

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. Februar 2007 (01.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/012410 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
F16F 1/36 (2006.01) *H01F 1/44* (2006.01)
F16F 15/00 (2006.01)

(74) **Anwalt: Pfenning, Meinig & Partner GbR**; Theresien-
höhe 13, 80339 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/006864

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2006 (13.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 034 925.0 26. Juli 2005 (26.07.2005) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **BÖSE, Holger** [DE/DE]; Pfaffenbergstrasse 13, 97080 Würzburg (DE).
RÖDER, René [DE/DE]; Fasbenderstr. 21, 97082 Würzburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** MAGNETORHEOLOGICAL ELASTOMER COMPOSITES AND THEIR USE

(54) **Bezeichnung:** MAGNETORHEOLOGISCHE ELASTOMERKOMPOSITE SOWIE DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** Magnetorheological elastomer composites comprising at least one thermoplastic elastomer that forms a thermoplastic matrix, and magnetizable particles contained within said elastomer, the elastomer matrix comprising at least 10% by weight of plasticizer, based on the thermoplastic elastomer.

(57) **Zusammenfassung:** Magnetorheologische Elastomerkomposite aus mindestens einem eine thermoplastische Matrix bildenden thermoplastischen Elastomer und darin enthaltenen magnetisierbaren Partikeln, wobei die Elastomermatrix mindestens 10 Gew.% Weichmacher, bezogen auf das thermoplastische Elastomer, enthält.



WO 2007/012410 A1

Magnetorheologische Elastomerkomposite sowie deren
Verwendung

Die Erfindung betrifft magnetorheologische Elastomer-
5 komposite aus mindestens einem, eine thermoplastische
Matrix bildenden, thermoplastischen Elastomer und
darin enthaltenen magnetisierbaren Partikeln, wobei
in der Elastomermatrix mindestens 10 Gew.-% Weichma-
cher, bezogen auf die thermoplastischen Elastomere,
10 enthalten sind.

Magnetisch steuerbare Elastomerkomposite, sog. Magne-
torheologische Elastomere (MRE), sind in allgemeiner
Form bereits bekannt. Sehr viel weiter verbreitet
15 sind Magnetorheologische Flüssigkeiten (MRF), bei de-
nen die magnetisierbaren Partikel in einer Träger-
flüssigkeit verteilt sind. Wegen der fehlenden Ver-
netzung der Moleküle in der Trägerflüssigkeit haben
solche Materialien jedoch keine feste Form, sondern
20 sind flüssig und damit irreversibel verformbar.

Ebenfalls bekannt ist die Möglichkeit, in einem MRE während der Vernetzung durch Anlegen eines Magnetfeldes eine kettenförmige Anordnung der Partikel zu erzeugen. Hierfür wurden bislang Silicone verwendet, die als gießfähige Vorstufen eingesetzt wurden. Daneben wurde der Einsatz von anderen technisch weit verbreiteten Elastomeren aus Natur- und Synthetikgummi wie z. B. Nitrilkautschuk beschrieben. Damit wurden jedoch nur relativ geringe Änderungen der mechanischen Eigenschaften im Magnetfeld erreicht. Auch die Verwendung verschiedener magnetischer Partikelmaterialien in MRE wurde in allgemeiner Form bereits erwähnt.

Aus der US 2005/0116194 A1 sind MREs bekannt, die aus einer thermoplastischen Matrix und magnetisierbaren Partikeln bestehen. Die Reißdehnungen der darin beschriebenen MREs lassen jedoch zu wünschen übrig. Es wird zwar in dem vorstehend beschriebenen US-Patent von einer Reißdehnung gesprochen, die größer als 200 %, ja sogar als 1000 % sein kann, jedoch bezieht sich diese Reißdehnung nicht auf das MRE als solches, d.h. auf die Elastomermatrix mit darin enthaltenen magnetisierbaren Partikeln, sondern auf das Elastomer selbst.

Ausgehend hiervon ist es deshalb die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, magnetorheologische Elastomerkomposite (MREs) zur Verfügung zu stellen, die insbesondere gegenüber den im Stand der Technik bekannten MREs eine deutlich erhöhte Reißdehnung aufweisen. Die MREs sollten weiterhin einen hohen Steigerungsfaktor der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. des Schubmoduls im Magnetfeld ermöglichen.

Diese Aufgabe wird in Bezug auf den Komposit durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Das Verfahren zur Herstellung der Komposite ist in Anspruch 22 und die Verwendung der erfindungsgemäßen Elastomere ist im Anspruch 24 beschrieben.
5 Die abhängigen Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, dass die magnetorheologischen Elastomerkomposite der Erfindung neben der aus dem thermoplastischen Elastomer gebildeten Elastomermatrix und den magnetisierbaren Partikeln mindestens 10 Gew.-% eines Weichmachers, bezogen auf die thermoplastischen Elastomere, enthalten. Bei
10 den erfindungsgemäßen MREs wird somit im Gegensatz zum Stand der Technik, bei denen Weichmacher lediglich in geringen Mengen als Additiv enthalten sind, der Weichmacher als strukturbildende Komponente in größeren Mengen, d.h. mit mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastischen Elastomere, zugesetzt.
15 Durch die Einarbeitung derart großer Mengen an Weichmachern wird eine sehr niedrige Grundhärte des Elastomers eingestellt, die dann besonders hohe Steigerungsraten mechanischer Eigenschaften, wie z.B. der Reißdehnung, bis zu mehr als 1000 % oder des Schubmoduls im Magnetfeld ermöglichen. Die erfindungsgemäßen MREs haben den weiteren Vorteil, dass eine leichte
20 Verarbeitbarkeit gegeben ist. Im Vergleich zu den Elastomermaterialien, die in den MREs des Standes der Technik verwendet werden, lassen sich nun die erfindungsgemäßen Elastomerkomposite noch besser mit gängigen im Bereich der Thermoplaste bekannten Verfahren, wie Extrudieren oder Spritzgießen, verarbeiten. Damit sind auch komplexe Formteile in großen Stückzahlen kostengünstig zu produzieren. Da die Vernetzung in einem thermoplastischen Elastomer durch phy-
25
30
35

sikalische Wechselwirkung erzeugt wird, lassen sich die daraus hergestellten Bauteile durch Aufschmelzen bei hohen Temperaturen gut recyceln. Hierbei können auch die in den erfindungsgemäßen MREs enthaltenen magnetisierbaren Partikel, beispielsweise durch Anlegen eines Magnetfelds oder durch Filtrieren, aus der Schmelze entfernt werden. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen MREs ist es, dass diese eine hohe Beständigkeit gegenüber polaren Medien, wie Säuren, Laugen und auch Wasser, sowie gegenüber UV-Strahlung aufweisen. Die möglichen Einsatztemperaturbereiche erstrecken sich etwa von -40 bis +120 °C.

Es wurde weiterhin festgestellt, dass sowohl der Speichermodul (beschreibt das elastische Verhalten bzw. Energiespeicherung) als auch der Verlustmodul (beschreibt das viskose Verhalten bzw. Energiedissipation) durch das Magnetfeld beeinflusst werden. Gleiches gilt auch für den Verlustfaktor als Verhältnis von Verlust- und Speichermodul. Damit entstehen technisch bedeutende Möglichkeiten der gesteuerten Schwingungsdämpfung bzw. Schwingungsisolations.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Magnetorheologischen Elastomerkomposite der Erfindung besteht im Auftreten eines Formgedächtniseffektes. Im Magnetfeld und damit im versteiften Zustand des Komposits kann ein aus dem Kompositmaterial abgeformter Gegenstand durch Einwirken von äußeren Kräften verformt werden. Die neue Form bleibt anschließend erhalten, solange das Magnetfeld wirkt. Nach Abschalten des Magnetfeldes geht der Gegenstand in seine ursprüngliche Form zurück. Dieser Effekt lässt sich darauf zurückführen, dass im Magnetfeld die magnetischen Kräfte zwischen den Teilchen dominieren, während das Verhalten ohne Magnetfeld durch die elastischen Kräfte

des Elastomers bestimmt wird. Eine Voraussetzung hierfür besteht darin, dass die elastischen Kräfte nicht zu stark sind. Eine weiche Elastomermatrix ist daher besonders vorteilhaft. Das beschriebene Verhalten kann für Sicherheitssysteme genutzt werden.

Eine weitere Möglichkeit der Nutzung von weichen magnetisch steuerbaren Elastomerkomposite besteht im Aufbau eines Magnetkreises unter Einschluss eines Elektromagneten und eines Permanentmagneten. Durch die Auswahl des Permanentmagneten kann eine erhöhte Grundsteifigkeit des Elastomerkomposits eingestellt werden. Der Elektromagnet kann je nach Richtung des erzeugten Stromes das Magnetfeld verstärken oder schwächen und damit die Steifigkeit des Elastomerkomposites (E-Modul bzw. Schubmodul) entweder erhöhen oder verringern. Damit kann beispielsweise der Arbeitspunkt in einem schwingungsdämpfenden System festgelegt werden.

Bei den magnetorheologischen Elastomerkompositen der Erfindung hat es sich als günstig herausgestellt, wenn als Weichmacher paraffinische oder naphthenische Öle eingesetzt werden. Bevorzugt wird dabei der Weichmacher mit 20 bis 300 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 30 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die thermoplastischen Elastomere, eingesetzt. Weitere bevorzugte Bereiche sind 40 bis 200, 50 bis 200, 60 bis 200 sowie 80 bis 200 Gew.-%.

Bei den thermoplastischen Elastomeren sind diejenigen bevorzugt, die eine Shore-Härte kleiner 20, besonders bevorzugt kleiner 10, aufweisen. Weitere günstige Eigenschaften, die das thermoplastische Elastomer aufweisen sollten, sind ein Schubmodul bei einer Frequenz von 10 Hz und einer Deformation von 1 % kleiner

500 kPa, bevorzugt kleiner 250 kPa, besonders bevorzugt < 150 kPa. Gute Ergebnisse werden auch noch erzielt, wenn das Schubmodul < 100 kPa ist. Bevorzugt ist ferner, wenn ein E-Modul kleiner 1500 kPa, besonders bevorzugt kleiner 750 kPa, vorliegt.

Der Schubmodul gemäß der Erfindung beschreibt das mechanische Verhalten des Materials des Materials bei einer Scherdeformation, indem er den Zusammenhang zwischen der die Scherdeformation erzeugenden Schubspannung und dem Deformationswinkel herstellt.

Genauer betrachtet tritt bei einer sinusförmigen Scherdeformation eine Phasenverschiebung zwischen Schubspannung und Deformation auf. Dies wird durch einen komplexen Schubmodul $G^* = G' + i G''$ beschrieben, wobei der Realteil G' Speichermodul (beschreibt das elastische Verhalten des Materials bzw. Energiespeicherung) und der Imaginärteil G'' Verlustmodul (beschreibt das viskose Verhalten des Materials bzw. Energiedissipation) genannt wird. Wenn der Imaginärteil gegenüber dem Realteil vernachlässigbar ist, kann der Schubmodul mit dem Speichermodul gleichgesetzt werden. Ansonsten ergibt sich der Schubmodul als Betrag der komplexen Größe ($G = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$). Der Speichermodul kann damit nicht größer als der Schubmodul, sondern maximal diesem gleich werden.

Aus stofflicher Sicht sind als thermoplastisches Elastomer insbesondere Styrol-Block-Copolymere bevorzugt. Bevorzugt sind hierbei Styrol-Olefin-Block-Copolymere. Beispiele hierfür sind Styrol-Ethylen-Butylen-Block-Copolymer sowie Styrol-Ethylen-Propylen-Block-Copolymer. Die thermoplastischen Elastomere, die die Elastomermatrix der erfindungsgemäßen MREs bildet, können selbstverständlich auch in einer

Mischung eingesetzt werden.

Bei den magnetisierbaren Partikeln können an und für sich alle im Stand der Technik für MREs bekannten magnetisierbaren Partikel eingesetzt werden.

Geeignet sind hierfür magnetisierbare Partikel aus weichmagnetischen Materialien, wie z.B. magnetisierbare Partikel aus weichmagnetischen metallischen Werkstoffen oder auch aus weichmagnetischen oxidkeramischen Werkstoffen. Beispiele für weichmagnetische metallische Werkstoffe sind Eisen, Kobalt, Nickel und deren Legierungen, wie Eisenkobalt, Eisennickel, magnetischer Stahl sowie Eisensilizium. Bei den oxidkeramischen Werkstoffen sind insbesondere die kubischen Ferrite, Perowskite und Granate der allgemeinen Formel $MO.Fe_2O_3$ mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Cd$ oder Magnesium und/oder deren Mischungen bevorzugt. Bei der vorliegenden Erfindung können bei den magnetisierbaren Partikeln auch Partikel aus Mischferriten, wie $MnZn, NiZn, NiCo, NiCuCo, NiMg$ sowie $CuMg$ -Ferrite und/oder deren Mischungen eingesetzt werden. Auch ist der Einsatz von Eisenkarbid-Eisennitrid-Legierungen von Vanadium, Wolfram, Kupfer und Mangan günstig.

Wie an und für sich im Stand der Technik bekannt, können auch bei den erfindungsgemäßen MREs die magnetischen Teilchen in der Elastomermatrix gleichmäßig verteilt werden (isotroper Werkstoff) oder es kann den magnetisierbaren Partikeln durch Anlegen eines Magnetfeldes, vor dem und/oder beim Abkühlen der Schmelze eine kettenförmige Struktur entlang der Feldlinien eingepägt werden (anisotroper Werkstoff). Durch die Stärke des während der Vernetzung herrschenden Magnetfeldes lässt sich dabei die eingepäg-

te Struktur vorgeben.

Bei den MREs der Erfindung können neben den in Anspruch 1 definierten wesentlichen Formulierungsbestandteilen auch zusätzlich noch Additive, wie Dispergiermittel, Antioxidantien, Entschäumer, Oberflächenmodifikatoren, Füllstoffe, Farbstoffe und/oder Antiverschleißmittel, enthalten sein.

Bei den Elastomerkompositen nach der Erfindung ist es dabei bevorzugt, wenn, bezogen auf 100 Vol-%, die Elastomermatrix 1 bis 70 Vol-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 Vol-% magnetisierbare Partikel enthält. Die Elastomerkomposite nach der Erfindung können selbstverständlich, wie an und für sich aus dem Stand der Technik bekannt, noch 0,1 bis 20 Gew.-% Additive enthalten. Die Gewichtsmenge des Additivs ist dabei bezogen auf das thermoplastische Elastomer.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der wie vorstehend beschriebenen Elastomerkomposite.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird dabei so vorgegangen, dass das thermoplastische Elastomer mit dem Weichmacher in einer entsprechenden Menge vermischt wird und dass dann zu dieser Mischung die magnetisierbaren Partikel hinzugegeben werden. Es hat sich dabei als günstig herausgestellt, wenn die Edukte verrührt und homogenisiert werden. Die so hergestellte Mischung kann dann in einem Ofen bei erhöhter Temperatur je nach Abhängigkeit des ausgewählten thermoplastischen Elastomers aufgeschmolzen und weiterhin gerührt werden. Die dann entstehende Suspension kann z.B. in eine Form gegossen und dann beim Abkühlen zum Komposit ausgehärtet werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der vorstehend beschriebenen MREs.

5 Eine bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen MREs liegt in Dämpfungssystemen, bei denen das Maß der Dämpfung oder Schwingungsisolation temporär durch ein variables Magnetfeld verändert werden kann. Außerdem können mit magnetisch steuerbaren Elastomerkompositen mit thermoplastischen Elastomeren haptische Systeme
10 realisiert werden, bei denen die Steifigkeit einer Oberfläche fühlbar verändert wird. Durch die hohe Verformbarkeit der Elastomerkomposite sind darüber hinaus künstliche Muskeln denkbar, deren Ausdehnung bzw. Kontraktion magnetisch gesteuert wird.
15

Weitere Anwendungsmöglichkeiten bestehen in Aktoren oder Sicherungsschaltern, bei denen unter Ausnutzung des Formgedächtniseffektes durch Veränderung des Magnetfeldes eine Bewegung ausgelöst wird.
20

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen und Figuren näher beschrieben.

25 Figur 1 zeigt dabei die Kraft-Dehnungs-Kurve eines erfindungsgemäßen MRE,

Figur 2 den Anstieg des Speichermoduls der erfindungsgemäßen MREs mit der magnetischen Flussdichte bei verschiedenen Volumengehalten magnetisierbarer Partikel.
30

Figur 3 den Anstieg des Verlustmoduls der erfindungsgemäßen MREs mit der magnetischen Flussdichte bei verschiedenen Volumengehalten magnetisierbarer Partikel.
35

Ausführungsbeispiele:**Ausführungbeispiel 1**

5

Magnetorheologisches Elastomer, bestehend aus thermoplastischem Elastomer, 120 % Weichmacher, bezogen auf das thermoplastische Elastomer, und 10 Vol.-% Eisenpartikeln

10

3,64 g Granulat (Styrol-Block-Copolymer, Dichte 0,89 g/cm³, HTP 8534/11, Thermolast K, Kraiburg TPE GmbH) werden mit 4,36 g Paraffin dünnflüssig Ph Eur, BP, NF (Dichte 0,85 g/cm³, Merck) vermischt und 24 Stunden bei Raumtemperatur in einem temperaturbeständigen Becherglas gequollen. Anschließend werden 8,02 g Eisenpulver (Dichte 7,84 g/cm³, Höganäs ASC 300, mittlere Partikelgröße 41 µm) hinzugegeben, mit einem Glasstab verrührt und homogenisiert. Die Mischung wird in einem Ofen bei 190 °C aufgeschmolzen und gerührt, bis sie homogen ist. Daraufhin wird die Suspension in eine ebenfalls auf 190 °C vorgeheizte Stahlform gegossen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Probe als Platte mit einer Dicke von 1 mm entformt.

15

20

25

Ausführungsbeispiel 2

30

Magnetorheologisches Elastomer, bestehend aus thermoplastischem Elastomer, 120 % Weichmacher und 20 Vol.-% Eisenpartikeln

35

Die Herstellung erfolgt analog zu Ausführungsbeispiel 1, wobei die Menge des Eisenpulvers auf 18,06 g erhöht wird.

Ausführungsbeispiel 3

Magnetorheologisches Elastomer, bestehend aus thermo-
plastischem Elastomer, 120 % Weichmacher und
5 30 Vol.-% Eisenpartikeln

Die Herstellung erfolgt analog zu Ausführungsbeispiel
1, wobei die Menge des Eisenpulvers auf 30,95 g er-
höht wird.

10

Vergleichsbeispiel 1

Thermoplastisches Elastomer mit 120 % Weichmacher
ohne Eisenpartikel

15

Die Herstellung erfolgt analog zu Ausführungsbeispiel
1, wobei kein Eisenpulvers zugegeben wird.

Durchführung der Messungen an den magnetorheologi- schen Elastomeren

20

Die Reißdehnung der magnetorheologischen Elasto-
merproben wurde in einer mechanischen Prüfmaschine
Zwick gemessen. Dabei wurde eine Probe von 40 mm Län-
25 ge, 5 mm Breite und 1 mm Dicke verwendet. Bei der
Messung wurde die Probe mit einer Zuggeschwindigkeit
von 120 mm/min bis zum Reißen gedehnt.

Die viskoelastischen Eigenschaften der magnetorheolo-
gischen Elastomerproben wurden in einem Rotationsrhe-
30 ometer MCR 300 der Firma Paar-Physica in einem Mag-
netfeld variabler Stärke untersucht. Dabei befindet
sich die scheibenförmige Probe mit 20 mm Durchmesser
zwischen zwei parallelen, horizontal angeordneten
35 Platten, von denen die obere Platte eine vorgegebene
Drehschwingung ausübt und damit die Probe oszillato-

risch einer Scherdeformation unterzieht. Das Magnetfeld durchdringt die Probe vertikal, d.h. senkrecht zur Plattenebene. Die Amplitude der Scherdeformation wurde mit 0,01 (entspricht 1 %) konstant gehalten.
5 Die Frequenz der Schwingung betrug 10 Hz, die Temperatur war 25 °C. Während der Messung wurde die Stromstärke in der magnetfelderregenden Spule stufenweise gesteigert und damit die Magnetfeldstärke erhöht.

10 Bei der Messung werden außer der Scherdeformation auch die Schubspannung und die Phasenverschiebung zwischen beiden Größen vom Messgerät aufgenommen. Aus den Messgrößen werden der Speichermodul G' (Realteil des komplexen Schubmoduls) und der Verlustmodul
15 G'' (Imaginärteil des komplexen Schubmoduls) bestimmt. Der Speichermodul beschreibt das elastische Verhalten des Materials (Speicherung mechanischer Energie), während der Verlustmodul das viskose Verhalten des Materials beschreibt (Dissipation mechanischer Energie und Umwandlung in Wärme)
20

Anmerkungen zu den Messergebnissen

25 Die Kraft-Dehnungskurve in Figur 1 zeigt, dass das magnetorheologische Elastomer um bis zu etwa 1500 % gedehnt werden kann, bevor es reißt.

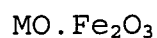
Die mit dem Rheometer erhaltenen Messergebnisse zeigen, dass die viskoelastischen Eigenschaften der
30 magnetorheologischen Elastomere in sehr starkem Ausmaß durch die magnetische Feldstärke verändert werden können. Die viskoelastischen Eigenschaften hängen außerdem vom Volumenanteil der Eisenpartikel im Elastomer ab. Beim Ausführungsbeispiel 3 wird der
35 Speichermodul durch ein während der Messung gesteigertes Magnetfeld mit einer Flussdichte von bis zu

700 mT von einem Anfangswert von 60 kPa auf einen Wert von nahezu 3 MPa, d.h. um einen Faktor von etwa 50, gesteigert (s. Figur 2). Für den Verlustmodul wird bei dieser Probe eine Steigerung von 15 kPa auf etwa 1 MPa erreicht (s. Figur 3).

Patentansprüche

- 5 1. Magnetorheologische Elastomerkomposite aus mindestens einem eine thermoplastische Matrix bildenden thermoplastischen Elastomer und darin enthaltenen magnetisierbaren Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass die Elastomermatrix mindestens 10 Gew.-% Weichmacher, bezogen auf das
10 thermoplastische Elastomer, enthält.
2. Elastomerkomposite nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 20 bis 300 Gew.-% Weichmacher enthält.
- 15 3. Elastomerkomposite nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie 30 bis 200 Gew.-% Weichmacher enthält.
4. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
20 dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmacher ausgewählt ist aus paraffinischem und/oder naphthenischem Öl.
5. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
25 dadurch gekennzeichnet, dass die Elastomermatrix einen Schubmodul (bei 10 Hz und Deformation 1 %) von < 500 kPa aufweist.
6. Elastomerkomposite nach Anspruch 5,
30 dadurch gekennzeichnet, dass das Schubmodul < 250 kPa, bevorzugt < 150 kPa, besonders bevorzugt < 100 kPa ist.

7. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Elastomer der Elastomermatrix ein Styrol-Block-Copolymer ist.
8. Elastomerkomposite nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass das Styrol-Block-Copolymer, ausgewählt ist aus Styrol-Olefin-Block-Copolymer, insbesondere aus Styrol-Ethylen-Butylen-Block-Copolymer und/oder Styrol-Ethylen-Propylen-Block-Copolymer.
9. Elastomerkomposite nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel aus weichmagnetischen Materialien ausgewählt sind.
10. Elastomerkomposite nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel aus weichmagnetischen metallischen Werkstoffen, wie Eisen, Kobalt, Nickel (auch in nicht-reiner Form) und Legierungen daraus, wie Eisen-Kobalt, Eisen-Nickel, magnetischer Stahl, Eisen-Silizium und/oder deren Mischungen ausgewählt sind.
11. Elastomerkomposite nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel aus weichmagnetischen oxidkeramischen Werkstoffen, wie kubischen Ferriten, Perowskiten und Granaten der allgemeinen Formel



mit einem oder mehreren Metallen aus der Gruppe

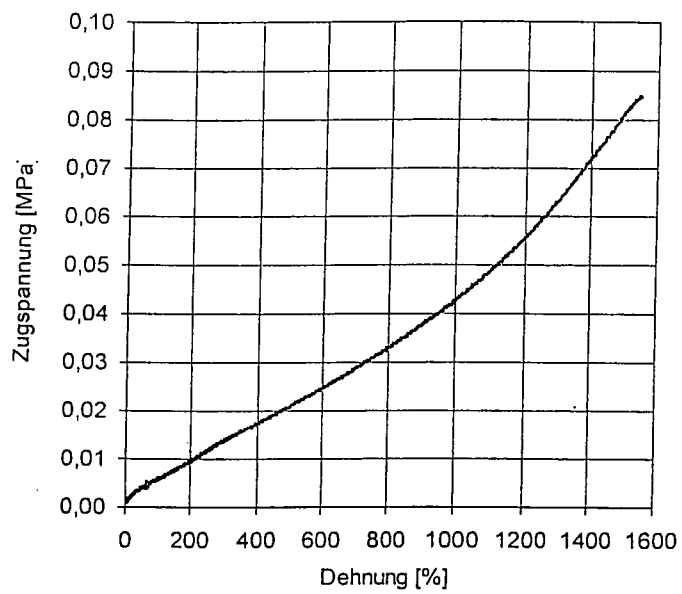
M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ti, Cd oder Magnesium und/oder deren Mischungen ausgewählt sind.

- 5 12. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel aus Mischferriten wie MnZn-, NiZn-, NiCo-, NiCuCo-, NiMg-, CuMg-Ferriten und/oder deren Mischungen ausgewählt sind.
- 10 13. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel aus Eisencarbid, Eisennitrid, Legierungen von Vanadium, Wolfram, Kupfer und Mangan und/oder deren Mischungen ausgewählt sind.
- 15 14. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der magnetisierbaren Partikel zwischen 5 nm und 10 µm, bevorzugt zwischen 10 nm und 1 µm liegt.
- 20 15. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel eine bimodale oder trimodale Größenverteilung aufweisen.
- 25 16. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel eine anisotrope Verteilung in der Elastomermatrix aufweisen.
- 30

17. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, dass die magnetisierbaren Partikel eine isotrope Verteilung in der Elastomermatrix aufweisen.
18. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, dass sie als Additive Dispergiermittel, Antioxidantien, Entschäumer, Oberflächenmodifikatoren, Füllstoffe, Farbstoffe und/oder Antiverschleißmittel enthalten.
19. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, dass, bezogen auf 100 Vol-%, die Elastomermatrix 1 bis 70 Vol-%, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 Vol-%, magnetisierbare Partikel enthält.
20. Elastomerkomposite nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 20 Gew.-% Additiv, bezogen auf das thermoplastische Elastomer, enthält.
21. Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, dass die Reißdehnung des Elastomerkomposits größer 300 %, bevorzugt größer 800 %, ist.
22. Verfahren zur Herstellung der Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Elastomer mit dem Weichmacher und den magnetisierbaren Partikeln vermischt und unter Wärmebehandlung der Komposit hergestellt wird.

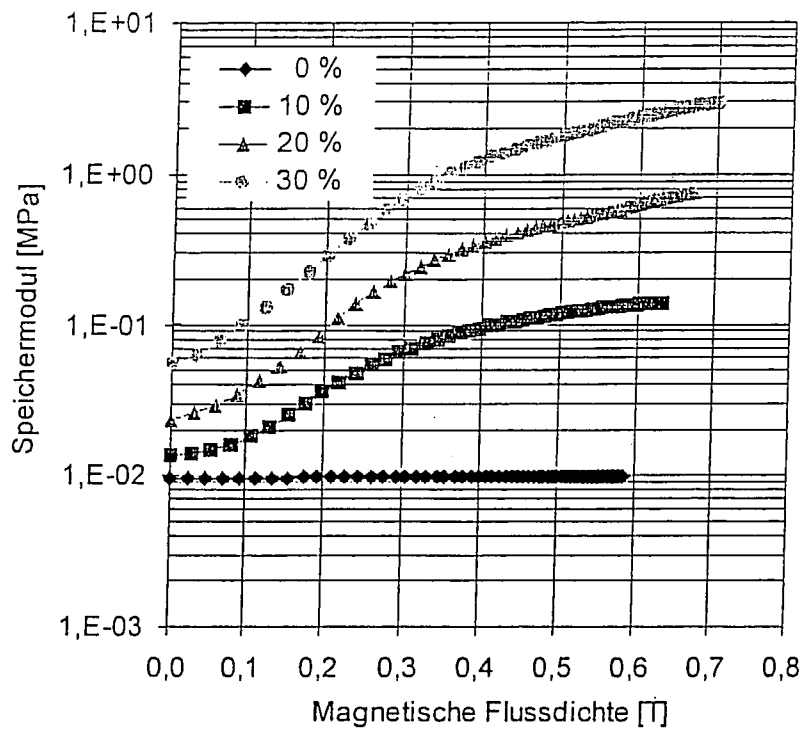
23. Verfahren nach Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Elastomer in Granulatform vorliegt.
- 5 24. Verwendung der Elastomerkomposite nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Herstellung von Formkörpern durch Extrudieren, Spritzgießen oder Gießen.
- 10 25. Verwendung nach Anspruch 24,
dadurch gekennzeichnet, dass während und/oder nach der Formgebung ein Magnetfeld angelegt wird.
- 15 26. Verwendung der Elastomerkomposite nach Anspruch 24 oder 25,
dadurch gekennzeichnet, dass der Komposit in Granulatform zur Herstellung der Formkörper durch Extrusion, Spritzgießen oder Gießen eingesetzt wird.
- 20 27. Verwendung der Elastomerkomposite nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 21 als magnetisch steuerbare Elastomerkomposite zusammen mit einem Magnetkreis, der außer mindestens einem Elektromagneten auch mindestens einen Permanentmagneten zur Einstellung des Arbeitspunktes der Steifigkeit enthält.
- 25 28. Verwendung der Elastomerkomposite nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 21 als magnetisch steuerbare Elastomerkomposition für die Schwingungsdämpfung, Schwingungsisolati-
on, Aktoren, Sicherheitsschalter, haptische Systeme und künstliche Muskeln.
- 30

Figur 1



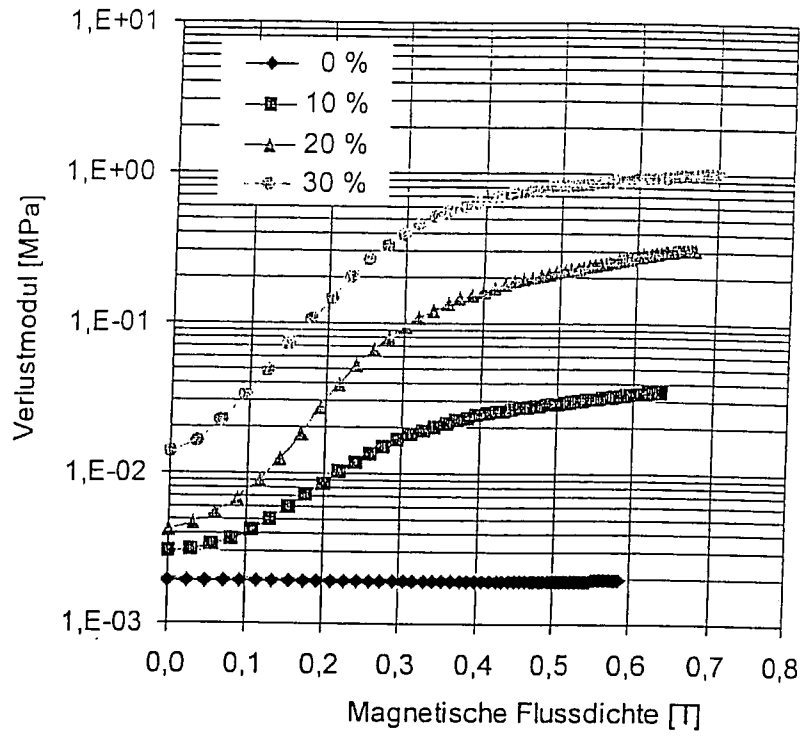
: Zugdehnung von erfindungsgemäßem magnetorheologischem Elastomer (Komposit aus HTP 8535/11, 120 % Paraffin und 30 Vol.-% Eisen (Mischung aus 2/3 ASC 300 und 1/3 CEP))

Figur 2



Anstieg des Speichermoduls von erfindungsgemäßen magnetorheologischen Elastomeren (Komposite aus HTP 8535/11, 120 % Paraffin und unterschiedlichen Gehalten an magnetisierbaren Partikeln ASC 300 in Vol.-% (10, 20 bzw. 30 %)) mit steigender Magnetfeldstärke und Vergleich mit entsprechendem Elastomer ohne magnetisierbare Partikel (0 %)

Figur 3



Anstieg des Verlustmoduls von erfindungsgemäßen magnetorheologischen Elastomeren (Komposite aus HTP 8535/11, 120 % Paraffin und unterschiedlichen Gehalten an magnetisierbaren Partikeln ASC 300 in Vol.-% (10, 20 bzw. 30 %)) mit steigender Magnetfeldstärke und Vergleich mit entsprechendem Elastomer ohne magnetisierbare Partikel (0 %)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/006864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. F16F1/36 F16F15/00 H01F1/44		
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) F16F H01F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FLORIAN ZSCHUNKE: "Aktoren auf Basis des magnetorheologischen Effekts"[Online] 20 June 2005 (2005-06-20), XP002400347 Retrieved from the Internet: URL: http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=976717409&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=976717409.pdf#search=%22Magnetorheologische%20Elastomermatrix%22 [retrieved on 2006-09-25] page 21, line 1 - page 26, line 5	1-3, 22
A	US 2005/116194 A1 (FUCHS ALAN ET AL) 2 June 2005 (2005-06-02) cited in the application the whole document	1, 22, 24
A	US 2004/126565 A1 (NAGANATHAN GANAPATHY ET AL) 1 July 2004 (2004-07-01) abstract	1, 22, 24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 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) *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	
27 September 2006	13/10/2006	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Prussen, Jean	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/006864

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005116194	A1	02-06-2005	NONE
US 2004126565	A1	01-07-2004	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/006864

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. F16F1/36 F16F15/00 H01F1/44		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) F16F H01F		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FLORIAN ZSCHUNKE: "Aktoren auf Basis des magnetorheologischen Effekts"[Online] 20. Juni 2005 (2005-06-20), XP002400347 Gefunden im Internet: URL:http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=976717409&dok_var=d1&dok_ext=pdf&fileame=976717409.pdf#search=%22Magnetorheologische%20Elastomermatrix%22> [gefunden am 2006-09-25] Seite 21, Zeile 1 - Seite 26, Zeile 5	1-3,22
A	US 2005/116194 A1 (FUCHS ALAN ET AL) 2. Juni 2005 (2005-06-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,22,24
A	US 2004/126565 A1 (NAGANATHAN GANAPATHY ET AL) 1. Juli 2004 (2004-07-01) Zusammenfassung	1,22,24
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. September 2006		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 13/10/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Prussen, Jean

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/006864

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2005116194	A1	02-06-2005	KEINE
US 2004126565	A1	01-07-2004	KEINE