

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4415361号  
(P4415361)

(45) 発行日 平成22年2月17日(2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日(2009.12.4)

(51) Int.Cl.

H01F 1/34 (2006.01)

F 1

H01F 1/34

S

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-30312 (P2000-30312)  
 (22) 出願日 平成12年2月8日 (2000.2.8)  
 (65) 公開番号 特開2001-223108 (P2001-223108A)  
 (43) 公開日 平成13年8月17日 (2001.8.17)  
 審査請求日 平成18年9月13日 (2006.9.13)

(73) 特許権者 000004385  
 NOK株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
 (74) 代理人 100066005  
 弁理士 吉田 俊夫  
 (74) 代理人 100114351  
 弁理士 吉田 和子  
 (72) 発明者 山本 浩和  
 茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー  
 株式会社内

審査官 田中 純一

(56) 参考文献 特開平03-177815 (JP, A)  
 特開平10-233307 (JP, A)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フェライト類微粒子への界面活性剤の吸着方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

フェライト類微粒子の水性サスペンションに水溶性界面活性剤を吸着させるに際し、3  
~40気圧(0.3~4.05MPa)の加圧条件下および200~300 の加熱条件下で吸着処理を行うこ  
とを特徴とするフェライト類微粒子への界面活性剤の吸着方法。

## 【請求項2】

請求項1記載の方法で得られた水溶性界面活性剤吸着フェライト類微粒子を低分子量基油  
中に分散せしめた磁性流体。

## 【請求項3】

請求項1記載の方法で得られた水溶性界面活性剤吸着フェライト類微粒子を低蒸気圧基油 10  
中に分散せしめた磁性流体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、フェライト類微粒子への界面活性剤の吸着方法に関する。更に詳しくは、水溶  
性界面活性剤の吸着量を増大せしめるフェライト類微粒子への界面活性剤の吸着方法に関  
する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

フェライト類微粒子を基油中に分散させて磁性流体を製造する際、まずフェライト類微粒 20

子の水性サスペンションに水溶性界面活性剤を吸着せしめることが行われる。吸着された水溶性界面活性剤は、その反発力によりフェライト類微粒子を水またはメタノール水溶液、エタノール水溶液、アセトン水溶液等の水性媒体中に良好に分散せしめるという作用を有する。

#### 【0003】

一般に、水溶性界面活性剤は、フェライト類微粒子の水性サスペンションに対し約0.05~3モル濃度で用いられ、約80~95%に約0.5~2時間程度加熱することによって吸着処理が行われ、その後行われる低分子量基油等に対する分散を可能とさせる。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

10

本発明の目的は、フェライト類微粒子の水性サスペンションに水溶性界面活性剤を吸着させるに際し、その吸着量を増大せしめ、ひいては飽和磁化値を高めた磁性流体を形成させ得るフェライト類微粒子への界面活性剤の吸着方法を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、3~40気圧(0.3~4.05MPa)の加圧条件下および200~300の加熱条件下で水溶性界面活性剤の吸着処理を行うことによって達成される。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

20

フェライト類微粒子としては、任意の方法によって製造されたものが用いられるものの、純度、粒径の制御、そして何よりも生産性の点において有利である共沈法によって製造された粒径約50~300nm、好ましくは約70~120nmのものが一般に用いられる。共沈法によってフェライト類微粒子を製造する場合、水または水性媒体中で微粒子が生成するため、フェライト類微粒子は水性サスペンションとして得られる。ここで、水性媒体として水溶液の形で用いられるメタノール、エタノール、アセトン等の水溶性有機溶媒は、界面活性剤の溶解度を高める働きをする。

#### 【0007】

フェライト類微粒子に吸着される水溶性界面活性剤としては、微粒子を炭化水素溶媒中に分散させる際に通常用いられている次のようなものが用いられ、好ましくは高級脂肪酸塩またはソルビタンエステルが用いられる。

30

オレイン酸ナトリウム、エルカ酸ナトリウムなどの高級脂肪酸塩

ポリオキシエチレンソルビタンエステルなどのソルビタンエステル

オレイン酸、ステアリン酸などの高級脂肪酸

エアロゾル-OTなどのジアルキルスルホニ酸塩

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル

ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル

ポリオキシエチレンアルキルエステル

ドデシル硫酸エステルなどのアルコール硫酸エステル

アルキルベンゼンスルホン酸

40

オレイルリン酸塩などのリン酸塩

ポリオキシエチレンアルキルアミン

グリセリンエステル

アミノアルコールエステル

#### 【0008】

これらの水溶性界面活性剤のフェライト類微粒子への吸着は、フェライト類微粒子の水性サスペンションに約0.05~1M濃度の水溶性界面活性剤水溶液を添加し、3~40気圧(0.3~4.05MPa)、好ましくは3~30気圧(0.3~3.04MPa)の加圧条件下および200~300、好ましくは200~250の温度条件下で、攪拌しながら約0.5~4時間程度加熱することによって行われる。これ以上の温度および圧力が用いられると、界面活性剤の分解および微粒子の

50

凝集が発生するようになる。

【0009】

このような条件下での水溶性界面活性剤の吸着処理は、吸着量を増大させることにより、微粒子間凝集に対抗する反発力を高めることができ、その結果として微粒子分散濃度の増大、換言すれば最終的に得られる磁性流体の飽和磁化値を高めることができる。

【0010】

このようにして吸着処理された後、塩酸等を用いてpHを4~7に調整し、そこにアセトン、メタノール等の凝集溶媒を加えると、ケーキ状の微粒子が凝集してくる。このケーキ状の微粒子は、例えばアセトン・トルエン(1:1)混合溶液で洗浄するなどの操作をくり返して適用することにより、余分の水溶性界面活性剤の除去が行われる。

10

【0011】

得られた水溶性界面活性剤吸着フェライト類微粒子を低分子量基油中に分散させる場合には、例えばテトラリン、ケロシン、デカリン、n-デカン、メシチレン、石油エーテル、リグロイン、ナフサ等の分子量が約100~300程度の炭化水素系有機溶媒中に、超音波照射やホモジナイザ等を用いる方法などによって分散処理することが行われる。これらの低分子量基油は、最終的に得られる磁性流体中のフェライト類微粒子の分散濃度が約10~50重量%となるような割合で用いられる。

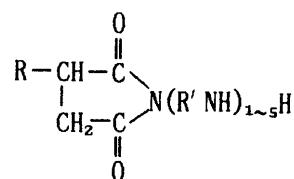
【0012】

また、水溶性界面活性剤吸着フェライト類微粒子を低蒸気圧基油中に分散させる場合には、一旦低分子量炭化水素系溶媒(上記低分子量基油)中へ分散処理した後、そこに高沸点(沸点約150~350 )の炭化水素溶媒、例えばドデシルベンゼン、テトラリン等に、約0.01~0.5M、好ましくは約0.1~0.5Mの濃度で溶解させたN-ポリアルキレンポリアミン置換アルケニルコハク酸イミドの溶液が添加される。その添加割合は、微粒子の低分子量溶媒溶液に対し、一般に容積比で約0.5~5倍、好ましくは約1~2倍であり、両者の混合はそこに超音波照射を約0.5~2時間程度適用することにより行われる。

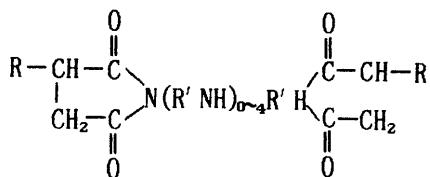
20

【0013】

また、低蒸気圧基油中に溶解させて用いられるN-ポリアルキレンポリアミン置換アルケニルコハク酸イミドとしては、次のようなものが用いられる。



30



40

R : 炭素数12~24の炭化水素基

分子量約300~2000のポリブテニル基

R' : 炭素数1~6のアルキレン基

R' が2個以上くり返されるとき互いに同一または異なり得る

【0014】

その後、ロータリエバボレータなどを用いて低分子量溶媒の除去が行われ、残渣の高沸点炭化水素溶媒溶液について、不活性ガス中、約150~350 、好ましくは約200~300 に約0.5~5時間程度加熱することにより、N-ポリアルキレンポリアミン置換アルケニルコハク酸イミドの吸着処理が行われる。

【0015】

50

次いで、アセトンまたはトルエン-アセトン、トルエン-メタノール、n-ヘキサン-アセトン、イソオクタン-アセトンの各等量混合溶液等を添加して余分のN-ポリアルキレンポリアミン置換アルケニルコハク酸イミドを除去した後、低分子量溶媒の添加による溶媒の置換が行われる。このようにして得られるN-ポarialキレンポリアミン置換アルケニルコハク酸イミド吸着フェライト類微粒子の低分子量溶媒溶液に低蒸気圧基油を加え、超音波による分散処理を行った後、低分子量溶媒を減圧留去することにより、磁性流体が製造される。ここで一旦低分子量溶媒溶液とするのは、粘度を低下させ、分散処理を効率良く行うためである。

#### 【0016】

低蒸気圧基油としては、25において0.1mmHg以下、好ましくは0.01mmHg以下の蒸気圧を有する液体、例えば天然油であるホワイトオイル(流動パラフィン)、鉛油、スピンドル油など、あるいは合成油である高級アルキルベンゼン、高級アルキルナフタレン、ポリブテン(分子量約300~2000)、ジカルボン酸ジエステル(ジオクチルアゼレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルフタレート、ジヘキシルマレエートなど)、ポリオールと炭素数6~10のカルボン酸とのポリオールポリエステル(トリメチロールプロパントリn-ヘプチルエステル、ペンタエリスリトールテトラn-ヘキシルエステル、ペンタエリスリトールテトラ2-エチルヘキシルエステルなど)、リン酸トリエステル(リン酸トリブチルエステル、リン酸トリ2-エチルヘキシルエステル、リン酸トリクレジルエステルなど)、更に酸化防止剤、耐摩耗剤、油性剤、清浄分散剤などのいわゆる潤滑添加剤を含んだ潤滑油等が、最終的に得られる磁性流体中のフェライト類微粒子の分散濃度が約10~50重量%となるような割合で用いられる。

#### 【0017】

##### 【発明の効果】

フェライト類微粒子の水性サスペンションに水溶性界面活性剤を吸着させるに際し、加圧加熱条件下で吸着処理を行うことにより、水溶性界面活性剤の吸着量の増大が図られ、これにより微粒子間の凝集が抑制され、微粒子分散濃度を高めることができ、ひいては飽和磁化値を高めた磁性流体を得ることができる。

#### 【0018】

##### 【実施例】

次に、実施例について本発明を説明する。

#### 【0019】

##### 実施例

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  184gおよび $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  500gを溶解させた水溶液1850ml中に、攪拌しながら6N NaOH水溶液をpHが11になる迄滴下し、その後80℃で30分間熟成、冷却し、塩をデカンテーションで除去して、マグネタイトの水性サスペンション(マグネタイト濃度10重量%)を得た。

#### 【0020】

この水性サスペンション2Lに、0.1モル濃度のオレイン酸ナトリウム水溶液500mlを添加し、5気圧、200rpmの条件下で、600rpmの回転数で攪拌しながら、2時間加熱して吸着処理を行った。冷却後、1N塩酸をpHが6になる迄添加して、pHを調整した。そこにアセトンを加えて微粒子を凝集させ、ケーキ状の微粒子を得た。

#### 【0021】

得られたケーキ状の微粒子を、アセトン-トルエン(容積比1:1)混合溶液で洗浄する操作を3回行ない、余分の界面活性剤を除去した後、一昼夜減圧乾燥を行って、アセトンおよびトルエンを完全に蒸発させた。乾燥後の微粒子の熱分析から界面活性剤の吸着量を求めるとき、界面活性剤を含む全重量に対し25%であった。

#### 【0022】

この乾燥後の微粒子10gを、低分子量基油であるケロシン100g中に加え、ホモジナイザで1時間分散処理した後、遠心分離(15000G、30分間)して沈降物を除去し、ケロシン分散液が流動性を失わない範囲内でケロシンを減圧除去し、ケロシンを基油とする飽和磁化530Gの

10

20

30

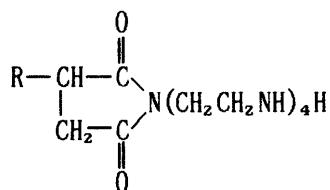
40

50

磁性流体(分散濃度12重量%)を得た。

〔 0 0 2 3 〕

また、上記遠心分離後のケロシン分散液50mlに、ポリブテニルコハク酸イミドテトラエチレンペンタミン



10

R:分子量約1000のポリブテニル基

10gをドデシルベンゼン50mlに溶解させた溶液を添加し、超音波照射後減圧下でケロシンを完全に除去した。

[ 0 0 2 4 ]

これを250 °Cで1時間加熱した後、アセトンを加えて微粒子を凝集させ、ケーキ状の微粒子を得た。このケーキ状微粒子を、アセトン-トルエン(容積比1:1)混合溶液で3回洗浄して、余分なポリブテニルコハク酸イミドテトラエチレンペタミンを除去した後、ホモジナイザを用いて再びケロシン中に分散させた。

[ 0 0 2 5 ]

そこに高級アルキルナフタレン4gを加えた後、遠心分離して沈降物を除去し、減圧下でケロシンを完全に除去して、高級アルキルナフタレンを基油とする飽和磁化500Gの磁性流体(分散濃度11重量%)を得た。

[ 0 0 2 6 ]

比較例

実施例において、オレイン酸ナトリウムの吸着処理を大気圧下、80 °C の条件下で2時間攪拌しながら行ないケーキ状の微粒子を得、同様に洗浄および減圧乾燥を行った。乾燥後の微粒子の熱分析から、界面活性剤の吸着量はそれを含む全重量の15%であった。

【0027】

また、この乾燥後の微粒子を用い、実施例と同様にしてケロシンまたは高級アルキルナフタレンを基油とする磁性流体を調製すると、これらの飽和磁化はそれぞれ400Gおよび380Gであった。

20

30

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01F 1/12 - 1/375