

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
31 de diciembre de 2014 (31.12.2014) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/207268 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01F 1/44 (2006.01) *B82Y 25/00* (2011.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/070443

(22) Fecha de presentación internacional:
28 de junio de 2013 (28.06.2013)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

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

(72) Inventores: **IGLESIAS SALTO, Guillermo Ramón**;
OTRI - Universidad de Granada, Complejo Administrativo
Triunfo, Avda. Hospicio s/n, E-18071 Granada (ES).
GARCÍA LÓPEZ-DURÁN, Juan de Dios; OTRI -
Universidad de Granada, Complejo Administrativo
Triunfo, Avda. Hospicio s/n, E-18071 Granada (ES).
LÓPEZ LÓPEZ, Modesto Torcuato; OTRI - Universidad
de Granada, Complejo Administrativo Triunfo, Avda.
Hospicio s/n, E-18071 Granada (ES). **AHUALLI YAPUR,**
Silvia Alejandra; OTRI - Universidad de Granada,
Complejo Administrativo Triunfo, Avda. Hospicio s/n, E-
18071 Granada (ES). **DELGADO MORA, Ángel**
Vicente; OTRI - Universidad de Granada, Complejo
Administrativo Triunfo, Avda. Hospicio s/n, E-18071
Granada (ES). **MORAL MUÑOZ, Mónica**; OTRI -

Universidad de Granada, Complejo Administrativo
Triunfo, Avda. Hospicio s/n, 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, 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, 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,
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))

(54) Title: MAGNETORHEOLOGICAL FLUID, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND SHOCK ABSORBER CONTAINING SAME

(54) Título : FLUIDO MAGNETORREOLOGICO, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y AMORTIGUADOR QUE LO CONTIENE

(57) Abstract: The invention relates to a composition of a magnetorheological fluid (MR fluid) consisting of a suspension of magnetic particles dispersed in a carrier liquid of an oily nature. The magnetic particles of the MR fluid of the invention have an extreme bimodal size distribution. The invention also relates to the method for the production of said composition, to the uses thereof, and to a shock absorber containing same.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a una composición de un fluido magnetorreológico (FMR) constituido por una suspensión de partículas magnéticas dispersas en un líquido portador de naturaleza oleosa. Las partículas magnéticas del FMR de la presente invención poseen una distribución de tamaños bimodal extrema. También se refiere a su método de obtención, sus usos y un amortiguador que la contiene.



WO 2014/207268 A1

**FLUIDO MAGNETORREOLOGICO, MÉTODO DE PREPARACIÓN Y
AMORTIGUADOR QUE LO CONTIENE**

La presente invención se refiere a una composición de un fluido magnetorreológico (FMR) constituido por una suspensión de partículas magnéticas dispersas en un líquido portador de naturaleza oleosa. Las partículas magnéticas del FMR de la presente invención poseen una distribución de tamaños bimodal extrema. También se refiere a su método de obtención, sus usos y un amortiguador que la contenga.

ESTADO DE LA TECNICA ANTERIOR

Los fluidos magnéticos son suspensiones coloidales formadas por partículas ferromagnéticas, ferrimagnéticas o superparamagnéticas dispersas en un líquido portador. Cuando el diámetro de las partículas magnetizables es del orden de una micra, se denominan fluidos magnetorreológicos (FMR). Presentan la importante propiedad de variar sus propiedades reológicas de manera reversible y muy rápida (milisegundos) al ser sometidos a un campo magnético externo. Se puede conseguir que un FMR cambie desde el comportamiento típico de un fluido viscoso newtoniano hasta el de un fluido plástico que posee esfuerzo umbral y viscosidad elevados bajo la acción de un campo magnético externo, fenómeno que se conoce como efecto magnetorreológico (MR).

Esta propiedad hace que los FMR posean una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Ejemplos de tales en ingeniería son: amortiguación de vibraciones periódicas y no periódicas, frenado, embragues, protección antisísmica de estructuras, asientos antivibratorios, etc. También se están aplicando en biomedicina en el diseño de prótesis inteligentes para articulaciones óseas o como vehículos portadores de fármacos.

Para conseguir que un FMR presente un efecto MR suficientemente intenso es necesario que sea estable frente a procesos de agregación y sedimentación de las partículas que se encuentran en suspensión. Se ha de tener en cuenta que para conseguir un efecto MR intenso se requieren elevadas concentraciones (hasta el 50 % en fracción de volumen) de partículas magnetizables que poseen una densidad muy elevada y una pequeña magnetización remanente. De ahí que

se produzca la agregación entre partículas por interacción magnética y su rápida sedimentación. Si una vez que se ha producido la separación de fases, no es fácil redispersar la suspensión, el FMR deja de ser útil para la mayor parte de sus potenciales aplicaciones.

5

Actualmente, existen numerosas patentes sobre fluidos magnetorreológicos para su uso como lubricantes en distintos sistemas de amortiguación. En las siguientes patentes se incluyen revisiones sobre las mismas: US 5,985,168; US 6,427,813; US 6,818,143.

10

Los FMR para amortiguadores poseen varias características comunes: (i) son suspensiones coloidales multi-componentes tanto en la fase sólida como en la líquida; (ii) la fase sólida suele contener partículas micrométricas magnetizables y frecuentemente agentes tixotrópicos espesantes no magnéticos (por ejemplo sílice y/o arcillas orgánicas); (iii) la fase líquida es oleosa y contiene compuestos antioxidantes, antidesgaste y modificadores de viscosidad.

15

Se han propuesto diferentes alternativas a los FMR clásicos, es decir, a los FMR que solo contienen partículas magnetizables de tamaño micrométrico dispersas en una fase líquida no magnética. Cabe citar entre dichas propuestas, los FMR que emplean ferrofluidos como fase líquida (US 5,549,837).

20

Los ferrofluidos son suspensiones de partículas magnéticas con tamaño del orden de 10 nm, que bajo la acción de campos magnéticos intensos pueden aumentar significativamente su viscosidad (efecto magneto-viscoso) pero sin llegar a presentar comportamiento plástico, es decir, no presentan esfuerzo umbral como ocurre en los FMR.

25

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

30

La presente invención se refiere a una composición cualitativa y cuantitativa de fluidos magnetorreológicos (FMRs) que contienen partículas magnéticas dispersas en un líquido portador. Las partículas magnéticas del FMR de la presente invención poseen una distribución de tamaños bimodal extrema.

35

A lo largo de la presente invención, se entenderá por "partículas nanométricas" o

“nanopartículas” a partículas cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 100 nanómetros. Asimismo, se entenderá por “partículas micrométricas” o “micropartículas” a partículas cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 100 micras.

5

Se entenderá que un FMR posee o presenta “bimodalidad”, o que es un “fluido bimodal” cuando existen micropartículas y nanopartículas magnéticas dispersas en el fluido.

10

Se entenderá que un FMR posee o presenta “bimodalidad extrema” cuando la diferencia de diámetro entre las partículas micrométricas y nanométricas es mayor o igual a dos órdenes de magnitud. Es decir, el diámetro medio de las micropartículas, D , es al menos 100 veces el diámetro medio de las nanopartículas ($D > 100 \cdot d$)

15

20

Las nanopartículas magnéticas presentes en el FMR son capaces de conferir estabilidad coloidal a la suspensión resultante, es decir, de evitar la agregación entre las micropartículas magnéticas. De este modo se consigue que el FMR resultante tenga las siguientes características: (1) que sedimente muy lentamente, (2) que forme sedimentos muy poco compactos y, por tanto, fácilmente redispersables, y (3) que además presente un efecto MR de intensidad similar o mayor al de un FMR que contenga una sola una población de partículas magnéticas de tamaño micrométrico y distintos aditivos dispersantes y viscosizantes no magnéticos, todos ellos dispersos o disueltos en el líquido portador.

25

30

Así, la composición del fluido magnetorreológico comprende un líquido portador y partículas magnetizables de tamaño nanométrico y micrométrico dispersas en dicho líquido portador. Para conseguir una adecuada dispersión de las nanopartículas magnéticas en el líquido portador, normalmente aceite, se añaden agentes tensioactivos cuyas moléculas se adsorben en la interfase sólido-líquido. Para proporcionar al producto prestaciones específicas de la aplicación a la que se destine, se pueden añadir otros aditivos, tales como antioxidantes, anticorrosivos y mejoradores de fricción.

35

En una realización preferida, el FMR de la presente invención no contiene aditivos sólidos distintos de las partículas magnéticas y, además, se evitan los procesos de agregación y sedimentación. En consecuencia, se puede usar como lubricante tanto para la fabricación de amortiguadores hidráulicos como para amortiguadores de fricción.

El FMR de la invención es muy estable en el tiempo y es posible regular sus propiedades reológicas por acción de un campo magnético externo. En este sentido, se le puede denominar lubricante activo, puesto que su función consiste en facilitar que un amortiguador responda ante impulsos mecánicos externos en forma proporcionada a la intensidad de los mismos.

La formulación que se propone en la presente invención para el FMR es de realización sencilla y no posee esfuerzo umbral, entendiéndose como "esfuerzo umbral" el esfuerzo mínimo y que a partir del cual, un fluido magnetoreológico (FMR) se comporta como un sólido hasta que se alcanza dicho "esfuerzo umbral" tal que, superado este, el fluido comienza a fluir FMR comportándose como líquido, que se comporta como sólido, se comporta como un líquido. Así, cuando el campo magnético es nulo, un FMR con esfuerzo umbral nulo funciona como un lubricante típico, o no activo. Al aplicar un campo magnético aparece un esfuerzo umbral y aumenta su viscosidad en un intervalo muy amplio dependiendo de la intensidad de dicho campo, de la fracción de volumen de partículas micrométricas magnetizables y de la fracción de volumen de nanopartículas magnéticas contenidas en el líquido portador.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un fluido magnetorreológico (FMR) que comprende:

- a. un líquido portador; y
- b. al menos dos tipos de partículas magnéticas, dispersas en el líquido portador (a):
 - i. nanopartículas magnéticas que contienen un agente tensioactivo; y
 - ii. micropartículas magnéticas.

El cociente entre los diámetros medios de las partículas micrométricas y el de las partículas nanométricas se encuentra en un orden de magnitud de entre 100 y

10000. En el caso extremo de nanopartículas de 1 nanómetro y partículas de 100 micras, $D/d = 100000$, para el caso opuesto, con nanopartículas de 100 nanómetros y partículas de 1 micras $D/d = 10$. Así, $10 < D/d < 100000$.

- 5 Una realización preferida, el fluido magnetorreológico de la presente invención presenta bimodalidad extrema. Es decir, comprende micropartículas cuyo diámetro medio, D , es al menos 100 veces el diámetro medio de las nanopartículas ($D > 100 \cdot d$)
- 10 En otra realización preferida, las partículas de rango micrométrico poseen un diámetro medio de entre 1 μm y 10 μm , mientras que las de rango nanométrico tienen un diámetro medio de entre 5 nm y 50 nm, preferiblemente de entre 5 nm y 20 nm y más preferiblemente de unos 10 nm de diámetro medio.
- 15 En particular, las partículas nanométricas que se encuentran en el FMR bimodal pueden ser partículas de ferritas magnéticas de fórmula estequiométrica $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, donde M es un metal divalente.
- 20 En una realización preferida las nanopartículas son de magnetita, ferrita de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), ferrita de níquel ($\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), ferrita de bario ($\text{BaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), ferritas mixtas que contienen como metal divalente cobalto, níquel y/o bario, en cualquier proporción relativa, o cualquiera de sus combinaciones.
- 25 En una realización aún más preferida las partículas nanométricas son partículas superparamagnéticas de cualquiera de las ferritas magnéticas mencionadas en el párrafo anterior, y más preferiblemente estas partículas tienen un tamaño medio de aproximadamente 10 nm.
- 30 La fracción de volumen de partículas nanométricas contenidas en el FMR resultante ha de ser la mínima imprescindible para: (i) minimizar la sedimentación; (ii) conseguir una fácil redispersión de las partículas micrométricas magnetizables que se dispersan en el mismo; y (iii) reducir el coste del FMR final.
- 35 La disminución de la velocidad de sedimentación y la facilidad para redispersar el FMR se debe a que las partículas nanométricas forman una nube o halo alrededor de las micrométricas por atracción magnética entre ambos tipos de partículas. No

llegan a formarse hetero-agregados (entre micro- y nanopartículas) compactos porque las moléculas de tensioactivo adsorbidas sobre las nanopartículas imponen una barrera estérica que impide que se adhieran a las micropartículas. La existencia de dicho halo protector evita que, en ausencia de campo magnético externo, las micropartículas puedan formar homo-agregados por el efecto combinado de las interacciones de van der Waals y magnética. La fuerza de atracción magnética en ausencia de campo externo aplicado tiene su origen en la pequeña imanación remanente que poseen las micropartículas magnetizables, a pesar de que son magnéticamente blandas (poseen un ciclo de histéresis muy estrecho).

10

La fracción de volumen de partículas nanométricas capaz de reducir significativamente la velocidad de sedimentación en el FMR se encuentra entre el 1 % y el 20 % del volumen total del FMR.

15

En una realización más preferida la fracción de volumen de partículas nanométricas en el FMR resultante se encuentra entre el 1 % y el 7 % del volumen total del FMR. En una realización aún más preferida la fracción de volumen de partículas nanométricas se encuentra en torno al 3 % del volumen total del FMR.

20

El tensioactivo que se utiliza para evitar la agregación y posterior sedimentación de las partículas nanométricas en el líquido portador puede ser un ácido graso o una sal de ácido graso.

En una realización más preferida el tensioactivo es ácido oleico.

25

En otra realización preferida el tensioactivo es estearato de aluminio o estearato de litio.

En el FMR también se dispersan partículas magnetizables micrométricas ferromagnéticas o ferrimagnéticas. Por partículas micrométricas se entiende partículas con tamaño medio entre 1 μm y 10 μm , preferiblemente con tamaño medio entorno a una micra. La forma de estas partículas puede ser esférica y también pueden ser partículas con forma de fibra con una relación de aspectos entre 1 y 10. Dichas partículas pueden ser de material magnético puro o pueden hallarse ocluidas en una matriz polimérica, preferiblemente esta matriz es un copolímero de etilenglicol y metacrilato.

35

En una realización preferida las partículas magnetizables micrométricas son de magnetita.

- 5 En una realización más preferida las partículas micrométricas magnetizables son de hierro, cobalto, níquel o de aleaciones de hierro-cobalto-níquel en cualquier proporción relativa entre los tres metales. En una realización aún más preferida las partículas micrométricas magnetizables son partículas de hierro.
- 10 Los lubricantes que se proponen son suspensiones magnetorreológicas estables con contenidos de partículas magnéticas micrométricas entre el 10 % y el 50 % del volumen total del FMR. En una realización preferida la fracción de volumen de partículas micrométricas magnetizables se encuentra entre el 25 % y el 35 % del volumen total del FMR. En una realización aún más preferida la fracción de volumen
- 15 de partículas micrométricas magnetizables es de aproximadamente el 30 % del volumen total del FMR.

El lubricante magnetorreológico de la presente invención puede tender a formar un sedimento, compuesto por las partículas más voluminosas presentes en la

20 suspensión, tras largos periodos de almacenamiento. Sin embargo, dicho sedimento es muy poco compacto, lo que facilita la redispersión y homogeneización del producto de forma rápida y sin oponer una resistencia mecánica elevada. Sin duda la ausencia de otros aditivos constituidos por partículas sólidas no magnéticas u otros aditivos disueltos en el líquido portador con el fin de aumentar su viscosidad, y la

25 eficacia como estabilizantes de las nanopartículas magnéticas presentes en el FMR propuesto, contribuyen de forma notable a la fácil redispersión del producto.

El comportamiento magnetorreológico del FMR se caracteriza por: (i) en ausencia de campo magnético se comporta como un líquido prácticamente newtoniano con baja

30 viscosidad y un esfuerzo umbral prácticamente nulo; (ii) en presencia de campos magnéticos intensos (inducción magnética externa B hasta del orden de 1 Tesla) se obtienen esfuerzos umbrales (comportamiento plástico) y viscosidades muy elevados; (iii) los valores de esfuerzo umbral alcanzados en los FMR de la presente invención son del mismo orden que los obtenidos en FMR que sólo contienen

35 partículas micrométricas magnetizables dispersas en un líquido portador que contenga aditivos estabilizantes y viscosizantes no magnéticos recién

homogeneizado; (iv) los valores de esfuerzo umbral alcanzados en los FMR de la presente invención son mucho mayores que los obtenidos en FMR que contienen sólo partículas magnetizables micrométricas dispersas en un líquido portador puro (es decir, con una sola población de micropartículas magnéticas o distribución monomodal) transcurrido un tiempo en reposo tras la homogeneización del orden de 10 minutos.

Se entiende por aceite base de la presente invención un aceite mineral o un aceite de silicona con viscosidad en el intervalo 10 mPa·s - 1000 mPa·s. En una realización preferida se añaden al aceite base agentes anticorrosivos y antioxidantes como pueden ser, pero sin limitarse, aditivos de naturaleza amínica, fenólica o sus mezclas en un rango de concentración menor de 5 g/100 mL de aceite base, más preferiblemente de entre 0,25 y 5 g/100 mL de aceite base, y aún más preferiblemente entre 0,35 y 3 g/100 mL de aceite base, y más preferiblemente entre 0,5 y 1 g/100 mL de aceite base. La viscosidad del aceite base puede encontrarse preferiblemente entre 20 y 100 mPa·s para su uso posterior en amortiguadores hidráulicos y entre 100 y 1000 mPa·s para su uso posterior en amortiguadores de fricción.

El líquido portador puede estar en una proporción de entre el 30% y el 89% del volumen de total del FMR.

El FMR se prepara dispersando en primer lugar las partículas nanométricas magnéticas, preferiblemente de unos 10 nm de tamaño medio, en un aceite base y la suspensión se estabiliza mediante la adición de un agente tensioactivo. En segundo lugar, en la suspensión resultante de partículas nanométricas, se dispersan partículas magnetizables de tamaño micrométrico. Tanto las partículas nanométricas como las micrométricas pueden ser de distintos materiales ferro- o ferrimagnéticos. Además, se describe el método de preparación y se incluyen ejemplos de medidas de sedimentación, redispersión y propiedades reológicas en presencia de campo magnético externo. Finalmente, se incluyen ejemplos de ensayos mecánicos en un amortiguador hidráulico para automoción en el que el FMR de la presente invención actúa como lubricante.

Por tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un método de preparación del FMR de la invención que comprende los siguientes pasos:

- 5 a. dispersar en el líquido portador, preferiblemente aceite base con o sin aditivos, las nanopartículas magnéticas, recubiertas por tensioactivo estabilizante, de forma gradual bajo agitación continua hasta obtener un fluido homogéneo;
- b. agregar las partículas magnéticas de tamaño micrométrico en forma gradual al fluido obtenido en el paso (a) mientras continúa la agitación hasta obtener un FMR homogéneo.

10 Otro aspecto de la presente invención se refiere el uso del FMR como lubricante para amortiguadores, preferiblemente amortiguadores hidráulicos o amortiguadores de fricción.

15 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas o características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la
20 presente invención.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

25 **Fig. 1.-** Representa la frecuencia relativa (adimensional) del circuito oscilante sensor en función del tiempo (en minutos) de distintas muestras de FMR. Las muestras contienen partículas micrométricas de hierro y nanopartículas de magnetita dispersas en aceite base en las siguientes concentraciones: (1) 32 % v/v de Fe y 1,55 % v/v de Fe_3O_4 ; (2) 32 % v/v de Fe y 3,1 % v/v de Fe_3O_4 ; (3) 32 % v/v de Fe y 6,2 % v/v de Fe_3O_4 .

30 **Fig. 2.-** Representa la fuerza de penetración en el sedimento en función de la distancia penetrada en distintas muestras de FMR que contienen las siguientes concentraciones de Fe micrométrico y magnetita nanométrica en aceite base: (1) 32 % v/v de hierro; (2) 32 % v/v de hierro y 1,55 % v/v de magnetita; (3) 32 % v/v de hierro disperso y 6,2 % v/v de magnetita; (4) 32 % v/v de hierro y 7,9 % v/v de magnetita. **Fig. 2A.-** Se muestran resultados en suspensiones recién preparadas;

35

Fig. 2B.- Se muestran resultados en suspensiones tras permanecer 6 días en reposo desde su preparación.

5 **Fig. 3.-** Representa el esfuerzo de cizalla (σ) frente a velocidad de deformación (dy/dt), para los valores crecientes de intensidad de campo magnético (H) del campo externo aplicado que se indican. La muestra ensayada contiene partículas de hierro micrométrico al 32 % v/v dispersas en medio oleoso.

10 **Fig. 4.-** Representa el esfuerzo de cizalla (σ) frente a velocidad de deformación (dy/dt), para los valores crecientes de intensidad de campo magnético (H) del campo externo aplicado que se indican. La muestra utilizada contiene micropartículas de hierro al 32 % v/v y nanopartículas de magnetita al 7,9 % v/v.

15 **Fig. 5.-** Representa el esfuerzo umbral (σ_y) obtenido por ajuste a la ecuación de Bingham (en reogramas como los mostrados en las Figs. 3 y 4) en función de la intensidad del campo magnético aplicado (H). Las muestras de FMR ensayadas contienen las siguientes concentraciones de micropartículas de hierro y nanopartículas de magnetita en aceite base: (a) 32 % v/v de Fe; (b) 32 % v/v de Fe y 1,55 % v/v de magnetita; (c) 32 % v/v de Fe y 3,1 % v/v de magnetita; (d) 32 % v/v de Fe y 6,2 % v/v de magnetita; (e) 32 % v/v de Fe y 7,9 % v/v de magnetita.

25 **Fig. 6.-** Representa la viscosidad (η_B) obtenida por ajuste a la ecuación de Bingham (en reogramas como los mostrados en las Figs. 3 y 4) en función de la intensidad del campo magnético aplicado (H). Las muestras de FMR ensayadas contienen las siguientes concentraciones de micropartículas de hierro y nanopartículas de magnetita en aceite base: (a) 32 % v/v de Fe; (b) 32 % v/v de Fe y 1,55 % v/v de magnetita; (c) 32 % v/v de Fe y 3,1 % v/v de magnetita; (d) 32 % v/v de Fe y 6,2 % v/v de magnetita; (e) 32 % v/v de Fe y 7,9 % v/v de magnetita.

30 **Fig. 7.-** Representa la fuerza en función de desplazamiento (D) en compresión (Comp.) y en tracción (Trac.) en un ensayo de fricción en amortiguador para valores crecientes ("c") de intensidad de corriente (I) entre 0 y 6 A. El fluido contiene 32% v/v de micropartículas de hierro y un 3,7 % v/v de nanopartículas de magnetita dispersas en aceite base.

35

Fig. 8.- Representa la fuerza (en posición $D = 0$) en compresión (Comp.) y tracción (Trac.) en función de intensidad de corriente (I) en un ensayo de fricción en amortiguador para el fluido que contiene 32% v/v de micropartículas de hierro y un 3,7 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base.

Fig. 9.- Representa la fuerza en función de la velocidad para intensidades de corriente crecientes ("I c.") en el intervalo de 0 a 6 A en la etapa 2 de un ensayo de caracterización para la muestra que contiene 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 3,7 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base.

Fig. 10.- Representa la fuerza máxima en función de la velocidad máxima obtenida en compresión (Comp.) y tracción (Trac.) para oscilaciones con distinta frecuencia en las etapas 2 a 7 de un ensayo de caracterización, para las intensidades de corriente crecientes ("I c.") entre 0 y 6 A, en un fluido con 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 3,7 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base.

Fig. 11.- Representa la fuerza máxima en función de la intensidad de corriente en la etapa 7 de un ensayo de caracterización, para un FMR compuesto por 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 3,7 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base, tanto en compresión (Comp.) como en tracción (Trac.).

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del FMR de la presente invención.

Formulaciones

Se procedió a la formulación de varios fluidos con las siguientes composiciones:

- Formulación 1.- La formulación (descrita en la patente ES20060235) consiste en hierro a una concentración del 32% en fracción de volumen total del FMR; concentración de estearato de aluminio: 0,2 g en 100 mL de aceite base; concentración de modificador de viscosidad: 2 g en 100 mL de aceite base. El

aceite base es un aceite mineral de REPSOL-YPF con viscosidad a 25 °C de 23,5 mPa·s.

5 • Formulación 2.- Formulación que contiene un 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 1,55 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base. El aceite base es un aceite mineral de REPSOL-YPF de viscosidad 23,5 mPa·s.

10 • Formulación 3.- Formulación que contiene un 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 3,1 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base. El aceite base es un aceite mineral de REPSOL-YPF de viscosidad 23,5 mPa·s.

15 • Formulación 4.- Formulación que contiene un 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 6,2 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base. El aceite base es un aceite mineral de REPSOL-YPF de viscosidad 23,5 mPa·s.

20 • Formulación 5.- Formulación que contiene un 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 7,9 % v/v de nanopartículas de magnetita en aceite base. El aceite base es un aceite mineral de REPSOL-YPF de viscosidad 23,5 mPa·s.

25 Las partículas micrométricas de hierro utilizadas poseen las siguientes características: pureza mínima 97,5 % de hierro; densidad 7,5 g/cm³; diámetro medio ± desviación típica: 930 ± 330 nm; permeabilidad magnética relativa inicial 1320; imanación de saturación 1720 kA/m; imanación remanente 11 kA/m; campo coercitivo 1,5 kA/m.

30 Las nanopartículas de magnetita se obtuvieron mediante síntesis química durante la cual se adsorbió un tensioactivo estabilizante (ácido oleico) sobre las partículas. La reacción de síntesis seguida se describe en un trabajo publicado por López-López y cols. [M. T. López-López, J. D. G. Durán, A. V. Delgado, F. González-Caballero, J. Colloid Interface Sci., volumen 291, páginas 144–151 (2005)]. Estas poseen las siguientes características: diámetro medio ± desviación típica: 7,8 ± 0,3 nm; permeabilidad magnética relativa inicial 6,7; imanación de saturación: 410 kA/m; imanación remanente: 1,9 kA/m; campo coercitivo: 1,8 kA/m.

35 Se puso a punto un protocolo simple y sistemático de preparación de las suspensiones que optimiza el mojado de las partículas de hierro, lo que contribuye a

la homogeneidad de los FMR resultantes y, en consecuencia, a su estabilidad y mejor respuesta MR.

5 Se partió de un aceite base con una viscosidad de 23,5 mPa·s al que se le añadieron los aditivos anticorrosivos y antioxidantes, que mejoran su estabilidad térmica y oxidativa. Estos aditivos fueron una mezcla de naturaleza amínica y fenólica como por ejemplo: difenilamina (0,5 % en peso) y 2,6-di-terc-butilfenol (0,5 % en peso).

10 Posteriormente, se prepararon las suspensiones de nanopartículas de magnetita mezclando éstas en el aceite durante un tiempo mínimo de 10 minutos mediante un agitador mecánico a 200 rpm.

15 Y por último se añadieron las partículas de hierro gradualmente bajo agitación por un periodo de tiempo mínimo de 10 minutos en las condiciones anteriormente mencionadas.

Sedimentación

20 Se diseñó un equipo específico para la medida de sedimentación en FMR concentrados (opacos) basado en fenómenos de inducción electromagnética (equipo reivindicado en la solicitud de patente P2006601189). El método consiste esencialmente en medir la frecuencia de resonancia en función del tiempo de sedimentación en un circuito formado por una bobina y un condensador en paralelo.

25 La bobina "sensora" rodea el tubo de ensayo en que se encontraban las muestras del FMR con la siguiente concentración de micropartículas de hierro y nanopartículas de magnetita:

- 30 (1) Formulación 2.- 32 % v/v de hierro y 1,55 % v/v de magnetita.
(2) Formulación 3.- 32 % v/v de hierro y 3,1 % v/v de magnetita.
(3) Formulación 4.- 32 % v/v de hierro y 6,2 % v/v de magnetita.

Se calculó una frecuencia relativa f_r como el cociente entre la frecuencia inicial (suspensión homogénea) y la frecuencia en cualquier instante posterior. La
35 frecuencia relativa depende exclusivamente de la fracción de volumen de partículas

magnéticas (ϕ) en la zona de la suspensión rodeada por la bobina sensora, de forma que f_r decrece cuando disminuye ϕ y viceversa.

5 Se consiguió un FMR estable durante un tiempo no inferior a 7 días cuando el contenido de magnetita nanométrica es mayor de aproximadamente el 3 % v/v y el contenido de hierro es del 32 % v/v. La **Figura 1** ilustra un ejemplo de este comportamiento. En dicha Figura 1 se comparan los ensayos de sedimentación de las muestras que contienen una fracción de volumen del 32 % de hierro y una concentración de magnetita entre 1,55 % y 6,2 % v/v. Se puede observar que se
10 obtiene un FMR prácticamente estable con una concentración de al menos un 3 % v/v de magnetita. El incremento de la concentración de nanopartículas de magnetita por encima del 3 % v/v no representa una mejora significativa en la estabilidad del FMR resultante.

15 **Redispersión**

En la bibliografía sobre las aplicaciones tecnológicas de los FMR se menciona frecuentemente que uno de los principales factores limitativos de estos fluidos para su uso como lubricantes reside, incluso más que en evitar que sedimenten,
20 en la dificultad de redispersión de los mismos tras prolongado tiempo en reposo. Esta dificultad proviene de dos fenómenos fundamentalmente: (i) la existencia de agregados entre partículas magnéticas que coagulan a causa de la magnetización remanente de las mismas; y/o (ii) tras largo tiempo de uso, en aquellos FMR que contienen partículas que forman geles espesantes (sílice, arcillas orgánicas) para
25 impedir la sedimentación, suelen aparecer sedimentos cada vez más compactos por desgaste del material sólido. De ahí que hayamos procedido a estudiar la rigidez del sedimento tras distintos tiempos en reposo de los lubricantes.

Este ensayo consistió en realizar pruebas de penetración. Para ello se midió la
30 fuerza necesaria para penetrar el sedimento con una aguja estándar en función del tiempo. La aguja utilizada estaba compuesta por un vástago cilíndrico al que se acoplaba una punta cónica. El vástago tenía una longitud de 58 mm y diámetro 3,0 mm; la punta cónica tenía 25,4 mm de longitud y 4,00 mm de diámetro máximo. El peso del conjunto vástago-punta fue de 2,50 g. El vástago se unió
35 verticalmente y por debajo a una balanza de precisión Mettler AE163 (sensibilidad $\pm 0,1$ mg). Las suspensiones a ensayar se introdujeron en tubos de ensayo (altura

40 mm; diámetro 9 mm) acoplados a un motor eléctrico que permitió elevarlos verticalmente a una velocidad de 10 mm/s. Antes de iniciar cada ensayo la balanza se puso a cero y a continuación se hizo ascender el tubo de ensayo de modo que la aguja iba penetrando en la suspensión. Se registró la fuerza necesaria para penetrar y después extraer la aguja de la suspensión en función de la distancia recorrida.

En la **Figura 2** se representa la fuerza de penetración en función del tiempo en un ciclo de penetración/extracción de la aguja para las distintas muestras ensayadas que contienen un 32 % v/v de Fe en medio oleoso (formulación 1) o bien en FMRs que, además de un 32 % v/v de Fe, contienen 1,55 %, 6,2 % y 7,9 % v/v de magnetita (formulaciones 2, 4 y 5, respectivamente). En la **Figura 2A** se muestran los resultados obtenidos en las muestras recién homogeneizadas. Se puede observar que la muestra con formulación 2 (32 % v/v Fe + 1,55 % v/v magnetita) es la que presenta menos resistencia a la penetración, mientras que las otras tres muestras presentan resultados similares. En la **Figura 2B** se muestran los resultados obtenidos con las mismas muestras pero ahora transcurridos 6 días en reposo desde su preparación. Se aprecia que la muestra de la formulación 1 (32 % v/v Fe en medio oleoso) presenta un sedimento más compacto: obsérvese que el máximo en el pico fuerza-distancia alcanza un valor de aproximadamente 5 mN (recién preparada era de aprox. 2,5 mN). También se observa en esta muestra un pico muy agudo (distancia 35-45 mm) que indica la presencia de un sedimento muy compacto en el fondo de la suspensión. Por el contrario, en las muestras que además de un 32 % v/v de hierro contienen nanopartículas de magnetita, el máximo en fuerza de penetración prácticamente se ha mantenido en torno a 2,5 mN después de 6 días en reposo, lo que representa una clara evidencia de que el sedimento formado no aumenta su rigidez significativamente en un tiempo de aproximadamente una semana. La explicación reside en el efecto protector que ejercen las nanopartículas de magnetita que rodean a cada partícula de hierro evitando que se formen agregados compactos entre las partículas micrométricas. Además, la presencia de moléculas de ácido oleico en la superficie de las nanopartículas impide, por repulsión estérica, que los heteroagregados hierro-magnetita sean compactos, es decir, que ambos tipos de partículas se adhieran entre sí.

En resumen, la adición de nanopartículas magnéticas en el FMR evita la formación de sedimentos compactos durante periodos prolongados de reposo o almacenamiento del producto, incluso para una concentración de magnetita tan baja como el 1 % en fracción de volumen.

5

Propiedades Magnetorreológicas

En la **Figura 3** se muestra el reograma (esfuerzo de cizalla vs. velocidad de deformación) para el fluido que sólo contiene partículas magnetizables de hierro dispersas en medio oleoso, y para valores crecientes de la intensidad de campo magnético externo aplicado. En la **Figura 4** se representan los magneto-reogramas para la muestra que contiene 32 % v/v de Fe y 7,9 % v/v de magnetita (formulación 5). Experimentos similares, se realizaron con otras muestras con menor contenido de nanopartículas de magnetita. Los reogramas se obtuvieron en un magnetorreómetro (modelo MCR300 de Physica-Anton Paar, Alemania) utilizando la geometría de platos paralelos.

Para estimar la intensidad del efecto magnetorreológico en condiciones de flujo se determinaron el esfuerzo umbral y la viscosidad ajustando los datos obtenidos en experimentos como los mostrados en la Figuras 3 y 4 a la ecuación de Bingham: $\sigma = \sigma_y + \eta_B \dot{\gamma}$; σ_y y η_B representan el esfuerzo umbral dinámico (o Bingham) y la viscosidad Bingham, respectivamente. Estos dos parámetros se obtuvieron ajustando los datos experimentales de los reogramas para velocidades de deformación $\dot{\gamma} > 20 \text{ s}^{-1}$ en la muestra sólo contenía micropartículas de Fe y para $\dot{\gamma} > 30 \text{ s}^{-1}$ para las muestras que además contenían nanopartículas de magnetita.

En la **Figura 5** se muestran los esfuerzos umbrales dinámicos obtenidos en las diferentes formulaciones estudiadas (inmediatamente después de la preparación de suspensiones homogéneas) en función de la intensidad de campo magnético. Se puede observar, en todas las muestras, un importante aumento del esfuerzo umbral conforme el campo es más intenso. Lo más destacable es que basta una concentración en torno a un 3 % de magnetita para alcanzar un efecto MR similar al de la muestra con líquido portador no magnético. Ulteriores aumentos de la concentración de magnetita en el FMR producen incluso una ligera disminución del esfuerzo umbral a un campo dado.

Por tanto, utilizando una concentración de nanopartículas no muy elevada (en torno a 3 % v/v de magnetita) se obtienen FMRs estables y fácilmente redispersables en los que además se alcanzan efectos MR tan intensos como los que se consiguen en otras formulaciones en las que el medio líquido ha de
5 contener aditivos estabilizantes y espesantes.

Esta conclusión se puede reforzar con los datos de viscosidad Bingham que se representan en la **Figura 6**. El incremento de viscosidad producido en las suspensiones por aplicación del campo magnético resulta ser más acusado en los
10 FMRs que contienen nanopartículas magnéticas. Además, los incrementos de viscosidad en las muestras con nanopartículas magnéticas son muy similares hasta valores de campo $H \approx 225$ kA/m (inducción magnética externa $B \approx 280$ mT) y, por tanto, incluso con sólo un 1,55 % v/v de magnetita) se obtiene un efecto magneto-viscoso intenso. Sin embargo, si este ha de ser compatible con la
15 necesaria estabilidad y fácil redispersión del producto será necesario utilizar una concentración algo mayor: fracción de volumen de magnetita nanométrica en torno al 3 %.

Propiedades tribológicas: Ensayos en un amortiguador

Se realizaron ensayos de los FMR formulados en un amortiguador magnetorreológico para automóvil de tipo monotubo presurizado modelo "MagneRide" fabricado por Delphi (USA). La temperatura de medida fue en todos los casos de 40 °C. A tal efecto, todos los ensayos en amortiguadores incluyen una
20 etapa previa de homogeneización y calentamiento. Las medidas se realizaron en un dispositivo MTS 835 con unidad de presión MTS 505.11 (MTS Systems Corp., USA). El fluido utilizado en los ensayos de los ejemplos 5a y 5b descritos a continuación contenía un 32 % v/v de micropartículas de hierro y un 3,1 % v/v de nanopartículas de magnetita (formulación 3).
25

Ensayo de fricción

Este ensayo se realizó a muy baja velocidad, con objeto de medir esfuerzos internos distintos de los puramente hidráulicos. Tal sería el caso de un ensayo de
30 fricción, en un amortiguador convencional. El amortiguador se sujetó con dobles rótulas para evitar esfuerzos debidos a desalineamientos. No se aplicó en este
35

caso ningún tipo de carga lateral. Se mantuvo velocidad constante de 0,4 mm/s y amplitud de 20 mm, de modo que el periodo de oscilación es de 100 s. En la **Figura 7** se muestran los resultados de fuerza en función de desplazamiento en compresión y tracción, en ausencia de campo magnético (intensidad de corriente en bobina del amortiguador $I = 0$) y para campos magnéticos crecientes (intensidad de corriente en la bobina del amortiguador: $I = 1, 2, 3, 4, 5$ y 6 A). Lo más destacable es que, incluso para elevadas intensidades de corriente, el amortiguador mostraba un comportamiento regular sin oscilaciones notables en las curvas fuerza-desplazamiento. De gráficas como la de la Figura 7, se extrajeron los valores de fuerza al paso por la posición de desplazamiento nulo ($D = 0$) para las distintas intensidades de corriente empleadas como se muestra en la **Figura 8**. Los datos representados en esta figura demuestran que la respuesta del amortiguador fue más intensa, y creció de forma monótona y sin irregularidades, conforme se aumentaba la intensidad de corriente aplicada en el intervalo de 0 a 6 A.

Ensayo de caracterización

En este ensayo, tras la etapa de calentamiento (etapa 1), se aplicó una excitación sinusoidal con frecuencias crecientes: 0,3678 Hz (etapa 2), 0,9266Hz (etapa 3), 1,853Hz (etapa 4), 2,779Hz (etapa 5), 3,7 Hz (etapa 6) y 7,413 Hz (etapa 7), con una amplitud constante de 45 mm, y velocidades máximas de 52 mm/s (etapa 2), 131 mm/s (etapa 3), 262 mm/s (etapa 4), 393 mm/s (etapa 5), 524 mm/s (etapa 6) y 1048 mm/s (etapa 7), respectivamente.

La **Figura 9** representa la dependencia entre fuerza y velocidad en la etapa 2 para intensidades de corriente crecientes en el intervalo 0 – 6 A. A partir de gráficas como la de la Figura 9 se puede obtener la dependencia entre fuerza máxima y velocidad máxima alcanzadas en las etapas 2 a 7 de este tipo de ensayos, y para las intensidades de corriente antes mencionadas, como se muestra en la **Figura 10**. Se observa, para cada una de las intensidades de corriente, que la fuerza máxima crece monótonamente con la velocidad máxima. Los valores de fuerza máxima más elevados se alcanzan a las intensidades de corriente más altas como consecuencia de la mayor rigidez alcanzada en el fluido al crecer el campo magnético generado en el interior del amortiguador.

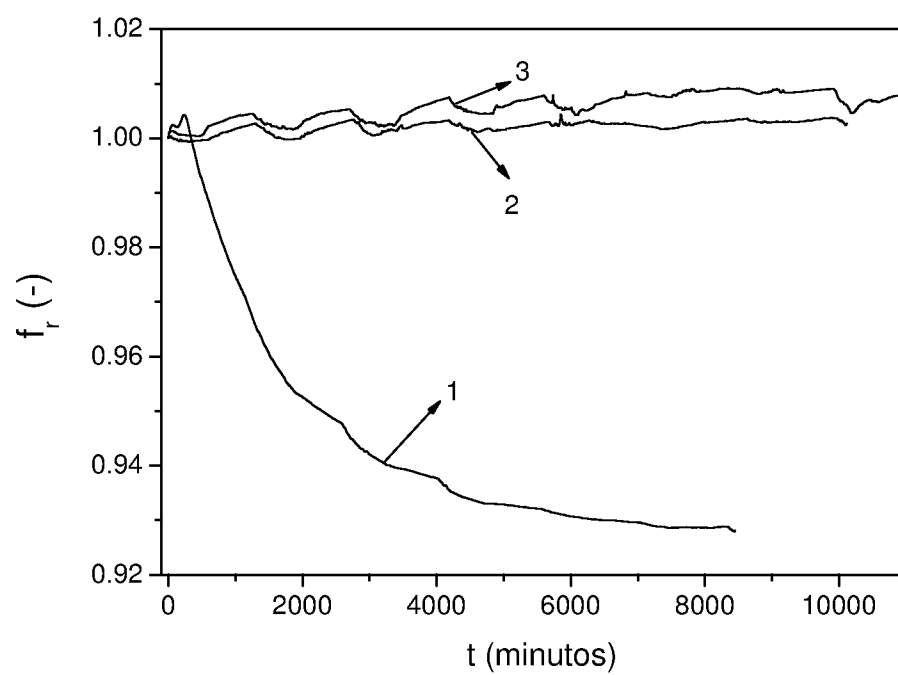
En la **Figura 11** se muestra la fuerza máxima alcanzada en la etapa 7 de este ensayo de caracterización en función de la intensidad de corriente, tanto en compresión como en tracción. Se observa que la fuerza crece rápidamente hasta una intensidad de corriente de 3 A, para luego experimentar un crecimiento más
5 lento en el intervalo de 3 A a 6 A. Es notable que a 6 A la fuerza máxima alcanzada es algo mayor del doble de la necesaria en ausencia de campo magnético (0 A).

REIVINDICACIONES

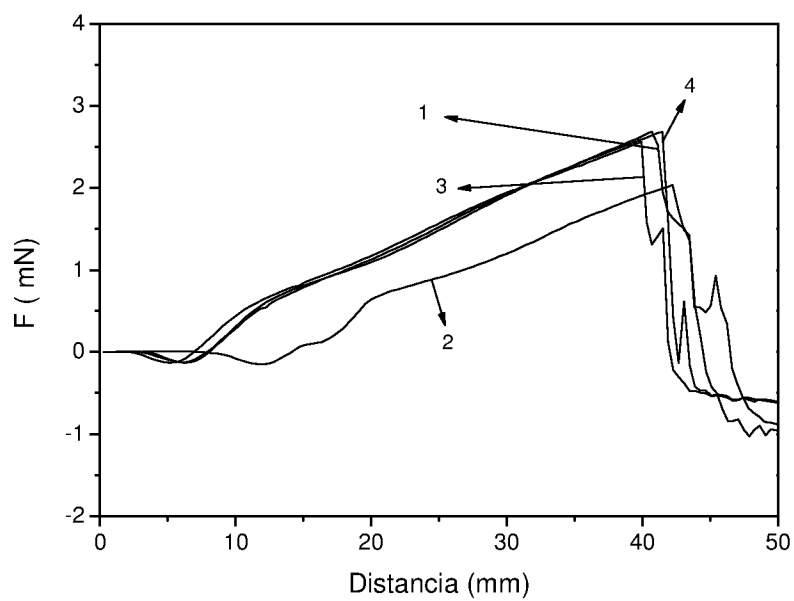
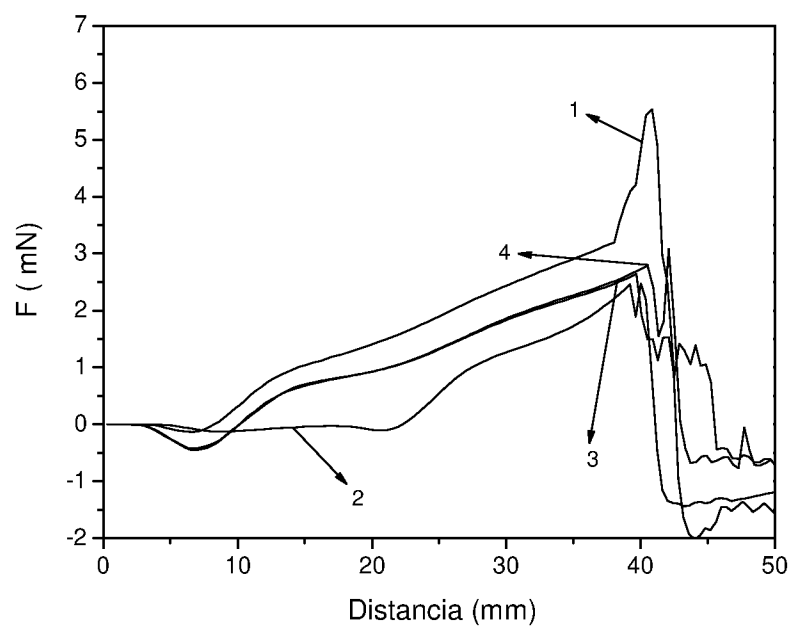
1. Fluido magnetorreológico (FMR) que comprende:
 - a. un líquido portador; y
 - 5 b. al menos dos tipos de partículas magnéticas, dispersas en el líquido portador (a):
 - i. nanopartículas magnéticas, cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 100 nanómetros, que contienen un agente tensioactivo; y
 - 10 ii. micropartículas magnéticas, cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 100 micras.
2. Fluido según la reivindicación 1, donde el diámetro de las micropartículas es de al menos 100 veces el diámetro de las nanopartículas.
- 15 3. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde las nanopartículas magnéticas tienen un tamaño medio de entre 5 nm y 50 nm.
4. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde las partículas nanométricas tienen un tamaño comprendido entre 5 nm y 20 nm.
- 20 5. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde las nanopartículas se seleccionan de la lista que comprende magnetita, ferrita de cobalto, ferrita de níquel, ferrita de bario, ferrita mixta que contiene cobalto, níquel y/o bario, o cualquiera de sus combinaciones.
- 25 6. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde las nanopartículas magnéticas se encuentran en una proporción de entre 1 % y 20% del volumen total del FMR.
- 30 7. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde las nanopartículas magnéticas se encuentran en una proporción de entre 1 % y 7 % del volumen total del FMR.
- 35 8. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el agente tensioactivo es un ácido graso o una sal de ácido graso.

9. Fluido según la reivindicación 8, donde el ácido graso es ácido oleico.
10. Fluido según la reivindicación 8, donde la sal de ácido graso se puede
5 seleccionar de entre estearato de aluminio o estearato de litio.
11. Fluido según las reivindicaciones 1 a 10, donde el líquido portador es aceite base con una viscosidad de entre 10 mPa·s y 1000 mPa·s.
- 10 12. Fluido según la reivindicación 11, donde el aceite base es un aceite mineral o un aceite de silicona.
13. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde el líquido portador además comprende aditivos anticorrosivos y/o antioxidantes.
- 15 14. Fluido según la reivindicación 13, donde los aditivos son compuestos que contienen grupos amino, fenol o cualquiera de sus mezclas.
15. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, donde los aditivos
20 están en una cantidad menor de 5 g por cada 100 mL de aceite base.
16. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el líquido portador está en una proporción de entre 30 % y 89 % del volumen total del FMR.
- 25 17. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde las micropartículas magnéticas tienen un tamaño medio comprendido entre 0,05 μm y 10 μm
- 30 18. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, donde las micropartículas magnéticas son metales ferromagnéticos seleccionados de entre hierro, cobalto, níquel o cualquiera de sus aleaciones, ferritas magnéticas o magnetita.
- 35 19. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, donde las micropartículas magnéticas están ocluidas en una matriz polimérica.

20. Fluido según la reivindicación 19, en que la matriz polimérica es un copolímero de etilenglicol y metacrilato.
- 5 21. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde las micropartículas magnéticas están en una proporción de entre el 10 % y el 50 % del volumen total del FMR.
- 10 22. Fluido según las reivindicaciones 1 a 21, donde las micropartículas magnéticas están en una proporción de entre 25 % y 30 % del volumen total del FMR.
- 15 23. Fluido según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, donde las micropartículas metálicas son de forma esferoidal o alargada con una relación de ejes entre 1 y 10.
24. Método de obtención del fluido magnetorreológico (FMR) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, que comprende:
- a. mezclar el líquido portador, el agente tensioactivo y las nanopartículas magnéticas; y
 - 20 b. agregar a la suspensión obtenida en el paso (a), las micropartículas magnéticas mediante agitación.
25. Método según la reivindicación 24, donde el líquido portador es un aceite base.
- 25 26. Método según cualquiera de las reivindicaciones 24 ó 25, donde el líquido portador además comprende aditivos.
- 30 27. Uso del fluido magnetorreológico (FMR) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, como lubricante en la fabricación de amortiguadores.
28. Uso del fluido magnetorreológico (FMR) según la reivindicación 27, donde los amortiguadores son hidráulicos o de fricción.
- 35 29. Amortiguador que comprende un fluido magnetorreológico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23

**FIG. 1**

2/11

**FIG. 2A****FIG. 2B**

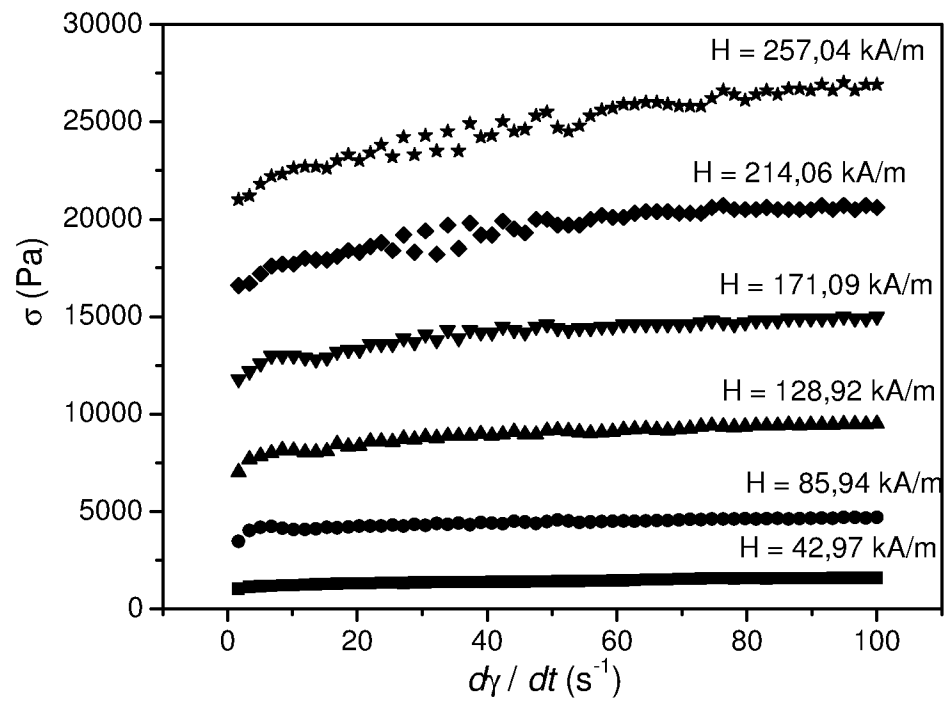


FIG. 3

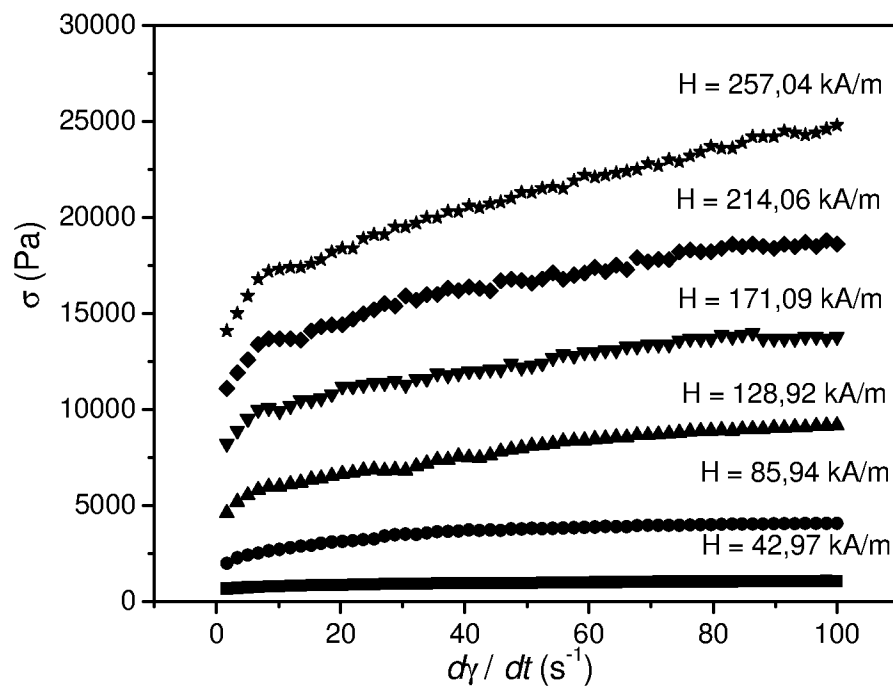


FIG. 4

5/11

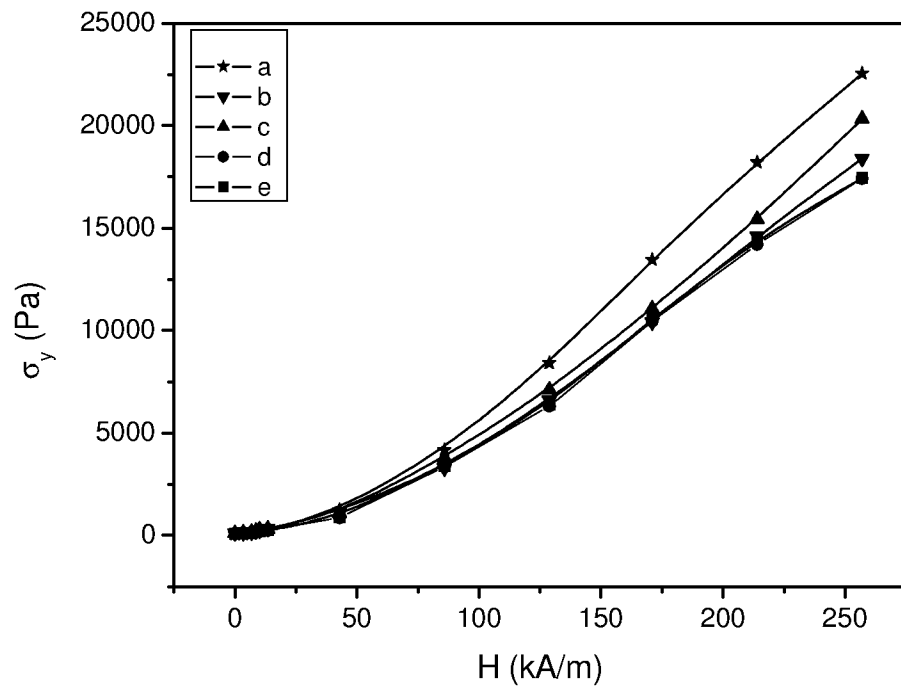


FIG. 5

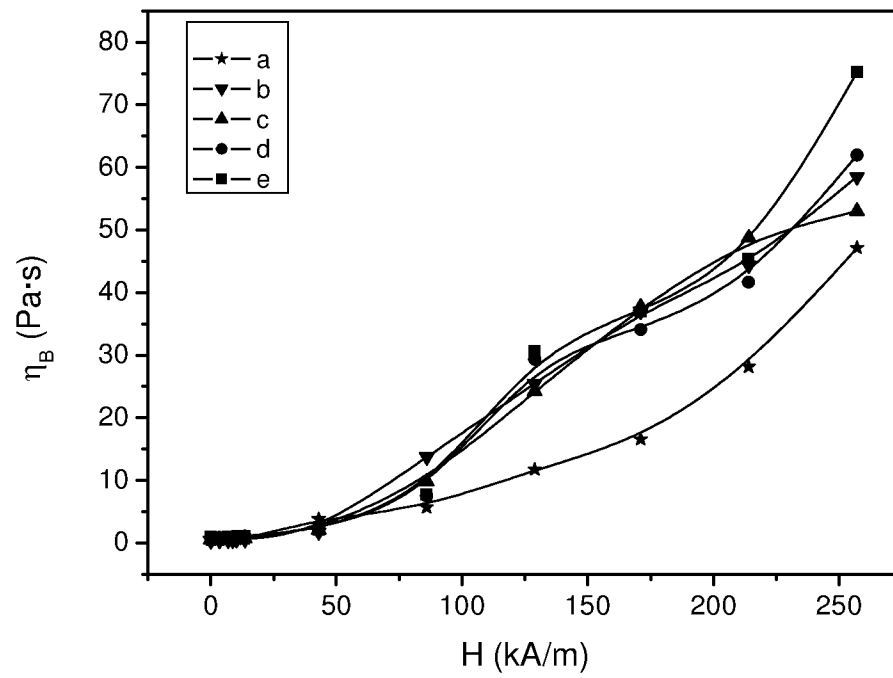


FIG. 6

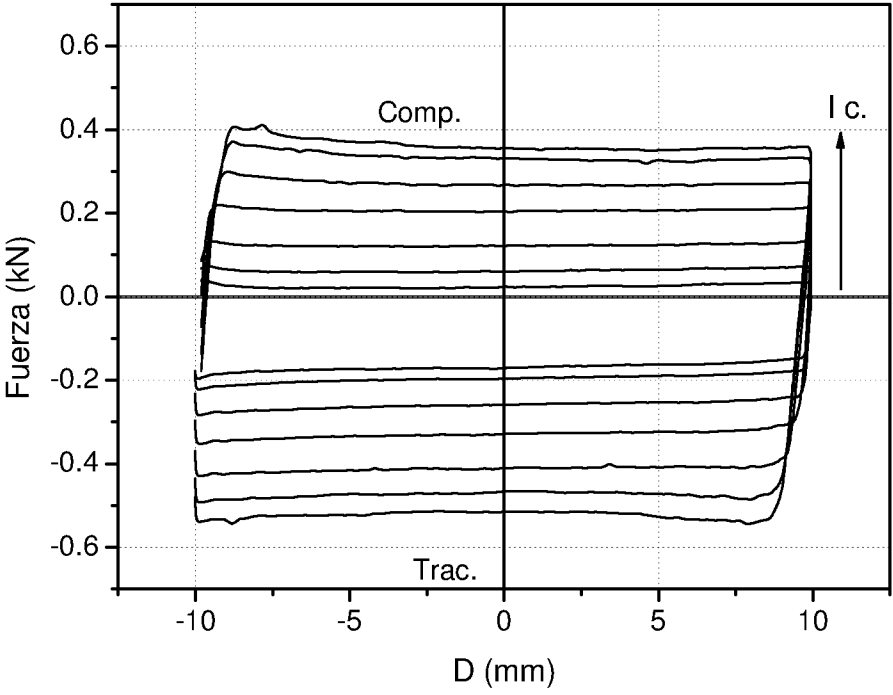


FIG. 7

8/11

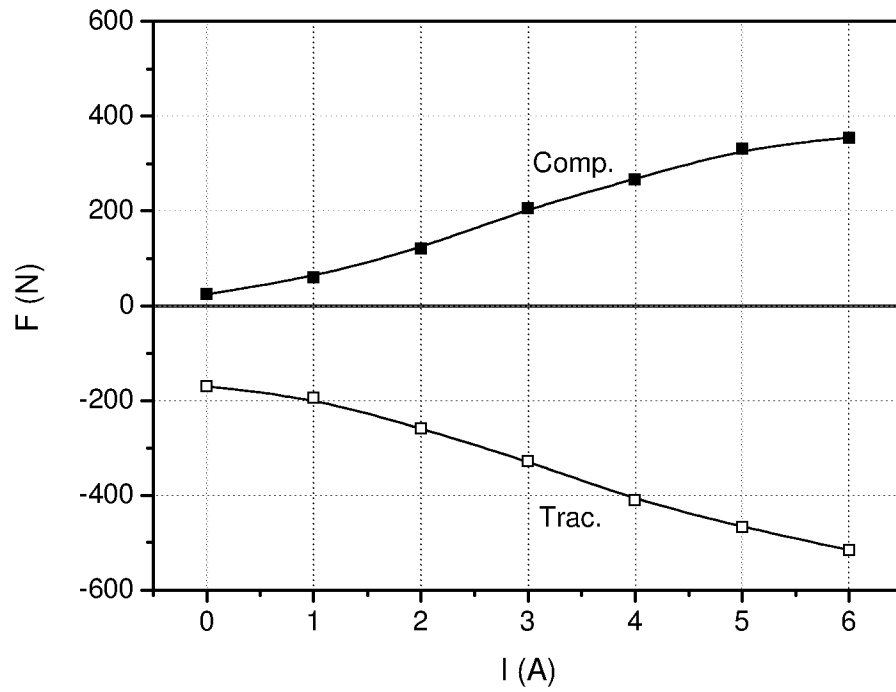


FIG. 8

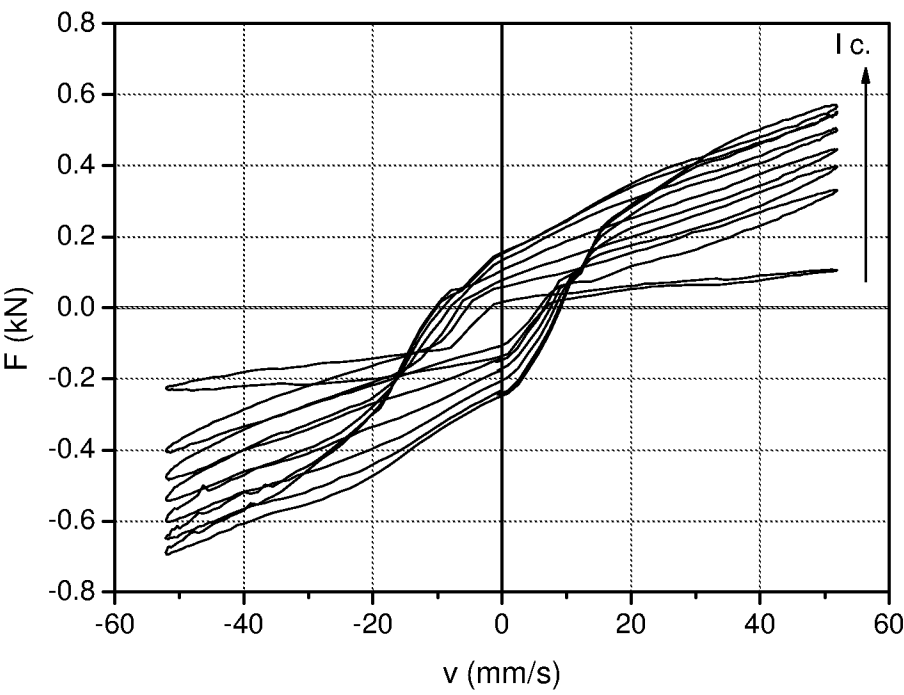


FIG. 9

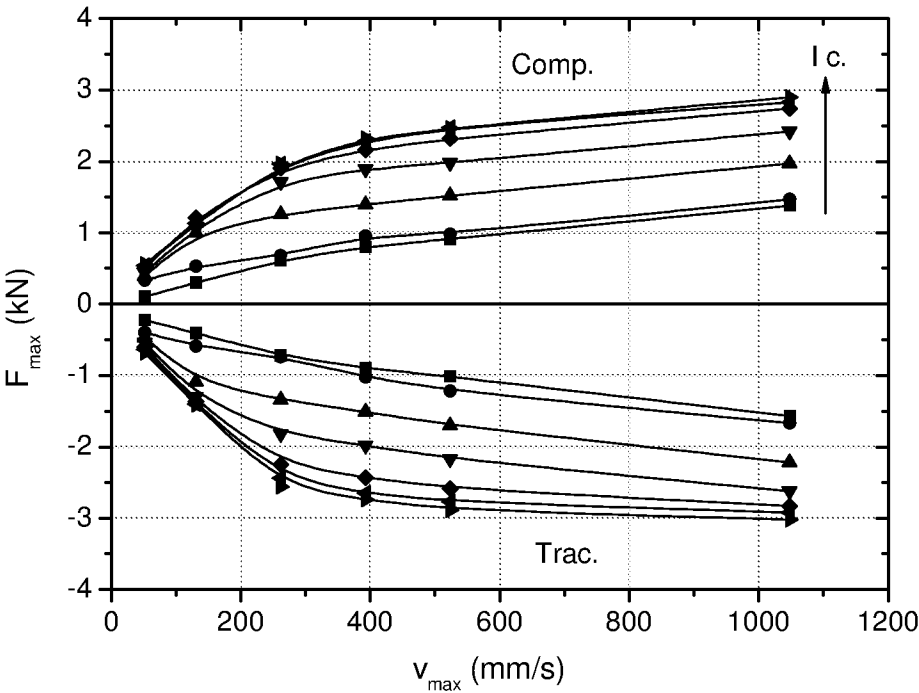


FIG. 10

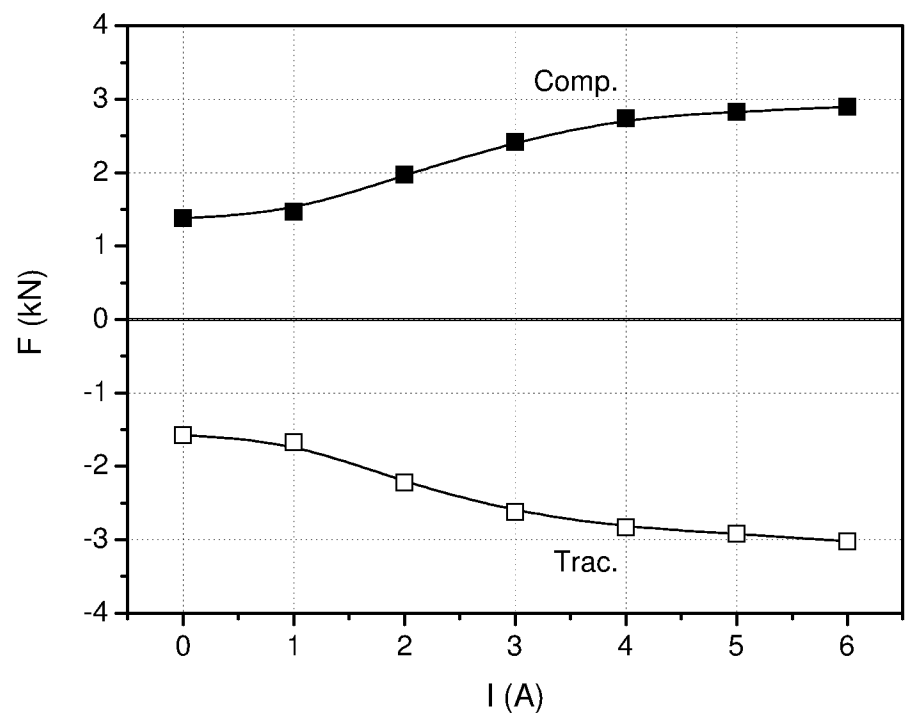


FIG. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F1/44 (2006.01)

B82Y25/00 (2011.01)

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, B82Y

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008296530 A1 (NEVADA SYSTEM OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF NEVADA RENO BOARD OF REGENTS) 04/12/2008, paragraph [21]; paragraph [39]; paragraphs[58 - 59]; paragraphs[63 - 64]; paragraph [73]; claim 5, figure 7.	1-29
A	US 2006033068 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC) 16/02/2006, Abstract from base of datos WPI. Retrieved from EPOQUE [retrieved the 18.02.2014]; figures.	1-29

☐ 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
18/02/2014

Date of mailing of the international search report
(21/02/3014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
E. Pina Martínez

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

Telephone No. 91 3498552

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2013/070443

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2008296530 A1	04.12.2008	US2012025128 A1 US8241517 B2 US7883636 B2 US2005109976 A1 US7297290 B2	02.02.2012 14.08.2012 08.02.2011 26.05.2005 20.11.2007
----- US2006033068 A1 -----	----- 16.02.2006 -----	----- US7521002 B2 -----	----- 21.04.2009 -----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070443

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

H01F1/44 (2006.01)

B82Y25/00 (2011.01)

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, B82Y

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

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	US 2008296530 A1 (NEVADA SYSTEM OF HIGHER EDUCATION ON BEHALF OF THE UNIVERSITY OF NEVADA RENO BOARD OF REGENTS) 04/12/2008, párrafo [21]; párrafo [39]; párrafos[58 - 59]; párrafos[63 - 64]; párrafo [73]; reivindicación 5, figura 7.	1-29
A	US 2006033068 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC) 16/02/2006, Resumen de la base de datos WPI. Recuperado de EPOQUE [recuperado el 18.02.2014]; figuras.	1-29

☐ 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.
18/02/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
21 de febrero de 2014 (21/02/3014)

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
E. Pina Martínez
Nº de teléfono 91 3498552

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070443

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2008296530 A1	04.12.2008	US2012025128 A1	02.02.2012
		US8241517 B2	14.08.2012
		US7883636 B2	08.02.2011
		US2005109976 A1	26.05.2005
		US7297290 B2	20.11.2007
-----	-----	-----	-----
US2006033068 A1	16.02.2006	US7521002 B2	21.04.2009
-----	-----	-----	-----