(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月18日(18.01.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/014100 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 75/04 (2006.01) *C08K 3/01* (2018.01)
C08G 18/08 (2006.01) *C08K 5/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/017760

(22) 国際出願日： 2023年5月11日(11.05.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-111738 2022年7月12日(12.07.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 兵井 香乃(**HYOUI, Kano**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人，外(**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2024/014100 A1

(54) **Title:** MAGNETIC VISCOELASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 磁気粘弾性エラストマー組成物およびその製造方法

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a magnetic viscoelastic elastomer composition in which a change in the storage elastic modulus when a magnetic field is applied is greater than a change in the storage elastic modulus when a magnetic field is not applied. This magnetic viscoelastic elastomer composition contains a resin (A) and a magnetic powder (B). The resin (A) includes a urethane resin (A1). The urethane resin (A1) includes a product of a reaction between a polyol (x) and a polyisocyanate (y). The polyol (x) includes a triol (x1) having a number average molecular weight of 4000 or more.

(57) 要約：磁場を印加した場合における貯蔵弾性率の変化が、磁場を印加しない場合における貯蔵弾性率と比較して、大きい磁気粘弾性エラストマー組成物の提供を目的とする。 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、樹脂（Ａ）および磁性粉（Ｂ）を含み、 前記樹脂（Ａ）は、ウレタン樹脂（Ａ１）を含み、 前記ウレタン樹脂（Ａ１）は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物を含み、 前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む。

明　細　書

発明の名称 ： 磁気粘弾性エラストマー組成物およびその製造方法

技術分野

[0001]　本開示は、磁気粘弾性エラストマー組成物に関する。

背景技術

[0002]　防振・制振材やエネルギー伝達材料に用いられ得る材料として、樹脂材料に磁性体を分散させた磁気応答性材料が知られている。

[0003]　かかる磁気応答性材料として、特許文献１には、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応物、および磁性粒子を含むポリウレタンエラストマー組成物が記載され、ポリオール化合物としてビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加物を用いることなどが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１９－２１０３１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　特許文献１に記載のポリウレタンエラストマー組成物では、磁場を印加した場合における貯蔵弾性率の変化が、磁場を印加しない場合における貯蔵弾性率と比較して、十分に満足できるものではなかった。

[0006]　本開示は、磁場を印加しない場合における貯蔵弾性率に対して、磁場を印加した場合における貯蔵弾性率の変化が大きい磁気粘弾性エラストマー組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007]　本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、

樹脂（Ａ）および磁性粉（Ｂ）を含み、

前記樹脂（Ａ）は、ウレタン樹脂（Ａ１）を含み、

前記ウレタン樹脂（Ａ１）は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（

ｙ）との反応物を含み、

前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、磁場を印加しない場合における貯蔵弾性率に対して、磁場を印加した場合における貯蔵弾性率の変化が大きい磁気粘弾性エラストマー組成物を提供しうる。

発明を実施するための形態

[0009] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、

樹脂（Ａ）および磁性粉（Ｂ）を含み、

前記樹脂（Ａ）は、ウレタン樹脂（Ａ１）を含み、

前記ウレタン樹脂（Ａ１）は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物を含み、

前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む。

[0010] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、磁場を印加しない場合における貯蔵弾性率に対して、磁場を印加した場合における貯蔵弾性率の変化が大きい。すなわち、本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物について、磁場下で測定した弾性率は、磁場強度０Ａ／ｍの条件下（以下、「ゼロ磁場下」ともいう）で測定した弾性率に対する変化率（以下、「磁場下の弾性率変化率」ともいう）が大きい。特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、粘弾性エラストマーは、弾性と粘性とを併せ持つ材料と理解され得る。そして、弾性は架橋点（分岐点）に由来し得、粘性は隣合う２つの架橋点の間の分子鎖に由来し得ると考えられる。本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、一定以上の数平均分子量のトリオール（ｘ１）を原料として用いるウレタン樹脂（Ａ１）を含むことから、かかるトリオール（ｘ１）により、磁気粘弾性エラストマー組成物中に架橋点が導入され、且つ、該架橋点に結合する分子鎖の分子量が一定以上に制御されている。そのため、磁場を印加した

場合に、磁気粘弾性エラストマー組成物に含まれる磁性粉（Ｂ）が制約なく配向変化し得、良好な弾性率変化が得られると考えられる。

[0011] 本開示において、粘弾性エラストマーは、粘性と弾性とを併せ持つ材料を意味し、一定のひずみを与えたときの応力緩和（応力の時間変化）の緩和時間に基づいて判別できる。緩和時間が観測の時間スケールに対して十分短ければ粘性体、長ければ弾性体、同等のスケールであれば粘弾性体と理解される。

また、本開示において、磁気粘弾性エラストマーは、磁性粒子を含む粘弾性エラストマーを表し、好ましくは、粘弾性エラストマー内部に磁性粒子を分散固定した複合材料を表す。磁気粘弾性エラストマーは、外部磁場に応答して、見掛けの弾性率や減衰特性が可逆に変化する。

[0012] また、本開示において、磁気粘弾性エラストマーは、磁性粉を含む粘弾性エラストマーを意味する。磁場強度０Ａ／ｍにおいて測定した貯蔵弾性率をＧ’$_0$とし、０Ａ／ｍより大きい磁場強度において、磁場の向きと回転式粘弾性測定装置の回転軸とが平行になるようにして測定した貯蔵弾性率をＧ’$_1$とした場合、磁気粘弾性エラストマーは、Ｇ’$_1$が、少なくともＧ’$_0$より大きい材料と理解され得る。

[0013] ［樹脂（Ａ）］

樹脂（Ａ）は、ウレタン樹脂（Ａ１）を含む。

[0014] ［ウレタン樹脂（Ａ１）］

上記ウレタン樹脂（Ａ１）は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物を含む。ポリオール（ｘ）に含まれる水酸基と、ポリイソシアネート（ｙ）に含まれるイソシアネート基とが反応することにより、ウレタン結合が形成され、ウレタン樹脂となりうる。上記ウレタン樹脂（Ａ１）は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）の反応物と、鎖伸長剤（ｚ１）および／または末端停止剤（ｚ２）との反応物であってもよく、これらの反応物は全てウレタン樹脂（Ａ１）の技術的範囲に含まれる。

[0015] 上記ポリオール（ｘ）は、１分子中に２個以上の水酸基を有する化合物を

意味し、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む。

[0016] 上記トリオール（ｘ１）は、１分子中に３個の水酸基を有する。トリオール（ｘ１）に含まれる各水酸基は、後述するジイソシアネート（ｙ）のイソシアネート基と反応してウレタン結合を形成するため、トリオール（ｘ１）には、１つの原子に３つの分子鎖が結合している分岐点（架橋点）が含まれることとなる。

[0017] 上記トリオール（ｘ１）における架橋点（分岐点）は、活性水素原子を３個以上有する化合物（開始剤）により導入され得、かかる開始剤としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメリット酸、ジエチレントリアミン等が挙げられる。

[0018] 上記トリオール（ｘ１）の数平均分子量は、４，０００以上であり、好ましくは４，０００以上１５，０００以下、より好ましくは４，０００以上１０，０００以下、さらに好ましくは４，０００以上８，０００以下である。上記トリオール（ｘ１）の数平均分子量が上記範囲にあることで、架橋点に結合する分子鎖の分子量が一定以上となり得る。その結果、磁場強度を変化させた場合において、磁性粉（Ｂ）の配向が制約なく変化し得、磁気粘弾性エラストマー組成物の弾性率変化が良好になると考えられる。

[0019] 本開示において、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法により、ポリスチレンを標準試料とした換算値として測定できる。

[0020] 上記トリオール（ｘ１）は、例えば、ポリエーテルトリオール、ポリエステルトリオール、ポリカーボネートトリオール、ポリオレフィントリオール、ポリアクリルトリオール等であってよく、ポリエーテルトリオールであることが好ましい。

[0021] 上記ポリエーテルトリオールは、代表的には、エーテル結合を含む単位を繰り返し単位として有するポリマーのトリオールと理解され得、該繰り返し単位は、好ましくはオキシアルキレン単位を含む。かかるエーテル結合を含む単位としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシテトラメチレン単位等の炭素数２～４のオキシアルキレン単位が挙げられ、とり

わけ、オキシプロピレン単位、オキシテトラメチレン単位等が挙げられる。上記ポリエーテルポリオールは、１種のオキシアルキレン単位を含むホモポリマーであってよく、２種以上のオキシアルキレン単位を含むコポリマーであってもよい。上記ポリーエーテルポリオールとしては、ポリエチレントリオール、ポリプロピレントリオール、ポリテトラメチレンエーテルトリオール、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレントリオール等が挙げられる。

[0022] 上記オキシアルキレン単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの開環重合により形成され得る。

[0023] 上記ポリエステルトリオールは、代表的には、エステル結合を含む単位を繰り返し単位として有するポリマーのトリオールと理解され得る。上記エステル結合を含む単位は、ジオールとジカルボン酸との反応、または、環状エステル化合物の開環重合により形成され得る。上記ポリエステルポリオールは、１種の繰り返し単位を含むホモポリマーであってよく、２種以上の繰り返し単位を含むコポリマーであってもよい。

[0024] 上記ポリエステルトリオールの原料であるジオールとしては、代表的には、分子量が５０以上３００以下の低分子量のジオールを用いてよく、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチルペンタン－１，５－ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の直鎖状または分枝鎖状の脂肪族ジオール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等のビスフェノール化合物；該ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物；シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール等が挙げられる。上記ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物は、ビスフェノール化合物に環状エーテルを開環重合させることにより形成され得、かかる環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0025] 上記ポリエステルトリオールの原料であるジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；該脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸の無水物；脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸のエステル化物等が挙げられる。該脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸のエステル化物は、脂肪族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸にアルコールを反応させることにより形成され得、かかるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の炭素数１～４の脂肪族アルコール等が挙げられる。

[0026] 上記ポリカーボネートトリオールは、カーボネート結合（－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－）を含む単位を繰り返し単位として有するポリマーのトリオールと理解され得る。上記カーボネート結合（－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－）を含む単位は、炭酸エステルとジオールとの反応、ホスゲンとジオールとの反応等により形成され得る。上記ポリカーボネートポリオールは、１種の繰り返し単位を含むホモポリマーであってよく、２種以上の繰り返し単位を含むコポリマーであってもよい。

[0027] 上記ポリカーボネートトリオールの原料である炭酸エステルとしては、メチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジフェニルカーボネート等が挙げられる。

[0028] 上記ポリカーボネートトリオールの原料であるジオールとしては、代表的には、分子量が５０以上３００以下の低分子量のジオール、または、数平均分子量が３００超の高分子量のジオールを用いてよい。

[0029] 上記低分子量のジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチルペンタン－１，５－ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレング

リコール、トリプロピレングリコール等の直鎖状または分枝鎖状の脂肪族ジオール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等のビスフェノール化合物；該ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物；シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール等が挙げられる。上記ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物は、ビスフェノール化合物に環状エーテルを開環重合させることにより形成され得、かかる環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0030] 上記高分子量のジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルジオール；ポリヘキサメチレンアジペート等のポリエステルジオール等が挙げられる。上記高分子量のジオールの数平均分子量は、３００超であり、好ましくは４００以上５，０００以下、より好ましくは４００以上２，０００以下である。

[0031] 上記ポリオレフィントリオールは、２価の炭化水素基からなる単位を繰り返し単位として有するポリマーのトリオールと理解され得る。上記２価の炭化水素基からなる単位は、アルケン、ジエンの重合により形成され得る。上記ポリオレフィントリオールは、１種の繰り返し単位を含むホモポリマーであってよく、２種以上の繰り返し単位を含むコポリマーであってもよい。

[0032] 上記ポリオレフィントリオールの原料であるアルケンとしては、エチレン、プロピレン、イソブテン等が挙げられ、上記ポリオレフィントリオールの原料であるジエンとしては、ブタジエン、イソプレン等が挙げられる。

[0033] 上記ポリアクリルトリオールは、（メタ）アクリル単量体に由来する単位を繰り返し単位として有するポリマーのトリオールと理解され得る。上記ポリアクリルトリオールは、１種の繰り返し単位を含むホモポリマーであってよく、２種以上の繰り返し単位を含むコポリマーであってもよい。

[0034] 上記（メタ）アクリル単量体としては、水酸基を有する（メタ）アクリル単量体と、その他の（メタ）アクリル単量体および／またはその他のビニル単量体とを含み得る。

[0035] 上記水酸基を有する（メタ）アクリル単量体としては、（メタ）アクリル

酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル等が挙げられる。

上記その他の（メタ）アクリル単量体としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル等の（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸；無置換の（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド単量体等が挙げられる。

上記その他のビニル単量体としては、スチレン、メチルスチレン等が挙げられる。

[0036] 上記ポリオール（ｘ）に含まれるトリオール（ｘ１）の含有率は、例えば３質量％以上であり、好ましくは３質量％以上７０質量％以下、より好ましくは５質量％以上６０質量％以下、さらに好ましくは７質量％以上５５質量％以下である。

[0037] 上記ポリオール（ｘ）は、ジオール（ｘ２）を含むことが好ましい。ジオール（ｘ２）は、１分子中に水酸基を２個有する化合物を意味する。ポリオール（ｘ）としてジオールを含むことで、架橋点に結合する分子鎖の分子量を制御することがより容易となりうる。

[0038] 上記ジオール（ｘ２）は、分子量が５０以上３００以下の低分子量のジオールであってよく、数平均分子量３００超の高分子量のジオールであってもよく、一態様において、高分子量のジオールが好ましく、ポリエーテルジオールであることがより好ましい。

[0039] 上記低分子量のジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチル

グリコール、１，６－ヘキサンジオール、３－メチルペンタン－１，５－ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の直鎖状または分枝鎖状の脂肪族ジオール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ等のビスフェノール化合物；該ビスフェノール化合物の環状エーテル付加物；シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール等が挙げられる。上記ビスフェノール化合物のアルキレンオキシド付加物は、ビスフェノール化合物に環状エーテルを開環重合させることにより形成され得、かかる環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0040] 上記高分子量のジオールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリオレフィンジオール、ポリアクリルジオール等が挙げられる。

[0041] 上記ポリエーテルジオールは、代表的には、上記エーテル結合を含む単位を繰り返し単位として有するポリマーのジオールと理解され得、該繰り返し単位は、好ましくはオキシアルキレン単位を含む。かかるオキシアルキレン単位としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシテトラメチレン単位等の炭素数２～４のオキシアルキレン単位が挙げられ、とりわけ、オキシプロピレン単位、オキシテトラメチレン単位等が挙げられる。上記ポリエーテルポリオールは、１種のオキシアルキレン単位を含むホモポリマーであってよく、２種以上のオキシアルキレン単位を含むコポリマーであってもよい。上記ポリーエーテルポリオールとしては、ポリエチレントリオール、ポリプロピレントリオール、ポリテトラメチレンエーテルトリオール、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレントリオール等が挙げられる。

[0042] 上記オキシアルキレン単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン等の環状エーテルの開環重合により形成され得る。

[0043] 上記ポリエステルジオールは、代表的には、上記エステル結合を含む単位を繰り返し単位として有するポリマーのジオールと理解され得る。

[0044] 上記ポリカーボネートジオールは、代表的には、上記カーボネート結合（

－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－）を含む単位を繰り返し単位として有するポリマーのジオールと理解され得る。

[0045] 上記ポリオレフィンジオールは、代表的には、上記２価の炭化水素基からなる単位を繰り返し単位として有するポリマーのジオールと理解され得る。

[0046] 上記ポリアクリルジオールは、代表的には、上記（メタ）アクリル単量体に由来する単位を繰り返し単位として有するポリマーのジオールと理解され得る。

[0047] 上記高分子量のジオールの数平均分子量は、３００超であり、好ましくは４００以上５，０００以下、より好ましくは４００以上３，０００以下である。

[0048] 上記ジオール（ｘ２）の含有量は、上記トリオール（ｘ１）１００質量部に対して、好ましくは５０質量部以上２，０００質量部以下、より好ましくは６０質量部以上１，５００質量部以下、さらに好ましくは７０質量部以上１，２００質量部以下である。

[0049] 好ましい態様において、上記ポリオール（ｘ）は、トリオール（ｘ１）およびジオール（ｘ２）を含む。上記ポリオール（ｘ）１００質量％中、上記トリオール（ｘ１）および上記ジオール（ｘ２）の合計の含有率は、例えば８０質量％以上１００質量％以下、好ましくは９０質量％以上１００質量％以下、より好ましくは９５質量％以上１００質量％以下である。

[0050] 上記ポリオール（ｘ）は、上記トリオール（ｘ１）および上記ジオール（ｘ２）以外に、その他のポリオール（ｘ３）を含んでいてもよい。かかるその他のポリオール（ｘ３）には、分子量４，０００未満のトリオール、１分子中に水酸基を４個以上有するトリオール等が含まれ得る。

[0051] 上記ポリイソシアネート（ｙ）は、１分子中に２個以上のイソシアネート基を有する化合物を表す。１分子のポリイソシアネート（ｙ）に含まれるイソシアネート基の個数は、代表的には２～４個であり、とりわけ２～３個でありうる。

[0052] 上記ポリイソシアネート（ｙ）としては、脂肪族ポリイソシアネート、芳

香族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0053] 上記脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0054] 上記芳香族ポリイソシアネートとしては、１，３－及び１，４－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，６－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，５－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－２，６－フェニレンジイソシアネート、１－メチル－３，５－フェニレンジイソシアネート、１－エチル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１－イソプロピル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１，３－ジメチル－２，４－フェニレンジイソシアネート、１，３－ジメチル－４，６－フェニレンジイソシアネート、１，４－ジメチル－２，５－フェニレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネート、ジイソプロピルベンゼンジイソシアネート、１－メチル－３，５－ジエチルベンゼンジイソシアネート、３－メチル－１，５－ジエチルベンゼン－２，４－ジイソシアネート、１，３，５－トリエチルベンゼン－２，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，４－ジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、１－メチル－ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ナフタレン－２，６－ジイソシアネート、ナフタレン－２，７－ジイソシアネート、１，１－ジナフチル－２，２’－ジイソシアネート、ビフェニル－２，４’－ジイソシアネート、ビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、３，３’－ジメチルビフェニル－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－２，２’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－２，４－ジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0055] 脂環式ポリイソシアネートとしては、１，３－シクロペンチレンジイソシアネート、１，３－シクロヘキシレンジイソシアネート、１，４－シクロヘ

キシレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアナートメチル）シクロヘキサン、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、２，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、２，２’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、３，３’－ジメチル－４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0056] 上記ウレタン樹脂（Ａ１）を製造する際、ポリイソシアネート（ｙ）に含まれるイソシアネート基とポリオール（ｘ）に含まれる水酸基とのモル比［ＮＣＯ／ＯＨ］は、例えば０．１以上５以下、好ましくは０．３以上３以下、より好ましくは０．４以上１．５以下であり得る。

[0057] 上記鎖伸長剤（ｚ１）は、１分子中に活性水素原子を２個以上有する化合物であり、代表的には、上記ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物にさらに反応させるために用いられる。ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物に鎖伸長剤（ｚ１）をさらに反応させることにより、高分子量のウレタン樹脂を得ることが容易となる。

[0058] 上記鎖伸長剤（ｚ１）としては、アミノ基を有する鎖伸長剤、水酸基を有する鎖伸長剤が挙げられる。

[0059] 上記アミノ基を有する鎖伸長剤としては、エチレンジアミン、１，２－プロパンジアミン、１，６－ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、２－メチルピペラジン、２，５－ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン、１，２－シクロヘキサンジアミン、１，４－シクロヘキサンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ヒドラジン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。

[0060] 上記水酸基を有する鎖伸長剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、ヘキサ

メチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の脂肪族ポリオール；ビスフェノールＡ、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールＡ、ハイドロキノン等の芳香族ポリオール；水等が挙げられる。

[0061] 上記鎖伸長剤（ｚ１）を含む場合、ポリイソシアネート（ｙ）に含まれるイソシアネート基と、ポリオール（ｘ）に含まれる水酸基および鎖伸長剤（ｚ１）に含まれる活性水素原子の合計とのモル比［ＮＣＯ／（Ｈ＋ＯＨ）］は、例えば０．１以上５以下、好ましくは０．３以上３以下、より好ましくは０．４以上１以下であり得る。

[0062] 上記末端停止剤（ｚ２）は、１分子中に活性水素原子を１個有する化合物であり、代表的には、上記ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）と必要に応じて用いられる鎖伸長剤（ｚ１）との反応物にさらに反応させるために用いられる。

[0063] 上記末端停止剤としては、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、ウンデカノール等のアルコール；ジブチルアミン等のアミンが挙げられる。

[0064] 上記末端停止剤（ｚ１）は、上記ポリオール（ｘ）および上記ポリイソシアネート（ｙ）の反応物１００質量部に対して、好ましくは０．０１質量部以上２０質量部以下、より好ましくは０．１質量部以上１０質量部以下であり得る。

[0065] 上記ウレタン樹脂（Ａ１）の平均架橋点間分子量は、好ましくは９，３００以上３０，０００以下、より好ましくは９，５００以上２７，０００以下、さらに好ましくは９，５００以上２０，０００以下、いっそう好ましくは９，５００以上１２，０００以下であり得る。平均架橋点間分子量は、隣合う２つの架橋点（分岐点）の間の分子鎖の分子量の平均値と理解され得る。特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、ウレタン樹脂（Ａ１）における架橋点間分子量がかかる範囲にあることで、磁場を印加した場合に、

磁性粉（Ｂ）が制約なく配向変化し得、良好な弾性率変化が得られると考えられる。

[0066] 上記平均架橋点間分子量は、上記トリオール（ｘ１）の数平均分子量、上記ジオール（ｘ２）を用いる場合、ジオール（ｘ２）の数平均分子量、上記トリオール（ｘ１）と上記ジオール（ｘ２）の使用量等により制御され得る。

[0067] 一態様において、上記平均架橋点間分子量は、ポリオール（ｘ）に含まれるｉ官能のポリオールの数平均分子量をM_iとし、ポリオール（ｘ）の全量におけるｉ官能のポリオールのモル分率をC_iとした場合、以下の式（１）に基づいて算出され得る。

[0068] [数1]

$$\text{平均架橋点間分子量} = \sum_{i=2}^{n}\left(C_i \times (2M_i/i)\right) \Big/ \sum_{i=3}^{n}\left(C_i \times (i-2)\right) \qquad (1)$$

[0069] すなわち、ポリオールの数平均分子量をポリオールの官能基数で割って得られる数の２倍の値をポリオール１分子の長さと仮定し、ポリオールの官能基数から２を差し引いた値をポリオールに含まれる架橋点の数と仮定した場合、上記式（１）では、ポリオールの長さの合計を架橋点の合計で除していることとなる。

[0070] 古典ゴム論によれば、不純物を含まない架橋ゴムにおいて、架橋ゴムの架橋点間分子量は、該架橋ゴムの弾性率と相関していると考えられている。すなわち、架橋ゴムの架橋点間分子量をＭｃ、架橋ゴムのポアソン比をμ、架橋ゴムの密度をρ（ｇ／ｍ^3）、気体定数をＲ（Ｊ／（Ｋ・ｍｏｌ））、温度をＴ（Ｋ）とすると、架橋ゴムの弾性率Ｅ（Ｐａ）は、以下の式で表される。

[0071] [数2]

$$E = \frac{2(1+\mu)\rho RT}{Mc}$$

[0072] すなわち、不純物を含まない架橋ゴムでは、架橋点間分子量が大きいほど、架橋ゴムの弾性率は小さくなる。

[0073] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、ウレタン樹脂（Ａ１）に加えて磁性粉（Ｂ）を含み、上記ウレタン樹脂（Ａ１）の平均架橋点間分子量と、磁気粘弾性エラストマー組成物の弾性率との関係は、必ずしも上記式にはあてはまらないと考えられるが、本開示では、ウレタン樹脂（Ａ１）の製造に用いられるトリオール（ｘ１）の数平均分子量を４，０００以上とすることで、良好な弾性率変化が得られることを確認しており、注目される。

[0074] 上記ウレタン樹脂（Ａ１）は、上記ポリオール（ｘ）、ポリイソシアネート（ｙ）および必要に応じて用いる鎖伸長剤（ｚ１）、末端停止剤（ｚ２）を反応させることにより製造され得る。かかる反応は、無溶剤下または反応溶剤の存在下で実施され得る。反応温度は、５０～１５０℃であってよい。上記反応溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル溶剤；アセトニトリル等のニトリル溶剤；ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド溶剤等が挙げられる。

[0075] 樹脂（Ａ）に含まれるウレタン樹脂（Ａ１）の含有率は、好ましくは８０質量％以上１００質量％以下、より好ましくは９０質量％以上１００質量％以下、さらに好ましくは９５質量％以上１００質量％以下でありうる。

[0076] 磁気粘弾性エラストマー組成物に含まれるウレタン樹脂（Ａ１）の含有率は、磁気粘弾性エラストマー組成物中、例えば１質量％以上５０質量％以下、好ましくは２質量％以上３０質量％以下、より好ましくは３質量％以上２０質量％以下であり得る。

[0077] ［その他の樹脂（Ａ２）］

上記樹脂（Ａ）は、上記ウレタン樹脂（Ａ１）に加えて、その他の樹脂（Ａ２）をさらに含んでいてもよい。かかる樹脂（Ａ２）としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。

[0078] ［磁性粉（Ｂ）］

上記磁性粉（Ｂ）は、外部磁場の変化に応答して、その磁気モーメントの向き又は大きさが変化し得る磁性体の粉末を表す。上記磁性体は、代表的には、強磁性体であり得、好ましくは、軟磁性体であり得る。

[0079] 上記磁性体は、例えば、Ｆｅ、または、Ｆｅを含む合金もしくは酸化物であり得；好ましくは、Ｆｅ、または、Ｆｅと、Ｂ、Ｃ、Ｎ、Ｏ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｐ、Ｓ、Ｃｌ、Ｋ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｓ、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｐｄ、Ｓｎ、Ｂａ、Ｌａ、ＴａおよびＢｉからなる群より選択される少なくとも１種とを含む合金もしくは酸化物であり得；より好ましくは、Ｆｅ、または、Ｆｅと、Ｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｒ、ＣｏおよびＮｉからなる群より選択される少なくとも１種とを含む合金であり得る。

[0080] かかる磁性体としては、Ｆｅ；マンガン亜鉛フェライト、ニッケル亜鉛フェライト、銅亜鉛フェライト、ナトリウムフェライト等のソフトフェライト；ＦｅＮｉ合金、ＦｅＣｏ合金、ＦｅＳｉ合金、ＦｅＳｉＣｒ合金、ＦｅＳｉＡｌ合金およびＦｅＳｉＢＣｒ合金等の合金が挙げられる。

[0081] 上記磁性体の保磁力は、１００Ａ／ｍ以下であることが好ましく、下限は０Ａ／ｍ以上であり得る。

[0082] 上記磁性体の飽和磁束密度は、好ましくは０．１Ｔ以上３Ｔ以下、より好ましくは０．５Ｔ以上２．５Ｔ以下、さらに好ましくは０．７Ｔ以上２．３Ｔ以下であってよい。

[0083] ０．００２Ｔの磁場下で測定した上記磁性体の透磁率は、好ましくは０．０００１Ｈ／ｍ以上１Ｈ／ｍ以下、より好ましくは０．０００５Ｈ／ｍ以上０．１Ｈ／ｍ以下、さらに好ましくは０．００１Ｈ／ｍ以上０．０１Ｈ／ｍ以下であってよい。

[0084] 上記磁性体の保磁力、飽和磁束密度および透磁率は、バルクとして測定した保磁力、飽和磁束密度および透磁率を表し、代表的には試料振動式磁束計により測定され得る。

[0085] 上記磁性粉（Ｂ）の形状は、例えば、球状、扁平状、針状等であってよく、代表的には球状であり得る。

[0086] 上記磁性粉（Ｂ）は、その表面に絶縁被膜を有する粉末であってもよい。かかる絶縁被膜としては、無機ガラス被膜、有機高分子被膜、有機－無機ハイブリット被膜、および、金属アルコキシドのゾル－ゲル反応により形成される無機系絶縁被膜が挙げられる。

[0087] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物における、磁性粉（Ｂ）の含有率は、上記樹脂（Ａ）と磁性粉（Ｂ）の合計１００体積％中、好ましくは２５体積％以上５５体積％以下、より好ましくは３５体積％以上５０体積％以下、さらに好ましくは４０体積％以上４５体積％以下である。磁性粉（Ｂ）の含有率がかかる範囲にあることで、磁場の変化に応答した弾性率変化が良好となりうる。

磁性粉（Ｂ）の含有率は、磁気粘弾性エラストマに熱（５００℃以上）をかけて有機成分を飛ばし、残った磁性粉の重量を測定することにより測定できる。

[0088] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物における、上記樹脂（Ａ）と磁性粉（Ｂ）の合計の含有率は、好ましくは６０質量％以上１００質量％以下、より好ましくは７０質量％以上１００質量％以下、さらに好ましくは７５質量％以上１００質量％以下である。

[0089] ［可塑剤（Ｃ）］

本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、上記樹脂（Ａ）および上記磁性粉（Ｂ）に加えて、可塑剤（Ｃ）をさらに含んでいてもよい。

[0090] 可塑剤（Ｃ）としては、芳香族ジカルボン酸系可塑剤、脂肪族ジカルボン酸系可塑剤、リン酸系可塑剤、トリメリット酸系可塑剤等が挙げられる。

[0091] 上記芳香族ジカルボン酸系可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ－２－エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル等のフタル酸ジエステル；イソフタル酸ジオクチル、イソフタル酸ジ－２－エチル

ヘキシル等のイソフタル酸ジエステル；テレフタル酸ジオクチル、テレフタル酸ジ－２－エチルヘキシル等のテレフタル酸ジエステル等が挙げられる。

上記脂肪族ジカルボン酸系可塑剤としては、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジ－２－エチルヘキシル、アジピン酸イソノニル、アジピン酸ジイソデシル等のアジピン酸ジエステル；セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジ－２－エチルヘキシル、セバシン酸ジイソノニル等のセバシン酸ジエステル等が挙げられる。

上記リン酸系可塑剤としては、リン酸トリオクチル、リン酸トリ－２－エチルヘキシル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステ等が挙げられる。

上記トリメリット酸系可塑剤としては、トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ－２－エチルヘキシル等のトリメリット酸トリエステル；ピロメリット酸テトラオクチル、ピロメリット酸テトラ－２－エチルヘキシル等のピロメリット酸テトラエステル等が挙げられる。

[0092] 上記可塑剤（Ｃ）は、好ましくは芳香族ジカルボン酸系可塑剤を含み、より好ましくはフタル酸ジエステルを含み、特に好ましくはフタル酸ジオクチルまたはフタル酸ジ－２－エチルヘキシルを含む。

[0093] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物における可塑剤（Ｃ）の含有量は、上記樹脂（Ａ）と磁性粉（Ｂ）の合計１００質量部に対して、好ましくは０質量部以上４０質量部以下、より好ましくは５質量部以上３５質量部以下、さらに好ましくは１０質量部以上３３質量部以下である。可塑剤（Ｃ）の含有率がかかる範囲にあることで、磁気粘弾性エラストマー組成物が適度な粘性を有し、磁場の変化に応じた磁性粉（Ｂ）の配向変化が良好となりうる。

[0094] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物における、上記樹脂（Ａ）と磁性粉（Ｂ）と可塑剤（Ｃ）の合計の含有率は、好ましくは８０質量％以上１００質量％以下、より好ましくは９０質量％以上１００質量％以下、さらに好ましくは９５質量％以上１００質量％以下である。

[0095] ［添加剤（Ｄ）］

本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、上記樹脂（Ａ）、磁性粉（Ｂ）および必要に応じて用いる可塑剤（Ｃ）に加えて、その他の添加剤（Ｄ）を含んでいてもよい。かかる添加剤（Ｄ）としては、ウレタン化触媒、酸化防止剤、光安定剤、耐衝撃剤、帯電防止剤、難燃剤、防腐剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、着色剤等が挙げられる。

[0096] 上記ウレタン化触媒は、ポリオール（ｘ）およびポリイソシアネート（ｙ）の反応に用いられ、オクチル酸錫、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート等の錫系化合物；ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド等のチタン系化合物；ナフテン酸亜鉛、２－エチルヘキサン酸亜鉛等の亜鉛系化合物；トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、１，８－ジアザビシクロ－（５，４，０）－ウンデセン－７等の第３級アミン等が挙げられる。

上記ウレタン化触媒は、上記ウレタン樹脂（Ａ１）１００質量部に対して、１質量部以上１０質量部以下であってよい。

[0097] ［組成物の製造方法］

本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、樹脂（Ａ）および磁性粉（Ｂ）を混合することにより製造され得る。樹脂（Ａ）および磁性粉（Ｂ）の混合は、例えば、樹脂（Ａ）と磁性粉（Ｂ）とをそのまま混合することを含み得、樹脂（Ａ）の原料と磁性粉とを混合した後、樹脂（Ａ）の原料を反応させて樹脂（Ａ）とすることも含み得る。樹脂（Ａ）及び磁性粉（Ｂ）を混合するに際し、必要に応じて用いるウレタン化触媒、可塑剤（Ｃ）および添加剤（Ｄ）を適宜共存させてよい。

[0098] 代表的には、本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、上記ポリオール（ｘ）、ポリイソシアネート（ｙ）および磁性粉（Ｂ）を混合した後、加熱してポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物を得ることにより製造され得る。加熱温度は、５０～１５０℃であってよく、加熱時間は、３０分～２０時間であってよい。また、上記加熱は、無溶媒下または反応溶媒の存在下で実施してよい。かかる反応溶媒としては、トルエン、アセト

ン、ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。

[0099] ポリオール（ｘ）、ポリイソシアネート（ｙ）および磁性粉（Ｂ）の混合順序は特に限定されない。例えば、ポリオール（ｘ）、ポリイソシアネート（ｙ）および磁性粉（Ｂ）を同時に混合してもよく、ポリオール（ｘ）と磁性粉（Ｂ）とを混合した後、かかる混合物とポリイソシアネート（ｙ）とを混合してもよい。ポリオール（ｘ）、ポリイソシアネート（ｙ）および磁性粉（Ｂ）を混合するに際し、必要に応じて用いるウレタン化触媒、樹脂（Ａ２）、可塑剤（Ｃ）および添加剤（Ｄ）を適宜共存させてよい。

[0100] 好ましい態様において、本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物の製造方法は、

磁性粉（Ｂ）の共存下、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）とを反応させて、磁気粘弾性エラストマー組成物を得ることを含み、

上記ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応は、磁場強度０ｍＴ超の磁場下で実施され、

上記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む。

[0101] かかる製造方法によれば、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応により樹脂（Ａ）が形成する際に、磁場が印加されているため、得られる磁気粘弾性エラストマー組成物において、磁性粉（Ｂ）が印加された磁場の磁力線に沿って配列され得る。かかる磁性粉（Ｂ）の配向は、磁気粘弾性エラストマー組成物形成後に磁場を解除しても維持され得る。そして、再度磁性粉（Ｂ）の配列方向に沿って磁場を印加すると、磁性粉（Ｂ）が配列していない場合と比較して、磁性粉（Ｂ）の相互作用がより強められ得、より高い弾性率が得られると考えられる。一方、磁場が存在しない場合、通常は磁性粉（Ｂ）間の相互作用は生じないため、エラストマーとしての柔軟性は維持され得る。その結果、磁性粉（Ｂ）が配向している磁気粘弾性エラストマー組成物では、磁場を印加した場合における貯蔵弾性率の変化が、磁場を印加しない場合における貯蔵弾性率と比較して、さらに大きくなり得る

。

[0102] 上記ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）とを反応させる際の磁場強度は、好ましくは１０ｍＴ以上であり、より好ましくは１０ｍＴ以上４００ｍＴ以下、さらに好ましくは２０ｍＴ以上３５０ｍＴ以下、いっそう好ましくは１００ｍＴ以上３５０ｍＴ以下であり得る。

[0103] ［組成物の特性］

磁気粘弾性エラストマー組成物は、粘性と弾性とを有する。

ゼロ磁場下で測定した、磁気粘弾性エラストマー組成物の貯蔵弾性率Ｇ’$_0$は、好ましくは１，０００Ｐａ以上２０，０００Ｐａ以下、より好ましくは１，０００Ｐａ以上１０，０００Ｐａ以下、さらに好ましくは１，０００Ｐａ以上５，０００Ｐａ以下であり得る。磁気粘弾性エラストマー組成物の貯蔵弾性率がかかる範囲にあることで、磁場印加時の弾性率変化が良好になり得る。

[0104] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、磁場を印加した場合、磁場を印加しない場合と比較して、貯蔵弾性率が増加し得る。具体的には、一態様において、磁場強度１２０，０００Ａ／ｍの条件下において、磁場の向きと回転式粘弾性測定装置の回転軸とが平行になるようにして測定した貯蔵弾性率Ｇ’$_1$は、好ましくは４００，０００Ｐａ以上、より好ましくは８００，０００Ｐａ以上、さらに好ましくは１，０００，０００Ｐａ以上であり得る。別の態様において、磁場強度１２０，０００Ａ／ｍの条件下において、磁場の向きと回転式粘弾性測定装置の回転軸とが平行になるようにして測定した貯蔵弾性率Ｇ’$_1$は、好ましくは４０，０００Ｐａ以上、より好ましくは８０，０００Ｐａ以上、さらに好ましくは１００，０００Ｐａ以上であり得る。磁場を印加した場合における貯蔵弾性率がかかる範囲にあることで、磁気粘弾性エラストマー組成物を通過する粗密波、特に音波や超音波の伝播速度が高められ得る。

[0105] 磁場の印加による貯蔵弾性率の変化率（以下、単に「磁場による貯蔵弾性率変化率」ともいう）をＧ’$_1$／Ｇ’$_0$とした場合、本開示の磁気粘弾性エラ

ストマー組成物の磁場による貯蔵弾性率変化率は、好ましくは５以上、より好ましくは２０以上、さらに好ましくは４０以上であり、例えば３００以下、さらに２００以下、あるいは１５０以下であってもよい。磁場による貯蔵弾性率変化率がかかる範囲にあることで、磁気粘弾性エラストマー組成物を通過する粗密波、特に音波や超音波を高度に偏向させ得る。さらに、磁気粘弾性エラストマー組成物の貯蔵弾性率が上記範囲にあり、且つ、磁場による貯蔵弾性率変化率がかかる範囲にあることで、印加する磁場の強度により広い範囲の弾性率を再現することができ、音波又は超音波を変更させるために好ましく用いられ得る。

[0106] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、磁場の印加により貯蔵弾性率が増加し得、音波、超音波、振動波等の粗密波の伝播方向を変化させる（粗密波を偏向させる）ために好適に用いられ得る。粗密波の伝播速度ｃ（ｍ／ｓ）は、伝播媒体の弾性率の平方根に比例し、具体的には、密度をρ（ｋｇ／ｍ^3）、体積弾性率をκ（Ｐａ）としたとき、以下の式（２）で表される。

[0107] [数3]

$$c = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho}} \qquad (2)$$

[0108] そのため、弾性率が高い場合は粗密波の伝播速度が大きく、弾性率が低い場合は、粗密波の伝播速度が小さい。特定の理論に限定して解釈されるべきではないが、本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物に磁場を印加した場合、貯蔵弾性率の増加は磁場の向きと相関し、代表的には、磁場の向きと平行な方向の貯蔵弾性率が増加する。そのため、磁場の印加により貯蔵弾性率に異方性が生じる結果、粗密波の伝播方向が変化しうることになると考えられる。

[0109] 本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、好ましくは、音波または超音波を偏向させるために用いられ、特に、スピーカ等の音響デバイス；超音波センサ等の超音波デバイスに好適に用いられる。また、本開示の磁気粘弾性

エラストマー組成物は、弾性率の変化を利用した触覚フィードバックデバイスに用いることが出来る。

[0110] 本開示は、以下を含む。

［１］

樹脂（Ａ）および磁性粉（Ｂ）を含み、

前記樹脂（Ａ）は、ウレタン樹脂（Ａ１）を含み、

前記ウレタン樹脂（Ａ１）は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物を含み、

前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む、磁気粘弾性エラストマー組成物。

［２］

前記ウレタン樹脂（Ａ１）の平均架橋点間分子量は、９，５００以上２７，０００以下である、［１］に記載の磁気粘弾性エラストマー組成物。

［３］

前記磁性粉（Ｂ）の含有率は、前記樹脂（Ａ）と前記磁性粉（Ｂ）の合計１００体積％中、２５体積％以上５５体積％以下である、［１］または［２］に記載の磁気粘弾性エラストマー組成物。

［４］

可塑剤（Ｃ）をさらに含み、前記可塑剤（Ｃ）は、芳香族ジカルボン酸系可塑剤を含む、［１］～［３］のいずれか１つに記載の磁気粘弾性エラストマー組成物。

［５］

磁性粉（Ｂ）の共存下、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）とを反応させて、磁気粘弾性エラストマー組成物を得ることを含み、

前記ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応は、磁場強度０ｍＴ超の磁場下で実施され、

前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む、磁気粘弾性エラストマー組成物の製造方法。

［６］

磁性粉（Ｂ）の共存下、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）とを反応させて得られ、

前記ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応は、磁場強度０ｍＴ超の磁場下で実施され、

前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む、磁気粘弾性エラストマー組成物。

実施例

[0111] 以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0112]（実験例１）

反応容器に、数平均分子量３，０００のポリプロピレントリオールを１．６４質量部、数平均分子量３，０００のポリプロピレンジオールを３．３９質量部、ポリイソシアネート（ｙ）として、トリレンジイソシアネートを０．４５質量部、磁性粉（Ｂ）として、粒径３μｍのＦｅＳｉＣｒ粉を７０．９質量部、可塑剤（Ｃ）として、フタル酸ジオクチルを２２．８質量部入れ、混合した。次いで、該混合物にウレタン化触媒として、オクチル酸スズを０．４質量部添加し、さらに混合した後、脱泡撹拌機を用い、２，０００ｒｐｍで３９０秒間撹拌して、ペーストを得た。ホットプレートを用い、得られたペーストを７５℃で２時間加熱し、熱硬化させて、磁気粘弾性エラストマー（ＭＲＥ）組成物を得た。

[0113]（実験例２～９）

トリオールおよびジオールの数平均分子量（Ｍｎ）および使用量、磁性粉（Ｂ）および可塑剤（Ｃ）の使用量を、表１、２に示す通りに変更したこと以外は、実験例１と同様にして、磁気粘弾性エラストマー組成物を得た。

[0114]（実験例１０～１４）

反応容器に、数平均分子量４，０００のポリプロピレントリオールを２．０７質量部、数平均分子量３，０００のポリプロピレンジオールを３．６３

質量部、ポリイソシアネート（ｙ）として、トリレンジイソシアネートを０．４５質量部、磁性粉（Ｂ）として、粒径３μｍのＦｅＳｉＣｒ粉を７０．９質量部、可塑剤（Ｃ）として、フタル酸ジオクチルを２２．８質量部入れ、混合した。次いで、該混合物にウレタン化触媒として、オクチル酸スズを０．４質量部添加し、さらに混合した後、脱泡撹拌機を用い、２，０００ｒｐｍで３９０秒間撹拌して、ペーストを得た。ホットプレートを用い、表２に示す条件で磁場を印加しながら、得られたペーストを７５℃で２時間加熱し、熱硬化させて、磁気粘弾性エラストマー（ＭＲＥ）組成物を得た。

[0115] 実験例１～１４の磁気粘弾性エラストマー組成物について、以下の測定を実施した。

[0116] ［貯蔵弾性率の測定方法］

磁気粘弾性エラストマー組成物を直径２ｃｍ、厚さ１ｍｍの円盤状に成形し、試料とした。次いで、粘弾性測定装置（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製、型式：ＭＣＲ３０１）に試料をセットし、磁場発生装置（Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製、型式：ＰＳ－ＭＲＤ）を用いて、磁場を印加しない場合及び磁場を印加した場合の貯蔵弾性率を測定した。粘弾性測定装置の回転軸と、磁場の向きとは、平行となるようにして、測定を実施した。

（粘弾性測定時の条件）

測定温度：２５℃

端子から試料に加えられる荷重：０．３Ｎ

周波数：１Ｈｚ

ひずみ：０．０１％

磁場を印加する際の磁場強度：１５０ｍＴ

[0117] 結果を表１、２に示す。なお、表１、２の実験例１～１７のうち、本発明の比較例に該当するものに記号「*」を付して示し、それ以外は本発明の実施例に該当する。

[0118]

[表1]

					1*	2	3	4	5	6	7*	8	9
樹脂(A)	(x)	トリオール	Mn 3,000	質量部	1.45						1.45		
			Mn 4,000	質量部		1.94	2.07	2.07	2.07	2.07			
			Mn 6,000	質量部								3.11	
			Mn 10,000	質量部									5.18
		ジオール	Mn 3,000	質量部	3.39	3.39		3.63	3.63		3.39		
			Mn 4,000	質量部			4.84						
			Mn 6,000	質量部								7.26	
			Mn 10,000	質量部						12.10			12.10
	(y)	トリレンジイソシアネート		質量部	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	平均架橋点間分子量				9,000	9,667	12,000	9,667	9,667	26,000	9,000	18,000	30,000
磁性粉(B)	FeSiCr粉			質量部	70.9	73.9	73.9	165	123.5	123.5	130	85	100
	体積分率			体積%	25	25	25	43	36	36	38	25	25
可塑剤(C)	フタル酸ジオクチル			質量部	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8
評価結果	弾性率変化				30	86	76	123	130	83	42	35	37

[0119] 実験例２～６、８～９は、本開示の実施例であり、磁場を印加した場合における貯蔵弾性率の変化が、磁場を印加しない場合における貯蔵弾性率と比較して、大きかった。

実験例１、７は、数平均分子量４，０００以上のトリオールを含まない例であり、磁場を印加した場合の貯蔵弾性率の変化が、十分に満足できるものではなかった。

[0120] [表2]

					10	11	12	13	14
樹脂(A)	(x)	トリオール	Mn 3,000	質量部					
			Mn 4,000	質量部	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07
			Mn 6,000	質量部					
			Mn 10,000	質量部					
		ジオール	Mn 3,000	質量部	3.63	3.63	3.63	3.63	3.63
			Mn 4,000	質量部					
			Mn 6,000	質量部					
			Mn 10,000	質量部					
	(y)	トリレンジイソシアネート		質量部	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	平均架橋点間分子量				9,667	9,667	9,667	9,667	9,667
磁性粉(B)	FeSiCr粉			質量部	70.9	70.9	70.9	70.9	70.9
	体積分率			体積%	25	25	25	25	25
可塑剤(C)	フタル酸ジオクチル			質量部	22.8	22.8	22.8	22.8	22.8
印加磁場	磁場強度			mT	0	20	150	300	500
評価結果	弾性率（印加磁場 0mT）			kPa	4	4.3	5.2	6.3	10
	弾性率（印加磁場 150mT）			kPa	520	667	900	1,134	1,130
	弾性率変化			倍	130	155	173	180	113

[0121] 実施例１０～１４は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応を磁場強度２０～５００ｍＴの磁場下で実施した例であり、得られた磁気粘弾性エラストマー組成物は、磁場印加時の貯蔵弾性率が高く、弾性率変

化が良好であった。樹脂（Ａ）単体の貯蔵弾性率は、３．０ｋＰａであり、本開示の磁気粘弾性エラストマー組成物は、かかる柔軟性の高い樹脂（Ａ）を含むため、磁性粉（Ｂ）の配列変化が妨げられにくく、高い弾性率変化が得られると考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 樹脂（Ａ）および磁性粉（Ｂ）を含み、

前記樹脂（Ａ）は、ウレタン樹脂（Ａ１）を含み、

前記ウレタン樹脂（Ａ１）は、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応物を含み、

前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む、磁気粘弾性エラストマー組成物。

[請求項2] 前記ウレタン樹脂（Ａ１）の平均架橋点間分子量は、９，５００以上２７，０００以下である、請求項１に記載の磁気粘弾性エラストマー組成物。

[請求項3] 前記磁性粉（Ｂ）の含有率は、前記樹脂（Ａ）と前記磁性粉（Ｂ）の合計１００体積％中、２５体積％以上５５体積％以下である、請求項１または２に記載の磁気粘弾性エラストマー組成物。

[請求項4] 可塑剤（Ｃ）をさらに含み、前記可塑剤（Ｃ）は、芳香族ジカルボン酸系可塑剤を含む、請求項１～３のいずれか１項に記載の磁気粘弾性エラストマー組成物。

[請求項5] 磁性粉（Ｂ）の共存下、ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）とを反応させて、磁気粘弾性エラストマー組成物を得ることを含み、

前記ポリオール（ｘ）とポリイソシアネート（ｙ）との反応は、磁場強度０ｍＴ超の磁場下で実施され、

前記ポリオール（ｘ）は、数平均分子量４，０００以上のトリオール（ｘ１）を含む、磁気粘弾性エラストマー組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/017760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 75/04(2006.01)i; ***C08G 18/08***(2006.01)i; ***C08K 3/01***(2018.01)i; ***C08K 5/10***(2006.01)i
FI: C08L75/04; C08K3/01; C08K5/10; C08G18/08 038

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)

C08L75/04; C08G18/08; C08K3/01; C08K5/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-198292 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD) 17 July 1992 (1992-07-17) claim 1, examples 3, 6, comparative examples 2-4	1, 2
X	WO 2014/112216 A1 (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD.) 24 July 2014 (2014-07-24) claim 1, examples 1-8, tables 1, 2	1
X	JP 2019-210311 A (ADEKA CORP) 12 December 2019 (2019-12-12) claim 1, paragraphs [0027]-[0029], examples 3, 4, table 1	1-5
A	KIMURA, Yukio et al. Effect of Plasticizer on the Magnetoelastic Behavior for Magnetic Polyurethane Elastomers. Chemistry Letters. 2015, vol. 44, no. 2, pp. 177-178, doi.org/10.1246/cl.140932 p. 177, 3rd paragraph	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent 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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 July 2023	**25 July 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/017760

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 4-198292 A	17 July 1992	(Family: none)	
WO 2014/112216 A1	24 July 2014	US 2015/0338291 A1 claim 1, examples 1-8, tables 1, 2 EP 2947416 A1 KR 10-2015-0091404 A CN 104919271 A JP 2014-137236 A	
JP 2019-210311 A	12 December 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/017760

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 75/04(2006.01)i; C08G 18/08(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i; C08K 5/10(2006.01)i
FI: C08L75/04; C08K3/01; C08K5/10; C08G18/08 038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L75/04; C08G18/08; C08K3/01; C08K5/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 4-198292 A (日本合成ゴム株式会社) 17.07.1992 (1992-07-17) 請求項1,実施例3,6,比較例2-4	1,2
X	WO 2014/112216 A1 (東洋ゴム工業株式会社) 24.07.2014 (2014-07-24) 請求項1,実施例1-8,表1,2	1
X	JP 2019-210311 A (株式会社ＡＤＥＫＡ) 12.12.2019 (2019-12-12) 請求項1,[0027]-[0029],実施例3,4,表1	1-5
A	KIMURA Yukio et al., Effect of Plasticizer on the Magnetoelastic Behavior for Magnetic Polyurethane Elastomers, Chemistry Letters, 2015, Vol. 44, No. 2, p. 177-178, doi.org/10.1246/cl.140932 第177頁第3段落	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
12.07.2023	25.07.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
今井　督 4J 5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/017760

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 4-198292 A	17.07.1992	（ファミリーなし）	
WO 2014/112216 A1	24.07.2014	US 2015/0338291 A1 請求項1,実施例1-8,表1,2 EP 2947416 A1 KR 10-2015-0091404 A CN 104919271 A JP 2014-137236 A	
JP 2019-210311 A	12.12.2019	（ファミリーなし）	