



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111755201 A

(43)申请公布日 2020.10.09

(21)申请号 202010185802.X

(22)申请日 2020.03.17

(30)优先权数据

2019-062625 2019.03.28 JP

(71)申请人 索马龙株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 石崎裕久 落合明

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 温剑 陈英俊

(51)Int.Cl.

H01F 1/44(2006.01)

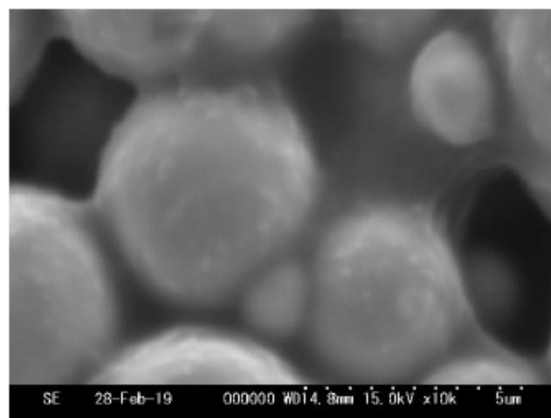
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

磁粘性流体组合物

(57)摘要

本发明提供一种磁性粒子的分散稳定性及流动性出色的磁粘性流体组合物。该磁粘性流体组合物包含磁性粒子、分散媒、粘度调整剂、中空粒子。所述中空粒子的平均一次粒径优选为5~500nm。所述中空粒子优选为从由碳粒子、二氧化硅、交联苯乙烯-丙烯酸所形成的群中选择的至少1种。所述粘度调整剂优选为从由蓖麻油、脂肪酸酰胺、聚烯烃、(甲基)丙烯酸酯所形成的群中选择的至少1种。



1. 一种磁粘性流体组合物, 其特征在于, 包含 (A) 磁性粒子、(B) 分散媒、(C) 粘度调整剂、(D) 中空粒子。

2. 如权利要求1所述的磁粘性流体组合物, 其中, 所述中空粒子的平均一次粒径范围为5~500nm。

3. 如权利要求1或2所述的磁粘性流体组合物, 其中, 所述中空粒子是从由碳粒子、二氧化硅、交联苯乙烯-丙烯酸所形成的群中选择的至少1种。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的磁粘性流体组合物, 其中, 所述 (C) 是从由蓖麻油、脂肪酸酰胺、聚烯烃、(甲基) 丙烯酸酯所形成的群中选择的至少1种。

## 磁粘性流体组合物

### 技术领域

[0001] 本发明是有关于一种磁粘性流体组合物。特别是有关于一种用以控制作用在如制动机、离合器、振动防止装置、振动控制装置的阻尼器这些各种机械装置等物体之间摩擦力的磁粘性流体组合物。

### 背景技术

[0002] 一般而言,磁粘性流体是通过使磁性粒子这种可磁化的金属粒子分散于分散媒中并进行调制而成的。磁粘性流体,在无磁场作用时,作为流体而发挥其功能。另一方面,当使磁场作用时磁性粒子聚集成团而增粘,而具有增大内部应力的特性。

[0003] 由于磁粘性流体中的磁性粒子与分散媒的比重差较大,容易产生磁性粒子的沉淀。而且由于磁性粒子的凝聚力而容易造成硬质泥浆状的沉淀物的产生。

[0004] 此时,若使磁场发挥作用则导致内部应力降低,因此要求提升磁性粒子的分散稳定性以抑制磁性粒子的沉淀。此外,还必须要满足作为流体的流动性。

[0005] 作为改善此类问题点的一例,已知有如下例子,即例如,专利文献1~2。专利文献1是使用有机膨润土或有机锂膨润石(hectorite)等粘土矿物的一例。专利文献2是使用诺伊堡硅土(Neuburg silica)的一例。

[0006] 在专利文献1、专利文献2中所使用的有机膨润土、有机锂膨润石及诺伊堡硅土(Neuburg silica),均作为增调剂而添加的。然而,在分散稳定性及流动性这一方面,仍无法获得满意的结果。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利特开2002-121578号公报

[0010] 专利文献1:日本专利特开2006-286890号公报

### 发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明是有鉴于上述现状,其目的在于提供一种磁性粒子的分散稳定性及流动性出色的磁粘性流体组合物。

[0013] 解决问题的方法

[0014] 本发明者们为了解决上述课题而经过深度探讨的结果,发现通过在包含磁性粒子与分散媒而构成的磁粘性流体中,含有粘度调整剂与中空粒子,便可以解决上述课题,进而完成本发明。

[0015] 即,本发明的磁粘性流体组合物的特征在于,包含(A)磁性粒子、(B)分散媒、(C)粘度调整剂、(D)中空粒子。

[0016] 所述中空粒子的平均一次粒径优选为5~500nm的范围。所述中空粒子优选为从由中空碳粒子、中空二氧化硅粒子、中空交联苯乙烯-丙烯酸粒子所形成的群中选择的至少1

种。

[0017] 此外,所述粘度调整剂优选为从由蓖麻油、脂肪酸酰胺、聚烯烃、(甲基)丙烯酸酯所形成的群中选择的至少1种。

[0018] 发明效果

[0019] 通过本发明,可提供一种磁性粒子的分散稳定性及流动性出色的磁粘性流体组合物。

## 附图说明

[0020] 图1是用扫描式电子显微镜拍摄(A)磁性粒子(羰基铁)的电子显微镜影像图,倍率为45,000倍。

[0021] 图2是在比较例1的磁粘性流体组合物中去除分散媒后,用扫描式电子显微镜拍摄的电子显微镜影像图,倍率为20,000倍。

[0022] 图3是在实施例1的磁粘性流体组合物中去除分散媒后,用扫描式电子显微镜拍摄的电子显微镜影像图,倍率为100,000倍。

## 具体实施方式

[0023] 以下,对本发明的磁粘性流体组合物进行详细说明。

[0024] 另外,在本说明书中,表示数值范围的“~”符号,是表示包含分别记载其上限值及下限值的数值的范围。此外,在数值范围中,当仅有上限值记载其单位时,意味着下限值的单位与上限值的单位相同。

[0025] 在本说明书中阶段性地记载的数值范围上,所记载的某数值范围的上限值或下限值,也可置换成其他阶段性地记载的数值范围的上限值或下限值。

[0026] 此外,在本说明书所记载的数值范围中,以某数值范围所记载的上限值或下限值,也可置换成实施例中所示的数值。

[0027] 在本说明书中,组合物中的各成分的含有率或是含有量为,当在组合物中存在多种相当于各成分的物质,在并无特别加以限定时,意味着组合物中所存在的该多种物质的总和的含有率或含有量。

[0028] (磁粘性流体组合物)

[0029] 本发明的磁粘性流体组合物包含(A)磁性粒子、(B)分散媒、(C)粘度调整剂、(D)中空粒子。

[0030] 一般而言,是指将磁性粒子分散至分散媒中的胶体状的流体。

[0031] 本发明的磁粘性流体组合物通过包含(A)磁性粒子、(B)分散媒、(C)粘度调整剂、(D)中空粒子,从而可抑制磁性粒子的沉淀,并且具有出色的流动性。

[0032] 该理由虽尚未明确,但推测如下。

[0033] 比较图2与图3可知,即使图3的倍率多达5倍,但仍呈现出难以看到中空粒子的状态。因此,推测这是因为与中空粒子成为一体的磁性粒子被粘度调整剂所包覆的缘故。因此,得以抑制中空粒子自磁性粒子的脱离。从而推测,其结果磁性粒子的沉淀受到抑制进而提升分散稳定性与流动性。

[0034] 以下,针对在磁粘性流体组合物所包含的各成分进行说明。

[0035] (A) 磁性粒子

[0036] 本发明的磁粘性流体组合物含有磁性粒子。可因应其目的的磁导率而进行选择。例如,可列举有:磁铁矿、羰基铁、 $\gamma$  氧化铁、锰铁氧体 (manganese ferrite)、钴铁氧体、或是其等与锌、镍之间的複合铁氧体或是钡铁氧体等强磁性氧化物;铁、钴、希土类等强磁性金属;氮化金属;Sendust (注册商标)、Permalloy (注册商标)、Supermalloy (注册商标) 等各种合金等。在这些之中,就保磁力小、磁导率大且为软磁性材料的观点来看,优选为羰基铁。

[0037] 磁性粒子是可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0038] 在本发明的磁粘性流体组合物中,当由外部施加磁场时,已分散的磁性粒子便朝磁场方向进行配向、聚集成团,从而增粘、变化其流动特性及降伏应力。为了显现出此种情况,可设定磁性粒子的平均粒径。具体而言,优选为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 的范围。更优选为 $1\sim 60\mu\text{m}$ 的范围。特别优选为 $5\sim 50\mu\text{m}$ 的范围。考虑到容易分散,磁性粒子的形状则优选为球状或是接近球状。

[0039] 另外,磁性粒子的平均粒径,是指以雷射衍射/散乱式粒径分布测定装置所测定的平均一次粒径。

[0040] 磁性粒子的含有比例为,相对于本发明的磁粘性流体组合物总量,优选 $30\sim 90$ 质量%的范围。更优选为 $40\sim 80$ 质量%的范围。相对于本发明的磁粘性流体组合物总量,将磁性粒子的含有比例设定为 $30\sim 90$ 质量%的范围,从而在使磁场作用时,除了可获得必要的剪切应力,还可发挥作为流体的功能。

[0041] (B) 分散媒

[0042] 本发明的磁粘性流体组合物含有分散媒。只要是常温 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 下为液状、得以分散磁性粒子,则并无特别的限制。例如,可列举有: $\alpha$  烯烃、异烷烃、正烷烃、卤化烃等烃系溶剂、酯系溶剂、二醇系溶剂以及硅类溶剂。作为 $\alpha$  烯烃,可列举有:1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯等。其中,优选为1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯等碳数 $10\sim 14$ 的 $\alpha$  烯烃。此外,作为二醇系溶剂,可列举有:聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、或是环氧乙烷-环氧丙烷共聚物 (ethylene oxide-propylene oxide copolymer)、环氧丙烷-环氧丁烷共聚物 (propylene oxide-butylene oxide copolymer)、及这些的衍生物。

[0043] 分散媒是可单独使用1种,若相溶性良好也可并用2种以上。

[0044] 分散媒于 $40^{\circ}\text{C}$ 时的动粘度,优选为 $2\sim 5000\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围。更优选为 $5\sim 2000\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围。进一步优选为 $5\sim 1000\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围。通过将分散媒于 $40^{\circ}\text{C}$ 时的动粘度设定为 $2\sim 5000\text{mm}^2/\text{s}$ 的范围,在提高分散媒的引火点的同时,还可抑制蒸发,并可容易进行磁性粒子朝分散媒中的分散。另外,动粘度是指通过JIS K2283:2000动粘度试验方法所测定的值。

[0045] 分散媒的含有比例的设定,相对于本发明的磁粘性流体总量,优选为 $5\sim 30$ 质量%的范围,更优选为 $9\sim 25$ 质量%的范围。

[0046] (C) 粘度调整剂

[0047] 本发明的磁粘性流体组合物含有粘度调整剂。例如,可列举有:蓖麻油、加氢蓖麻油、脂肪酸酰胺、蜜蜡、棕榈蜡、亚苄基山梨糖醇 (benzylidene sorbitol)、金属皂、氧化聚乙烯、硫酸酯系阴离子活性剂、聚烯烃、(甲基) 丙烯酸酯、聚异丁烯、乙烯-丙烯共聚物、聚烷基苯乙烯 (Polyalkyl styrene) 等。

[0048] 其中,由于蓖麻油、脂肪酸酰胺、聚烯烃、(甲基) 丙烯酸酯具有出色的磁性粒子的

沉淀抑制效果,且同时容易调整磁粘性流体组合物的粘度,故而优选。

[0049] 粘度调整剂是可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0050] 作为脂肪酸酰胺,例如,可列举有:十八酰胺、油酸酰胺(oleic amide)、芥子酸酰胺(erucic acid amide)、亚甲基双十八酰胺(methylenedistearamide)、乙烯双十八酰胺(ethylenedistearamide)等。其中,优选为十八酰胺、油酸酰胺。脂肪酸酰胺是可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0051] 聚烯烃优选为其数平均分子量为2,000~7,000的范围。通过设定成上述范围,具有出色的磁性粒子的沉淀抑制效果,同时容易调整磁粘性流体组合物的粘度,故而优选。

[0052] 粘度调整剂的含有比例为,相对于本发明的磁粘性流体组合物的总量,优选设定在0.5~10质量%的范围,更优选0.7~9质量%的范围。相对于本发明的磁粘性流体组合物的总量,将粘度调整剂的含有比例设定为0.5~10质量%的范围,从而除了可以抑制磁性粒子的沉淀,还可维持流动性。

[0053] (D) 中空粒子

[0054] 本发明的磁粘性流体组合物含有中空粒子。例如,可列举有:中空碳粒子、中空二氧化硅粒子、中空交联苯乙烯丙烯酸粒子等。其中,优选为中空碳粒子。另外,中空粒子意指具有中空构造的粒子。所谓的中空构造为,除了有以外壳所包围的内部呈现完全空洞状态的构造外,也包含有连粒子内部都以沟形成多个空洞的多孔质构造的概念。

[0055] 作为中空碳粒子的例子,可列举有:将木质素(lignin)进行热分解而得的碳粒子(以下,也称为“木质黑(Lignin black)(注册商标)”)、呈现中空状的碳黑的科琴黑(Ketjen black)(注册商标)、奈米碳球、奈米多孔碳等。

[0056] 木质黑是可采用市售品。例如,可列举大王制纸公司制造的木质黑。

[0057] 科琴黑(Ketjen black)可采用市售品。例如,可列举科琴黑EC300J、EC600JD等, LION SPECIALTY CHEMICALS公司制造。

[0058] 奈米多孔碳可采用市售品。例如,可列举NPC-H、NPC-L、NPC-N等,Neo-Mond公司制造。

[0059] 中空二氧化硅粒子可采用市售品。例如,可列举SiliNax(注册商标)等,日铁矿业株式会社制造、平均一次粒径100nm。

[0060] 作为中空交联苯乙烯-丙烯酸粒子可采用市售品。例如,可列举SX866、SX868等,均由JSR公司制造,平均一次粒径分别为300nm、500nm。

[0061] 中空粒子是可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0062] 中空粒子的一次平均粒径优选为5~500nm的范围。下限值更优选为10nm,特别优选为20nm。上限值更优选为300nm特别优选为100nm。通过将中空粒子的一次粒径设定在5~500nm的范围,在抑制磁性粒子的沉淀的同时,还可抑制中空粒子自磁性粒子的脱离。另外,中空粒子的平均粒径在没有特别限定的情况下,则意指平均外径。

[0063] 中空粒子的含有比例设定,相对于磁粘性流体组合物的总量,优选为0.2~0.8质量%的范围,更优选为0.3~0.7质量%的范围。相对于磁粘性流体组合物的总量,将中空粒子的含有比例设定为0.2~0.8质量%的范围,从而可获得分散稳定性与流动性出色的磁粘性流体组合物。

[0064] 其他成分

[0065] 在本发明的磁粘性流体组合物中,在无损本发明的效果的范围内,除了可以添加所述各成分,因应其目的,还可并用各种其他成分。作为其他成分,例如,可列举:微小磁性粒子、分散剂、流动点降凝剂、极压剂、防锈剂、防氧化剂、防腐蚀剂、金属减活化剂、消泡剂等。

[0066] 作为微小磁性粒子,虽然可采用与上述磁性粒子相同的材料组成,不过,平均粒径为5~50nm,优选为7~40nm。

[0067] 微小磁性粒子的平均粒径,是以动态光散射法所测定的平均一次粒径。

[0068] 分散剂的添加,其用意在于提升对磁性粒子的分散媒的分散性。作为分散剂,可适当使用已知的界面活性剂、高分子分散剂等。而在其中,由分散性的观点来看,优选为界面活性剂。

[0069] 作为分散剂所采用的界面活性剂,例如,可列举:石油磺酸或其盐、合成磺酸或其盐、二十基萘磺酸(eicosyl naphthalenesulfonic acid)或其盐、聚丁烯琥珀酸(polybutene succinic acid)或其盐、芥子酸或其盐等具有羧基、羟基、磺酸基等极性基的烃化合物的阴离子性界面活性剂;聚氧化烯月桂醚(polyoxyalkylene lauryl ether)、聚氧化烯癸醚(polyoxyalkylene decyl ether)、聚氧化烯异癸醚(polyoxyalkylene isodecyl ether)、聚氧化烯十三烷基醚(polyoxyalkylene tridecyl ether)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯癸醚(polyoxyethylene decyl ether)、聚氧乙烯异癸醚(polyoxyethylene isodecyl ether)、聚氧乙烯十三烷基醚(polyoxyethylene tridecyl ether)、聚氧乙烯烷基醚(polyoxyethylene alkyl ether)、聚氧乙烯壬苯基醚(polyoxyethylene nonylphenyl ether)等非离子性界面活性剂;烷基二氨基乙基甘氨酸(alkyl diamino ethyl glycine)等在分子构造中同时具有阳离子部分与阴离子部分的两性界面活性剂;等。

[0070] 界面活性剂是可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0071] (磁粘性流体的制造方法)

[0072] 本发明的磁粘性流体组合物的制造方法,并无特别限定。例如,将磁性粒子、分散媒、粘度调整剂、中空粒子以及根据需要所添加的其他成分,通过如均化器、珠磨机、机械式搅拌机赋予高剪切力的处理机器进行混合的方法。另外,在磁粘性流体的制造中,因应需要也可进行加温或是冷却。

[0073] 【实施例】

[0074] 以下,使用实施例对本发明进行更加详细的说明。

[0075] <实施例1~3、比较例1~4>

[0076] 根据表1所示的质量比,将各种成分置入烧杯中,以80℃进行加温10分钟后,使用均化器,以100rpm进行搅拌1分钟,制造出磁粘性流体组合物。将制造出的磁粘性流体组合物置入样品瓶No.7(AS-ONE公司制造、50ml)内25ml,评估分散稳定性与流动性。

[0077] 有关评估方法将于后详述。

[0078] 另外,使用的原材料如以下所示。

[0079] (A) 磁性粒子

[0080] (a1) 羰基铁(球状粒子,  $D_{50}=8\mu\text{m}$ )

[0081] (B) 分散媒

- [0082] (b1) 聚亚烷基二醇 (polyalkylene glycol) (动粘度 $30\text{mm}^2/\text{s}$ ,  $40^\circ\text{C}$ )
- [0083] (b2)  $\alpha$  烯烃 (动粘度 $15\text{mm}^2/\text{s}$ ,  $40^\circ\text{C}$ )
- [0084] (C) 粘度调整剂
- [0085] (c1) 蓖麻油
- [0086] (c2) 十八酰胺
- [0087] (D) 中空粒子
- [0088] (d1) 中空碳粒子 (科琴黑 EC300J, 平均一次粒径:  $39\text{nm}$ 、LIION SPECIALTY CHEMICALS 公司制造)
- [0089] 其他成分
- [0090] 分散剂: 聚氧化烯癸醚
- [0091] <分散稳定性的评估>
- [0092] 将磁粘性流体置入样品瓶内, 以  $23^\circ\text{C}$ 、经过 240 小时后, 测定磁性粒子含有层与分散媒层 (上澄层) 的厚度。将相对于磁性粒子含有层与分散媒层的总厚度的分散媒层厚度, 以百分比表示的值 (分离率) 作为评估值。将所得的结果揭示于表 1。另外, 分离率优选为 10% 以下, 更优选为 5% 以下, 特别优选为 3% 以下。
- [0093] <流动性的评估>
- [0094] 上述分散稳定性的评估中, 将经过 240 小时后的磁粘性流体倾斜  $45^\circ$ , 评估磁性流体的流动性。评估基准是如下所示。
- [0095] A: 倾斜 10 秒时, 已流动  $10\text{mm}$  以上
- [0096] B: 倾斜 20 秒时, 已流动  $10\text{mm}$  以上 (除了 A 评估的试样以外)
- [0097] C: 倾斜 20 秒时, 流动未达  $10\text{mm}$
- [0098] D: 倾斜 20 秒时, 并未流动
- [0099] 【表 1】

[0100]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
(A)	磁性粒子	(a1) 羰基铁	20	20	20	20	20	20
(B)	分散媒	(b1) 聚亚烷基二醇	4	4	4	4	4	4
		(b2) $\alpha$ 烯烃	1	1	1	1	1	1
(C)	粘度调整剂	(c1) 蓖麻油	0.25	2.25		0.25		2.25
		(c2) 十八酰胺		0.25				
(D)	分散剂	(d1) 中空碳粒子	0.06	0.15	0.06		0.15	
		聚氧化烯癸醚	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
评估结果		分散稳定性 (%)	0	0	0	20	0	30
		流动性 (倾斜 $45^\circ$ )	A	A	A	A	D	A

[0101] 如表 1 所示, 得知在未含有 (C) 粘度调整剂的比较例 1、3 中, 经过 240 小时后, 虽然分散稳定性呈现良好, 但却无法获得流动性。此外, 在未含有中空粒子的比较例 2、4 中, 则有虽然获得流动性, 但在分散稳定性方面却不佳的状况。与此相对, 在均含有 (A) 磁性粒子、(B) 分散媒、(C) 粘度调整剂以及 (D) 中空粒子的实施例 1~3 中, 均可满足分散稳定性及流动性, 而得以确认本发明的效果。



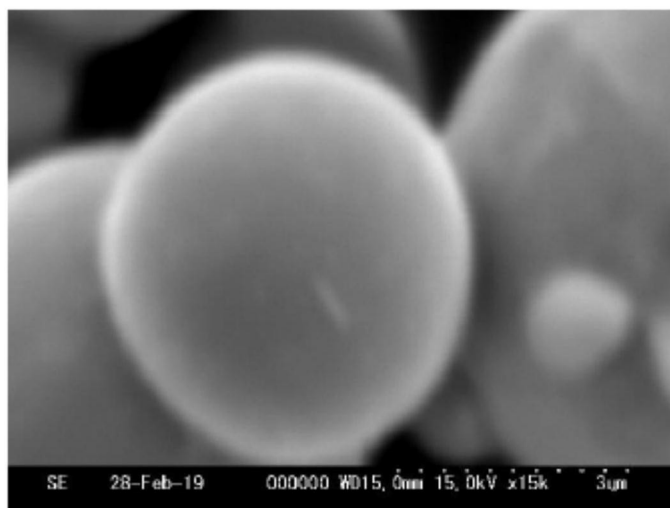


图1

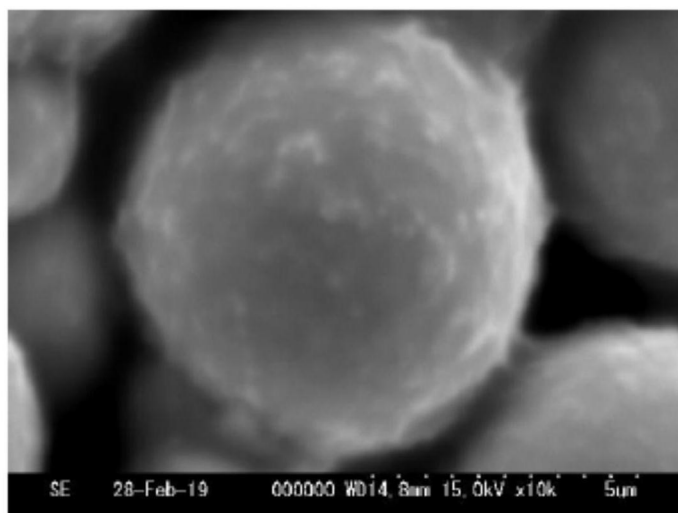


图2

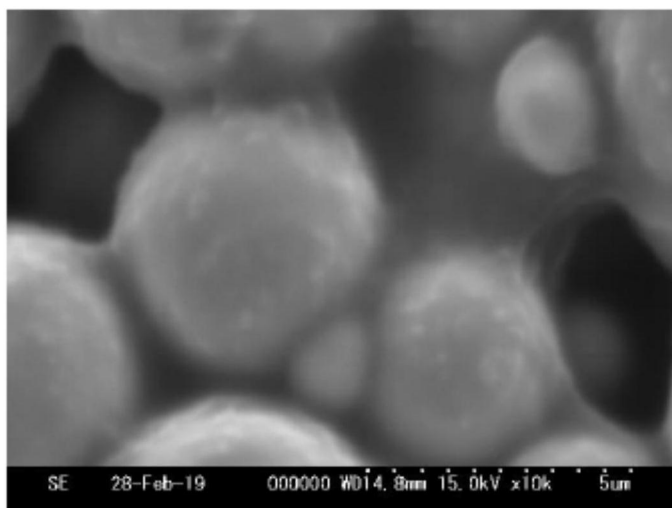


图3