



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월08일

(11) 등록번호 10-2831625

(24) 등록일자 2025년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 7/02 (2006.01) A61M 60/135 (2021.01)
A61M 60/205 (2021.01) A61M 60/419 (2021.01)
A61M 60/422 (2021.01) A61M 60/829 (2021.01)
H01F 1/055 (2006.01) H01F 1/057 (2006.01)
H01F 41/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01F 7/0221 (2013.01)
A61M 60/135 (2023.05)

(21) 출원번호 10-2022-7019221(분할)

(22) 출원일자(국제) 2017년10월25일

심사청구일자 2022년07월05일

(85) 번역문제출일자 2022년06월07일

(65) 공개번호 10-2022-0082941

(43) 공개일자 2022년06월17일

(62) 원출원 특허 10-2019-7015775

원출원일자(국제) 2017년10월25일

심사청구일자 2020년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/077334

(87) 국제공개번호 WO 2018/082987

국제공개일자 2018년05월11일

(30) 우선권주장

16196804.5 2016년11월02일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP11157077 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 37 항

심사관 : 방인환

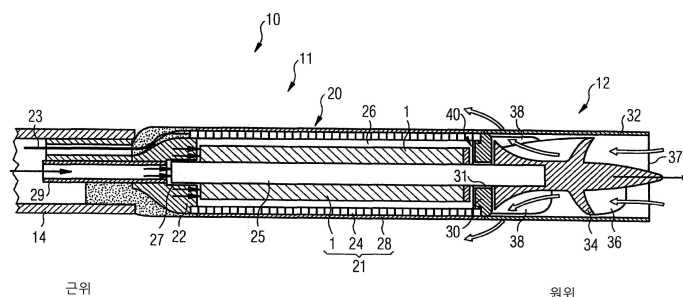
(54) 발명의 명칭 내식 영구 자석을 포함하는 혈관 내 혈액 펌프

(57) 요약

이 발명은 내식(corrosion resistant) 영구 자석, 내식 영구 자석을 제조하는 방법 및 이 자석을 포함하는 혈관 내 혈액 펌프에 관한 것이다. 자석은, 금속 층, 선택적으로 금속 산화물 층, 폴리(2-클로로-p-자일틸렌)(poly(2-chloro-p-xylylene))로부터 형성되는 층, 및 금속 산화물 층과 폴리(2-클로로-p-자일틸렌) 층 사이의 링커 층

(뒷면에 계속)

대표도



을 포함하는 복합 코팅 때문에 내식이다.

(52) CPC특허분류

A61M 60/205 (2023.05)

A61M 60/419 (2021.01)

A61M 60/422 (2021.01)

A61M 60/829 (2021.01)

H01F 1/0557 (2013.01)

H01F 1/057 (2013.01)

H01F 41/026 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000256878 A*

JP2001517102 A*

JP2004064895 A*

JP2011009627 A*

JP2013098447 A*

W02002006562 A1*

JP2002523147 A*

W02016118735 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

내식(corrosion resistant) 영구 자석에 있어서,

- 자석 바디, 및

- 상기 자석 바디의 표면 상에 제공되어 상기 자석 바디의 표면을 덮는 복합 코팅을 포함하되,

상기 복합 코팅은

(a) 상기 자석 바디 상의 금속 층,

(b) 선택적으로 상기 자석 바디로부터 멀어지게 향하는 상기 표면에 있는 상기 금속 층 상의 금속 산화물 층,

(c) 상기 금속 층 또는 상기 금속 산화물 층 상의 링커 층 - 상기 링커 층을 형성하는 링커는 2 기능성 화합물 임 -, 및

(d) 상기 링커 층 상의, 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)(poly(2-chloro-p-xylylene))으로부터 형성되는 층을 포함하며,

상기 링커 층은 플라즈마 코팅에 의해 형성되고, 상기 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)(poly(2-chloro-p-xylylene))으로부터 형성되는 층이 플라즈마 코팅에 의해 형성되는,

내식 영구 자석.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 링커 화합물은, (i) 상기 금속 층 또는 상기 금속 산화물 층에 접합되는 하나의 작용기 또는 하나의 분자 모이어티(moiety) 및 (ii) 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)에 접합되는 나머지 작용기 또는 나머지 분자 모이어티를 가지는,

내식 영구 자석.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 자석 바디는 소결(sintered) 자석 바디인,

내식 영구 자석.

청구항 4

제1 항 또는 제3 항에 있어서,

상기 자석 바디는 희토류 금속 기반인,

내식 영구 자석.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 희토류 금속은 네오디뮴(neodymium)인,

내식 영구 자석.

청구항 6

제1 항 또는 제3 항에 있어서,
상기 자석 바디는 희토류 금속 철 붕소 영구 자석인,
내식 영구 자석.

청구항 7

제5 항에 있어서,
상기 자석 바디는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정 및 상기 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정을 둘러싸는 네오디뮴 철 붕소 물질을 갖는 소결 자석이며, 상기 네오디뮴 철 붕소 물질은 상기 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정보다 네오디뮴이 더 풍부한,
내식 영구 자석.

청구항 8

제1 항 또는 제3 항에 있어서, 상기 자석 바디는 막대 모양이고, 모든 에지(edge)가 둥근,
내식 영구 자석.

청구항 9

제1 항에 있어서,
상기 링커 층을 형성하는 상기 링커는 실란(silanes), 메르캅탄(mercaptans), 포스핀(phosphines), 다이설파이드(disulfides), 및 티올(thiol)기, 포스핀(phosphine)기 또는 다이설파이드(disulfide)기를 갖는 실란(silanes)으로부터 선택되는,
내식 영구 자석.

청구항 10

제9 항에 있어서,
상기 실란은 아크릴로일옥시(acryloyloxy) 또는 메타크릴로일옥시(methacryloyloxy) 작용기를 갖는 트리메톡시-(trimethoxy-) 및 트리에톡시실란(triethoxysilane), 또는 비스-트리메톡시실릴(bis-trimethoxysilyl) 작용기를 갖는 링커로부터 선택되는,
내식 영구 자석.

청구항 11

제9 항에 있어서,
상기 실란은 수소화물(hydride) 작용기를 갖는,
내식 영구 자석.

청구항 12

제9 항에 있어서,
상기 링커는 3-(2-피리딜에틸)티오프로필 트리메톡시실란(3-(2-pyridylethyl)thiopropyl trimethoxysilane), 3-(4-피리딜에틸)티오프로필 트리메톡시실란(3-(4-pyridylethyl)thiopropyl trimethoxysilane), 2-(디페닐포스피노)에틸 트리에톡시실란(2-(diphenylphosphino)ethyl triethoxysilane), 비스(2-메타크릴로일)옥시에틸다이설파이드(bis(2-methacryloyl)oxyethyldisulfide), 및 디헥사데실다이설파이드(dihexadecyldisulfide)로부터 선택되는,
내식 영구 자석.

청구항 13

제1 항에 있어서,

상기 금속 층의 금속은 알루미늄(aluminum), 티타늄(titanium), 탄탈럼(tantalum), 니오븀(niobium), 지르코늄(zirconium), 백금(platinum), 금(gold) 및 알루미늄(aluminum), 티타늄(titanium), 탄탈럼(tantalum), 니오븀(niobium) 및 지르코늄(zirconium)의 합금으로부터 선택되는,

내식 영구 자석.

청구항 14

제1 항에 있어서,

상기 금속 층의 금속은 알루미늄, 티타늄, 탄탈럼, 니오븀, 지르코늄 및 상기 알루미늄, 상기 티타늄, 상기 탄탈럼, 상기 니오븀, 상기 지르코늄 중 적어도 일부의 합금으로부터 선택되고, 상기 자석 바디로부터 멀어지게 향하는 상기 금속 층의 표면은 상기 금속 또는 금속 합금의 산화에 의해서 형성되는 산화물 층에 의해서 덮이는,

내식 영구 자석.

청구항 15

제1 항에 있어서,

상기 금속 층의 금속은 백금, 티타늄 및 지르코늄으로부터 선택되는,

내식 영구 자석.

청구항 16

제1 항에 있어서,

상기 금속 층의 금속은 금인,

내식 영구 자석.

청구항 17

제1 항, 제3 항, 및 제9항 내지 제16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 코팅의 모든 층은 상기 자석 바디의 모든 표면에 걸쳐서 완전히 연장되는,

내식 영구 자석.

청구항 18

제1 항에 있어서,

상기 금속 층의 두께 또는 상기 금속 층 및 상기 금속 산화물 층의 결합된 두께는 5 μm 내지 20 μm 의 범위에 있는,

내식 영구 자석.

청구항 19

제1 항에 있어서,

상기 링커 층의 두께는 20 nm 내지 150 nm의 범위에 있는,

내식 영구 자석.

청구항 20

제1 항에 있어서,

폴리(2-클로로-p-자일릴렌)으로부터 형성되는 상기 층의 두께는 5 μm 내지 20 μm 의 범위에 있는,

내식 영구 자석.

청구항 21

제1 항, 제3 항, 제9 항 내지 제16 항 및 제18 항 내지 제20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복합 코팅의 두께는 200 μm 이하인,

내식 영구 자석.

청구항 22

내식(corrosion resistant) 영구 자석을 제조하기 위한 방법에 있어서,

- 자석 바디를 제공하는 단계,

- 상기 자석 바디의 표면에 금속 층을 형성하는 단계,

- 상기 금속 층 상에 또는 상기 금속 층 상에 형성된 금속 산화물 층 상에 링커 층을 형성하는 단계, 및

- 상기 링커 층 상에 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)(poly(2-chloro-p-xylylene))의 층을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 링커 층은 플라즈마 코팅에 의해 형성되고, 상기 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)(poly(2-chloro-p-xylylene))으로부터 형성되는 층이 플라즈마 코팅에 의해 형성되는,

내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 23

제22 항에 있어서,

상기 자석 바디는 제1 항 또는 제3 항에서 정의된 바와 같은 자석 바디인,

내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 24

제22 항에 있어서,

상기 금속 층은 이온 기상 증착(ion vapor deposition) 또는 플라즈마 증착(plasma deposition) 또는 원자 층 증착(atomic layer deposition)에 의해서, 금속을 도포함으로써 형성되는,

내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 25

제22 항에 있어서,

상기 금속 층은 이온성 액체로부터의 갈바닉 증착(galvanic deposition)으로 금속을 도포함으로써 형성되는,

내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 26

제22 항에 있어서,

상기 금속은 제13 항 내지 제16 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 금속인,

내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 27

제22 항에 있어서,

상기 링커 층은 i) 플라즈마를 사용하는 물리적 기상 증착에 의해서, 또는 ii) 플라즈마를 사용하지 않는 물리적 기상 증착에 의해서, 또는 iii) 습식 프로세스(wet process)에 의해서, 또는 i), ii) 및 iii) 중 적어도 일

부의 조합에 의해서, 링커를 도포함으로써 형성되는,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 28

제27 항에 있어서,
상기 링커는 제9 항 내지 제12 항 중 어느 한 항에서 정의된 바와 같은 링커인,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 29

제22 항, 제24 항, 제25 항, 및 제27 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)으로부터 형성되는 층은 다이클로로[2.2]파라사이클로판(dichloro[2.2]paracyclophane)의 플라즈마 증착에 의해서 형성되는,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 30

제22 항에 있어서,
상기 금속 층의 두께 또는 상기 금속 층 및 상기 금속 산화물 층의 결합된 두께는 5 μm 내지 20 μm 의 범위에 있는,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 31

전기 모터를 포함하는 혈관 내 혈액 펌프에 있어서,
상기 전기 모터는 제1 항에서 청구되는 바와 같은 영구 자석을 포함하는,
혈관 내 혈액 펌프.

청구항 32

제21 항에 있어서,
상기 복합 코팅의 두께는 50 μm 이하인,
내식 영구 자석.

청구항 33

제22 항, 제24 항, 제25 항, 및 제27 항 중 어느 한 항에 있어서,
복합 코팅의 두께는 50 μm 이하인,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 34

전기 모터를 포함하는 혈관 내 혈액 펌프에 있어서,
상기 전기 모터는 제32 항에서 청구되는 바와 같은 영구 자석을 포함하는,
혈관 내 혈액 펌프.

청구항 35

제22 항에 있어서,

상기 링커 층의 두께는 20 nm 내지 150 nm의 범위에 있는,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 36

제22 항에 있어서,
폴리(2-클로로-p-자일릴렌)으로부터 형성되는 상기 층의 두께는 5 μm 내지 20 μm 의 범위에 있는,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

청구항 37

제22 항에 있어서,
복합 코팅의 두께는 200 μm 이하인,
내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 영구 자석의 부식 방지에 관한 것이다. 특히, 이 발명은 영구 자석을 부식에 대해 저항성으로 만드는 보호 코팅을 갖는 영구 자석, 및 내식(corrosion resistant) 영구 자석의 제조 방법에 관한 것이다. 이 발명은 또한 진보성있는 내식 영구 자석을 포함하는 혈관 내 혈액 펌프에 관한 것이다. 본 발명이 모든 종류의 영구 자석에 적용가능하나, 희토류 영구 자석이 바람직하고, 네오디뮴 철 붕소(NdFeB) 영구 자석이 특히 바람직하다.

배경 기술

[0002] 혈관 내 혈액 펌프는 환자의 혈관 내 혈류를 지원한다. 이들은, 예를 들어 대퇴 동맥 안으로 경피적으로 삽입되고, 신체의 혈관 계통을 통해서 이들의 목적지, 예를 들어, 심장의 심실로 안내된다.

[0003] 혈액 펌프는 전형적으로 혈류 유입구 및 혈류 유출구를 갖는 펌프 케이싱을 포함한다. 혈류 유입구로부터 혈류 유출구로의 혈류를 유발하기 위해서, 임펠러 또는 로터가 회전 축 둘레로 펌프 케이싱 내에 회전적으로 지지되며, 이 임펠러는 혈액을 전달하기 위한 하나 또는 그 초과 블레이드를 구비한다.

[0004] 예시적인 혈액 펌프가 도 1에 도시된다. 도 1은 예시적인 혈관 내 혈액 펌프(10)의 개략적인 종방향 단면도이다. 혈액 펌프는 모터 섹션(11) 및 펌프 섹션(12)을 갖고, 이 섹션들은 동축으로 앞뒤로 연이어 있고 막대기 모양의 구성 형태로 귀결된다. 펌프 섹션은, 펌프로의 혈액 진입을 위한 개구를 단부에서 그리고/또는 측면에서 갖는 플렉시블 흡입 호스(미도시)에 의해서 연장된다. 흡입 호스로부터 멀어지게 향하는 혈액 펌프(10)의 단부는, 선택적으로 목적지로 혈액 펌프를 조향하기 위한 가이드 와이어와 결합하여 카테터(14)에 연결된다.

[0005] 도 1에 도시된 예시적인 혈관 내 혈액 펌프는 서로 견고하게 연결된 모터 섹션(11) 및 펌프 섹션(12)을 갖는다. 모터 섹션(11)은 전기 모터(21)가 수용되는 세장형 하우징(20)을 갖는다. 전기 모터는 로터 및 스테이터를 갖는다. 스테이터는 모터의 전자기 회로의 고정 부분인 한편, 로터는 이동 부분이다. 로터 또는 스테이터 중 하나는 전기적으로 전도성인 권선을 포함하는 한편, 나머지 하나는 영구 자석을 포함한다. 권선에서 흐르는 전기 흐름은 영구 자석의 자기장과 상호작용하는 전자기장을 생성하여 로터를 회전시키는 힘을 생성한다. 도 1의 예시적인 혈액 펌프에서, 전기 모터(21)의 스테이터(24)는 종방향으로 자기 복귀 경로(28)뿐만 아니라 다수의 원주방향으로 분포된 권선을 일반적인 방식으로 갖는다. 스테이터는 모터 하우징에 견고하게 연결된다. 스테이터(24)는 활성 방향으로 자화된 영구 자석으로 구성되고 모터 샤프트(25)에 연결되는 로터(1)를 둘러싼다. 모터 샤프트(25)는 모터 하우징(20)의 전체 길이에 걸쳐서 연장되고 하우징으로부터 원위적으로 돌출된다. 로터는 튜브형 펌프 하우징(32) 내에서 회전되는 펌프 블레이드 또는 로터로부터 돌출되는 블레이드(36)를 갖는 임펠러(34)를 지니고 있으며, 이 펌프 하우징은 다음으로 모터 하우징(20)에 견고히 연결된다.

[0006] 모터 하우징(20)의 근위 단부는 여기에 밀봉되게 부착된 플렉시블 카테터(14)를 갖는다. 본 개시에서, "근위"

및 "원위"는 혈관 내 혈액 펌프를 삽입하는 내과 의사에 대하여 위치를 나타된다, 즉 원위 단부는 임펠러 측에 있다. 카테터(14)를 통해서, 전기 모터(21)의 제어 및 파워 공급을 위한 전기 케이블(23)이 연장된다. 모터 하우징(20)의 근위 단부 벽(22)을 관통하는 퍼지-유체 라인(29)이 카테터(14)를 통해서 추가적으로 연장된다. 퍼지 유체(굵은 화살표로 개략적으로 도시됨)는 모터 하우징(20)의 내부로 퍼지-유체 라인(29)을 통해서 공급되고, 로터(1)와 스테이터(24) 사이의 간극(26)을 통해서 유동하고, 모터 하우징의 원위 단부에 있는 단부면(30)을 통해서 나간다. 퍼징 압력은 존재하는 혈압보다 더 높도록 선택되어, 혈액이 모터 하우징 안으로 침투하는 것을 방지한다. 적용의 경우에 의존하여, 퍼지 유체의 압력은 압력이 증가되는(built up) 모터에서 300 내지 1400 mmHg일 것이다.

- [0007] 물의 점성(37° C에서 $\eta=0.75 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)보다 더 높은 점성을 갖는 유체, 특히 37° C에서 $1.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 또는 더 높은 점성을 갖는 퍼지 유체가 퍼지 유체로서 아주 적합하다. 예를 들어, 주사용 5% 내지 40% 포도당 수용액이 사용될 수 있으나, 생리 식염수 또한 적합하다.
- [0008] 임펠러(34)의 회전 시에, 혈액(채워지지 않은 화살표에 의해서 개략적으로 도시됨)은 펌프 하우징(32)의 단부-면 흡입 개구(37)를 통해서 흡입되고 축선 방향으로 펌프 하우징(32) 내에서 후방으로 전달된다. 펌프 하우징(32)의 유출구 개구(38)를 통해서 혈액은 펌프 섹션(12) 외부로 그리고 모터 하우징(20)을 따라서 더 유동된다. 혈액이 모터 하우징(20)을 따라서 흡입되고 개구(37)를 통해서 나가는 상태로, 펌프 섹션을 역전달 방향으로 동작시키는 것이 또한 가능하다.
- [0009] 모터 샤프트(25)는, 한편으로 모터 하우징의 근위 단부에서, 그리고 다른 한편으로 모터 하우징의 원위 단부에서, 레이디얼 베어링(radial bearing)(27 및 31) 안에 장착된다. 또한, 모터 샤프트(25)는 엑시얼 베어링(40)에서 축방향으로 또한 장착된다. 만약 혈액 펌프가 또한 혈액을 전달하기 위해서 또는 단지 역방향으로 사용된다면, 대응하는 엑시얼 베어링(40)이 또한/단지 대응하는 방식으로 모터 하우징(20)의 근위 단부에 제공된다.
- [0010] 위에서 설명된 혈액 펌프가 단지 예이고, 본 발명은 또한 전기 모터를 포함하는, 즉 영구 자석을 요구하는 상이한 혈액 펌프에 적용가능하다는 점이 강조된다.
- [0011] 혈관 내 혈액 펌프는 다양한 요건을 만족해야 한다. 생체 내 이들의 배치 때문에, 이들은 가능한 소형이어야 한다. 현재 사용 중인 가장 작은 펌프는 약 4 mm의 외측 직경을 갖는다. 그럼에도 불구하고, 펌프는 인간 혈액 순환에서 큰 체적 흐름(volume flow)을 전달해야 한다. 따라서, 미세 펌프는 고성능 엔진이어야 한다.
- [0012] 또한, 이식가능한 혈액 펌프는 펌핑될 혈액 및 주위 조직과 같은 생물학적 환경에 해롭게 영향을 주지 않아야 한다. 따라서, 펌프는 넓은 의미에서 생체적합성이어야 한다, 즉 펌프는 몸 또는 성분에 손상을 주는 임의의 잠재적으로 유해한 물질 또는 상당한 열을 포함하거나 생성하지 않아야 한다.
- [0013] 또한, 펌프의 교체는 환자에게 부담스럽다. 혈관 내 혈액 펌프가 긴 유용한 수명, 바람직하게는 180 일 또는 더 긴 수명을 가져야 한다는 점이 환자로부터 그리고 또한 당연히 경제적 고려로부터 나온다.
- [0014] 혈관 내 혈액 펌프의 물질 및 설계는 이러한 다양한 요건을 만족하도록 적절하게 선택되고 특별히 만들어져야 한다.
- [0015] 중대하게, 전기 모터용의 적절한 영구 자석이 선택되어야 한다. 펌프의 효율 및 수명에 대한 관점으로, 자석은 강한 자기장, 즉 고잔류, 탈자에 대한 고내성, 즉 고보자력, 및 높은 포화 자화를 가져야 한다. 이 점에 있어서, 희토류 영구 자석, 특히 희토류 금속으로서 네오디뮴을 갖는 것, 및 특별히 네오디뮴 철 붕소(NdFeB) 영구 자석은 선택 자석이다. 다른 희토류 철 붕소 영구 자석이 또한 사용될 수 있다.
- [0016] 자석이 더 강할 수록 자석은, 여전히 충분한 회전력을 생성하면서, 더 작아질 수 있다. 따라서, 자석이 더 강할 수록 전기 모터는 더 작아질 수 있다. NdFeB 영구 자석은 현재 이용가능한 가장 강한 영구 자석이다. 이들은 혈관 내 혈액 펌프에서의 사용에 이상적인 것으로 보인다.
- [0017] 희토류 금속계 자석, 예를 들어 NdFeB 자석의 자기 특성은 특정 합금 조성, 마이크로구조, 및 채용되는 제조 기술에 의존한다는 점이 공지되어 있다. NdFeB 자석은 중합체 결합된 자석으로서 그리고 소결 자석으로서 이용 가능하다. 소결 자석은 자기 특성이 우수하다. 소결 자석은 원료를 합금하고, 분말로 그라인딩하고, 가압하고 소결함으로써 마련된다. 제조 중 또는 후에, 외측 자기장이 물질을 자화시키기 위해서 적용된다. 잘-연구된 자석은 미세 결정 소결 물질이되, Nd₂Fe₁₄B 결정이 특히 네오디뮴이 풍부한 얇은 층에 의해서 포위된다.
- [0018] 네오디뮴 철 붕소 자석이 혈관 내 혈액 펌프의 전기 모터에서 사용을 위해 특히 적합한 자기 특성을 가지나, 이

자석은 또한 심각한 단점을 가지고 있다. 즉, 주로 네오디뮴, 철 및 붕소로 구성되는 상업적으로 이용가능한 NdFeB 자석, 및 입계에서 매우 활성인 네오디뮴 리치 상을 갖는 소결된 네오디뮴 철 붕소 자석은 부식에 매우 약하다. 자석은, 예를 들어, 특히, 뿐만 아니라, 입계에서 공기 중의 산소 및 습기에 의해서 부식될 수 있다. 부식은 자기 특성의 심한 감소로 이어지고, 만약 자석이 사용되는 동안 부식이 진행된다면, 이 자석을 사용하는 혈액 펌프의 성능은 악화된다. 이 현상은 네오디뮴 철 붕소 자석이 부식 생성물에 대한 스폰지로서 작용하는 경향에 의해서 악화되며, 구조를 파괴하고 자석의 표면으로부터 파편이 깨지는 것으로 그리고 마침내 자석의 바스러짐으로 이어진다.

[0019] 불행하게도, 부식되기 쉬운 경향은 모든 희토류 금속에 공통적인 특성이다. 따라서, 모든 희토류 금속 기반 영구 자석은 위에서 NdFeB 자석에 대해서 설명된 바와 같은, 부식되는 불리한 경향을 갖는다. 현재 이용가능한 자석에 대해서, 경험상, 자석이 강할 수록 부식에 대한 경향이 더 커진다고 말할 수 있다.

[0020] 혈관 내 혈액 펌프에 있어서, 자석은 부식성 환경에서, 즉 로터와 스테이터 사이에서 유동하는 퍼징 유체에서 동작해야 한다(도 1 참조). 위에서 설명된 바와 같이, 퍼징 유체는 전형적으로 수성 유체이고, 가능하게는 클로라이드를 함유하는 유체이다. 클로라이드는 희토류 금속 기반 자석에 대해서 매우 부식성이나, 또한 물 및 물에 용존된 산소는 단지 몇 시간의 매우 짧은 시간 내에 심각한 부식을 유발한다.

[0021] 명확하게, 혈관 내 혈액 펌프를 위한 희토류 금속 기반 영구 자석, 예를 들어, 네오디뮴 철 붕소 자석은 부식에 대항해서 보호될 필요가 있다.

[0022] 네오디뮴 철 붕소 자석 및 다른 희토류 금속 기반 자석을 부식에 대항하여 보호하기 위한 다양한 방법이 알려져 있다. 예를 들어, 부식 저항성은 보호 코팅으로 자석을 코팅함으로써 향상될 수 있다.

[0023] 일반적인 코팅은 니켈 코팅 및 에폭시 레진에 기반한 코팅이고, 특히 혈액 펌프를 위해서, 티타늄 코팅 및 패럴린 코팅이 알려져 있다. 그러나 이러한 코팅은 또한 단점을 갖는다. 생체적합성 금속 및 유기 수지, 예를 들어 티타늄 및 패럴린이 각각 선택된다고 하더라도, 충분한 보호를 제공하기 위해서 금속 코팅은 상대적으로 두꺼워야 한다는 문제가 있다. 결과적으로, 혈액 펌프의 전기 모터 안의 자석과 권선 사이의 갭은 상대적으로 커야 한다. 큰 갭은 전기 모터의 성능에 강한 부정적 영향을 준다. 큰 갭은 더 많은 모터 전류를 요구하고, 많은 모터 전류는, 혈액 및 조직의 손상으로 이어질 수 있는 원하지 않는 열을 생성한다.

[0024] 또한, 유기 물질, 예를 들어 패럴린은 자석의 열 팽창 계수와 상당히 다른 열 팽창 계수를 갖는다. 따라서, 자석의 사용 중 열 변형은 코팅의 균열 및/또는 박리로 종종 이어진다.

[0025] 현재, 혈관 내 혈액 펌프에서 사용을 위한 모든 요건을 만족하는, 영구 자석, 예를 들어, 네오디뮴 철 붕소 자석을 위한 생체적합성 코팅은 알려진 바 없다. 이러한 코팅은 자체가 내부식성에서 우수해야 하고, 얇아야 하고, 그럼에도 불구하고 조밀하고, 사용 중 균열 또는 다른 결함을 발생시키지 않아야 하고, 확실히 그리고 긴밀하게 자석에 부착되어야 한다. 물론, 코팅은 생체적합성이어야 하고, 코팅은 자석의 사용 중에 부식성 환경에 노출되는 자석의 적어도 이러한 부분 또는 자석 전부를 균일한 두께로 코팅해야 한다. 이것은, 많은 자석이 다공성 표면 및 에지(edge)를 포함하는 형상을 갖기 때문에, 특히 요구된다. 따라서, 혈관 내 혈액 펌프에서 사용을 위한 희토류 금속 기반 자석, 예를 들어 네오디뮴 철 붕소와 같은 영구 자석은 균일한 두께로 용이하게 코팅될 수 없는 아이템을 구성한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0026] 본 발명은 위에서 설명된 문제에 대한 해결책을 제공한다.

[0027] 본 발명은 연장된 시간에 걸쳐서 혈관 내 혈액 펌프에서 사용 중에 부식에 대항하여 자석을 신뢰성 있게 보호하는 영구 자석을 위한 코팅을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0028] 본 발명의 주제는 독립 청구항 1에서 언급되는 특징을 갖는 내식 영구 자석, 내식 영구 자석을 제조하는 방법, 독립 청구항 21에서 언급되는 특징을 갖는 방법, 및 독립 청구항 30에서 언급되는 특징을 갖는 혈관 내 혈액 펌프에 관한 것이다. 본 발명의 실시형태는 각각의 종속항에서 개시된다.

[0029] 자석은, 만약 이 자석이 실험 섹션에서 설명되는 테스트를 통과한다면 이 발명의 의미에 있어서 내식이다.

- [0030] 본 발명에 따르면, 강한 영구 자석은, 자석이 혈관 내 혈액 펌프에서 동작될 때 유체에 노출되는 자석 바디의 적어도 이러한 표면을 덮거나 또는 자석 바디를 완전히 포위하는 코팅을 포함한다. 코팅은 혈관 내 혈액 펌프에서 사용 중에 자석을 부식에 저항성 있도록 한다. 바람직한 자석 바디는 위에서 설명된 바와 같은, 미세 정방 자기 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정 및 이 결정을 포위하는 네오디뮴 리치 비-자성상을 갖는 주로 네오디뮴, 철 및 붕소로 구성되는 소결 자석이다. 전형적으로, 메인 상을 형성하는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 결정은 1 내지 80 μm 의 범위 내의 평균 결정 직경을 갖는다. 비자성 네오디뮴 리치 상은 자석 바디의 체적의 1 % 내지 50%를 구성한다. 이러한 자석은 상업적으로 용이하게 이용가능하다. 이들이 높은 자성 특성을 갖기 때문에, 그리고 이들이 특히 강하기 때문에, 즉 높은 플럭스 밀도를 갖기 때문에, 이들은 선호된다. 위에서 명시된 이유 때문에, 혈관 내 혈액 펌프에 적용은 특히 강한 자석을 요구한다. 그러나, 원칙적으로, 진보성 있는 내식 코팅은 부식에 저항하는 보호를 요구하는 임의의 물질, 예를 들어 상이한 희토류 철 붕소 자성 물질 또는 임의의 다른 자성 물질에 적용될 수 있다.
- [0031] 진보성 있는 코팅은 자석 바디, 즉 실제 자성 재료의 표면 상에 제공되는 복합 코팅이다. 복합 코팅은 자석 바디의 표면 상의 금속 층, 선택적으로 금속 층의 노출된 표면에 있는 금속 층 상의 금속 산화물 층, 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)(poly(2-chloro-p-xylylene))로부터 형성되는 층, 및 금속 층 또는 금속 산화물 층과 폴리(2-클로로-p-자일릴렌) 층 사이의 링커 층을 포함한다. 이때, 복합 코팅의 두께는 200 μm 이하 또는 50 μm 이하일 수 있다.
- [0032] 공급자로부터 구입되는 바와 같은 희토류 금속 기반 자석은 전형적으로 인산염 코팅에 의해서 보호된다. 이 인산염 코팅은 금속 층의 적용 전에, 예를 들어, 산으로 세척됨으로써 제거될 수 있다. 그러나, 인산염 코팅은 본 발명에 따른 코팅 또는 코팅 프로세스와 유해하게 간섭하지 않으며, 따라서 자석 바디 상에 남아 있을 수 있다. 바람직하게는, 인산염 코팅이 제거되지 않는다. 인산염 코팅을 제거하지 않는 것은 하나의 프로세스 단계를 절약하고 이러한 프로세스 단계 동안 불순물 도입을 회피한다. 그러나, 금속 층의 도포 전에 자석을 깨끗하게 하는 것은 바람직하다. 크리닝은 바람직하게는 유기 솔벤트, 예를 들어 알코올로 자석을 세척함으로써 수행될 수 있다. 특히, 바람직한 클리닝제는 이소프로판올 및 이소프로판올과 에탄올의 혼합물이다. 유기 솔벤트로 세척 후, 자석은, 예를 들어, 진공 중에 또는 공기 흐름 중에 건조된다.
- [0033] 크리닝 및 건조 후에, 금속 층이 자석 바디의 표면에 적용된다. 금속 층을 형성하기 위한 금속은 특별히 한정되지 않는다. 여기서 사용될 때, 용어 "금속"은 금속 합금을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 밀집된 층을 형성할 수 있고 생체적합성인 임의의 금속(금속 합금)이 금속 층을 형성하기에 적합하다. 비슷하게, 금속 층을 도포하기 위한 방법은 특히 한정되지 않는다. 예시적인 도포 방법은 물리적 기상 증착, 특히 이온 기상 증착, 플라즈마 코팅 및 원자 층 증착, 및 습식 방법 예를 들어, 갈바닉 증착(이온 도금)을 포함한다. 플라즈마 증착 및 이온 기상 증착은 꽤 빠르고 비용 효과적인 방법이나, 습식 증착이 더 양호한 품질을 갖는 금속 층, 즉 향상된 밀도를 갖는 금속 층을 생성하는 것으로 보인다. 그러나, 이온 기상 증착 및 다른 건식 방법에 의해 증착된 층은 우수한 장기 안전성을 갖는다.
- [0034] 금속 층을 형성하기 위한 바람직한 금속은 알루미늄이다. 알루미늄의 갈바닉 증착은, 예를 들어, 알루미늄 클로라이드 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움-클로라이드(1-ethyl-3-methylimidazolium-chloride)의 혼합물을 사용함으로써, 기술분야에서 일반적인 방식으로 이온성 액체로부터 수행된다. 알루미늄은 바람직하게는 순수하고, 예를 들어, 적어도 99% 순수하고, 특히 바람직하게는 적어도 99.9% 순수하다.
- [0035] 알루미늄은 공기에 노출될 때 패시베이션 산화물 층을 형성한다. 이 자연적으로 형성되는(천연의) 산화물 층은 단지 몇 나노마이크로미터 두께이고 아래에 있는 금속에 잘 부착된다. 천연의 산화물 층을 형성하는 다른 금속은 또한 적합하다. 예시적인 금속은 티타늄, 탄탈럼, 니오븀, 지르코늄 및 이러한 금속의 두 개 또는 그 초과인 합금, 예를 들어, 알루미늄 합금 및 니오븀 티타늄 합금을 포함한다. 본 발명에 있어서, 산화물 층은 공기에 대한 노출 시 자동으로 또는 인위적으로, 예를 들어, 양극 산화에 의해서 자석 바디 상에 코팅되는 금속의 산화에 의해서 형성된다. 임의의 경우에, 산화물 층은 단지 몇 나노미터의 두께, 예를 들어, 2 내지 5 나노미터이다. 그러나, 본 발명은 산화물 층없이 또한 잘 동작되고, 산화물 층이 없는 생체적합성 금속이 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 금속 및 금속 합금은, 예를 들어, 귀금속, 예를 들어, 백금 및 금이다.
- [0036] 금속 층의, 그리고 결합된 금속/금속 산화물 층의 두께는 바람직하게는 작고, 즉 약 20 μm 또는 그 미만이다. 10 μm 또는 그 미만의 두께는 특히 바람직하다.
- [0037] 금속 층 또는 금속/금속 산화물 층에 의해서 제공되는 부식 보호를 향상시키기 위해서, 금속 층 또는 금속/금속 산화물 층이 폴리(p-자일릴렌)중합체 층과 결합된다. 폴리(p-자일릴렌)중합체는 상호명 패럴린 아래에서 알려져

있다. 패럴린은 하이드록실 기를 포함하는 표면과 반응할 수 있고, 작은 층 두께로 핀-홀 없는 코팅을 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한, 패럴린은 낮은 유전 상수(약 3)를 가지며, 이는 이식가능한 혈액 펌프에 유리한 하다. 금속 층 또는 금속/금속 산화물 층 및 패럴린 층을 포함하는 복합 코팅은 생체적합성이고 또한 부식 보호를 제공한다. 그러나, 금속 층 또는 금속 산화물 층에 대한 패럴린 층의 부착은 혈관 내 혈액 펌프 내의 작동 조건 하에서 충분히 강하지 않다. 패럴린 층은 받아들이기 어려울 정도로 짧은 시간 후에 박리가 시작되어, 금속 또는 금속 산화물 층을 노출시킨다. 금속 층 또는 금속/금속 산화물 층은 충분하게 자석 바디를 보호할 수 없고, 따라서 자석 바디의 부식이 시작된다.

[0038] 본 발명에 따르면, 이 시나리오는 두 가지 수단, 즉 금속 층 또는 금속 산화물 층과 패럴린 층을 링킹하는 인터페이스 층의 제공 및 특정 패럴린 화합물의 사용의 조합에 의해서 방지된다.

[0039] 인터페이스 층을 형성하는 화합물, 즉 링커 화합물은 2 기능성이어야 한다. 2 기능성은, 링커 화합물이 두 가지 타입의 상이한 기능성(반응성)의 작용기 또는 분자 모이어티(moiety)를 가져야 하며, 하나의 작용기 또는 분자 모이어티는, 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물 층의 표면 하이드록실 기와 반응함으로써 금속 층 또는 금속 산화물 층에 접합되고, 나머지 작용기 또는 분자 모이어티는 패럴린에 접합되어, 무기 금속 층 또는 금속 산화물 층과 유기 패럴린 층을 견고히 링킹하는 것을 의미한다. 링킹은 공유 결합에 의해서 또는 다른 결합, 예를 들어, 반 데르 발스력에 의해서 제공될 수 있다.

[0040] 금속 또는 금속 산화물에 결합되는 작용기 또는 모이어티, 및 패럴린에 결합되는 작용기 또는 모이어티를 갖는 링커가 알려져 있다. 예시적인 링커로서, 실란 화합물, 메르캅탄, 포스핀, 다이설파이드, 및 티올, 포스핀 또는 다이설파이드기를 갖는 실란이 언급될 수 있다. 금속에 의존하여, 상이한 링커 화합물이 선호된다.

[0041] 알루미늄, 티타늄, 탄탈럼, 니오븀, 지르코늄 및 이러한 금속의 산화물의 경우에, 금속 층을 위한 그리고 금속 산화물 층을 위한 링커는 바람직하게는 알콕시실란, 예를 들어, 메톡시실란 및 에톡시실란이며, 예를 들어 실란은 공식 $(H_3CO)_3Si-R$ 을 가지며, R은 예를 들어, 메타크릴레이트, 알킬아민, 페닐아민, 또는 에폭시알킬이다. 패럴린에 대한 접합을 위해서, 링커는 바람직하게는 아크릴로일옥시 또는 메타크릴로일옥시 작용기를 갖는다. 링커의 실릴 부분과 (메타)아크릴로일옥시 부분 사이의 탄소 사슬 길이는 전형적으로 1 내지 16 개의 탄소 원자(메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸....)를 갖는다. 탄화수소 사슬은 전형적으로 포화되나, 하나 또는 그 초과 불포화 결합을 또한 함유할 수 있다. 특히 바람직한 링커는 실케스트로부터의 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(A-174)이나, 다른 실란 화합물, 예를 들어, 실케스트로부터의 G-170(비닐-기능성 실란 커플링제)이 또한 적합하다. 또한, 비스-트리메톡시실릴 또는 비스-트리에톡시실릴 기능성을 갖는 링커, 예를 들어 비스(트리메톡시실릴에틸)벤젠이 사용될 수 있다.

[0042] 특히, 티타늄, 지르코늄 및 백금에 대해서, 하이드리드-작용기, 예를 들어 트라이하이드로실란을 갖는 링커가 잘 동작한다. 10-운데세닐실란(undecenylsilane) 및 n-옥타데실실란(octadecylsilane)이 특별히 언급된다. 실란은 바람직하게는 기상으로부터 또는 비양자성 용액으로부터 실온에서 도포된다. 또한, (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 위에서 언급된 알콕시실란, 및 비스-트리메톡시실릴 또는 비스-트리에톡시실릴 기능성을 갖는 화합물이 또한 적합하다.

[0043] 패럴린 층을 금 층에 링킹하기 위해서 적합한 링커는, 10 내지 16 탄소 원자를 갖는 알킬기를 갖는 알킬- 또는 디알킬-다이설파이드와 같은, 바람직하게는 더 긴 탄화수소 사슬을 갖는 전형적으로 메르캅탄, 포스핀 또는 다이설파이드이다.

[0044] 이러한 알킬기는 금속 또는 금속 산화물 표면 상에 밀집된 그리고 잘 정돈된 층을 형성한다. 그러나, 단지 1 내지 9 탄소 원자를 갖는 알킬기가 또한 사용될 수 있다.

[0045] 티올, 포스핀 또는 다이설파이드기를 갖는 실란 링커 화합물이 금 층에 대해서 균등하게 적합하다. 특히 바람직한 예는 3-(2-피리딜에틸)티오프로필 트리메톡시실란(3-(2-pyridylethyl)thiopropyl trimethoxysilane), 3-(4-피리딜에틸)티오프로필 트리메톡시실란(3-(4-pyridylethyl)thiopropyl trimethoxysilane), 2-(디페닐포스포노)에틸 트리에톡시실란(2-(diphenylphosphino)ethyl triethoxysilane), 비스(2-메타크릴로일)옥시에틸다이설파이드(bis(2-methacryloyl)oxyethyldisulfide), 및 디헥사데실다이설파이드(dihexadecyldisulfide)이다.

[0046] 2 기능성 링커는 바람직하게는 플라즈마 코팅 프로세스 또는 플라즈마 없는 물리적 기상 증착에 의해서, 또는 금속 표면 또는 금속 산화물 표면에 2 기능성 링커 화합물의 비양자성, 또는 알코올성 또는 수용성 용액을 도포함으로써 금속 또는 금속 산화물 표면에 도포된다. 플라즈마 챔버 내 실란 화합물의 건식 코팅은 금속 산화물 표면에 실질적으로 평행하게 배열된 그리고 산소 원자를 거쳐서 표면에 결합된 Si-O-Si-O- 사슬을 포함하는 유

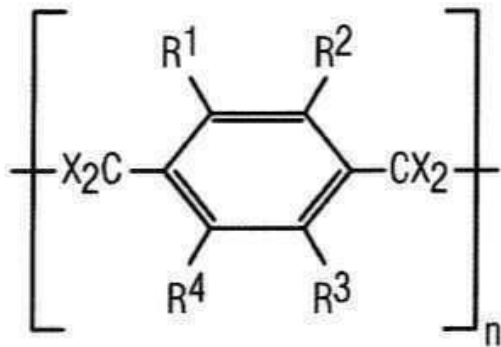
리질 층을 생성한다. 유기 잔존물은 표면으로부터 멀어지게 향하고 패럴린에 결합되기 위해서 이용가능하다. 물리적 기상 증착 및 습식 도포는 유사한 구조체를 가지나, 유리질 외관이 없는 인터페이스 층을 형성한다.

[0047] 플라즈마 증착은 패럴린에 대한 수용가능한 밀착성을 갖는 조밀한 층을 생성한다. 플라즈마 없는 물리적 기상 증착은 플라즈마 증착식 층보다 패럴린에 대한 더 양호한 밀착성을 갖는 덜 조밀한 층을 생성한다. 습식 도포는 실리콘-결합된 산소의 높은 백분율 및 높은 수준의 가교 및 불규칙한 네트워크를 갖는 매우 조밀한 단분자층(monolayer)을 생성한다. 이러한 층은 또한 패럴린 층에 매우 잘 부착된다. 따라서, 습식 도포는 특히 바람직하다.

[0048] 대안적으로, 플라즈마 도포 및 물리적 기상 증착(플라즈마 없음) 또는 습식 도포 프로세스는 결합될 수 있다, 즉 유리질 인터페이스 층이 먼저 플라즈마 증착에 의해서 형성되고, 다음으로 제2 링커 층의 습식 도포 또는 물리적 기상 증착이 추종되어, 복합 링커 층을 형성한다. 이러한 복합 링커 층에 있어서, 유리질 층의 실리콘 원자는 제2 층의 산소 원자와 공유적으로 링킹되며, 제2 층의 유기 잔존물(예를 들어 메타크릴레이트, 알킬아민, 도는 에폭시알킬)이 패럴린을, 공유적으로 또는 다른 방식으로, 예를 들어 반 데르 발스력에 의해서 결합시키기 위해 이용가능하다.

[0049] 인터페이스 층은 전형적으로 20 내지 150 nm, 바람직하게는 50 내지 100 nm 범위의 두께를 갖는다.

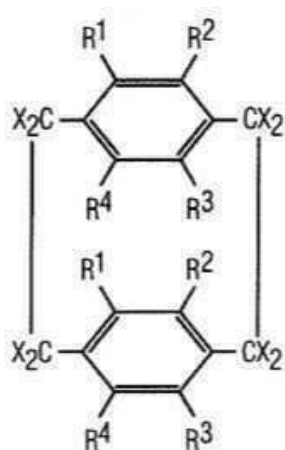
[0050] 최종적으로, 패럴린 층, 즉 폴리(p-자일릴렌)중합체 층이 인터페이스 층 상에 형성된다. 폴리(p-자일릴렌)중합체는 아래 구조식을 가지며,



[0051]

[0052] 여기서 n은 중합도이다.

[0053] 폴리(p-자일릴렌) 화합물의 전구체는 아래의 구조식을 갖는 [2.2]파라사이클로판이다.



[0054]

[0055] 이량체 화합물, 예를 들어, 패럴린 N, 패럴린 C, 패럴린 D, 및 패럴린 F 전구체가 상업적으로 이용가능하다. 패럴린 N에 있어서, X 및 R1 내지 R4 모두가 수소이고, 패럴린 C에 있어서, R1 내지 R4 중 하나가 염소인 한편 나머지 잔존물 R 및 X는 수소이고, 패럴린 D에 있어서, 잔존물 R1 내지 R4 중 두 개가 염소인 한편 나머지 잔존물은 수소이고, 패럴린 F에 있어서, 잔존물 X는 불소인 한편 잔존물 R1 내지 R4는 수소이다. 패럴린 층은 전형적으로 수분 배리어 및 유전체 배리어로서 사용된다.

[0056] 진공 하의 고온(특정 패럴린에 의존하여, 약 500° C 초과)에서, 이량체는 크랙되어 대응하는 p-자일릴렌 라디칼을 형성한다. 단량체는, 한편으로 중합되어 폴리(P-자일릴렌) 중합체를 형성하고, 다른 한편으로는, 작용기, 예를 들어, 메타크릴레이트기에 의해서 인터페이스 층에 결합된다. 대안적으로, 단량체는 인터페이스 층의 소수성 부분에 간단하게 부착될 수 있다.

[0057] 이 발명에 따르면, 위에서 설명된 복합 층의 커버 층으로서 도포될 때, R1 내지 R4 중 하나가 염소인 패럴린 C가 혈관 내 혈액 펌프에서 직면하는 조건 하에서 자성 물질이 부식에 저항성이 되도록 하는 코팅을 형성한다. 패럴린 C 층은 바람직하게는 플라즈마 증착에 의해서 도포되고, 층 두께는 5 내지 20 μm 범위, 좀 더 바람직하게는 10 내지 16 μm 범위에 있다.

[0058] 패럴린 C가 자성 물질의 표면에 직접적으로 도포될 때, 보호성 패럴린 C 층의 균열 형성 및 박리, 및 자성 물질의 부식이 며칠 내에 관찰된다. 비슷하게, 만약 패럴린 C가 금속 층 또는 금속/금속 산화물 층에 도포되면, 자성 물질의 부식이 박리 때문에, 받아들이기 어려울 정도로 짧은 시간 내에 혈관 내 혈액 펌프 내 조건 하에서 관찰된다. 또한, 패럴린 C와 상이한 패럴린 화합물은, 접착 촉진제가 사용된다 하여도, 예를 들어, 실란 기반 인터페이스 층 상에 도포되어도, 충분한 부식 보호를 제공하지 않는다.

발명의 효과

[0059] 본 발명의 복합 코팅은 자석 바디에 잘 접착되고, 무기 및 유기 구성체로 구성된 구조체를 갖기 때문에, 무기 및 유기 물체에 저항하는 효과적인 배리어를 제공한다. 부가하여, 유리질 인터페이스 층은 배리어 특성을 또한 갖는다.

[0060] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, 자성 물질의 부식 보호는, 자석 바디의 형상이 균일한 두께를 갖는 자석 바디를 덮는 코팅의 형성을 허용하도록 특히 구성됨으로써, 더욱 향상된다. 이 목적을 위해서, 자석 바디는 날카로운 에지(edge)가 아니라, 차라리 부드러운 에지와 같은 둥근 형태를 갖는다. 바람직하게는, 자석 바디가 혈관 내 혈액 펌프의 모터 샤프트를 수용하기 위한 종방향으로 내부를 통해서 연장되는 채널을 갖는 막대-형상이며, 자석 바디의 양쪽 전방 면이 채널을 향해서 베벨링되어 있다. 채널은, 혈관 내 혈액 펌프에서 채널이 모터 샤프트를 수용하고 여기에 고정되기 때문에, 복합 코팅으로 코팅될 필요가 없다. 물론, 채널은 만약을 위해서 그림에도 불구하고 코팅될 수 있다.

[0061] 자석 바디는 단일 편(single piece)일 수도 있고, 또는 몇 개의 세그먼트로 구성될 수 있다. 후자의 경우에, 각각의 세그먼트는 균일한 두께로 세그먼트를 완전히 둘러싸는 또는 세그먼트의 적어도 노출되는 표면을 둘러싸는 진보성 있는 코팅을 구비한다. 바람직하게는, 각각의 세그먼트는 부드러운 에지를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0062] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 더욱 설명될 것이며, 첨부된 도면에서,

도 1은 혈관 내 혈액 펌프의 예시적인 실시형태의 개략적인 종방향 단면도이고,

도 2a는 본 발명에 따른 예시적인 단일 편 자석의 개략적인 도면이고,

도 2b는 도 2a에 도시된 자석의 세부를 도시하는 부분 단면도이고,

도 3은 본 발명에 따른 예시적인 세그먼트화된 자석의 개략적인 평면도이다.

도면은 축척에 따르지 않는다. 도면은 어떤 방식으로 본 발명을 한정하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 도 1에 도시된 혈관 내 혈액 펌프(10)는 위에서 설명되었다. 펌프는 구성이 통상적이거나, 본 발명에 따른 내식 영구 자석(1)을 포함한다. 도 1의 펌프에서, 자석(1)은 막대기 모양이고, 양쪽 단부의 면은 편평하고 서로 평행하다. 본 발명에 따른 복합 코팅이 도 1에 도시된 바와 같은 날카로운 에지(edge)를 갖는 자석 바디를 연장된 시간에 걸쳐서 부식에 대항하여 효과적으로 보호할 수 있으나, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같은 형상을 갖는 자석 바디를 사용하는 것이 본 발명에서 선호된다. 복합 코팅의 개별 층은 이전에 도포된 각각의 복합 코팅 층에 걸쳐서 완전히 연장된다.

[0064] 도 2a는 종방향으로 내부를 통해서 연장되는 보어 또는 채널 및 막대 형상을 갖는 단일 편 자석(1)을 도시한다. 도 1에서 도시된 바와 같은 혈관 내 혈액 펌프(10)에서 자석의 사용 동안, 채널은 모터 샤프트(25)를 수용한다.

자석의 양 단부 면(4)은 채널을 향해서 테이퍼져 있다. 자석(1)은 폐이퍼진 단부 면(4) 및 갭(26)에서 유동하는 유체에 노출되는 외측 표면(2)에서 본 발명에 따른 복합 코팅을 구비한다. 모터 샤프트(25)에 인접한 내측 표면(3)은 코팅될 수 있거나 되지 않을 수 있다. 단부 면(4)과 외측 표면(2) 사이의 천이에 있는 에지(5)뿐만 아니라 단부 면(4)과 내측 표면(3) 사이의 천이에 있는 에지(6)도 코팅된다. 에지는 부드럽고, 따라서 잘 접촉되는 균일한 코팅의 형성을 용이하게 한다. "N" 및 "S"는 자석의 북극 및 남극을 나타낸다.

[0065] 도 2b는 도 2a에서 일점 쇄선을 따른 부분 단면도이다. 도 2b는 도 2a에서 루프 내의 자석의 영역을 도시한다. 도 2b는 부드러운 에지(5, 6)를 명확하게 도시한다.

[0066] 도 3은 세그먼트화된 자석(7)을 도시한다. 도 3에 도시된 자석은 네 개의 세그먼트(8, 8')를 갖는다. 서로 대향하는 세그먼트들(8)은, 도 3의 평면도에서 "N"에 의해서 표시되는 바와 같은 동일한 자기 극성을 갖고, 또한 서로 대향하는 세그먼트들(8')은, 도 3의 평면도에서 "S"에 의해서 표시되는 바와 같은 동일한 자기 극성을 갖는다. 결과적으로, 인접하는 세그먼트들(8, 8')은 반대의 자기 극성을 갖는다.

[0067] 세그먼트(8, 8')는 도 2에 도시되는 단일 편 자석에 유사하게, 내측 표면, 외측 표면, 양 단부 면, 외측 표면과 단부 표면 사이의 천이에 있는 에지, 및 단부 표면과 내측 표면 사이의 천이에 있는 에지를 갖는다. 도 2에서 지정에 대응하여, 단부 면은 4'으로 지정되고, 에지는 5' 및 6'으로 각각 지정된다. 또한, 세그먼트(8, 8')는 도 면에서 갭에 의해서 분리된 측부 표면(9, 9')을 갖는다. 물론, 자석이 사용 중일 때, 측부 표면(9, 9')은 서로 접촉된다. 자석의 각각의 세그먼트의 모든 표면은 진보성 있는 복합 코팅에 의해서 완전히 덮힐 수 있으나, 서로 접촉하기 때문에 노출되지 않는 측부 표면(9, 9'), 및 모터 샤프트와 접촉하기 때문에 노출되지 않는 내측 표면은 코팅될 필요가 없다. 바람직하게는 모든 세그먼트의 모든 에지는 부드러운 에지이다.

[0068] 표1은 상이한 코팅으로 코팅된 니오븀 철 붕소 자석의 부식 테스트의 결과를 도시한다. 12 mm의 길이 및 2.8 mm의 직경을 갖는 열두 개의 동일한 원통형의 비자화된 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 소결 자석 바디가 아래에 설명되는 바와 같이 코팅되었고, 60° C에서 0.9 중량%의 염화나트륨을 함유하는 수용액에서 부식 테스트를 받았다. 테스트 견본은 60일까지 매일 검사되었고, 그 이후에는 일주일에 한 번씩 검사되었다. 자성 물질의 부식은 코팅의 리프팅(lifting) 또는 변형으로 귀결된다. 따라서, 테스트 견본의 표면에서의 벌지(bulge)의 형성 또는 코팅의 리프팅은 자성 물질의 부식을 나타낸다. 코팅의 리프팅뿐만 아니라 0.1 mm 높이를 갖는 벌지의 형성은 자석의 고장을 나타내는 것으로 정의되었다.

[0069] 테스트 견본은 다음의 방식으로 준비되었다:

[0071] *모든 견본: 비자화된 네오디뮴 철 붕소 자석 바디(구입된 대로 인산염 부동태 상태)는 이소프로판올로 세척된 다음 공기 흐름 중에서 건조되었다. 다음으로, 코팅이 도포되었고, 코팅의 도포 후에, 코팅된 자석은 자기장에서 자화처리를 받았다. 진보성 있는 복합 코팅을 도포하기 전에 자석 바디를 자화시키는 것은 적절하지 않다. 코팅 두께는 해당되는 경우, 알루미늄 층에 대해서 약 7 μm 이고, 실란 층에 대해서 100 nm이고, 패럴린 층에 대해서 약 10 μm 이었다.

[0072] 견본 1 및 2: 건조 자석 바디는 이온 기상 증착에 의해서 알루미늄으로 코팅된다. 공기 중에 노출된 후, 알루미늄 산화물 층(천연의 알루미늄 산화물 층)이 형성되었다. 다음으로, 패럴린 C가 알루미늄 산화물 층 위에 플라즈마 코팅되었다.

[0073] 견본 3 및 4: 건조 자석 바디는 이온 기상 증착에 의해서 알루미늄으로 코팅된다. 공기 중에 노출된 후, 천연의 알루미늄 산화물 층이 알루미늄 층의 노출된 표면에 형성되었다. 추가의 코팅이 도포되지 않았다.

[0074] 견본 5: 건조 자석 바디는 이온 기상 증착에 의해서 알루미늄으로 코팅된다. 공기 중에 노출된 후, 천연의 알루미늄 산화물 층이 형성되었다. 다음으로, 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트(실란 A-174)가 플라즈마 코팅에 의해서 도포되었고, 플라즈마 코팅에 의한 패럴린 F의 도포가 뒤따랐다.

[0075] 견본 6 및 7: 건조 자석 바디는 이온 기상 증착에 의해서 알루미늄으로 코팅된다. 공기 중에 노출된 후, 천연의 알루미늄 산화물 층이 형성되었다. 다음으로, 실란 A-174를 함유하는 알코올성 용액(물/에탄올; 약 5 내지 6의 pH를 달성하는 아세트산; 약 1%의 실란 농도; 약 5분의 반응시간)이 도포되었고, 알코올은 증발되었다. 마지막으로, 패럴린 C가 플라즈마 코팅에 의해서 도포되었다.

[0076] 견본 8: 건조 자석 바디는 이온 기상 증착에 의해서 알루미늄으로 코팅된다. 공기 중에 노출된 후, 천연의 알루미늄 산화물 층이 형성되었다. 다음으로, 실란 A-174가 플라즈마 코팅에 의해서 도포되었고, 플라즈마 코팅에 의한 패럴린 C의 도포가 뒤따랐다.

- [0077] 견본 1 내지 8에 대한 이온 기상 증착은 약 1000 볼트의 전위 및 1500 암페어 DC에서 약 10-3 mbar의 아르곤 가스에서 수행되었다. 일반적으로, 약 400 내지 1000 볼트 및 약 500 내지 1500 암페어 DC는 적합하다.
- [0078] 견본 9 및 10: 건조 자석 바디는 스프레이 코팅에 의해서 에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌의 공중합체에 의해서 코팅되었다. 코팅된 자석은 베이킹처리를 받았고, 다음으로 냉각되었다.
- [0079] 견본 11 및 12: 건조 자석 바디는 폴리페닐렌 설파이드 레진으로 스프레이 코팅되었고, 30 분 동안 135° C에서 베이킹되었다.

표 1

견본 #		고장 때까지 시간(t)		
발명	비교예	t < 3 일	3일 ≤ t < 1 개월	t ≥ 6 개월
	1		x	
	2		x	
	3		x	
	4		x	
	5		x	
6				x
7				x
8				x
	9	x		
	10	x		
	11	x		
	12	x		

60° C의 0.9% NaCl 용액에서 코팅된 Nd₂Fe₁₄B자석의 테스트 결과
코팅 리프트 또는 버클링이 0.1 mm에 도달될 때 자석은 고장(fail)이 난다
자석은 고장 때까지의 시간이 적어도 6 개월(1 개월 = 30 일)일 때 테스트를 통과한다 자석은 테스트를 통과할 때, 즉 고장 때까지의 시간이 적어도 180일이 될 때 이 발명의 관점에서 내식이다

[0080]

- [0081] 각각이 네오디뮴 철 붕소 바디에 직접적으로 도포되는 기술에 따른 레진 코팅을 갖는 견본 샘플 9, 10, 11 및 12은 60° C의 염화나트륨 용액에서 3일 미만 내에 고장이 났다. 보호성 알루미늄/알루미늄 산화물 층을 포함하는 견본 샘플 1 내지 5는 더 긴 시간 동안 견뎠다. 어떠한 추가적인 보호성 층이 없는 알루미늄/알루미늄 산화물 층에 의해서 부식 보호되는 견본 샘플 3 및 4는 1 개월 미만 내에 고장이 났다. 동일한 결과는, 패럴린C로 구성된 코팅이 알루미늄 산화물 층에 직접적으로, 즉 실란 기반 인터페이스 층이 없는 상태(견본 샘플 1 및 2)로 도포되었을 때 달성되었다. 추가적으로, 동일한 결과는, 실란 기반 인터페이스 층이 알루미늄 산화물 층과 패럴린 층 사이에 존재할 때 달성되었으나, 패럴린 층은 패럴린 C로 구성되지 않았다(견본 샘플 5).

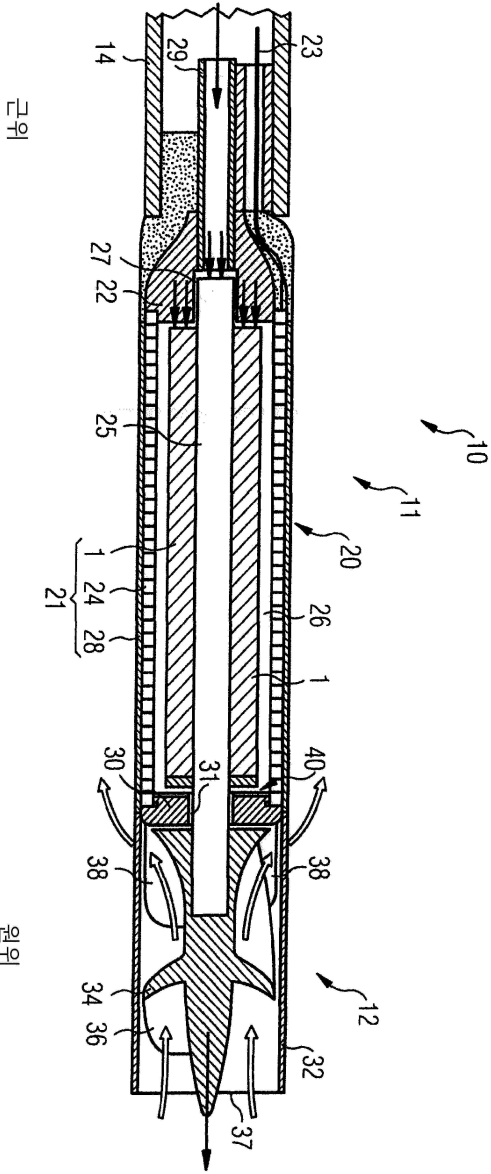
- [0082] 견본 샘플 8은 견본 샘플 5와 본질적으로 동일한 코팅 조성을 가졌고, 복합 코팅의 개별 층은 동일한 방식으로 도포되었다. 그러나, 견본 샘플 8에서, 견본 샘플 5의 패럴린 F 보다 차라리 패럴린 C가 사용되었다. 놀랍게도, 이 작은 변경은, 견본 샘플 5가 1 개월 미만 내에 이미 고장 났지만, 견본 샘플 8이 6 개월 후에도 고장 나지

않는 결과를 가졌다.

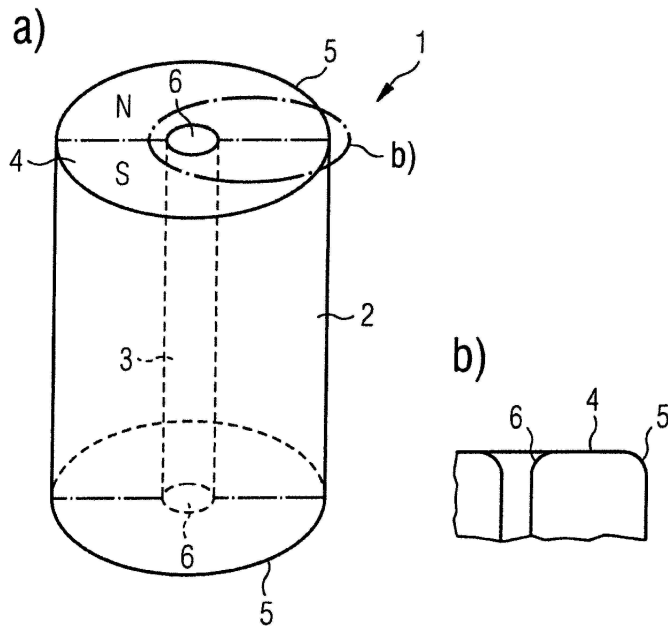
- [0083] 건본 샘플 6 및 7의 코팅 조성은 건본 샘플 8의 코팅 조성과 동일하였다. 그러나, 건본 샘플 6 및 7에서, 습식 프로세스가 인터페이스 층을 도포하기 위해서 사용되었으나, 건본 샘플 8에서, 인터페이스 층이 플라즈마 코팅에 의해서 도포되었다. 결과로서, 건본 샘플 8은 부식성 환경에서 12 개월을 견디지 않았으나, 건본 샘플 6 및 7은 일 년 후에 테스트가 종료되었을 때 부식의 어떠한 징후가 여전히 없었다.
- [0084] 위 테스트 결과는, 금속 층, 링커 층 및 폴리(2-클로로-p-자일릴렌)으로부터 형성되는 외층 층을 포함하는 복합 코팅을 갖는 네오디뮴 철 붕소 영구 자석이 공격적인 조건 하에서도 뛰어난 부식 저항성을 갖고, 혈관 내 혈액 펌프에서 유리하게 사용될 수 있다는 명확한 표시를 제공한다.
- [0085] 테스트 결과는 또한 링커 층의 도포 방법이 부식 저항성에 영향을 준다는 점을 나타낸다. 특히, 뛰어난 부식 저항성은 링커 층이 습식 프로세스에 의해서 도포되었을 때 달성되었다.
- [0086] 최적 부식 보호를 달성하기 위해서, 진보성 있는 복합 코팅을 비자화된 자석 바디에 도포하고, 코팅이 도포된 후에만 자석 바디를 자화시키는 것이 권장할 만하다.
- [0087] 건본 샘플 6, 7 및 8은 위 두 가지 조건을 만족시켰다. 비자화된 자석 바디는 진보성 있는 복합 코팅으로 코팅되었고, 완전한 복합 코팅의 도포 후에 자화되었다. 결과로서, 건본 샘플 6, 7 및 8은 어떠한 코팅 리프팅을 보이지 않았고, 버클링은 적어도 180일 동안 60° C에서 0.9 중량% NaCl 용액에서 0.1 mm 미만이었다. 따라서, 건본 샘플 6, 7 및 8은 내식 자석이다.

도면

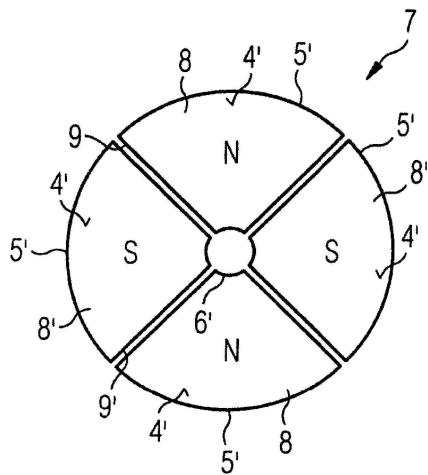
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 37

【변경전】

제22 항에 있어서,

상기 복합 코팅의 두께는 200 μm 이하인,

내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.

【변경후】

제22 항에 있어서,

복합 코팅의 두께는 200 μm 이하인,

내식 영구 자석을 제조하기 위한 방법.