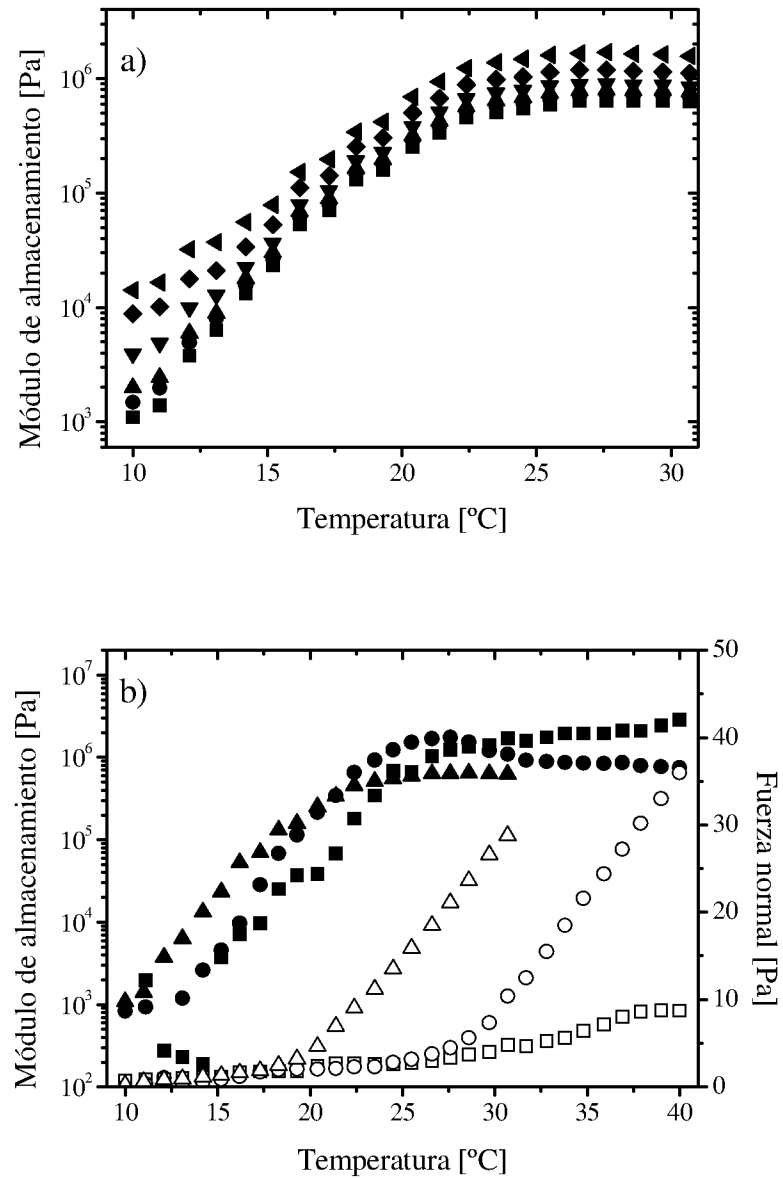


Figura 4

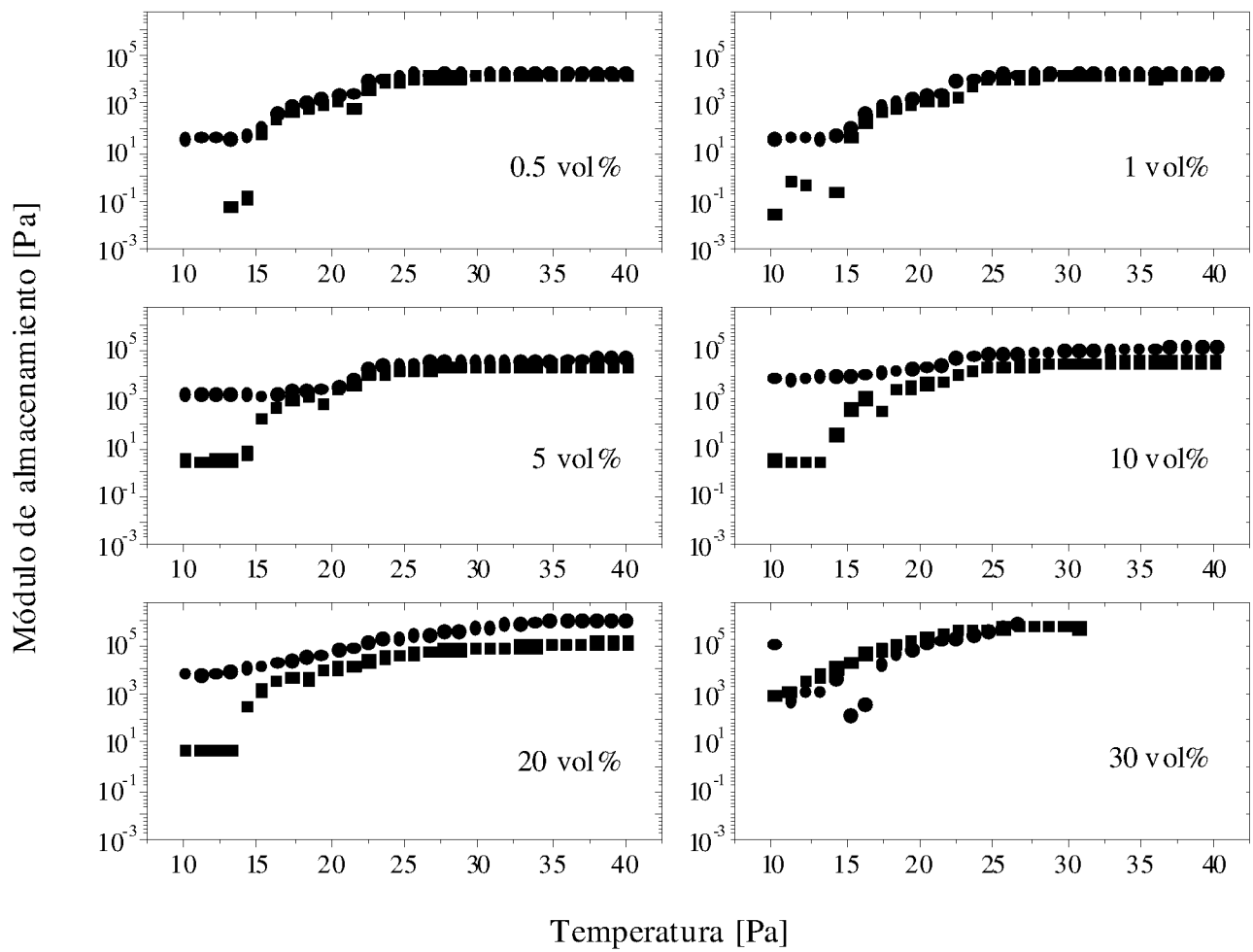


Figura 5

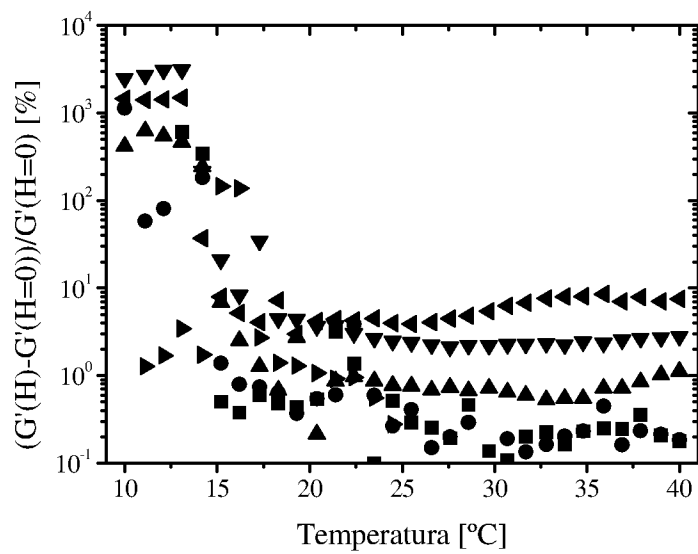


Figura 6

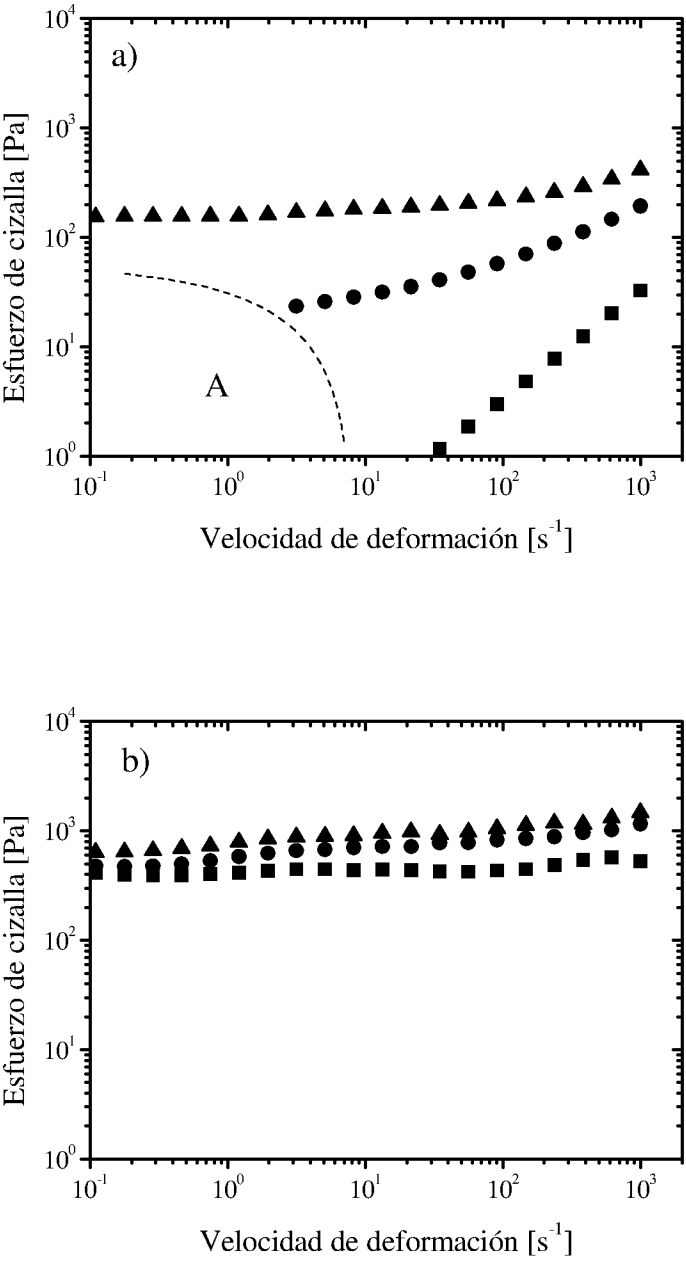


Figura 7

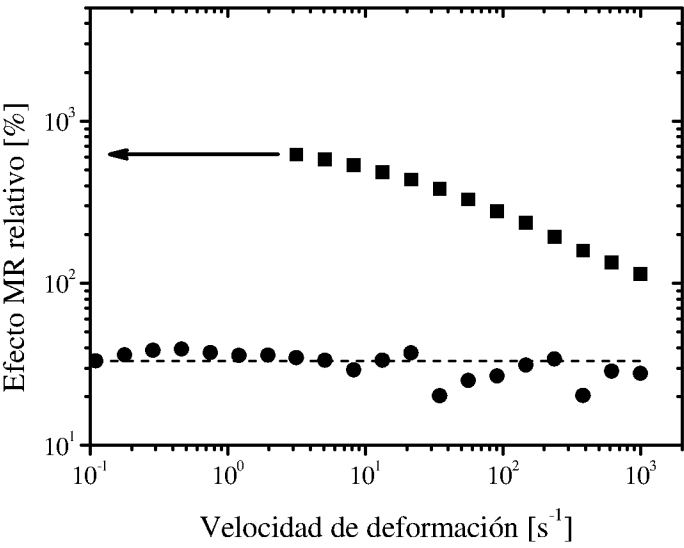


Figura 8

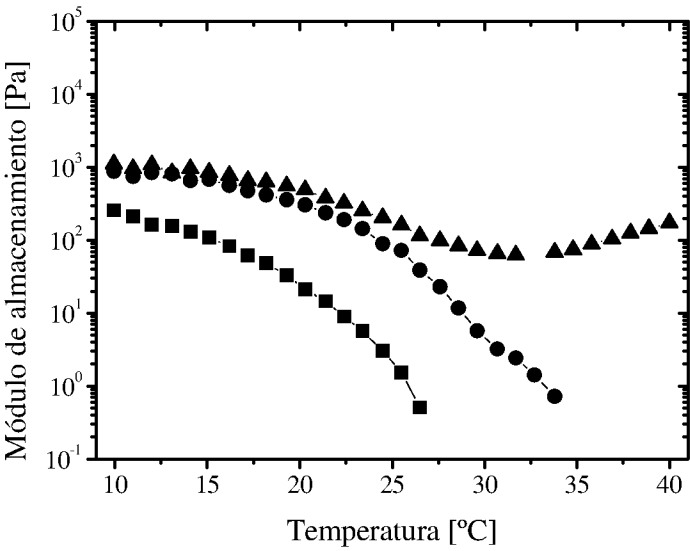


Figura 9

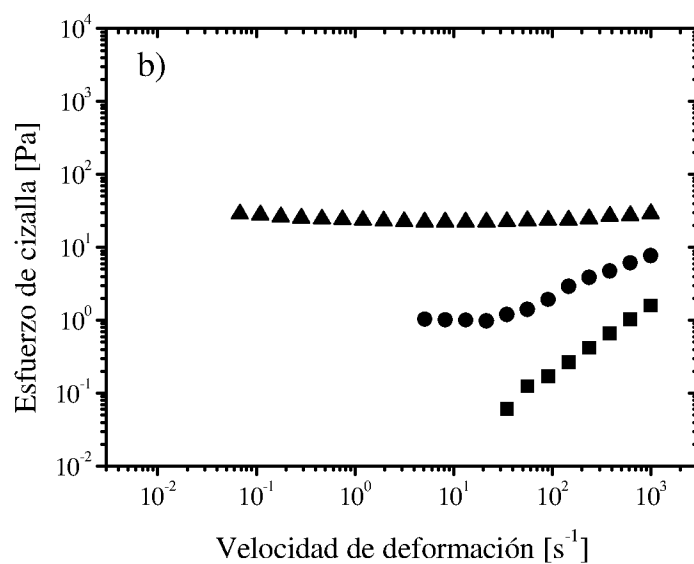
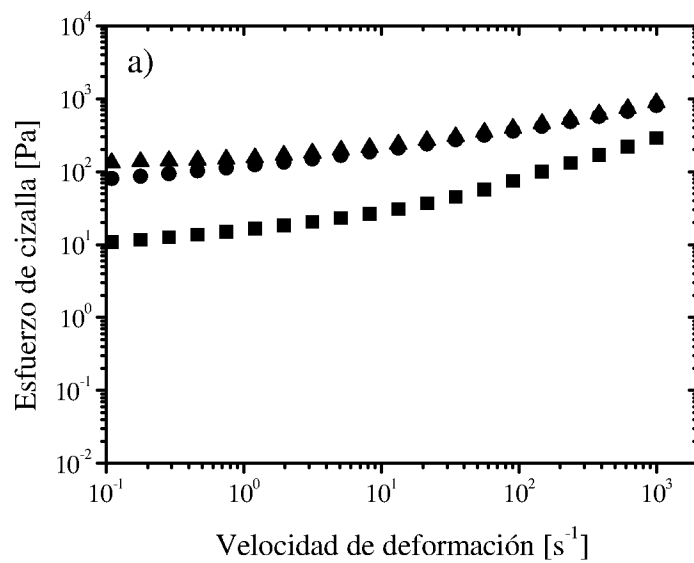


Figura 10

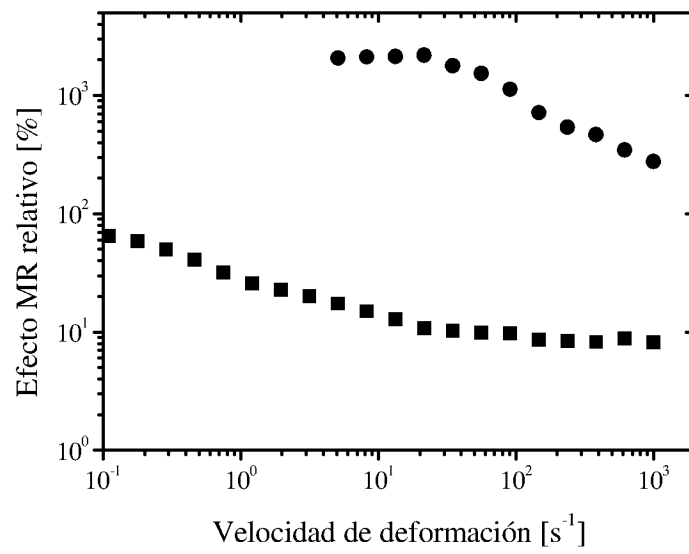


Figura 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/44 (2006.01)

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01F

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, TXT, MEDLINE, BIOSIS, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANG, K.L., et, al., Magnetic PNIPA hydrogels for hyperthermia applications in cancer therapy, Materials Science and Engineering C, 2007, Vol. 27, pps. 347-351. Abstract; paragraph: "2.Experimental methods".	1,7-11,13
A	XUE,D., et al., Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long term stabilization of iron micro- and nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14:1239, [on line], [retrieved on 28.02.2014]. <DOI: 10.1007/s11051-012-1239-0>. The whole document.	1-13
A	MAKHOSAXANA, P., et al., Preparation and responsive properties of magnetically soft poly(Nisopropylacrylamide) gels, Macromolecules, 2000, Vol. 33, pps. 1716-1719.	1-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01/12/2014

Date of mailing of the international search report
(02/12/2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. García Poza

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070602

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZRINY, M, Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields, Colloid. Polym. Sci., 2000, Vol. 278, pps.98-103.	1-13
A	HE, C., et al., In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery, Journal of Controlled Release, 2008, Vol. 127, pps. 189-207.	1-13

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2014/070602

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD **H01F1/44** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
H01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, TXT, MEDLINE, BIOSIS, INSPEC

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ANG, K.L., et al., Magnetic PNIPA hydrogels for hyperthermia applications in cancer therapy, Materials Science and Engineering C, 2007, Vol. 27, págs. 347-351. Resumen; apartado: "2.Experimental methods".	1,7-11,13
A	XUE,D., et al., Viscoelastic gels of guar and xanthan gum mixtures provide long term stabilization of iron micro- and nanoparticles, Journal of Nanoparticle Research, 2012, 14:1239, [en línea], [recuperado el 28.02.2014]. <DOI: 10.1007/s11051-012-1239-0>. Todo el documento.	1-13
A	MAKHOSAXANA, P., et al., Preparation and responsive properties of magnetically soft poly(N-isopropylacrylamide) gels, Macromolecules, 2000, Vol. 33, págs. 1716-1719.	1-13

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
01/12/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
02 de diciembre de 2014 (02/12/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. García Poza
Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2014/070602

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	ZRINY, M, Intelligent polymer gels controlled by magnetic fields, Colloid. Polym. Sci., 2000, Vol. 278, págs.98-103.	1-13
A	HE, C., et al., In situ gelling stimuli-sensitive block copolymer hydrogels for drug delivery, Journal of Controlled Release, 2008, Vol. 127, págs. 189-207.	1-13