

(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
2022年5月27日(27.05.2022)



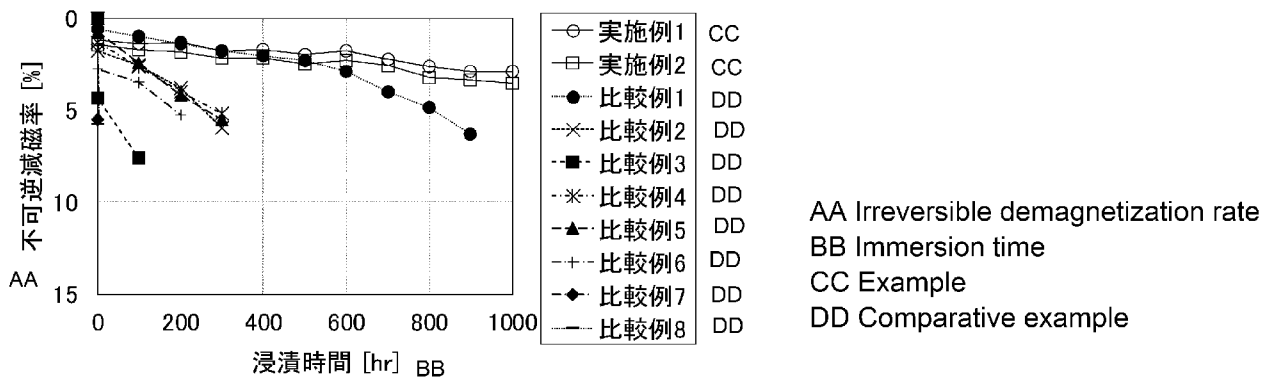
(10) 国際公開番号

WO 2022/107462 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/16 (2022.01) C22C 38/00 (2006.01)
B22F 1/00 (2022.01) H01F 1/059 (2006.01)
B22F 3/00 (2021.01) H01F 41/02 (2006.01)
B22F 9/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/036189
- (22) 国際出願日: 2021年9月30日(30.09.2021)
- (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 2020-192545 2020年11月19日(19.11.2020) JP
- (71) 出願人: 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 Tokushima (JP).
- (72) 発明者: 阿部 将裕 (ABE, Masahiro); 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 山中智詞 (YAMANAKA, Satoshi); 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 多田 秀一 (TADA, Shuichi); 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP). 岩井 健太 (IWAI, Kenta); 〒7748601 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 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,

(54) Title: PRODUCTION METHOD OF PHOSPHATE-COATED SmFeN-BASE ANISOTROPIC MAGNETIC POWDER, AND BOND MAGNET

(54) 発明の名称: リン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末の製造方法、およびボンド磁石



(57) Abstract: A production method of an anisotropic magnetic powder having excellent hot water resistance, and a bond magnet, are provided. The present invention relates to a production method of a phosphate-coated SmFeN-base anisotropic magnetic powder involving: a phosphate treatment step in which an inorganic acid is added to a slurry containing an SmFeN-base anisotropic magnetic powder, water and a phosphate compound to adjust the pH of the slurry to 1-4.5, thereby obtaining an SmFeN-base anisotropic magnetic powder coated on the surface with a phosphate; and an oxide step in which the phosphate-coated SmFeN-base anisotropic magnetic powder is heat-treated at 200-330°C in an oxygenous atmosphere.

(57) 要約: 本発明は、優れた耐熱水性を有する異方性磁性粉末の製造方法およびボンド磁石を提供する。本発明は、SmFeN系異方性磁性粉末、水、およびリン酸化合物を含むスラリーに対して無機酸を添加して、スラリーのpHを1以上4.5以下に調整することにより表面にリン酸塩が被覆されたSmFeN系異方性磁性粉末を得るリン酸処理工程、およびリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を酸素含有雰囲気下200°C以上330°C以下で熱処理する酸化工程を含む、リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末の製造方法に関する。

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

リン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末の製造方法、およびボンド磁石
技術分野

[0001] 本発明は、リン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末の製造方法、およびボンド磁石に関する。

背景技術

[0002] ウォーターポンプなど含水環境で使用するモーターに用いる複合部材として、S m F e N 系異方性磁性粉末を用いたボンド磁石が知られている。特に車載用途では、耐水性や耐食性（耐酸化性）だけでなく、耐熱水性にも優れたボンド磁石が求められている。例えば特許文献 1 においては、プラズマ処理されたガスにより S m F e N 系異方性磁性粉末を表面処理した後に、被覆層を形成することにより耐熱水性を改善できることが開示されている。

[0003] 一方で、S m F e N 系異方性磁性粉末の表面にリン酸塩被覆を形成することにより保磁力が向上することが知られている。例えば特許文献 2 においては、S m F e N 系異方性磁性粉末を含む、水を溶媒としたスラリーに対して、p H 調整されたオルトリン酸を含むリン酸処理液を添加することにより、S m F e N 系異方性磁性粉末の表面にリン酸塩被覆を形成する方法が開示されている。

[0004] 特許文献 3 においては、粒径の大きい S m F e N 系異方性磁性粉末を含む、有機溶媒を溶媒としたスラリーに対して p H 調整されたリン酸処理液を添加した後、S m F e N 系異方性磁性粉末を粉砕することにより小粒子化するとともに、S m F e N 系異方性磁性粉末の表面にリン酸塩被覆を形成する方法が開示されている。

[0005] 特許文献 4 においては、リン酸塩被覆が形成された S m F e N 系異方性磁性粉末に対して徐酸化処理をすることにより磁性粉末の保磁力が高くなることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開 2020-050904 号公報
特許文献2：特開 2020-056101 号公報
特許文献3：特開 2017-210662 号公報
特許文献4：特開 2014-160794 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、優れた耐熱水性を有する異方性磁性粉末の製造方法およびボンド磁石を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一態様にかかるリン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末の製造方法は、S m F e N 系異方性磁性粉末、水、およびリン酸化合物を含むスラリーに対して無機酸を添加して、スラリーの pH を 1 以上 4.5 以下に調整することにより表面にリン酸塩が被覆された S m F e N 系異方性磁性粉末を得るリン酸処理工程、およびリン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末を酸素含有雰囲気下 200℃以上 330℃以下で熱処理する酸化工程を含む。
- [0009] また、本発明の一態様にかかるボンド磁石は、リン酸塩の含有量が 0.5 質量%より大きいリン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末と、ポリプロピレンを含み、120℃の熱水浸漬条件下で 1000 時間保持後のトータルフラックスの維持率が、試験前の 95%以上である。
- [0010] また、本発明の一態様にかかる磁性粉末は、リン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末であって、リン酸塩の含有量が 0.5 質量%より大きく、S m F e N 系異方性磁性粉末の表面に存在するリン酸塩被覆部は、第一領域及び第二領域を有し、前記第一領域の S m 原子濃度が、前記 S m F e N 系異方性磁性粉末中の S m 原子濃度より高く、前記第一領域の S m 原子濃度が、該第一領域の F e 原子濃度の 0.5 倍以上 4 倍以下であり、かつ、前記第二領域は

、前記第一領域上に存在し、前記第二領域のSm原子濃度が該第二領域のFe原子濃度の1／3倍以下である。

発明の効果

[0011] 上記態様によれば、優れた耐熱水性を有する異方性磁性粉末の製造方法およびボンド磁石を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ボンド磁石の熱水浸漬条件下における浸漬時間と不可逆減磁率との関係を示す。

[図2]実施例1および比較例2の磁性粉末のSTEM-EDXマッピング分析結果を示す。

[図3]実施例1の磁性粉末のEDXライン分析の結果を示す。

[図4]比較例2の磁性粉末のEDXライン分析の結果を示す。

[図5]リン酸塩被覆部の一態様の模式図を示す。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について詳述する。ただし、以下に示す実施形態は、本発明の技術思想を具体化するための一例であり、本発明を以下のものに限定するものではない。なお、本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0014] <リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末の製造方法>

本実施形態のリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末の製造方法は、SmFeN系異方性磁性粉末、水、およびリン酸化合物を含むスラリーに対して無機酸を添加して、スラリーのpHを1以上4.5以下に調整することにより表面にリン酸塩が被覆されたSmFeN系異方性磁性粉末を得るリン酸処理工程、および

リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を酸素含有雰囲気下200℃以上

330℃以下で熱処理する酸化工程を含むことを特徴とする。

[0015] リン酸処理工程では、SmFeN系異方性磁性粉末、水、およびリン酸化合物を含むスラリーに対して無機酸を添加して、スラリーのpHを1以上4.5以下に調整することにより表面にリン酸塩が被覆されたSmFeN系異方性磁性粉末を得る。リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末は、SmFeN系異方性磁性粉末に含まれる金属成分（例えば鉄やサマリウム）とリン酸化合物に含まれるリン酸成分とが反応することによりリン酸塩（例えばリン酸鉄、リン酸サマリウム）がSmFeN系異方性磁性粉末の表面において析出することによって形成される。本実施形態によると、無機酸を添加してスラリーのpHを1以上4.5以下に調整することによって、無機酸を添加しない場合と比べて、リン酸塩の析出量を多くすることができ、被覆部の厚みが厚いリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末が得られる。また、本実施形態によると溶媒を水にすることによって、溶媒を有機溶媒とする場合と比べて、粒径が小さいリン酸塩が析出するので、被覆部が緻密なリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末が得られる。

[0016] 続いて、酸化工程では、得られたリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を酸素含有雰囲気下200℃以上330℃以下の高温で熱処理する。これにより、リン酸塩により被覆されている母材のSmFeN系異方性磁性粉末の表面が酸化されて厚い酸化鉄層が形成されるので、リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末の耐熱水性が向上すると考えられる。

[0017] [リン酸処理工程]

SmFeN系異方性磁性粉末、水、およびリン酸化合物を含むスラリーを作製する方法は、特に限定されないが、例えば、水を溶媒としてSmFeN系異方性磁性粉末とリン酸化合物を含むリン酸水溶液とを混合することによって得られる。スラリー中のSmFeN系異方性磁性粉末の含有量は、例えば1質量%以上50質量%以下であり、生産性の点から5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。スラリー中のリン酸成分(PO_4)の含有量は、 PO_4 換算量で、例えば0.01質量%以上10質量%以下であり、リン酸

成分の反応性や生産性の点から0.05質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

- [0018] リン酸水溶液はリン酸化合物と水を混合することによって得られる。リン酸化合物としては、例えば、オルトリン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸一水素ナトリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸一水素アンモニウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウムなどのリン酸塩系、次亜リン酸系、次亜リン酸塩系、ピロリン酸系、ポリリン酸系などの無機リン酸等、有機リン酸が挙げられる。これらは1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、被覆による耐水性、耐食性や磁性粉末の磁気特性を向上する目的で、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、バナジン酸塩、クロム酸塩などのオキソ酸塩等、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウムなどの酸化剤等、EDTAなどのキレート剤等を更に添加してもよい。
- [0019] リン酸水溶液におけるリン酸の濃度（ PO_4 換算量）は、例えば5質量%以上50質量%以下であり、リン酸化合物の溶解度、保存安定性や化成処理のし易さの点から10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。リン酸水溶液のpHは、例えば1以上4.5以下であり、リン酸塩の析出速度を制御しやすい点から1.5以上4以下であることが好ましい。pHは希塩酸、希硫酸などにより調整できる。
- [0020] リン酸処理工程においては、無機酸を添加することによりスラリーのpHを1以上4.5以下に調整するが、1.6以上3.9以下に調整することが好ましく、2以上3以下に調整することがより好ましい。pH1未満では、局部的に多量に析出したリン酸塩を起点としてリン酸塩被覆された SmFeN 系異方性磁性粉末同士が凝集し、保磁力が低下する傾向がある。pH4.5を超えるとリン酸塩の析出量が減少することにより被覆が不十分となり保磁力が低下する傾向がある。添加する無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、ほう酸、フッ化水素酸が挙げられる。リン酸処理工程中は、上記pHの範囲となるように、無機酸を随時添加する。廃液処理の観点から無機酸を使用するが、目的に応じて有機酸を併用することができる。有機酸としては酢酸、蟻

酸、酒石酸等が挙げられる。無機酸と有機酸を混合液して使用してもよい。

[0021] リン酸処理工程は、得られるリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末におけるリン酸塩含有量の下限が 0.5 質量%より大きくなるように行われても良い。リン酸処理工程において得られるリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末のリン酸塩含有量の下限は、0.55 質量%以上であることが好ましく、0.75 質量%以上であることが特に好ましく、リン酸塩含有量の上限は 4.5 質量%以下であり、2.5 質量%以下であることが好ましく、2 質量%以下であることが特に好ましい。リン酸塩含有量が 0.5 質量%以下の場合、リン酸塩による被覆の効果が小さくなる傾向があり、4.5 質量%を超えると、リン酸塩被覆された SmFeN 系異方性磁性粉末同士が凝集して保磁力が低下する傾向がある。なお、磁性粉末のリン酸塩含有量は、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) を用いて測定される PO_4 分子換算量で表す。

[0022] SmFeN 系異方性磁性粉末、水、およびリン酸化合物を含むスラリーを pH 1 以上 4.5 以下の範囲にする調整は、10 分間以上行うことができ、被覆部の厚さが薄い部分を減らす点から 30 分間以上行うことが好ましい。pH 維持の初期は pH の上昇が早いために pH 制御用の無機酸の投入間隔が短い、被覆が進むとともに次第に pH 変動が緩やかになり、無機酸の投入間隔が長くなることから反応終点が判断できる。

[0023] [リン酸処理後の酸化工程]

リン酸処理後の酸化工程では、リン酸処理工程で得られたリン酸塩が被覆された SmFeN 系異方性磁性粉末に、酸素含有雰囲気下 200℃以上 330℃以下で熱処理することで酸化処理を施す。リン酸塩が被覆された SmFeN 系異方性磁性粉末を酸素含有雰囲気下 200℃以上 330℃以下の高温で熱処理することによりリン酸塩により被覆されている母材の SmFeN 系異方性磁性粉末の表面が酸化されて厚い酸化鉄層が形成され、リン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末の耐熱水性が向上する。

[0024] リン酸処理後の酸化工程は、リン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末を、

酸素含有雰囲気下で熱処理することにより行う。反応雰囲気は窒素、アルゴンなどの不活性ガス中に酸素を含むことが好ましい。酸素濃度は3%以上21%以下が好ましく、3.5%以上10%以下がより好ましい。酸化反応中は磁性粉末1kgに対して2L/分以上10L/分以下の流速でガスを交換することが好ましい。

[0025] リン酸処理後の酸化工程における熱処理温度は200℃以上330℃以下であり、200℃以上250℃以下が好ましく、210℃以上230℃以下がより好ましい。200℃未満では酸化鉄層の生成が不十分であり、耐熱水性が小さくなる傾向がある。330℃を超えると酸化鉄層が過剰に形成し、保磁力が低下する傾向がある。熱処理時間は3時間以上10時間以下が好ましい。

[0026] リン酸処理後の酸化工程は、SmFeN系異方性磁性粉末の表面に存在するリン酸塩被覆部が第一領域を有し、第一領域のSm原子濃度が、SmFeN系異方性磁性粉末中のSm原子濃度より高く、かつ、第一領域のSm原子濃度が第一領域のFe原子濃度の0.5倍以上4倍以下となるように行うことが好ましい。第一領域のSm原子濃度は、SmFeN系異方性磁性粉末中のSm原子濃度の1.02倍以上とすることができ、1.05倍以上であることが好ましく、1.1倍以上であることがより好ましく、1.2倍以上であることがさらに好ましい。第一領域のSm原子濃度は、SmFeN系異方性磁性粉末中のSm原子濃度の3倍以下とすることができる。第一領域のSm原子濃度は、第一領域のFe原子濃度の0.6倍以上3.5倍以下であることが好ましく、0.7倍以上3倍以下であることがより好ましい。なお、SmFeN系異方性磁性粉末および第一領域の原子濃度(atm%)は、STEM-EDXライン分析における各領域中の原子濃度(atm%)を平均することにより求められる。

[0027] <リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末>

本実施形態のリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末は、リン酸塩の含有量が0.5質量%より大きいことを特徴とする。なお、リン酸塩被覆SmFe

e N系異方性磁性粉末は、前述した方法により得られる。

- [0028] リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末は、DSCにおける発熱開始温度が170℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましく、260℃以上であることが特に好ましい。DSCにおける発熱開始温度はリン酸塩被覆の緻密さ、厚み、および耐酸化性等の総合的な評価であり、170℃以上であるときに高い保磁力が得られる。なお、DSCにおける発熱開始温度は、実施例に記載した条件で測定できる。
- [0029] リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末は、XRD回折パターンにおいて、 α Feの(110)面の回折ピーク強度(I)とSmFeN系磁性粉末の(300)面のピーク強度(I₁)との比(I)/(I₁)が 2.0×10^{-2} 以下であることが好ましく、 1.0×10^{-2} 以下であることがより好ましい。 α Feの(110)面の回折ピーク強度(I)は、不純物である α Feの存在量を表しており、前述した比(I)/(I₁)が 2.0×10^{-2} 以下であるときに、高い保磁力が得られる。なお、XRD回折パターンにおける回折ピーク強度は、粉末X線結晶回折装置(リガク製、X線波長:CuK α 1)にて測定を行い、測定した α Feの(110)面の回折ピーク強度をSm₂Fe₁₇N₃の(300)面のピーク強度で除した後10000倍した値を α Feピークハイト比として求めることができる。 α Feピークハイト比が低いことは不純物である α Feの含有量が低いことを意味する。
- [0030] リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末は、炭素含有量が1000ppm以下であることが好ましく、800ppm以下であることがより好ましい。炭素含有量は、リン酸塩中の有機不純物量を示しており、炭素含有量が1000ppmを超えるとボンド磁石を作製する過程において、リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末が高温にさらされることで有機不純物が分解し被覆部に欠陥が生じるため、保磁力が低下する傾向がある。ここで、炭素含有量は、TOC法によって測定することができる。
- [0031] リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末の、リン酸塩被覆部の厚みは、リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末の保磁力の点から10nm以上20

0 nm以下が好ましい。なお、リン酸塩被覆部の厚みは、リン酸塩被覆 SmFeN系異方性磁性粉末の断面において、EDXによるライン分析によって組成分析を行うことにより測定できる。

[0032] SmFeN系異方性磁性粉末の表面に存在するリン酸塩被覆部が第一領域を有し、第一領域のSm原子濃度が、SmFeN系異方性磁性粉末中のSm原子濃度より高く、かつ、第一領域のSm原子濃度が第一領域のFe原子濃度の0.5倍以上4倍以下であることが好ましい。

[0033] 第一領域のSm原子濃度は、SmFeN系異方性磁性粉末中のSm原子濃度の1.02倍以上とすることができ、1.05倍以上であることが好ましく、1.1倍以上であることがより好ましく、1.2倍以上であることがさらに好ましい。第一領域のSm原子濃度は、SmFeN系異方性磁性粉末中のSm原子濃度の3倍以下とすることができる。第一領域のSm原子濃度は、第一領域のFe原子濃度の0.6倍以上3.5倍以下であることが好ましく、0.7倍以上3倍以下であることがより好ましい。第一領域のSm原子濃度とFe原子濃度の関係が上述の範囲にあることで、SmFeN系異方性磁性粉末の表面近傍のFe原子濃度が低くなり、水への溶解度の低いリン酸サマリウムの含有量が増えることで、耐水性がより向上する傾向がある。

[0034] ここで、第一領域は、リン酸塩被覆 SmFeN系異方性磁性粉末のSTEM-EDXライン分析においてP（リン）の最大ピークを示す層を包含する領域である。第一領域の厚みは1 nm以上200 nm以下とすることができ、3 nm以上100 nm以下であることが好ましい。なお、第一領域、および後述する第二領域、Mo高濃度層の各元素の原子濃度（atm%）は、STEM-EDXライン分析における各領域中の原子濃度（atm%）を平均することにより求められる。

[0035] リン酸塩被覆部は、第一領域の上にさらに第二領域を有し、第二領域のSm原子濃度が第二領域のFe原子濃度の1/3倍以下であることが好ましい。第二領域のSm原子濃度は、第二領域のFe原子濃度の1/5倍以下であることがより好ましく、1/10倍以下であることがさらに好ましい。第二領

域のS m原子濃度は、第二領域のF e原子濃度の0倍以上とすることができる。ここで、第二領域は、リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末のS T E M－E D Xラインプロ分析において、リン酸塩被覆中でF e（鉄）の最大ピークを示す層を包含する領域である。第二領域の厚みは1 n m以上2 0 0 n m以下とすることができ、5 n m以上1 0 0 n m以下であることが好ましい。上述のように第一領域の上に第二領域を有する場合、リン酸被覆部に加えてさらに鉄を含む領域を含むことで、リン酸被覆部の膜厚が比較的薄い箇所が存在した場合にも、鉄を含む領域により補強され、耐水性がより向上する傾向がある。

[0036] 第二領域のF e原子濃度は、第一領域のF e原子濃度の2倍以上であることが好ましく、3倍以上であることがより好ましい。第二領域のF e原子濃度は、第一領域のF e原子濃度の1 0倍以下であることが好ましい。また、第二領域のF e原子濃度が、母材であるS m F e N系異方性磁性粉末中のF e原子濃度の0. 2 5倍以上1以下であることが好ましく、0. 5倍以上0. 8倍以下であることがより好ましい。なお、第二領域におけるP（リン）原子濃度が、第一領域におけるP原子濃度より低いことが好ましい。第二領域におけるP原子濃度は、第一領域におけるP原子濃度の1／5倍以下であることが好ましく、1／1 0倍以下であることがより好ましい。上述のような第二領域のP原子濃度とすることで、耐水性がより向上する傾向がある。

[0037] リン酸処理工程において反応スラリーにモリブデン酸塩を配合した場合には、リン酸塩被覆部は、前記第一領域および第二領域中に、M o高濃度層を有していてもよい。M o高濃度層はリン酸塩被覆部に3層存在することが好ましく、すなわち、リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末のS T E M－E D Xライン分析においてM o（モリブデン）のピークが3つ存在することが好ましい。また、M o高濃度層はS T E M－E D Xのマッピング分析においても確認することができる。M o高濃度層が、母材であるリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の最表面、第一領域中、および第二領域の最表面に存在する場合のリン酸塩被覆部の模式図を図5に示す。M o高濃度層は、リ

ン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末の S T E M - E D X ライン分析において M o (モリブデン) のピークを示す層を包含する領域である。M o 高濃度層の厚みは 1 n m 以上 4 0 n m 以下が好ましい。上述のように M o 高濃度層を 3 層有する場合、より多くの層構造を有するリン酸塩被覆部となることで、耐水性が向上する傾向がある。

[0038] M o 高濃度層の M o 原子濃度は、M o 高濃度層以外の第一領域の M o 原子濃度の 1 . 1 倍以上 4 0 倍以下であることが好ましく、2 倍以上 2 0 倍以下であることがより好ましい。また、M o 高濃度層の M o 原子濃度は、M o 高濃度層以外の第二領域の M o 原子濃度の 1 . 1 倍以上 2 0 倍以下であることが好ましく、2 倍以上 1 0 倍以下であることがより好ましい。S m 原子濃度、F e 原子濃度、M o 原子濃度は、リン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末について E D X によるライン分析による組成分析を行うことにより測定できる。

[0039] [シリカ処理工程]

リン酸処理後の S m F e N 系異方性磁性粉末は、必要に応じてシリカ処理を行ってもよい。磁性粉末にシリカ薄膜を形成することにより、耐酸化性を向上できる。シリカ薄膜は、例えば、アルキルシリケート、リン酸塩被覆 S m F e N 系異方性磁性粉末、およびアルカリ溶液を混合することにより形成できる。

[0040] [シランカップリング処理工程]

シリカ処理後の磁性粉末を、さらにシランカップリング剤で処理してもよい。シリカ薄膜が形成された磁性粉末をシランカップリング処理することで、シリカ薄膜上にカップリング剤膜が形成され、磁性粉末の磁気特性が向上するとともに、樹脂との濡れ性、磁石の強度を改善することができる。シランカップリング剤は、樹脂の種類に合わせて選定すればよく特に限定されないが、例えば、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - (2 - アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - メタクリロキシプロピルトリメト

キシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチレンジシラザン、 γ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシル[3-（トリメトキシシリル）プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、 β -（3，4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -（アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、オレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ポリエトキシジメチルシロキサン、ポリエトキシメチルシロキサン、ビス（トリメトキシシリルプロピル）アミン、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、1，3，5-N-トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、t-ブチルカルバメートトリアルコキシシラン、N-（1，3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらのシランカップリング剤は1種のみを使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。シランカップリング剤の添加量は、磁性粉末100重量部に対して、0.2重量部以上0.8重量部以下が好ましく、0.25重量部以上0.6重量部以下がより好ましい。

0.2重量部未満ではシランカップリング剤の効果が小さく、0.8重量部を超えると、磁性粉末の凝集により、磁性粉末や磁石の磁気特性を低下させる傾向がある。

[0041] リン酸処理工程後、酸化工程後、シリカ処理、或いはシランカップリング処理後のSmFeN系異方性磁性粉末は、常法により、ろ過、脱水、乾燥を行うことができる。

[0042] <SmFeN系異方性磁性粉末の製造方法>

リン酸処理工程で使用するSmFeN系異方性磁性粉末は、特に限定されないが、例えば

SmとFeを含む溶液と沈殿剤を混合し、SmとFeとを含む沈殿物を得る工程（沈殿工程）、

前記沈殿物を焼成してSmとFeを含む酸化物を得る工程（酸化工程）、

前記酸化物を、還元性ガス含有雰囲気下で熱処理して部分酸化物を得る工程（前処理工程）、

前記部分酸化物を還元する工程（還元工程）、および

還元工程で得られた合金粒子を窒化処理する工程（窒化工程）

を含む方法によって製造されたものを好適に使用できる。

[0043] [沈殿工程]

沈殿工程では、強酸性の溶液にSm原料、Fe原料を溶解して、SmとFeを含む溶液を調製する。Sm₂Fe₁₇N₃を主相として得る場合、SmおよびFeのモル比（Sm：Fe）は1.5：17～3.0：17が好ましく、2.0：17～2.5：17がより好ましい。La、W、Co、Ti、Sc、Y、Pr、Nd、Pm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Luなどの原料を前述した溶液に加えても良い。

[0044] Sm原料、Fe原料としては、強酸性の溶液に溶解できるものであれば限定されない。例えば、入手のしやすさの点で、Sm原料としては酸化サマリウムが、Fe原料としてはFeSO₄が挙げられる。SmとFeを含む溶液の濃度は、Sm原料とFe原料が実質的に酸性溶液に溶解する範囲で適宜調整す

ることができる。酸性溶液としては溶解性の点で硫酸が挙げられる。

[0045] S mとF eを含む溶液と沈殿剤を反応させることにより、S mとF eを含む不溶性の沈殿物を得る。ここで、S mとF eを含む溶液は、沈殿剤との反応時にS mとF eを含む溶液となっていればよく、たとえばS mとF eを含む原料を別々の溶液として調製し、各々の溶液を滴下して沈殿剤と反応させても良い。別々の溶液として調製する場合においても各原料が実質的に酸性溶液に溶解する範囲で適宜調整する。沈殿剤としては、アルカリ性の溶液でS mとF eを含む溶液と反応して沈殿物が得られるものであれば限定されず、アンモニア水、苛性ソーダなどが挙げられ、苛性ソーダが好ましい。

[0046] 沈殿反応は、沈殿物の粒子の性状を容易に調整できる点から、S mとF eを含む溶液と、沈殿剤とを、それぞれ水などの溶媒に滴下する方法が好ましい。S mとF eを含む溶液と沈殿剤との供給速度、反応温度、反応液濃度、反応時のpH等を適宜制御することにより、構成元素の分布が均質で、粒度分布のシャープな、粉末形状の整った沈殿物が得られる。このような沈殿物を使用することによって、最終製品である磁性粉末の磁気特性が向上する。反応温度は、0～50℃とすることができ、35～45℃であることが好ましい。反応液濃度は、金属イオンの総濃度として0.65mol/L～0.85mol/Lとすることが好ましく、0.7mol/L～0.84mol/Lとすることがより好ましい。反応pHは、5～9とすることが好ましく、6.5～8とすることがより好ましい。

[0047] 沈殿工程で得られた異方性磁性粉末粒子により、最終的に得られる磁性粉末の粉末粒径、粉末形状、粒度分布がおおよそ決定される。得られた粒子の粒径をレーザー回折式湿式粒度分布計により測定した場合、全粉末が、0.05～20μm、好ましくは0.1～10μmの範囲にほぼ入るような大きさと分布であることが好ましい。また、異方性磁性粉末粒子の平均粒径は、粒度分布における小粒径側からの体積累積50%に相当する粒径として測定され、0.1～10μmの範囲内にあることが好ましい。

[0048] 沈殿物を分離した後は、続く酸化工程の熱処理において残存する溶媒に沈殿

物が再溶解して、溶媒が蒸発する際に沈殿物が凝集したり、粒度分布、粉末粒径等が変化したりすることを抑制するために、分離物を脱溶媒しておくことが好ましい。脱溶媒する方法として具体的には、例えば溶媒として水を使用する場合、70～200℃のオーブン中で5～12時間乾燥する方法が挙げられる。

[0049] 沈殿工程の後に、得られる沈殿物を分離洗浄する工程を含んでもよい。洗浄する工程は上澄み溶液の導電率が5 mS/m²以下となるまで適宜行う。沈殿物を分離する工程としては、例えば、得られた沈殿物に溶媒（好ましくは水）を加えて混合した後、濾過法、デカンテーション法等を用いることができる。

[0050] [酸化工程]

酸化工程とは、沈殿工程で形成された沈殿物を焼成することにより、S mとF eとを含む酸化物を得る工程である。例えば、熱処理により沈殿物を酸化物に変換することができる。沈殿物を熱処理する場合、酸素の存在下で行われる必要があり、例えば、大気雰囲気下で行うことができる。また、酸素存在下で行われる必要があるため、沈殿物中の非金属部分に酸素原子を含むことが好ましい。

[0051] 酸化工程における熱処理温度（以下、酸化温度）は特に限定されないが、700～1300℃が好ましく、900～1200℃がより好ましい。700℃未満では酸化が不十分となり、1300℃を超えると、目的とする磁性粉末の形状、平均粒径および粒度分布が得られない傾向にある。熱処理時間も特に限定されないが、1～3時間が好ましい。

[0052] 得られる酸化物は、酸化物粒子内においてS m、F eの微視的な混合が充分になされ、沈殿物の形状、粒度分布等が反映された酸化物粒子である。

[0053] [前処理工程]

前処理工程とは、S mとF eを含む酸化物を、還元性ガス雰囲気下で熱処理することにより、酸化物の一部が還元された部分酸化物を得る工程である。

[0054] ここで、部分酸化物とは、酸化物の一部が還元された酸化物をいう。酸化物

の酸素濃度は特に限定されないが、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましい。10質量%を超えると、還元工程においてCaとの還元発熱が大きくなり、焼成温度が高くなることで異常な粒子成長をした粒子ができてしまう傾向がある。ここで、部分酸化物の酸素濃度は、非分散赤外吸収法（ND-IR）により測定することができる。

[0055] 還元性ガスは水素（ H_2 ）、一酸化炭素（CO）、メタン（ CH_4 ）等の炭化水素ガスなどから適宜選択されるが、コストの点で水素ガスが好ましく、ガスの流量は、酸化物が飛散しない範囲で適宜調整される。前処理工程における熱処理温度（以下、前処理温度）は、300℃以上950℃以下の範囲とし、好ましくは400℃以上、より好ましくは750℃以上であり、好ましくは900℃未満である。前処理温度が300℃以上であるとSmとFeを含む酸化物の還元が効率的に進行する。また950℃以下であると酸化物粒子が粒子成長、偏析することが抑制され、所望の粒径を維持することができる。また、還元性ガスとして水素を用いる場合、使用する酸化物層の厚みを20mm以下に調整し、更に反応炉内の露点を-10℃以下に調整することが好ましい。

[0056] [還元工程]

還元工程とは、前記部分酸化物を、還元剤の存在下、920℃以上1200℃以下で熱処理することにより、合金粒子を得る工程であり、例えば部分酸化物をカルシウム融体またはカルシウムの蒸気と接触することで還元が行われる。熱処理温度は、磁気特性の点より950℃以上1150℃以下が好ましく、980℃以上1100℃以下がより好ましい。熱処理時間は、還元反応をより均一に行う観点から、120分未満が好ましく、90分未満がより好ましく、熱処理時間の下限は10分以上が好ましく、30分以上がより好ましい。

[0057] 金属カルシウムは、粒状又は粉末状の形で使用されるが、その粒子径は10mm以下が好ましい。これにより還元反応時における凝集をより効果的に抑制することができる。また、金属カルシウムは、反応当量（Sm酸化物を還

元するのに必要な化学量論量であり、Feが酸化物の形である場合には、これを還元するのに必要な分を含む)の1.1~3.0倍量の割合で添加することができ、1.5~2.0倍量が好ましい。

[0058] 還元工程では、還元剤である金属カルシウムとともに、必要に応じて崩壊促進剤を使用することができる。この崩壊促進剤は、後述する水洗工程に際して、生成物の崩壊、粒状化を促進させるために適宜使用されるものであり、例えば、塩化カルシウム等のアルカリ土類金属塩、酸化カルシウム等のアルカリ土類酸化物などが挙げられる。これらの崩壊促進剤は、Sm源として使用されるSm酸化物当り1~30質量%、好ましくは5~28質量%の割合で使用される。

[0059] [窒化工程]

窒化工程とは、還元工程で得られた合金粒子を窒化処理することにより、異方性の磁性粒子を得る工程である。前述の沈殿工程で得られる粒子状の沈殿物を用いていることから、還元工程にて多孔質塊状の合金粒子が得られる。これにより、粉碎処理を行うことなく直ちに窒素雰囲気中で熱処理して窒化することができるため、窒化を均一に行うことができる。

[0060] 合金粒子の窒化処理における熱処理温度(以下、窒化温度)は、好ましくは300~600℃、特に好ましくは400~550℃の温度とし、この温度範囲で雰囲気を窒素雰囲気に置換することにより行われる。熱処理時間は、合金粒子の窒化が十分に均一に行われる程度に設定されればよい。

[0061] 窒化工程後に得られる生成物には、磁性粒子に加えて、副生するCaO、未反応の金属カルシウム等が含まれ、これらが複合した焼結塊状態となっている場合がある。そこで、その場合は、この生成物を冷却水中に投入して、CaO及び金属カルシウムを水酸化カルシウム(Ca(OH)₂)懸濁物として磁性粒子から分離することができる。さらに残留する水酸化カルシウムは、磁性粒子を酢酸等で洗浄して十分に除去してもよい。

[0062] SmFeN系異方性磁性粉末は、Th₂Zn₁₇型の結晶構造をもち、一般式がSm_xFe_{100-x-y}N_yで表される希土類金属サマリウムSmと鉄Feと窒素

Nからなる窒化物である。ここで、 x は、8.1原子%以上10原子%以下、 y は13.5原子%以上13.9原子%以下、残部が主としてFeとされることが好ましい。

[0063] SmFeN系異方性磁性粉末の平均粒径は、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ボンド磁石中の磁性粉末の充填量が小さくなるため磁化が低下し、 $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、ボンド磁石の保磁力が低下する傾向がある。ここで、平均粒径は、レーザー回折式粒径分布測定装置を用いて乾式条件で測定した粒径である。

[0064] SmFeN系異方性磁性粉末の粒径D10は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ボンド磁石中の磁性粉末の充填量が小さくなるため磁化が低下し、一方で $3\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、ボンド磁石の保磁力が低下する傾向がある。ここで、D10とは、SmFeN系異方性磁性粉末の体積基準による粒度分布の積算値が10%に相当する粒径である。

[0065] SmFeN系異方性磁性粉末の粒径D50は、 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $2.7\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $4.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ボンド磁石中の磁性粉末の充填量が小さくなるため磁化が低下し、 $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、ボンド磁石の保磁力が低下する傾向がある。ここで、D50とは、SmFeN系異方性磁性粉末の体積基準による粒度分布の積算値が50%に相当する粒径である。

[0066] SmFeN系異方性磁性粉末の粒径D90は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、ボンド磁石中の磁性粉末の充填量が小さくなるため磁化が低下し、 $7\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、ボンド磁石の保磁力が低下する傾向がある。ここで、D90とは、SmFeN系異方性磁性粉末の体積基準による粒度分布の積算値が90%に相当する粒径である。

[0067] SmFeN系異方性磁性粉末の下記で定義されるスパン：

$$\text{スパン} = (D90 - D10) / D50$$

は、保磁力の点から2以下であり、1.5以下が好ましい。

[0068] S m F e N系異方性磁性粉末の円形度は特に限定されないが、0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましい。0.5未満では、流動性が悪くなることで、成形時に粒子間で応力がかかるため磁気特性が低下する。ここで、円形度の測定には、3000倍で撮影したSEM画像を画像処理で二値化し、粒子1個に対して、円形度を求める。本発明で規定する円形度とは、1000個～10000個程度の粒子を計測して求めた円形度の平均値を意味する。一般的に粒径が小さい粒子が多くなるほど円形度は高くなるため、1 μ m以上の粒子について円形度の測定を行う。円形度の測定においては定義式： $\text{円形度} = (4 \pi S / L^2)$ を用いる。但し、Sは、粒子の二次元投影面積、Lは二次元投影周囲長である。

[0069] <ボンド磁石用コンパウンドの製造方法>

本実施形態のボンド磁石用コンパウンドの製造方法は、リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末を得る工程、および前記磁性粉末とポリプロピレンとを混練する工程を含むことを特徴としており、ポリプロピレンを用いることで、耐熱水性が向上する。このうち、リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末は、前述した方法により得られる。

[0070] [混練工程]

リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末とポリプロピレンとを混練する工程では、リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末とポリプロピレンとの混合物を、単軸混練機、二軸混練機等の混練機を用いて180～300℃で混練する。例えば、磁性粉末と樹脂粉末をミキサーで混合した後、二軸押出機でストランドを押し出し、空冷した後ペレタイザーで数mmサイズに切断することでペレット形状のボンド磁石用コンパウンドを得ることができる。

[0071] 使用するポリプロピレンの重量平均分子量は20,000以上200,000以下の範囲であることが好ましい。重量平均分子量が20,000よりも小さいと、成形後のボンド磁石の機械強度が低下し、200,000よりも大きいとボンド磁石用コンパウンドの粘度が高くなる傾向がある。また、カ

アップリング処理した磁性粉末との結合性を良くする目的で、ポリプロピレンは酸変性していることが好ましく、例えば、無水マレイン酸により酸変性されたポリプロピレンが好適に使用される。ポリプロピレンに対する酸の変性率は0.1重量%以上、10重量%以下が好ましい。0.1重量%を下回ると磁性粉末との密着性が不十分となり、ボンド磁石の機械強度、耐水性が低下する。10重量%を超えると、樹脂の吸水率が高くなるため、ボンド磁石の耐水性が低下する。

[0072] ボンド磁石用コンパウンド中のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の含有量は、80質量%以上95質量%以下が好ましく、高い磁気特性を得る点から、90質量%以上95質量%以下がより好ましい。一方、ボンド磁石用コンパウンド中のポリプロピレンの含有量は、3質量%以上20質量%以下が好ましく、流動性を確保する観点から5質量%以上15質量%以下がより好ましい。

[0073] リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末とポリプロピレンに加えて、熱可塑性エラストマー、リン系酸化防止剤などの酸化防止剤を同時に混練することができる。熱可塑性エラストマーを含む場合には、ポリプロピレンと熱可塑性エラストマーとの質量比率が90:10から50:50の範囲が好ましく、耐衝撃性の点から89:11から70:30の範囲がより好ましい。更にリン系酸化防止剤を含む場合には、ボンド磁石用コンパウンド中のリン系酸化防止剤の含有量は、0.1質量%以上2質量%以下が好ましい。

[0074] 耐水性ボンド磁石用コンパウンドにおける樹脂として、前述したポリプロピレン（PP）の他に、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、液晶ポリマー（LCP）、ポリアミド（PA）、ポリエチレン（PE）等の吸水率の低い結晶性樹脂を挙げることができる。

[0075] 耐熱水性を改善する目的で、前述の結晶性樹脂と変性ポリフェニレンエーテル（m-PPE）、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）などのガラス転移点（Tg）が100℃以上の非晶

性樹脂とを混合した混合物やポリマーアロイを使用することができる。本発明においては、例えば、変性ポリフェニレンエーテル（ $m\text{-PPE}$ ）とポリプロピレンとのポリマーアロイが好適に使用できる。

[0076] <ボンド磁石用コンパウンド>

本実施形態のボンド磁石用コンパウンドは、リン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末と、ポリプロピレンを含むことを特徴とする。リン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末と、ポリプロピレンを含むことで、これらボンド磁石用コンパウンドを用いて作製されるボンド磁石の耐熱水性が向上する。なお、ボンド磁石用コンパウンドは前述した方法により得られる。

[0077] [ボンド磁石の製造方法]

ボンド磁石用コンパウンドと、適切な成形機を用いることにより、ボンド磁石を製造することができる。具体的には例えば、成形機バレル内で溶融したボンド磁石用コンパウンドを、磁場を印可した金型内に射出成形し、磁化容易軸を揃え（配向工程）、冷却固化した後、空芯コイルもしくは着磁ヨークで着磁する（着磁工程）ことにより、ボンド磁石を得ることができる。

[0078] バレル温度は用いる樹脂の種類によって選択され、 $160^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ 、同様に金型温度は例えば $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ とできる。配向工程における配向磁場は電磁石や永久磁石を用いて発生させ、磁場の大きさは、 4 kOe 以上が好ましく、 6 kOe 以上がより好ましい。また、着磁工程における着磁磁場の大きさは、 20 kOe 以上が好ましく、 30 kOe 以上がより好ましい。

[0079] [ボンド磁石]

本実施形態のボンド磁石は、リン酸塩の含有量が 0.5 質量%より大きいリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末と、ポリプロピレンを含み、 120°C の熱水浸漬条件下で 1000 時間保持後のトータルフラックスの維持率が、試験前の 95% 以上であることを特徴とする。 120°C の熱水浸漬条件下で 1000 時間保持する耐熱水試験後のボンド磁石のトータルフラックスが、試験前のトータルフラックスの 95% 以上であることは、耐熱水性が高いことを意味し、 96% 以上が好ましく、 97% 以上がより好ましい。なお、

トータルフラックスの維持率は、実施例に記載した条件で測定できる。また、ボンド磁石は、前述した方法により得られる。

[0080] 本実施形態のボンド磁石は熱水に耐性を有するため、自動車や自動二輪車などにおける燃料ポンプの駆動源やウォーターポンプなどに好適に使用できる。

実施例

[0081] (実施例1)

純水 2.0 kg に $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.0 kg を混合溶解した。さらに Sm_2O_3 0.49 kg と 70%硫酸 0.74 kg とを加えてよく攪拌し、完全に溶解させた。次に、得られた溶液に純水を加え、最終的に Fe 濃度が 0.726 mol/L、 Sm 濃度が 0.112 mol/L となるように調整し、 SmFe 硫酸溶液とした。

[0082] [沈殿工程]

温度が 40℃ に保たれた純水 20 kg 中に、調製した SmFe 硫酸溶液全量を反応開始から 70 分間で攪拌しながら滴下し、同時に 15% アンモニア液を滴下させ、 pH を 7~8 に調整した。これにより、 SmFe 水酸化物を含むスラリーを得た。得られたスラリーをデカンテーションにより純水で洗浄した後、水酸化物を固液分離した。分離した水酸化物を 100℃ のオーブン中で 10 時間乾燥した。

[0083] [酸化工程]

沈殿工程で得られた水酸化物を大気中 1000℃ で 1 時間、焼成処理した。冷却後、原料粉末として赤色の SmFe 酸化物を得た。

[前処理工程]

SmFe 酸化物 100 g を、嵩厚 10 mm となるように鋼製容器に入れた。容器を炉内に入れ、100 Pa まで減圧した後、水素ガスを導入しながら、前処理温度の 850℃ まで昇温し、そのまま 15 時間保持した。非分散赤外吸収法 (ND-IR) (株式会社堀場製作所製 EMGA-820) により酸素濃度を測定したところ、5 質量%であった。これにより、 Sm と結合して

いる酸素は還元されず、Feと結合している酸素のうち、95%が還元される黒色の部分酸化物を得たことがわかった。

[0084] [還元工程]

前処理工程で得られた部分酸化物60gと平均粒径約6mmの金属カルシウム19.2gとを混合して炉内に入れた。炉内を真空排気した後、アルゴンガス(Arガス)を導入した。1045℃まで上昇させて、45分間保持することにより、Fe-Sm合金粒子を得た。

[0085] [窒化工程]

引き続き、炉内温度を100℃まで冷却した後、真空排気を行い、窒素ガスを導入しながら、温度を450℃まで上昇させて、そのまま23時間保持して、磁性粒子を含む塊状生成物を得た。

[0086] [水洗工程]

窒化工程で得られた塊状の生成物を純水3kgに投入し、30分間攪拌した。静置した後、デカンテーションにより上澄みを排水した。純水への投入、攪拌及びデカンテーションを10回繰り返した。次いで99.9%酢酸2.5gを投入して15分間攪拌した。静置した後、デカンテーションにより上澄みを排水した。純水への投入、攪拌及びデカンテーションを2回繰り返して、続いて脱水と乾燥後、機械的解砕処理を行うことでSmFeN系異方性磁性粉末(平均粒径3μm)を得た。

[0087] [リン酸処理工程]

リン酸処理液として、85%オルトリン酸：リン酸二水素ナトリウム：モリブデン酸ナトリウム2水和物=1：6：1の重量比で混合し、純水と希塩酸でpHを2、PO₄濃度を20質量%に調整したものを準備した。水洗工程で得られたSmFeN系異方性磁性粉末1000gを含むスラリーに対して塩化水素：70gの希塩酸を添加し1分間攪拌して表面酸化膜や汚れ成分を除去した後、上澄み液の導電率が100μS/cm以下になるまで排水と注水を繰り返し、SmFeN系異方性磁性粉末を10質量%含むスラリーを得た。得られたスラリーを攪拌しながら、準備したリン酸処理液100gを処理

槽中に全量投入した後、6重量%の塩酸を随時投入することでリン酸処理反応スラリーのpHを 2.5 ± 0.1 の範囲にて制御し30分間維持した。続いて吸引濾過、脱水し、真空乾燥することでリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を得た。

[0088] [リン酸処理工程後の酸化処理工程]

リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末1000gを窒素とエアの混合ガス（酸素濃度4%、5L/min）雰囲気下で室温から徐々に昇温し、最高温度230℃で8時間の熱処理を実施し、酸化処理されたリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を得た。

[0089] (実施例2)

酸化処理工程の熱処理温度を230℃から200℃に変更したこと以外は実施例1と同様に行い酸化処理されたリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を得た。

[0090] (比較例1)

酸化処理工程の熱処理温度を230℃から170℃に変更したこと以外は実施例1と同様に行い、酸化処理されたリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を得た。

[0091] (比較例2)

実施例1におけるリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を用い、リン酸処理工程後の酸化処理は行わなかった。

[0092] (比較例3)

[リン酸処理工程]

実施例1と同様の方法で水洗工程までを実施し、磁性粉末を得た。リン酸処理液として、85%オルトリン酸：リン酸二水素ナトリウム：モリブデン酸ナトリウム2水和物=1：6：1の重量比で混合し、純水と希塩酸でpHを2.5、 PO_4 濃度を20質量%に調整したものを準備した。水洗工程で得られたSmFeN系異方性磁性粉末1000gを含むスラリーに対して塩化水素：70gの希塩酸を添加し1分間攪拌して表面酸化膜や汚れ成分を除去し

た後、上澄み液の導電率が $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下になるまで排水と注水を繰り返し、 SmFeN 系異方性磁性粉末を10質量%含むスラリーを得た。得られたスラリーを攪拌しながら、準備したリン酸処理液100gを処理槽中に全量投入した。反応スラリーのpHは5分かけて2.5から6に上昇した。15分攪拌した後に吸引濾過、脱水し、真空乾燥することでリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末を得た。

[0093] [リン酸処理工程後の酸化処理工程]

リン酸処理された SmFeN 系異方性磁性粉末1000gを窒素とエアアの混合ガス（酸素濃度4%、 $5\text{L}/\text{min}$ ）雰囲気下で室温から徐々に昇温し、最高温度 230°C で8時間の熱処理を実施し、酸化処理されたリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末を得た。

[0094] (比較例4)

酸化処理工程の熱処理温度を 230°C から 200°C に変更したこと以外は比較例3と同様に行い酸化処理されたリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末を得た。

[0095] (比較例5)

酸化処理工程の熱処理温度を 230°C から 170°C に変更したこと以外は比較例3と同様に行い酸化処理されたリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末を得た。

[0096] (比較例6)

比較例3におけるリン酸塩被覆 SmFeN 系異方性磁性粉末を用い、リン酸処理工程後の酸化処理は行わなかった。

[0097] (比較例7)

[還元工程2]

平均粒径（ D_{50} ）約 $50 \mu\text{m}$ の鉄粉末52.5gと、平均粒径（ D_{50} ） $3 \mu\text{m}$ の酸化サマリウム粉末21.3gと、金属カルシウム10.5gとの混合粉末を充填した坩堝を炉内に入れた。炉内を真空排気した後、アルゴンガス（ Ar ガス）を導入した。 1150°C まで上昇させて5時間保持するこ

とにより、Fe-Sm合金粒子を得た。

[0098] [窒化工程2]

続いて、上記Fe-Sm合金粒子をアンモニア-水素混合ガス中、420℃で23時間の熱処理を実施し、磁性粒子を含む塊状生成物を得た。

[0099] [水洗工程2]

窒化工程で得られた塊状の生成物を純水3kgに投入し、30分間攪拌した。静置した後、デカンテーションにより上澄みを排水した。純水への投入、攪拌及びデカンテーションを10回繰り返した。次いで99.9%酢酸2.5gを投入して15分間攪拌した。静置した後、デカンテーションにより上澄みを排水した。純水への投入、攪拌及びデカンテーションを2回繰り返した。続いて脱水と乾燥処理を行うことでSmFeN系異方性磁性粉末（平均粒径30μm）を得た。

[0100] [リン酸処理工程2]

得られた磁性粉末15gを、85%オルトリン酸水溶液0.44g、イソプロパノール（IPA）100ml、直径10mmのアルミナビーズ200gをガラス瓶に封入し、振動式ボールミルで120分間の粉砕処理を実施した。その後、スラリーをろ過した後、100℃の真空乾燥を実施し、リン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末（平均粒径1.5μm）を得た。

[0101] [リン酸処理工程後の酸化処理工程2]

リン酸処理されたSmFeN系異方性磁性粉末15gを窒素とエアの混合ガス（酸素濃度4%、5L/min）雰囲気下で室温から徐々に昇温し、最高温度150℃で8時間の熱処理を実施し、酸化処理されたリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を得た。

[0102] (比較例8)

酸化処理工程の熱処理温度を150℃から200℃に変更したこと以外は比較例7と同様に行い、酸化処理されたリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を得た。

[0103] [磁粉評価]

(磁粉 B_r 、 $i H_c$)

実施例 1 から 2 および比較例 1 から 8 において得られた磁性粉末について、VSM (振動試料型磁力計 理研電子製; 型式: BHV-55) を用いて磁気特性 (残留磁化 σ_r 、固有保磁力 $i H_c$) を測定した。また、残留磁化 σ_r (単位: emu/g) に計算式 ($B_r = 4 \times \pi \times \rho \times \sigma_r$ 、 ρ : 密度 = 7.66 g/cm^3) を用いて残留磁束密度 B_r (単位: kG) を算出した。結果を表 1 に示す。

[0104] (PO_4 付着量)

実施例 1 から 2 および比較例 1 から 8 において得られた各磁性粉末中のリン濃度を、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) を用いて測定し、 PO_4 分子量に換算した。結果を表 1 に示す。

[0105] (DSC 発熱開始温度)

実施例 1 から 2 および比較例 1 から 8 において得られた各磁性粉末を 20 mg 計量し、高温型示差走査熱分析装置 (DSC 6300、日立ハイテクサイエンス社製) を用いて、エアー雰囲気 (200 mL/min)、室温から 400°C (昇温速度: 20°C/min)、リファレンス: アルミナ (20 mg) の測定条件で DSC 分析を行い、発熱開始温度を測定した。DSC 結果を表 1 に示す。発熱開始温度が高いことは、酸化による発熱が起こりにくいことから、リン酸被覆がより緻密に形成されていることを意味する。

[0106] (STEM-EDX マッピング)

実施例 1 および比較例 2 で得られた磁性粉末を、エポキシ樹脂に分散させて固化した後、クロスセクションポリッシャにて断面出しを行って測定用断面サンプルを得た。得られたサンプルについて、走査透過型電子顕微鏡 (STEM; JEOL 社製) / エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX; JEOL 社製) にて STEM 像 (加速電圧 200 kV) を測定した。図 2 に STEM-EDX マッピング分析結果 (元素: O、P、Fe、Sm、Mo) を示す。図 2 において、酸化処理を行わなかった比較例 2 に対し、酸化処理を行った実施例 1 では酸化処理後に複数の層を有することが確認できる。すなわち、

実施例 1 では、母材である S m F e N 系異方性磁性粉末の最表面からリン酸塩被覆部外側方向に、(1) M o が濃縮した酸化物層、(2) S m が濃縮したリン酸塩被覆、(3) M o と F e が濃縮したリン酸塩層、(4) F e が濃縮した酸化物層、(5) M o と F e が濃縮した酸化物層の 5 つの領域を確認できる。一方、比較例 2 では、母材である S m F e N 系異方性磁性粉末の最表面に (2) に相当する層は確認できるが、大部分が F e、S m、M o を含むリン酸塩被覆であり、実施例 1 の (1) 及び (3) ~ (5) に相当する顕著な層の変化は確認できない。

[0107] (S T E M - E D X ライン分析)

図 3、図 4 にそれぞれ実施例 1、比較例 2 のリン酸塩被覆部 / S m F e N 系異方性磁性粉末界面の矢印部に対応する E D X ライン分析を示す。図 3 の実施例 1 では、3 つに分裂した M o ピーク (約 21 nm、13 nm、7 nm の位置) や、S m や F e がそれぞれ高濃度で含まれるピークが見られ、図 2 の結果と一致する。一方、図 4 の比較例 2 では、M o が S m F e N 系異方性磁性粉末の最表面にあたる 65 nm 付近の位置にピークを持ち、リン酸塩被覆部外側に向けて緩やかに増大する特徴的な傾向がみられるが、大部分がリン酸サマリウムを主成分とする複合リン酸塩と推定される。

[0108] 以上から、比較例 2 のリン酸塩被覆部に対して、200℃以上の高温で酸化処理することにより、各金属元素 (F e、S m、M o) が酸素と相互拡散して熱力学的により安定な複数の層に変化した結果、実施例 1 の被覆が形成されたと考えられる。このように酸化処理された被覆を有する磁性粉末は、ボンド磁石としてより優れた耐水性を有する。

[0109] [シリカ処理工程]

実施例 1 から 2 および比較例 1 から 8 において得られた磁性粉末、エチルシリケート 40、および 12.5 重量%のアンモニア水を、それぞれ 97.8 : 1.8 : 0.4 の重量比で、ミキサーで混合した。混合物を真空中 200℃で加熱して、粒子表面にシリカ薄膜が形成された S m F e N 系異方性磁性粉末を得た。

[0110] [シランカップリング処理]

上記により得られたシリカ薄膜が形成された S m F e N 系異方性磁性粉末と、12.5重量%のアンモニア水をミキサー内で混合した後、50重量%3-アミノプロピルトリエトキシシランのエタノール溶液をミキサーにて混合した。シリカ薄膜が形成された S m F e N 系異方性磁性粉末と12.5重量%のアンモニア水と3-アミノプロピルトリエトキシシランのエタノール溶液との重量比は、それぞれ99:0.2:0.8であった。その混合物を100℃の窒素雰囲気下で10時間乾燥し、シランカップリング処理された S m F e N 系異方性磁性粉末を得た。

[0111] [混練・成形工程]

シランカップリング処理された S m F e N 磁性粉末とポリプロピレン（無水マレイン酸変性率：1重量%、重量平均分子量：90,000）と酸化防止剤を重量比にしてそれぞれ91.5:8:0.5の重量比で混合し、二軸押出機で混練してボンド磁石用コンパウンドを得た。このときの混練温度は210℃であった。

[成形工程]

[0112] このコンパウンドを射出成形機のパレル内で240℃に加熱し、溶融させたコンパウンドを9kOeの磁場を印加しながら90℃に温調した金型内に射出成形し、径（Φ）10mm－高さ（t）7mmの耐水性評価用の円筒状ボンド磁石成形品を得た。

[0113] [磁石評価]

（磁石 i H c ）

耐水性評価用ボンド磁石成形品を空芯コイル内に配置し、60kOeの着磁磁界で着磁した後、BHトレーサーを用いて磁気特性（成形後磁石固有保磁力 i H c ）を測定した。結果を表1に示す。

[0114] （磁石の耐熱水性）

耐水性評価用ボンド磁石成形品を空芯コイルで60kOeの着磁磁界で着磁した後、磁石表面の汚れや油分をふき取った。その後、磁石全体を浸漬する

のに十分な量の水とともに耐圧容器に仕込み、120℃のオーブン中で所定時間保持し、1000時間後の試験前後での磁石のトータルフラックス変化に基づき不可逆減磁率を求めた。なお、トータルフラックスは、サーチコイル内部に置いたボンド磁石成形品を、サーチコイル外部へ引き抜くことによるサーチコイル内の磁束変化量をフラックスメータ（日本電磁測器製；型式：NF X-1000）で測定し、不可逆減磁率は、以下の計算式で求めた。

$$\text{不可逆減磁率 (\%)} = (\text{トータルフラックス (0 h r の値)} - \text{トータルフラックス (所定時間後の値)}) / \text{トータルフラックス (0 h r の値)} \times 100$$

不可逆減磁率が5%に到達した時間を表1に示し、処理時間と不可逆減磁率との関係を図1に示す。

[0115]

[表1]

	条件			磁粉評価結果				磁石評価結果	
	処理媒体	リン酸処理 中 pH調整	徐酸化 温度 ℃	Br kG	iHc kOe	PO ₄ 付着 量 wt%	DSC発熱 開始温度 ℃	iHc kOe	耐水性 減磁5% 到達時間 hr
実施例1	水	2.5	230	12.6	18.1	1.4	288	16.9	>1000
実施例2	水	2.5	200	12.6	20.2	1.1	261	18.7	>1000
比較例1	水	2.5	170	12.7	20.2	1.1	222	18.9	810
比較例2	水	2.5	なし	13.0	19.8	1.1	210	16.1	255
比較例3	水	pH調整なし (2.5→6)	230	12.5	13.1	0.5	259	12.4	20
比較例4	水	pH調整なし (2.5→6)	200	12.6	15.8	0.5	247	14.5	280
比較例5	水	pH調整なし (2.5→6)	170	12.9	15.8	0.5	215	14.8	265
比較例6	水	pH調整なし (2.5→6)	なし	13.1	15.2	0.5	165	14.2	180
比較例7	IPA	pH調整なし	150	11.5	12.4	1.7	165	11.4	1
比較例8	IPA	pH調整なし	200	10.4	12.5	1.7	245	11.1	1

[0116] 表1より、実施例1から2で得られた磁性粉末は、DSC発熱開始温度が比較例1から8よりも高く、リン酸塩被覆の緻密さ、厚み、および耐酸化性に優れることが確かめられた。また、表1および図1より、実施例1から2のボンド磁石は熱水に1000時間浸漬した後も不可逆減磁率が5%以下であり、耐熱水性に優れることが確かめられた。

請求の範囲

- [請求項1] S m F e N系異方性磁性粉末、水、およびリン酸化合物を含むスラリーに対して無機酸を添加して、スラリーのpHを1以上4.5以下に調整することにより表面にリン酸塩が被覆されたS m F e N系異方性磁性粉末を得るリン酸処理工程、およびリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末を酸素含有雰囲気下200℃以上330℃以下で熱処理する酸化工程を含む、リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の製造方法。
- [請求項2] 前記酸化工程において、200℃以上250℃以下で熱処理を行う、請求項1に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の製造方法。
- [請求項3] リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末におけるリン酸塩の含有量が0.5質量%より大きい、請求項1または2に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の製造方法。
- [請求項4] S m F e N系異方性磁性粉末の表面に存在するリン酸塩被覆部が第一領域を有し、第一領域のS m原子濃度が、前記S m F e N系異方性磁性粉末中のS m原子濃度より高く、かつ、前記第一領域のS m原子濃度が該第一領域のF e原子濃度の0.5倍以上4倍以下である、請求項1から3のいずれか1項に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の製造方法。
- [請求項5] 前記リン酸塩被覆部は、前記第一領域の上にさらに第二領域を有し、前記第二領域のS m原子濃度が該第二領域のF e原子濃度の1/3倍以下である、請求項4に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の製造方法。
- [請求項6] リン酸処理工程において、前記調整を10分間以上行うことを含む請

請求項1から5のいずれか1項に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の製造方法。

[請求項7] リン酸処理工程において、p Hを1. 6以上3. 9以下に調整する請求項1から6のいずれか1項に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末の製造方法。

[請求項8] 請求項1から7のいずれか1項に記載の製造方法により得られたリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末と、ポリプロピレンを混練する工程を含む、ボンド磁石用コンパウンドの製造方法。

[請求項9] リン酸塩の含有量が0. 5質量%より大きいリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末と、ポリプロピレンを含み、120℃の熱水浸漬条件下で1000時間保持後のトータルフラックスの維持率が、試験前の95%以上であるボンド磁石。

[請求項10] リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末のD S Cにおける発熱開始温度が170℃以上である、請求項9に記載のボンド磁石。

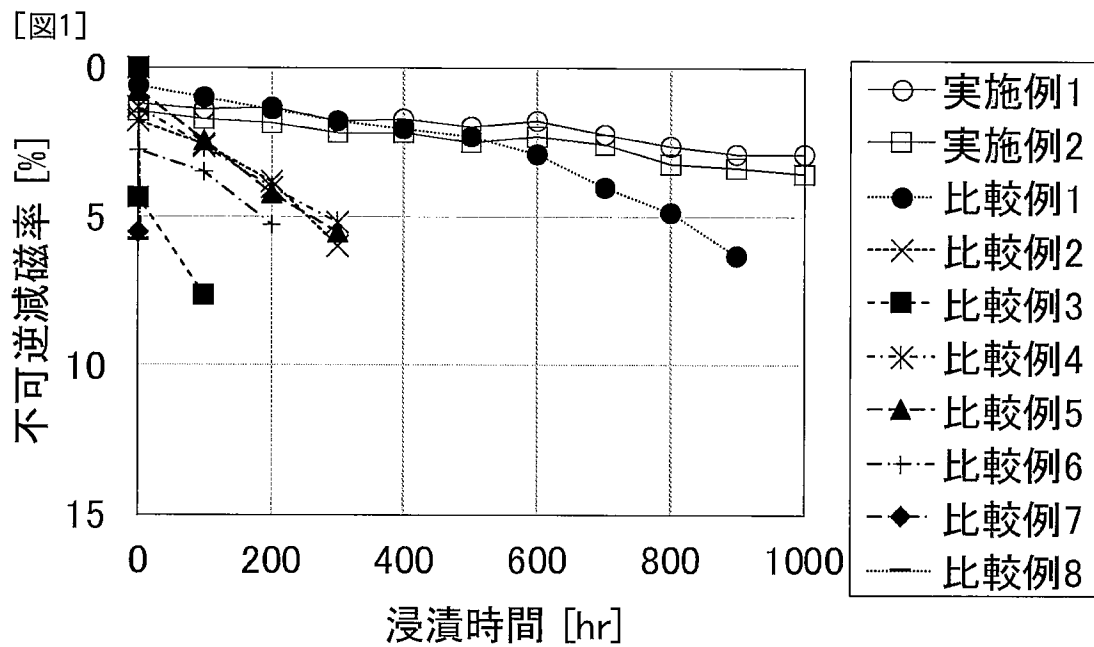
[請求項11] リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末であって、
リン酸塩の含有量が0. 5質量%より大きく、
S m F e N系異方性磁性粉末の表面に存在するリン酸塩被覆部は、第一領域及び第二領域を有し、前記第一領域のS m原子濃度が、前記S m F e N系異方性磁性粉末中のS m原子濃度より高く、
前記第一領域のS m原子濃度が、該第一領域のF e原子濃度の0. 5倍以上4倍以下であり、かつ、
前記第二領域は、前記第一領域上に存在し、前記第二領域のS m原子濃度が該第二領域のF e原子濃度の1 / 3倍以下である、
リン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末。

[請求項12] D S Cにおける発熱開始温度が170℃以上である、請求項11に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性粉末。

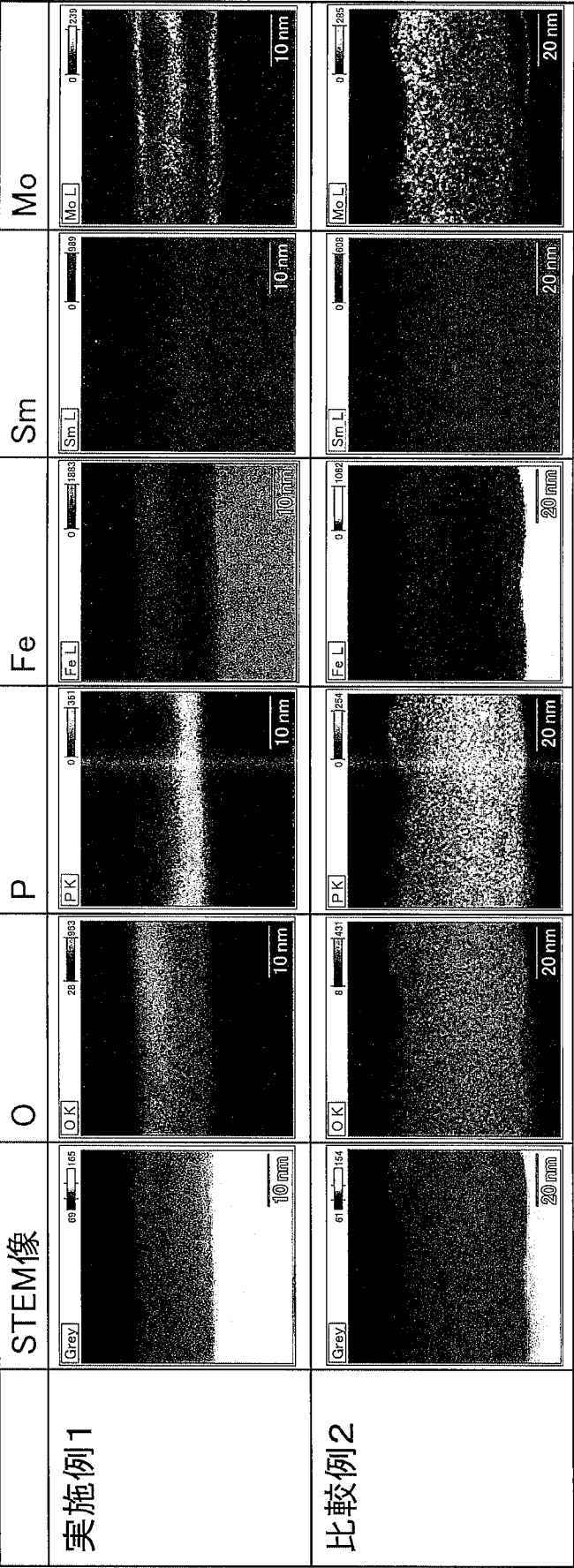
[請求項13] 請求項1から7のいずれか1項に記載の製造方法により得られた、請求項11または12に記載のリン酸塩被覆S m F e N系異方性磁性

粉末。

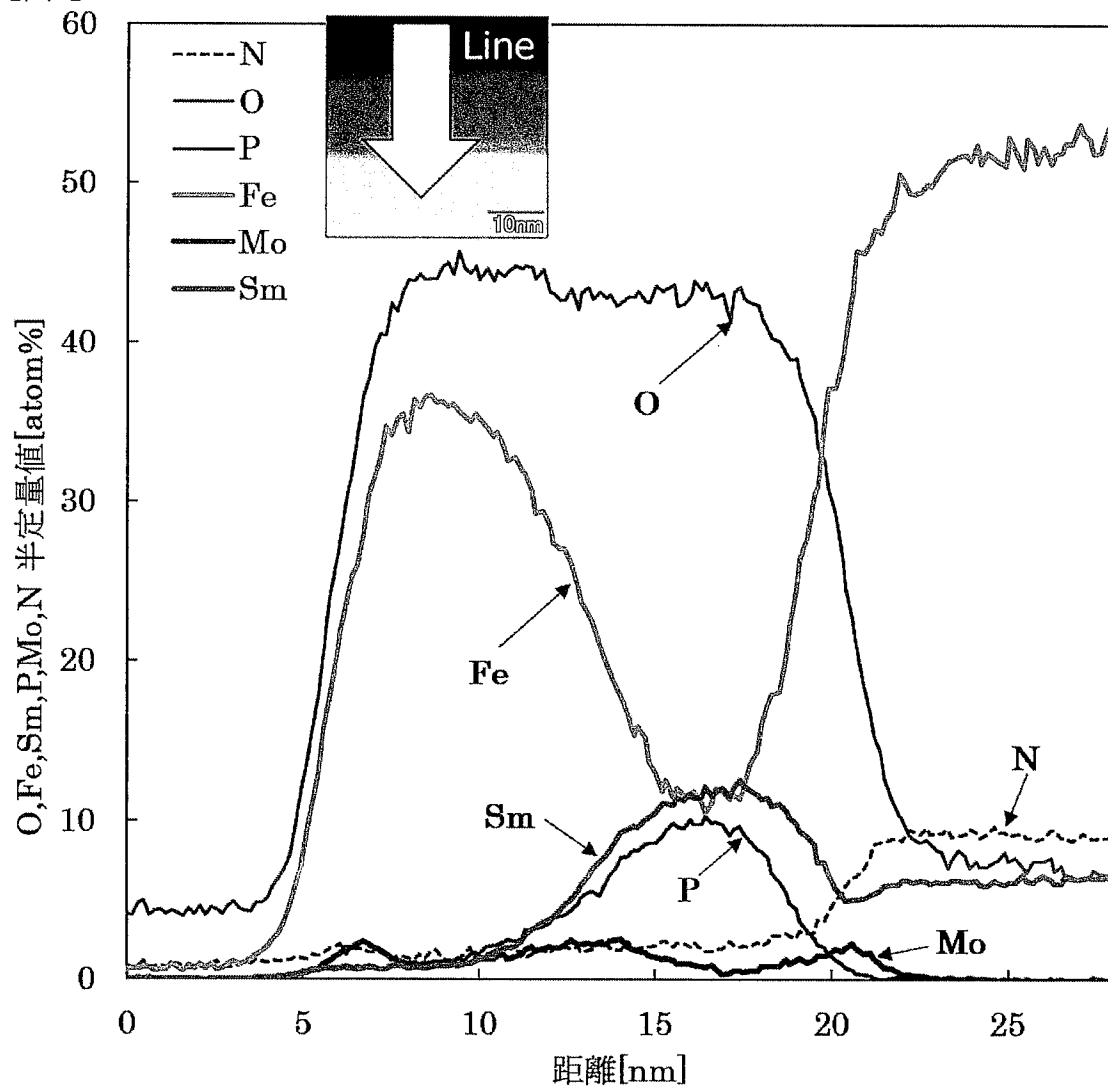
[請求項14] 請求項11から13のいずれか1項に記載のリン酸塩被覆SmFeN系異方性磁性粉末を含む、ボンド磁石。



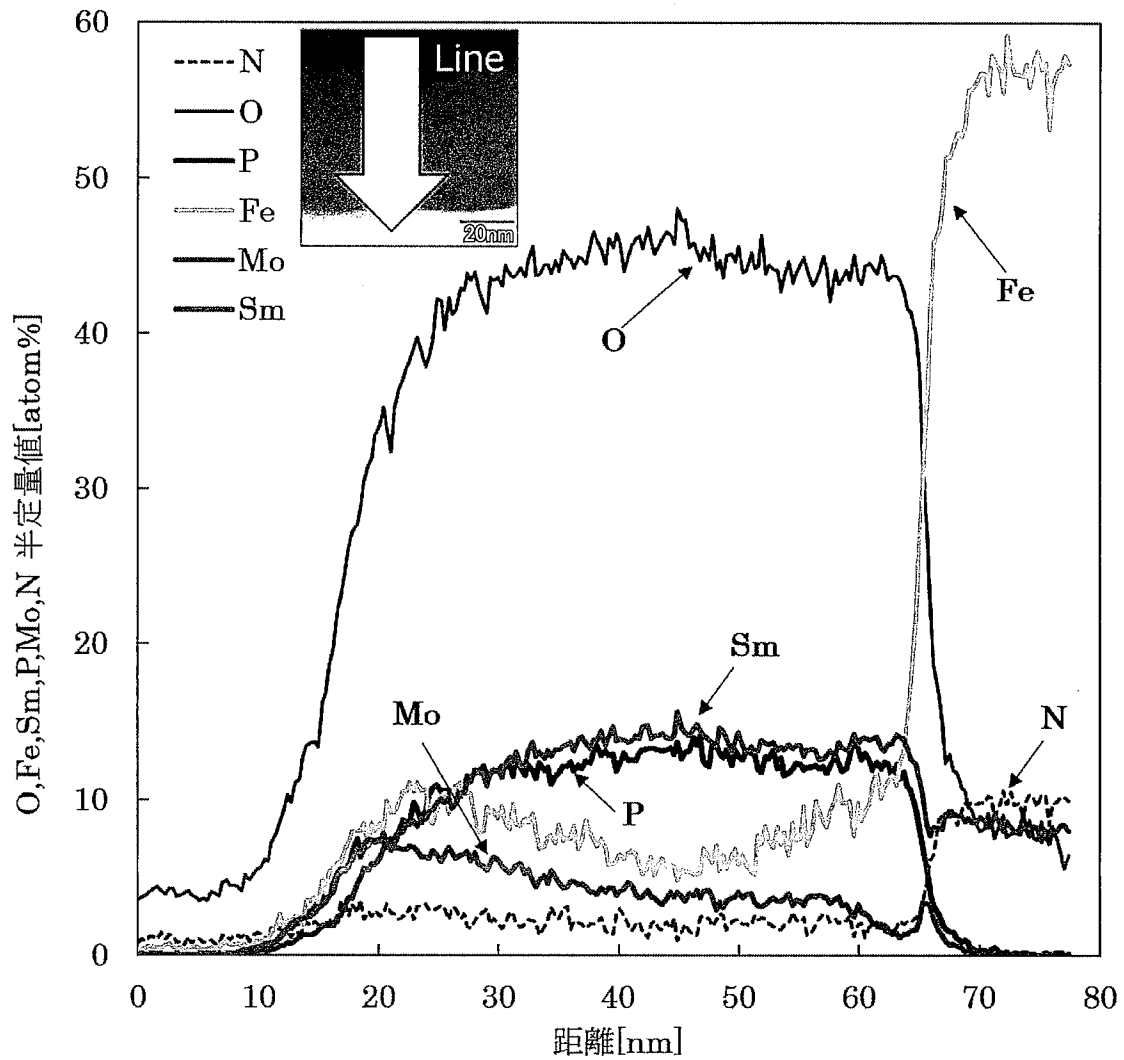
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/036189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B22F 1/16</i> (2022.01)i; <i>B22F 1/00</i> (2022.01)i; <i>B22F 3/00</i> (2021.01)i; <i>B22F 9/20</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/00</i> (2006.01)i; <i>H01F 1/059</i> (2006.01)i; <i>H01F 41/02</i> (2006.01)i FI: B22F1/16 100; B22F1/00 Y; B22F3/00 C; H01F41/02 G; H01F1/059 160; C22C38/00 303D; B22F9/20 A 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) B22F1/00; B22F3/00; B22F9/20; C22C38/00; H01F1/059; H01F41/02 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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">X</td> <td>JP 2002-43109 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 08 February 2002 (2002-02-08) claims, paragraphs [0005]-[0023], [0041]-[0048]</td> <td style="text-align: center;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 2019-176160 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 10 October 2019 (2019-10-10) claims</td> <td style="text-align: center;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 2020-56101 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 09 April 2020 (2020-04-09) entire text, all drawings</td> <td style="text-align: center;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>JP 1-234502 A (MEITO CO., LTD.) 19 September 1989 (1989-09-19) entire text</td> <td style="text-align: center;">1-14</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">A</td> <td>CN 111411325 A (DONG YUAN) 14 July 2020 (2020-07-14) entire text</td> <td style="text-align: center;">1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2002-43109 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 08 February 2002 (2002-02-08) claims, paragraphs [0005]-[0023], [0041]-[0048]	1-14	A	JP 2019-176160 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 10 October 2019 (2019-10-10) claims	1-14	A	JP 2020-56101 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 09 April 2020 (2020-04-09) entire text, all drawings	1-14	A	JP 1-234502 A (MEITO CO., LTD.) 19 September 1989 (1989-09-19) entire text	1-14	A	CN 111411325 A (DONG YUAN) 14 July 2020 (2020-07-14) entire text	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	JP 2002-43109 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 08 February 2002 (2002-02-08) claims, paragraphs [0005]-[0023], [0041]-[0048]	1-14																		
A	JP 2019-176160 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 10 October 2019 (2019-10-10) claims	1-14																		
A	JP 2020-56101 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 09 April 2020 (2020-04-09) entire text, all drawings	1-14																		
A	JP 1-234502 A (MEITO CO., LTD.) 19 September 1989 (1989-09-19) entire text	1-14																		
A	CN 111411325 A (DONG YUAN) 14 July 2020 (2020-07-14) entire text	1-14																		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> “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 </td> </tr> </table>			* 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																
* 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 03 December 2021		Date of mailing of the international search report 14 December 2021																		
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/JP2021/036189

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2002-43109	A	08 February 2002	(Family: none)	
JP	2019-176160	A	10 October 2019	US 2019/0027286 A1 claims	
JP	2020-56101	A	09 April 2020	(Family: none)	
JP	1-234502	A	19 September 1989	WO 1989/008516 A1 entire text	
CN	111411325	A	14 July 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 1/16(2022.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; B22F 3/00(2021.01)i; B22F 9/20(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; H01F 1/059(2006.01)i; H01F 41/02(2006.01)i FI: B22F1/16 100; B22F1/00 Y; B22F3/00 C; H01F41/02 G; H01F1/059 160; C22C38/00 303D; B22F9/20 A																				
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）） B22F1/00; B22F3/00; B22F9/20; C22C38/00; H01F1/059; H01F41/02 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002-43109 A（日亜化学工業株式会社）08.02.2002（2002 - 02 - 08） 特許請求の範囲、[0005] - [0023]、[0041] - [0048]</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-176160 A（日亜化学工業株式会社）10.10.2019（2019 - 10 - 10） 特許請求の範囲</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2020-56101 A（日亜化学工業株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 全文・全図</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 1-234502 A（株式会社メイト）19.09.1989（1989 - 09 - 19） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111411325 A（DONG YUAN）14.07.2020（2020 - 07 - 14） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			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 2002-43109 A（日亜化学工業株式会社）08.02.2002（2002 - 02 - 08） 特許請求の範囲、[0005] - [0023]、[0041] - [0048]	1-14	A	JP 2019-176160 A（日亜化学工業株式会社）10.10.2019（2019 - 10 - 10） 特許請求の範囲	1-14	A	JP 2020-56101 A（日亜化学工業株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 全文・全図	1-14	A	JP 1-234502 A（株式会社メイト）19.09.1989（1989 - 09 - 19） 全文	1-14	A	CN 111411325 A（DONG YUAN）14.07.2020（2020 - 07 - 14） 全文	1-14
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 2002-43109 A（日亜化学工業株式会社）08.02.2002（2002 - 02 - 08） 特許請求の範囲、[0005] - [0023]、[0041] - [0048]	1-14																		
A	JP 2019-176160 A（日亜化学工業株式会社）10.10.2019（2019 - 10 - 10） 特許請求の範囲	1-14																		
A	JP 2020-56101 A（日亜化学工業株式会社）09.04.2020（2020 - 04 - 09） 全文・全図	1-14																		
A	JP 1-234502 A（株式会社メイト）19.09.1989（1989 - 09 - 19） 全文	1-14																		
A	CN 111411325 A（DONG YUAN）14.07.2020（2020 - 07 - 14） 全文	1-14																		
☐ 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、一般的な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 03.12.2021		国際調査報告の発送日 14.12.2021																		
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） 池ノ谷 秀行 4E 4142 電話番号 03-3581-1101 内線 3425																		

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/JP2021/036189

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2002-43109	A	08.02.2002	(ファミリーなし)	
JP	2019-176160	A	10.10.2019	US 2019/0027286 A1	
				claims	
JP	2020-56101	A	09.04.2020	(ファミリーなし)	
JP	1-234502	A	19.09.1989	WO 1989/008516 A1	
				全文	
CN	111411325	A	14.07.2020	(ファミリーなし)	