

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
25 de junio de 2020 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2020/128126 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

H01F 7/02 (2006.01) C25C 1/00 (2006.01)
H01F 41/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2019/070848

(22) Fecha de presentación internacional:

16 de diciembre de 2019 (16.12.2019)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201831258 20 de diciembre de 2018 (20.12.2018) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID** [ES/ES]; Sec Contratos /, PateOf. Transferencia Resultados, Investig. Facultad de Medicina, Edificio Entre Pabellones 7-8, CL. Doctor Severo Ochoa,7 Ciudad Universitaria 28040 Madrid (ES). **GENERAL NUMERICS RESEARCH LAB E.V** [DE/DE]; Ander Leite 3b, D-07749 Jena (DE).

(72) Inventores: **GUZMÁN MINGUEZ, Jesús Carlos**; INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, C/ KELSEN,5., CAMPUS DE CANTOBLANCO, 28049 Madrid (ES). **MORENO ARCHE, Luis**; INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, C/ KELSEN,5., CAMPUS DE CANTOBLANCO, 28049 Madrid (ES). **QUESADA MICHELENA, Adrián**; INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, C/ KELSEN,5., CAMPUS DE CANTOBLANCO, 28049 Madrid (ES). **FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco**; INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO, C/ KELSEN,5. CAMPUS DE CANTOBLANCO, 28049 Madrid (ES). **MOMPEAN GARCÍA, Federico**; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - ICMM, Campus de Cantoblanco, Calle Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **GARCÍA HERNÁNDEZ, Mar**; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid - ICMM, Campus de Cantoblanco, Calle Sor Juana Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES). **PÉREZ, Lucas**; UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, Sec Contratos / PateOf., Transferencia Resulta-

dos, Investig. Facultad de Medicina, Edificio Entre Pabellones 7-8 CL. Doctor Severo Ochoa,7 Ciudad Universitaria 28040 Madrid (ES). **RUIZ GOMEZ, Sandra**; UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE, MADRID, Sec Contratos / PateOf., Transferencia Resultados, Investig. Facultad de Medicina Edificio Entre Pabellones 7-8 CL. Doctor Severo Ochoa,7 Ciudad Universitaria 28040 Madrid (ES). **BERKOV, Dmitry**; General Numerics Research Lab e.V, Ander Leite 3b, D-07749 Jena (DE). **EROHKIN, Sergey**; General Numerics Research Lab e.V, Ander Leite 3b, D-07749 Jena (DE).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén Darío 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (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).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: PERMANENT MAGNET, METHOD FOR OBTAINING SAME AND USES

(54) Título: IMÁN PERMANENTE, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USOS

(57) Abstract: The present invention relates to a permanent magnet that comprises hard magnetic particles and a soft magnetic structure with an aspect ratio greater than or equal to 3 and with a single-domain magnetic structure. Furthermore, the present invention relates to the method for obtaining such a magnet and to the use of such a magnet as part of a generator or a motor vehicle. The present invention belongs to the sector of magnetic materials and their industrial applications.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un imán permanente que comprende partículas magnéticas duras y una estructura magnética blanda con relación de aspecto mayor o igual a 3 y con estructura magnética de monodominio. Además, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho imán y al uso de dicho imán como parte de un generador o un vehículo automóvil. La presente invención se encuadra en el sector de los materiales magnéticos y sus aplicaciones industriales.



WO 2020/128126 A1

DESCRIPCIÓN

Imán permanente, procedimiento de obtención y usos

- 5 La presente invención se refiere a un imán permanente que comprende partículas magnéticas duras y una estructura magnética blanda con relación de aspecto mayor o igual a 3 y con estructura magnética de monodominio. Además, la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de dicho imán y al uso de dicho imán como parte de un generador o un vehículo automóvil.
- 10 La presente invención se encuadra en el sector de los materiales magnéticos y sus aplicaciones industriales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 15 Los imanes permanentes son materiales cruciales dado que permiten almacenar, suministrar y convertir energía eléctrica en mecánica y viceversa, de tal forma que mejores imanes conllevan una mayor eficiencia energética.
- Los imanes más competitivos están basados en tierras raras, sin embargo, la crisis asociada a estos elementos ha puesto de relieve la importancia económica, geoestratégica y medioambiental de encontrar imanes alternativos de rendimiento competitivo que permitan reducir nuestra dependencia de las tierras raras.
- 20 Una forma de reducir el contenido en tierras raras en imanes permanentes sin empeorar o manteniendo sus propiedades magnéticas consiste en combinar un material magnético duro basado en tierras raras y un material magnético duro basado en ferritas de naturaleza oxídica como reivindica CN106312077.
- 25 CN105006325 divulga un método para preparar polvo de ferrita compuesto con un efecto de acoplamiento de intercambio y un comportamiento magnético monofásico a través de la molienda entre una fase magnética blanda de FeB y una fase magnética dura de ferrita según una relación de masa de 1:1. Con el método adoptado, el efecto de acoplamiento de intercambio puede realizarse sin necesidad de sinterización a alta temperatura. Sin embargo, el producto resultante no exhibe un comportamiento como
- 30

imán permanente puesto que presenta un comportamiento magnético blando con valores de imanación remanente inferiores a 0,12 T.

5 CN101481241 se refiere a un método de preparación de un imán permanente nanocristalino, que se caracteriza porque un polvo nanocristalino de ferrita de bario con comportamiento magnético duro y un polvo nanocristalino de ferrita de níquel-cobre-cinc con comportamiento magnético blando se mezclan, se secan y se tratan térmicamente obteniéndose una fase nanocristalina compleja que presenta una imanación de saturación superior a 0,3 T, y un campo coercitivo entre 0,5 y 0,8 T; similares en cuanto
10 a imanación de saturación a los que se obtienen para el polvo nanocristalino de ferrita de bario.

WO2017137640A1 reivindica micro-composites de imanes permanentes híbridos que comprenden un material magnético duro de ferrita de base óxido, un material magnético
15 blando de base metal y un agente de acoplamiento orgánico. El micro-composite presenta mejoras del 25% en la imanación de remanencia respecto de la fase ferrita, de polvos isotrópicos sin orientar magnéticamente. En el procedimiento de obtención se requiere la presencia de un agente de acoplamiento para proteger de la oxidación el material magnético blando que presenta partículas con tamaños mayores de 200 nm. El
20 material de WO2017137640A1 es un polvo isotrópico que presenta una mejora en remanencia con respecto de un polvo de ferrita isotrópico; sin embargo, la invención de WO2017137640A1 no cubre el caso de materiales anisotrópicos (i.e. orientados magnéticamente). De esta forma, aunque el composite isotrópico posee una mayor remanencia, no implica necesariamente que se pueda trasladar dicha mejora a un
25 composite magnéticamente orientado o anisótropo.

Por tanto, es necesario desarrollar imanes permanentes que no contengan tierras raras y que presenten propiedades magnéticas mejoradas con respecto al estado de la técnica.

30 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un imán permanente (a partir de aquí "el imán de la invención"), caracterizado por que comprende

- Partículas magnéticas duras con diámetros entre 100 nm y 100 μ m y de
35 composición de ferrita o hexaferrita de fórmula $MeFe_{12}O_{19}$, donde Me es un metal

divalente alcalinotérreo seleccionado de entre Sr^{+2} , Ba^{+2} y cualquiera de sus combinaciones;

- Una estructura magnética blanda con relación de aspecto mayor o igual a 3 y con estructura magnética de monodominio,

- 5 ○ de composición seleccionada de entre Fe, Co, una aleación de Fe, una aleación de Co, una aleación de FeCo, una aleación de FeNi, una aleación de FeSiB, o una combinación de las anteriores,
- que está pasivada con una capa de óxido superficial de carácter amorfo con espesor menor o igual a 10 nm,
- 10 ○ y donde el porcentaje en peso de la estructura magnética blanda es de entre 1 % y 40 % con respecto al peso final del imán, y

donde las partículas magnéticas duras y la estructura magnética blanda están magnéticamente orientadas en la misma dirección.

- 15 Por el término "nanoestructura magnética" dura se entiende en la presente invención como aquella partícula de tamaño de entre 100 nm y 100 μm que presenta un campo coercitivo superior a 240 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$ y una imanación de saturación inferior a 525 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$.

- 20 Por el término "nanoestructura magnética blanda" se entiende en la presente invención como aquella estructura con relación de aspecto mayor o igual a 5 que presenta una imanación de saturación superior a 700 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$.

- En la presente memoria se emplean las siguiente equivalencia entre unidades magnéticas: 1 T \sim 796 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$; 1T=10000 G = 10000 Oe= 795,775 $\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$

- 25 Por el término "relación de aspecto" se entiende la relación que se da entre la dimensión mayor de la partícula, es decir la longitud, y la dimensión menor que en el caso de una partícula de sección cilíndrica se correspondería con el diámetro.

- 30 Por el término "anisotropía magnética" se entiende la no homogeneidad de las propiedades magnéticas al ser medidas en diferentes direcciones del espacio. Un material será magnéticamente tanto más duro cuanto mayor sea su anisotropía magnética total.

- 35 Por el término "anisotropía magnetocristalina" se entiende la no homogeneidad de las propiedades magnéticas según ejes específicos de la estructura cristalina.

Por el término de “anisotropía de forma” se entiende la respuesta magnética como consecuencia de la forma geométrica del material o de las partículas que lo constituyen. Así, en un material con forma alargada (por ejemplo, una aguja), la imantación tratará de disponerse paralela a su eje principal, mientras que en un material bidimensional (un disco o una cinta), la imantación preferirá disponerse en el plano.

En una realización particular del imán de la presente invención, la estructura magnética blanda está caracterizada por presentar una relación de aspecto mayor o igual a 3, más particularmente mayor o igual a 5.

10

Una relación de aspecto mayor o igual a 5 de la estructura magnética blanda resulta en una elevada imanación de remanencia y una estructura de monodominio como consecuencia de su anisotropía de forma. La relación de aspecto de la estructura magnética blanda es de especial relevancia para la formación del imán permanente de la presente invención. El mecanismo físico que se encuentra en el origen de esta respuesta, y sin ser limitativo de la misma, es el siguiente: el sistema busca minimizar la acumulación de polos magnéticos y su imanación se alinea con el eje longitudinal de la partícula. La alineación de la imanación con el eje longitudinal de la estructura magnética blanda de la presente invención se maximiza por encima de una determinada relación de aspecto. Los cálculos de simulación electromagnética establecen que para un diámetro/calibre de 30 nm y una relación de aspecto mayor de 3, se alcanza un 83 % de espines alineados en la dirección longitudinal de la estructura magnética blanda anisótropa. Cuando el nanohilo presenta una relación de aspecto mayor o igual a 5 alcanza su estado óptimo de monodominio, es decir, que toda su imanación está orientada en la misma dirección.

25

En otra realización particular del imán de la presente invención, la estructura magnética blanda es un hilo de longitud de entre 150 nm y 60 μm y de calibre menor o igual que 100 nm, preferentemente inferior a 50 nm.

30

En una realización preferida del imán de la presente invención, la estructura magnética blanda está pasivada con una capa de óxido superficial de carácter amorfo con estructura de monodominio y espesor menor de 10 nm.

35

El recubrimiento o capa de óxido superficial de la estructura magnética blanda es un óxido de espesor menor o igual a 10 nm, preferentemente menor o igual a 7 nm y con

especial preferencia menor o igual a 5 nm. La capa de óxido se genera durante el proceso de fabricación al exponer la estructura magnética blanda de naturaleza metálica de material magnéticamente blando a una atmósfera de aire de manera controlada durante el proceso de secado de los disolventes empleados en la eliminación de los productos químicos de lavado de dichos materiales. Dicha capa de óxido actúa como un recubrimiento que protege al material metálico de la oxidación completa. La capa de óxido del recubrimiento se encuentra caracterizada por la ausencia de orden cristalino a largo alcance, constituyendo así una capa de óxido amorfo. Asimismo, la capa de óxido del recubrimiento además de proteger de la posterior oxidación produce un efecto sorprendente que está relacionado con la reducción del diámetro efectivo de la estructura magnética blanda que contribuye a estabilizar el estado mono-dominio de la estructura magnética blanda.

Cuando la estructura magnética blanda es un hilo de longitud de entre 150 nm y 60 μm y de calibre menor o igual que 100 nm, es decir como nanohilo, dichos nanohilos se mantienen en un estado mono-dominio y aumentan el valor de imanación de remanencia de las partículas magnéticas duras. Los nanohilos están caracterizados por presentar una capa de óxido como recubrimiento que aparece durante la oxidación parcial de la superficie al exponerlos al aire tras los procesos de disolución de la membrana donde se han crecido. La capa de óxido del recubrimiento de los nanohilos les protege de la oxidación completa e incrementa la relación de aspecto efectiva del imán al reducirse el diámetro magnético de la fase metálica de su interior.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del imán de la invención caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) electrodeposición de la estructura magnética blanda en presencia de una membrana porosa, donde los poros de la membrana se corresponden con las dimensiones de la estructura magnética blanda,
- b) eliminación de la membrana por disolución,
- c) secado de la estructura magnética obtenida en la etapa (b) a una temperatura de entre 30 °C y 120 °C y en presencia de una atmósfera de aire,
- d) mezclado con ayuda de ultrasonidos de la estructura magnética blanda obtenidos en la etapa (c) con las partículas magnéticas duras en un medio líquido de etanol hasta obtener una mezcla homogénea, y

e) secado y compactado del producto obtenido en la etapa (d) en presencia de un imán de entre 0,2 T y 1,25 T y bajo una presión de entre 150 Kg/cm² y 1500 Kg/cm².

5 La etapa a) del procedimiento emplea un soporte poroso como elemento patrón para el crecimiento de los nanohilos de fase magnética blanda. En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, el soporte poroso consiste en una membrana que posee poros transversales donde cada uno de los poros tiene un diámetro de entre 10 nm y 300 nm, una longitud de poro mayor o igual a 100 μm y una densidad de poros de entre 10⁵ to 10¹⁰ poros por cm².

10

En otra realización preferida de la presente invención, el material que se emplea para la membrana porosa es de base polimérica, por ejemplo, policarbonato, poliéster, poliestireno, poliestireno--polimetacrilato de glicerilo o fluoruro de polivinilideno; o un óxido, como por ejemplo una membrana porosa de óxido de aluminio.

15

En una realización más particular de la invención la membrana porosa empleada para el crecimiento de la estructura magnética blanda en forma de nanohilos es una membrana de policarbonato nanoporosa grabada.

20 La membrana seleccionada se electroda en una de sus caras con una capa metálica, preferiblemente de Au, mediante la técnica de deposición por evaporación térmica. En la presente invención se ha depositado un electrodo de Au con un espesor de 100 nm preferiblemente.

25 En la etapa a) la electrodeposición de la estructura magnética blanda se realiza empleando una disolución acuosa de ácido bórico, donde se diluyen las sales de sulfatos correspondientes a los cationes metálicos de las composiciones correspondientes. La concentración de sales de cationes metálicos en la disolución acuosa de ácido bórico es de entre 0,04 M y 0,3 M. Preferiblemente, la disolución acuosa
30 de ácido bórico contiene una concentración 0,09 M de CoSO₄ y 0,1 M de FeSO₄ y se encuentra a un pH de 2,7.

En la etapa a) el crecimiento de la estructura magnética blanda se realiza mediante deposición electroquímica aplicando un voltaje durante un tiempo determinado por la
35 densidad de poros de la membrana porosa y el diámetro de los mismos. En una

realización particular de la presente invención se ha empleado un voltaje de -1,1 V aplicado entre 100 s y 3000 s. empleando una la membrana porosa de 25 mm de diámetro y 6 μm de espesor que posee poros transversales, con una densidad de poros de $6 \cdot 10^8$ poros/ cm^2 , con un diámetro de poro nominal de 30 nm de poro y real de 50 nm.

5

En la etapa b) del procedimiento de la presente invención se elimina la membrana porosa por disolución. Se trata de un ataque químico para eliminar el electrodo de contacto y la membrana, manteniendo la estructura magnética blanda.

10 El ataque químico del electrodo de contacto de la membrana se realiza mediante soluciones de yoduros, por ejemplo, yodo molecular y yoduro de potasio. En una realización particular de la presente invención el ataque químico de la capa de Au que actúa como electrodo de contacto de la membrana se realiza mediante un lavado con una disolución acuosa de 25 g/l de yodo y 100 g/l de KI.

15

El ataque químico de la membrana se realiza mediante una rutina de lavado en diferentes disolventes con el fin de obtener la estructura magnética blanda libre de residuos procedentes de dicha membrana. Los disolventes para eliminar las membranas de base polimérica son disolventes habituales de dichos polímeros como son tolueno, xileno, acetato de etilo, acetato de etilo, diclorometano, cloroformo, acetona, alcohol, 20 percloroetileno, cloruro de metilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, dietiléter y ácido fórmico. La estrategia de disolución de la membrana combina el lavado secuencial en diferentes disolventes y el empleo en cada etapa de procesos de sonicación mediante ultrasonidos y centrifugación para obtener la estructura magnética blanda.

25

En una realización particular del procedimiento de la presente invención el ataque químico para eliminar la membrana y el electrodo de contacto se realiza mediante la siguiente rutina de limpieza que comprende los siguientes pasos:

- Eliminación del Au con una disolución acuosa de 25g/l de I_2 y 100g/L de KI,
- 30 - 4 lavados de 2 ml de diclorometano,
- 4 lavados de acetona de 2 ml,
- 2 lavados de etanol de 2 ml, y
- 2 lavados de agua de 2 ml.

35 En la etapa (c) del procedimiento el secado de la estructura magnética blanda obtenida en la etapa (b) se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico en estufa a una

temperatura de entre 30 °C y 120 °C y en presencia de una atmósfera de aire. En esta etapa (c) se produce la oxidación controlada (pasivación) de la superficie de la estructura magnética blanda. En una realización particular del procedimiento de la presente invención, el secado de la etapa (c) se realiza en una estufa a 60 °C durante 1 hora en
5 atmósfera de aire. El producto resultante de la etapa c) es un material pulverulento correspondiente a la estructura magnética blanda pasivada.

En la etapa (d) del procedimiento de la presente invención, la estructura magnética blanda obtenida en la etapa (d) se mezclan homogéneamente, con la ayuda de
10 ultrasonidos, con las partículas magnéticas duras en un medio líquido.

El proceso de mezclado de las composiciones se realiza por medios habituales en medio semi-líquido o en medio líquido. Por el término mezcla "semi-líquido" se entiende en la presente invención una mezcla como la descrita en el imán permanente que presenta
15 un porcentaje de disolvente en la composición tal que el producto no se comporta como una pasta o como un sólido sin presentar el comportamiento característico de un líquido o de una suspensión. El medio líquido empleado se corresponde con un disolvente seleccionado de entre agua, alcohol, acetona, hidrocarburo o una mezcla de varios disolventes.

20

Un ejemplo de mezclado en "medio líquido" se corresponde con una suspensión de la mezcla al 20% en peso en etanol y una agitación mecánica mediante un agitador de hélice girando a 150 rpm durante 10 minutos y con sonicación mediante ultrasonidos.

25 Un ejemplo de mezclado en medio "semi-líquido" se lleva a cabo en una mezcladora intensiva de laboratorio tipo Eirich que contiene un 10% en peso de agua.

La etapa (e) del procedimiento de la presente invención se refiere al secado y compactado del producto obtenido en la etapa (d) en presencia de un imán de entre
30 0,20 T y 1,25 T y bajo una presión de entre 150 Kg/cm² y 1500 Kg/cm². El secado de la etapa (e) se realiza mediante tratamiento térmico en estufa a una temperatura de entre 30 °C y 120 °C y en presencia de una atmósfera seleccionada de aire.

Por otro lado, el secado realizado en la etapa (d) puede ser completo o parcial.

35

Se denomina "producto parcialmente seco" a aquel producto que mantiene un porcentaje en peso de agua comprendido entre el 3 % y el 8 %. La ventaja del producto parcialmente seco es que favorece el posterior proceso de conformación mediante prensado en presencia de un campo magnético como el generado por un imán de entre
5 0,2 T y 1,25 T y bajo presión de entre 150 Kg/cm² y 1500 Kg/cm². El proceso de conformado bajo presión en presencia de un campo magnético permite la orientación magnética de las partículas de la mezcla maximizando la anisotropía magnética del compacto. La presencia de una mezcla semi-líquida (producto parcialmente seco) favorece tanto la compactación como la orientación de las partículas en el seno del
10 campo magnético al actuar el medio líquido como un lubricante.

Se denomina "producto completamente seco" a aquel producto que contiene una cantidad de disolvente inferior al 0,5 % en peso con respecto al producto obtenido en la
15 etapa (d).

El proceso de compactación del producto parcial o completamente seco se realiza mediante moldeo por inyección empleando material termoplástico y trabajando a la temperatura habitual de inyección de dicho termoplástico. En una realización particular del proceso de compactación de la etapa (e), el polímero empleado para el proceso del
20 moldeo por inyección es un polímero tipo poliamida.

La imanación del producto obtenido en la etapa (d) se puede llevar a cabo aplicando un campo magnético estacionario con un electroimán o con unas bobinas alimentadas con una fuente de corriente alterna.
25

Un tercer aspecto de la invención se refiere al uso del imán permanente de la presente invención como parte de un generador. Ejemplos de generadores son un generador de turbina eléctrica, un volante de inercia y un generador de olas.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del imán permanente de la presente invención como parte de un vehículo automóvil, concretamente como parte de un motor híbrido o eléctrico, como parte del sistema de elevación eléctrica, como parte del sistema de dirección asistida.
30

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para
35

los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de un nanohilo de FeCo de 100 nm de diámetro/calibre y > 800 nm de longitud recubierto por una capa de óxido de espesor de entre 4-10 nm.

10

FIG. 2. Análisis termogravimétrico (TGA) de nanohilos de FeCo de 30 nm de diámetro/calibre realizado al aire a una temperatura de entre temperatura ambiente y 900 °C.

15

FIG. 3. Curva de imanación frente a un campo magnético aplicado de nanohilos magnéticos blandos de FeCo de 30 nm con una relación de aspecto $n = 200$.

FIG. 4. Curvas de imanación frente a campo aplicado de las partículas magnéticas duras de ferrita (1), de los nanohilos magnéticos blandos (2), y del imán 16 que comprende 60% de partículas magnéticas duras de ferrita y 40 % en peso de nanohilos magnéticos blando (3).

20

FIG. 5. Curva de imanación frente a un campo aplicado de un imán 18 que comprende 80 % en peso de partículas magnética duras de ferrita de estroncio y 20 % en peso de nanopartículas esféricas de Fe con un diámetro de 25 nm.

25

FIG. 6. Esquema de una simulación de la estructura de espines en el interior de un nanohilo con una relación de aspecto $n = 3$.

FIG. 7a. Datos simulados de la evolución del campo coercitivo con la longitud de un nanohilo cilíndrico de 30 nm de diámetro.

30

FIG. 7b. Datos simulados de la evolución del ratio de remanencia a saturación (M_r/M_s) con la longitud de un nanohilo cilíndrico de 30 nm de diámetro.

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

5

Ejemplo 1. Fabricación de nanohilos magnéticos blandos de FeCo

Se crecieron nanohilos de FeCo, con diámetros de 30, 50 y 100 nm, por electrodeposición dentro de los poros de una membrana de policarbonato en la cual
10 había crecido un electrodo de Au en una de las caras. Se emplearon 3 tamaños de poros diferentes: 30, 50 y 100 nm. Todas las membranas empleadas fueron de 6 μm de alto.

En un segundo paso se disolvió tanto la membrana como el electrodo de Au para
15 obtener los nanohilos en forma de polvo. El método de disolución de la membrana se realizó siguiendo una rutina de limpieza que empleó diclorometano, acetona, etanol y soluciones acuosas de yoduros como disolventes. Fue necesario repetir el proceso de disolución varias veces consecutivas, del orden de 5, para poder eliminar completamente la membrana.

20 A continuación, se realizó una etapa de secado en estufa a una temperatura de 60 °C durante 1 hora en atmósfera de aire, generándose una capa de óxido de aproximadamente 5 nm que recubre a los nanohilos.

Las condiciones de electrodeposición empleadas fueron:

25

Una membrana de 25 mm de diámetro, con una densidad de poros de $6 \cdot 10^8$ poros/cm², con un tamaño de poro nominal de 30 nm de poro y real de 50 nm.

Un electrodo de Au depositado por evaporación térmica con un espesor de 100 nm.

30 Una disolución acuosa de 0,4 M de H₃BO₃, 0,09 M CoSO₄ y 0,1 M FeSO₄ con un pH de 2,7.

Un voltaje de -1,1V durante 250 s para 30 nm, 500 s para 50 nm y 2800 s para 100 nm, respectivamente.

35

La rutina de limpieza consiste en:

- Eliminación del Au con una disolución acuosa de 25 g/l de I_2 y 100 g/l de KI.
 - 4 lavados de 2 ml de diclorometano.
 - 4 lavados de acetona de 2 ml.
 - 2 lavados de etanol de 2 ml.
- 5 • 2 lavados de agua de 2 ml.

Cada lavado se sónica durante un minuto en un dispositivo de marca "sonicador ultrasons" con una potencia de 50 W durante 60 Hz y se centrifuga durante 1 min a 7000 rpm.

10

La figura 1 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de un nanohilo de FeCo de 30 nm de diámetro/calibre y > 800 nm de longitud, en las que se aprecia la existencia del recubrimiento óxido del nanohilo con un espesor de entre 4 nm y 10 nm. La capa de óxido se corresponde con la parte más clara cerca del borde del mismo y está caracterizada por no presentar orden cristalino, ser amorfa. La parte central metálica es oscura y presenta planos cristalinos característicos.

15

Este recubrimiento actúa como capa protectora y evita la oxidación completa de la nanoestructura.

20

La figura 2 muestra un análisis termogravimétrico (TGA) de nanohilos de FeCo de 30 nm de diámetro/calibre realizado en aire entre temperatura ambiente y 900 °C, en el cual se observa el proceso de oxidación de los mismos. El TGA demuestra que los nanohilos son estables en atmósfera de aire y que se requieren temperaturas superiores a 300 °C para iniciar el proceso de oxidación.

25

Además, el recubrimiento óxido reduce el diámetro efectivo del nanohilo contribuyendo a estabilizar un estado mono-dominio magnético en remanencia (ver ejemplo 2 para más detalles). La estabilización del estado mono-dominio después de haber imanado los nanohilos paralelamente a su eje largo conlleva un valor de imanación de remanencia de entre un 60-100 % del valor de imanación de saturación, dado que la imanación del hilo se mantiene mayoritariamente alineada con el eje del mismo en ausencia de campo magnético externo.

30

35 Se ha determinado los valores de remanencia magnética correspondientes a los nanohilos en función de su diámetro (Tabla 1), concluyéndose que son necesarios

diámetros inferiores a 50 nm para estabilizar el estado mono-dominio. Los nanohilos de 30 nm, con su recubrimiento óxido de aproximadamente 5 nm, son los que presentaron mejores propiedades al contener la mayor fracción de hilos mono-dominio de todas las muestras estudiadas.

5

La figura 3 presenta la curva de imanación frente a campo aplicado de los hilos de FeCo de 30 nm, en la cual puede observarse un elevado ratio de imanación de remanencia (Mr) a imanación de saturación (Ms) que tiene como consecuencia que los nanohilos presentan una remanencia de $102 \text{ Am}^2\text{kg}^{-1}$, medido en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Además, se observa como la imanación de saturación de los nanohilos es relativamente alta, se alcanzan valores de $140 \text{ Am}^2 \text{ Kg}^{-1}$, como consecuencia del limitado espesor de la capa de óxido del recubrimiento (5 nm).

10

Tabla 1

15

Nanohilos de FeCo	Diámetro o calibre de los nanohilos (nm)	Ratio Mr/Ms	Espesor de la capa de óxido amorfo del recubrimiento (nm)
N1	100	0,12	5-10
N2	50	0,36	5-10
N3	30	0,68	1-5

Ejemplo 2. Imán que comprenden nanohilos magnéticos blandos de FeCo

En este ejemplo se demuestra la mejora en el rendimiento magnético, con respecto a las mejores ferritas duras comerciales, de los compuestos bifásicos correspondientes al imán de la presente invención.

20

Se fabricaron imanes con una composición de 60 % en peso de partículas magnéticas duras de ferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) y 40 % en peso de nanohilos magnéticos blandos de FeCo, de 30 nm de diámetro, obtenidos según el ejemplo 1.

25

Los dos materiales en forma de polvo se mezclaron en presencia de etanol. La mezcla se sónica durante un minuto en un equipo "sonicador ultrasónicos" con una potencia de 50 W durante 60 Hz y se centrifuga durante 1 min a 7000 rpm. Se aplicó un campo magnético de 0,2 T durante el secado, asimismo, después del secado, el material fue
5 alineado mediante el empleo de un campo magnético de 0,3 T y compactado aplicando una presión de 400 Kg.cm⁻² alojado en el interior de una cápsula de gelatina empleando una espátula y un trozo de algodón.

La tabla 2 muestra las propiedades de los distintos imanes de la invención fabricados

10

Tabla 2

Imán	Diámetro o calibre de los nanohilos de FeCo (nm)	Contenido de los nanohilos de FeCo en el imán (%)	M _s (Am ² /kg)	M _r (Am ² /kg)	H _c (Oe)	Ratio (M _r /M _s)
I1	100	10	80	62,6	3000	0,78
I2	100	20	90	46,3	2275	0,51
I3	100	30	99,6	48,2	1340	0,48
I4	50	10	78	58,4	2970	0,75
I5	50	30	92	50	1700	0,54
I6	30	40	102	87	1047	0,85

Los mejores resultados se obtuvieron para imanes que comprenden nanohilos de 30 nm de calibre, donde predomina el estado monodominio magnético.
15

Datos comparativos: Propiedades magnéticas de Partículas magnéticas duras de ferrita, nanohilos magnéticos blandos de FeCo y de los imanes de la presente invención

20 La figura 4 presenta las curvas de imanación frente a campo aplicado de las partículas magnéticas duras de ferrita (1), de los nanohilos magnéticos blandos de FeCo (N3), y

del imán de la invención que comprende 60 % de partículas magnéticas duras de ferrita y 40 % en peso de nanohilos magnéticos blandos de FeCo (I6).

5 En la figura 4 se aprecia claramente el aumento en la imanación de remanencia tanto del imán de la invención como de los nanohilos magnéticos blandos de FeCo que es de $87 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ para un campo generado de 0,68 T, mayor que la imanación de las partículas magnéticas duras de ferrita comercial. Conviene destacar que las mejores ferritas comerciales generan campos de 0,45 T. El campo coercitivo del imán de la invención es de 1047 Oe.

10

Datos comparativos Imán que comprende partículas magnéticas blandas esféricas metálicas de Fe

15 El ejemplo 3 presenta un imán compuesto por partículas magnéticas duras de ferrita (80 % en peso) y por partículas magnéticas blandas en forma de nanopartículas esféricas de Fe con un diámetro promedio de 25 nm (20 % en peso). La figura 5 muestra las curvas de imanación del imán.

Tabla 3

20

Imán	Diámetro de las partículas esféricas magnéticas blandas de Fe (nm)	Contenido de las partículas esféricas magnéticas blandas de Fe en el imán (%)
I7	25	10
I8	25	20
I9	25	30
I10	60	10
I11	60	20
I12	60	30

La tabla 4 muestra las propiedades de los distintos imanes de la invención fabricados

La imanación de remanencia para la ferrita fue de $63 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ mientras el imán presenta una imanación de remanencia de los imanes I7-I12 fue como máximo de $55 \text{ Am}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

5

Tabla 4

Imán	Diámetro de las partículas magnéticas blandas de Fe (nm)	Contenido de las partículas magnéticas blandas de Fe en el imán (%)	M_s (Am^2/kg)	M_r (Am^2/kg)	H_c (Oe)	Ratio M_r/M_s
I7	25	10	72	52	1813	0,72
I8	25	20	81	46	1640	0,56
I9	25	30	94	44,2	1340	0,46
I10	60	10	73	55	1520	0,75
I11	60	20	82	46	1510	0,56
I12	60	30	94	45	1305	0,48

Los valores obtenidos de la imanación de remanencia para los imanes I7-I12 se justifican por el estado multi-dominio que presentan las nanopartículas magnéticas blandas esféricas de Fe.

Los valores de imanación de remanencia y el ratio remanencia/saturación son claramente inferiores a los valores obtenidos para los imanes I1-I6 de la presente invención, los que comprenden nanohilos magnéticos blandos, especialmente en el caso de los nanohilos de 30 nm que están en estado monodominio.

Un aspecto ventajoso de la presente invención resulta en que el mecanismo involucrado en la obtención del imán permanente de la presente invención permite solventar el efecto negativo que presentan los aglomerados de partículas anisótropas de material

20

metálico con respuesta magnética blanda en la mejora de los productos de energía magnética. Los aglomerados de partículas magnéticas blandas constituyen en sí mismo un sistema multidominio y la dificultad en la dispersión de dichas partículas impide que se produzca el acoplamiento efectivo entre las partículas correspondientes a las fases magnéticas duras y blandas. En el imán de la presente invención se emplean partículas magnéticamente blandas con una relación de aspecto suficiente para preservar su estado monodominio magnético. La capa de óxido del recubrimiento del nanohilo además de limitar los procesos de degradación por oxidación de dichas partículas, resulta además beneficiosa para modificar el estado superficial de carga de los nanohilos. Dicha modificación superficial se traduce en una alteración de las fuerzas de corto alcance en la superficie que son las responsables de la acumulación de carga superficial. La naturaleza amorfa de la capa de óxido del recubrimiento es así mismo beneficiosa, dado que la ausencia de orden cristalino minimiza la energía de las interacciones dipolares de superficie reduciendo la aglomeración de las partículas magnéticas blandas de la presente invención.

Datos comparativos: Simulación computacional de la relación de aspecto que estabiliza el estado mono-dominio magnético en el imán

En este ejemplo se establece el valor mínimo de relación de aspecto que estabiliza el estado mono-dominio magnético de los nanohilos, por medio de simulaciones micromagnéticas de la estructura de dominios de los mismos.

En la figura 6 se muestra la estructura de espín de un nanohilo de 30 nm de diámetro y 100 nm de altura, es decir con una relación de aspecto $R = 3$. En la parte central del nanohilo se observan los espines alineados con el eje largo del nanohilo y que por lo tanto contribuirían a la remanencia al ser orientados en el imán. La fracción de espines alineados con el eje es del 83 %. En los extremos del hilo sin embargo se observa cómo los espines se desvían de la dirección paralela a la determinada por la longitud del hilo para poder minimizar la acumulación de polos magnéticos.

En la figura 7 se muestra la evolución del campo coercitivo (H_c) y del ratio de remanencia a saturación (M_r/M_s) con la longitud del hilo, para un nanohilo de 30 nm de diámetro. El aumento en ambos valores está relacionado con la transición desde un estado multidominio a un estado monodominio que tiene lugar al aumentar la relación de aspecto. Dicho efecto se debe a que para invertir la imanación es necesario vencer a la

anisotropía de forma, que se maximiza con el aumento de la longitud del nanohilo y en concreto con el aumento de la relación de aspecto. Se observa que el valor del campo coercitivo aumentaba hasta estar cerca de la saturación para una longitud en torno a 150 nm, correspondiente a una relación de aspecto de $n = 3$, y en saturación para $n \geq 5$.

5

La transición al estado multidominio ocurre al aumentar el diámetro o calibre de los nanohilos, es decir, al reducir la relación de aspecto. En las estructuras magnéticas blandas anisótropas o nanohilos se produce una competición entre la anisotropía magnetocristalina, que favorece la alineación de la imanación a lo largo de un eje cristalográfico preferente, y la anisotropía de forma que pretende evitar la acumulación de polos magnéticos. La expresión de la anisotropía de forma, K_s , es:

10

$$K_s = \frac{1}{2} N_d M_s$$

15 donde M_s es la imanación de saturación del material y N_d su factor desimanador. El factor desimanador de un nanohilo se define como

$$N_d = 1/(2n+1)$$

20 donde n es la relación de aspecto.

Las simulaciones realizadas para partículas de aleaciones metálicas (Fe, FeNi, FeCo), demuestran que la anisotropía de forma domina, es decir es mayor que la magnetocristalina, para relaciones de aspecto $n \geq 3$. Para relaciones de aspecto $n \geq 5$, más del 90 % de los espines del nanohilo se encuentran alineados con el eje del mismo. Se establece por lo tanto este valor como el necesario para estabilizar un estado monodominio robusto.

Ejemplo 3. Fabricación de nanohilos magnéticos blandos de FeCo empleando un sustrato de aluminio.

30

Se crecieron nanohilos de FeCo mediante electrodeposición de la estructura magnética blanda en presencia de una membrana porosa de alúmina porosa. La membrana porosa se obtiene en una etapa previa a partir de láminas de aluminio (Al 1050 99,5 % de pureza en aluminio) que fueron sometidas a un proceso de limpieza en una solución de ácido perclórico y etanol con una relación de 1:3, y electropulidas bajo un voltaje constante de

35

20 V durante 4 minutos a una temperatura de 4°C.

Las láminas de aluminio electropulidas se anodizaron en una celda electroquímica de dos electrodos empleando cátodos de platino. El diámetro de poro depende tanto del
5 voltaje como del electrolito empleado. Empleando un voltaje de 40 V y un electrolito de ácido oxálico 0,30 M. Como resultado se obtuvo membranas porosas de óxido de aluminio con diámetros de poros de 50 nm.

Tras el proceso de anodización se eliminó el aluminio residual de la lámina mediante un
10 ataque químico empleando una solución de cloruro de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y ácido clorhídrico (HCl) en una relación 1:4. La capa de óxido de aluminio barrera en el fondo de los poros se eliminó empleando ácido fosfórico para abrir el poro. De esta forma se obtuvo una membrana porosa de óxido de aluminio con poros de tamaño comprendido entre 40 nm – 60 nm, longitud de 50 μm - 200 μm y una
15 densidad de poros de 1×10^{10} poros/ cm^2 .

Siguiendo el mismo procedimiento descrito se anodizaron láminas de aluminio electropulidas empleando cátodos de acero inoxidable para generar membranas porosas de óxido de aluminio con resultados similares en términos de diámetro de poro
20 y densidad de poros.

Las membranas porosas de óxido de aluminio así preparadas se metalizaron en una de sus caras empleando evaporación térmica de oro.

25 Las membranas porosas de óxido de alúmina metalizadas en una de sus caras se sometieron a un proceso de electrodeposición de la aleación de FeCo similar al descrito en el ejemplo 1. Una vez se ha depositado el nanohilo, la membrana de alúmina se eliminó empleando una solución de CuCl_2 y HCl (proporción 1:4).

30 Siguiendo este procedimiento se obtuvieron nanohilos de FeCo con propiedades similares a los obtenidos en el ejemplo 1. La ventaja de este procedimiento consistió en aumentar el rendimiento por unidad de superficie respecto de las membranas de policarbonato del ejemplo 1 que obtenía densidades de poros de $6 \cdot 10^8$ poros/ cm^2 . De esta forma empleando las membranas porosas de óxido de aluminio se obtuvieron
35 rendimientos de nanohilos de hasta 0,5 mg/ cm^2 .

Una segunda ventaja consiste en la reducción de coste de la membrana porosa de óxido de aluminio, $\approx 0,2$ €, respecto del coste de la membrana porosa de policarbonato, ≈ 1 €. Dicha reducción de precio fue de un 80 %

REIVINDICACIONES

1. Imán permanente, caracterizado por que comprende
- Partículas magnéticas duras con diámetros de entre 100 nm y 100 μm y de
5 composición de ferrita o hexaferrita de fórmula $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$, donde Me es un metal divalente alcalinotérreo seleccionado de entre Sr^{+2} , Ba^{+2} y cualquiera de sus combinaciones;
 - Una estructura magnética blanda con relación de aspecto mayor o igual a 3 y con estructura magnética de monodominio,
10
 - de composición seleccionada de entre Fe, Co, una aleación de Fe, una aleación de Co, una aleación de FeCo, una aleación de FeNi, una aleación de FeSiB o una combinación de los anteriores,
 - que está pasivada con una capa de óxido superficial de carácter amorfo con espesor menor o igual a 10 nm,
 - 15 ○ donde el porcentaje en peso de la estructura magnética blanda es de entre 1 % y 40 % con respecto al peso final del imán,
- donde las partículas magnéticas duras y la estructura magnética blanda están magnéticamente orientadas en la misma dirección.
- 20 2. Imán permanente según la reivindicación 1, donde el porcentaje de partículas magnéticas duras es mayor o igual al 60 % en peso con respecto al peso final del imán.
3. Imán permanente según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la estructura magnética blanda tiene una relación de aspecto mayor o igual a 5.
- 25 4. Imán permanente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la estructura magnética blanda es un hilo de longitud de entre 150 nm y 60 μm y de calibre menor o igual que 100 nm.
- 30 5. Imán permanente según la reivindicación 4, donde la estructura magnética blanda es un hilo con calibre inferior a 50 nm.
6. Imán permanente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la capa de óxido superficial de carácter amorfo con estructura de mono-dominio tiene un espesor
35 menor de 5 nm.

7. Procedimiento de obtención de un imán permanente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) electrodeposición de estructura magnética blanda en presencia de una membrana porosa, donde los poros de la membrana se corresponden con las dimensiones de la estructura magnética blanda,
- b) eliminación de la membrana porosa por disolución,
- c) secado de la estructura magnética blanda obtenida en la etapa (b) a una temperatura de entre 30 °C y 120 °C y en presencia de una atmósfera de aire,
- 10 d) mezclado con ayuda de ultrasonidos de la estructura magnética blanda obtenida en la etapa (c) con las partículas magnéticas duras en un medio líquido hasta obtener una mezcla homogénea, y
- e) secado y compactado del producto obtenido en la etapa (d) en presencia de un imán de entre 0,20 T y 1,25 T y bajo una presión de entre 150 Kg/cm² y 1500 Kg/cm².

15

8. El procedimiento según la reivindicación 7, donde la membrana porosa de la etapa (a) posee poros transversales, donde cada uno de los poros tiene un diámetro de entre 10 nm y 300 nm, una longitud de poro mayor o igual a 100 µm y una densidad de poros de entre 10⁵ to 10¹⁰ poros por cm².

20

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 ó 8, donde la membrana porosa de la etapa (a) es de base polimérica o un óxido.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el secado de la etapa (e) se lleva a cabo mediante tratamiento térmico en estufa a una temperatura de entre 30 °C y 120 °C y en presencia de una atmósfera de aire.

25

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, donde el secado realizado en la etapa (d) es parcial y completo.

30

12. Uso del imán según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, como parte de un generador.

13. Uso según la reivindicación 12, donde el generador se selecciona de entre un generador de turbina eléctrica, un volante de inercia y un generador de olas.

35

14. Uso del imán según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, como parte de un vehículo automóvil.

FIG. 1

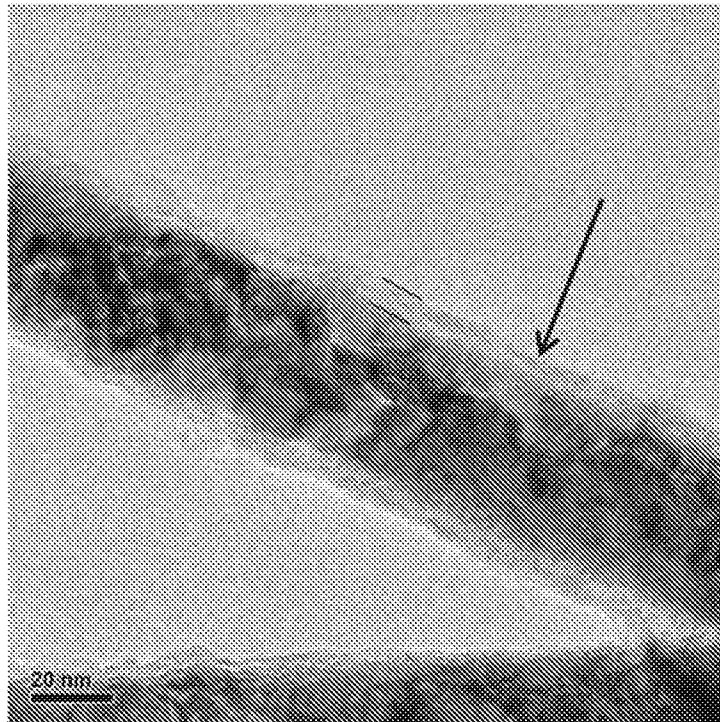


FIG. 2

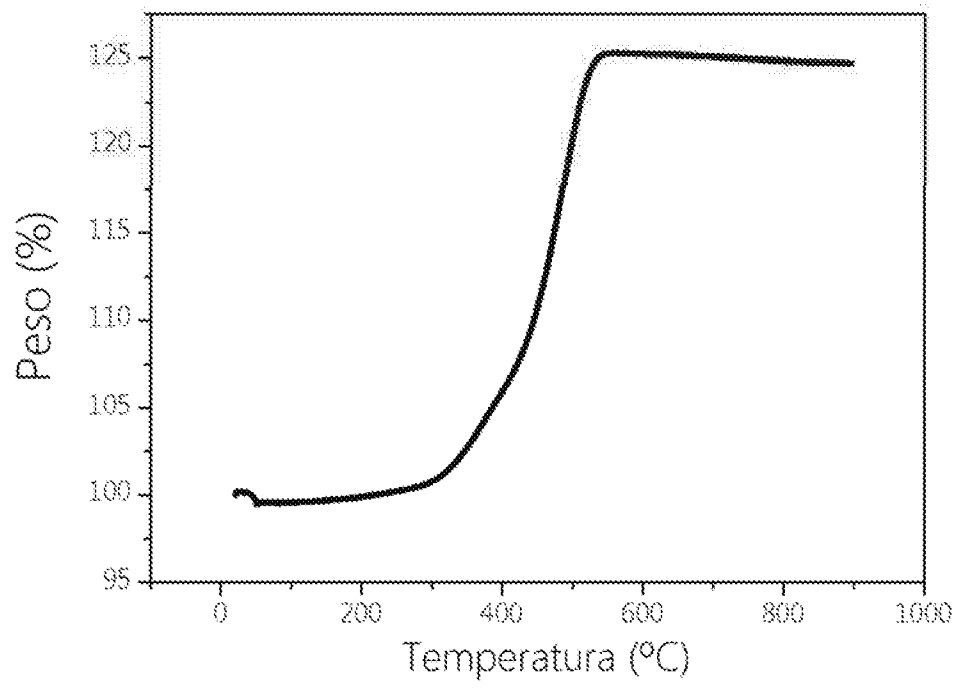


FIG. 3

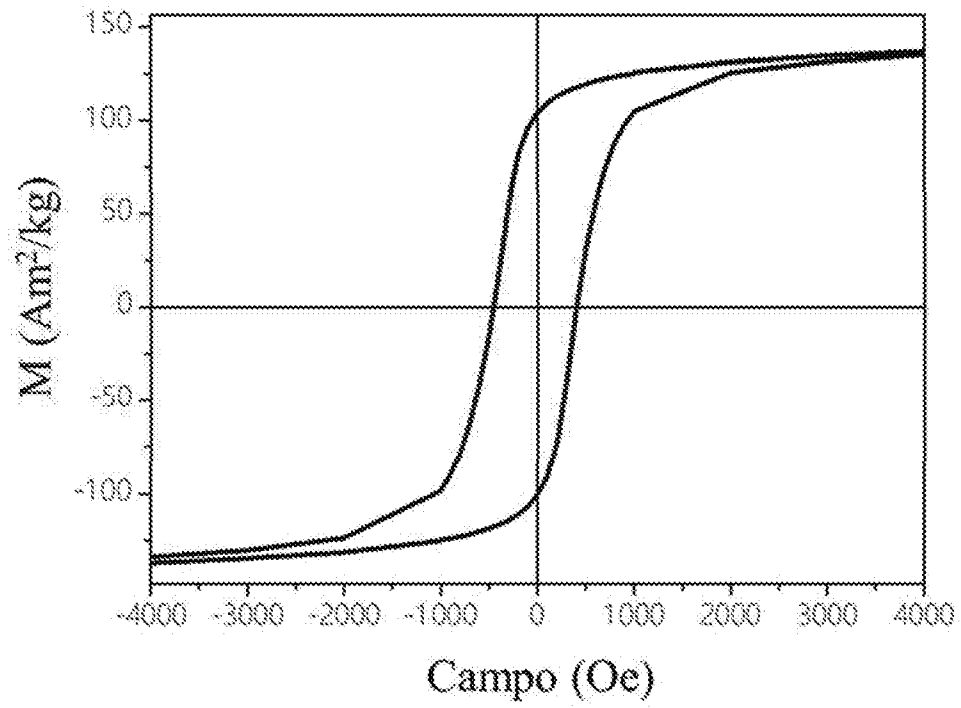


FIG. 4

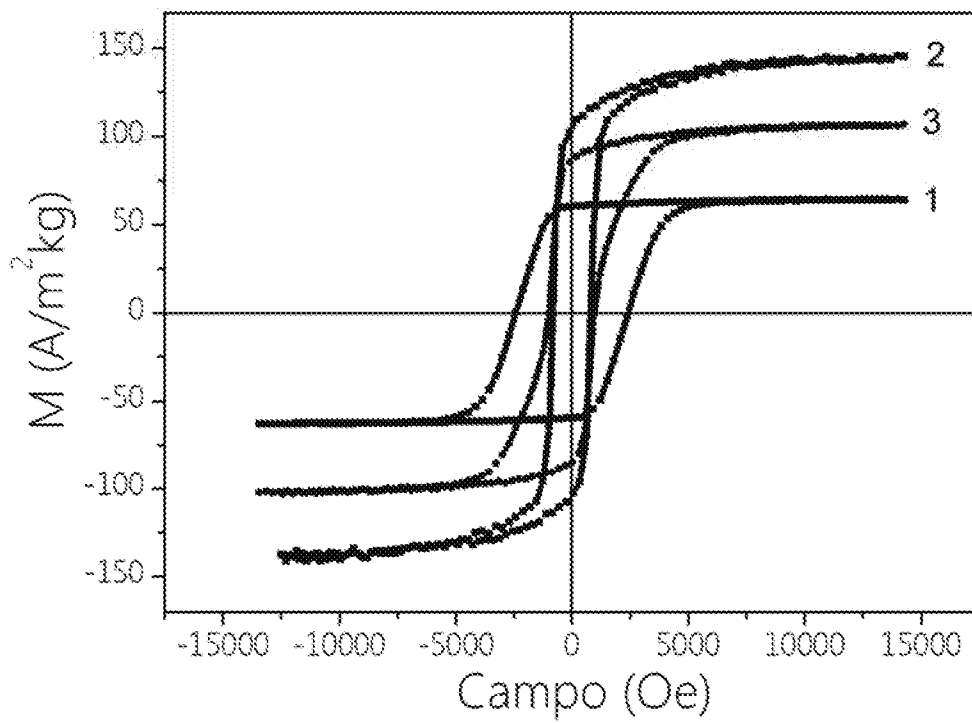


FIG. 5

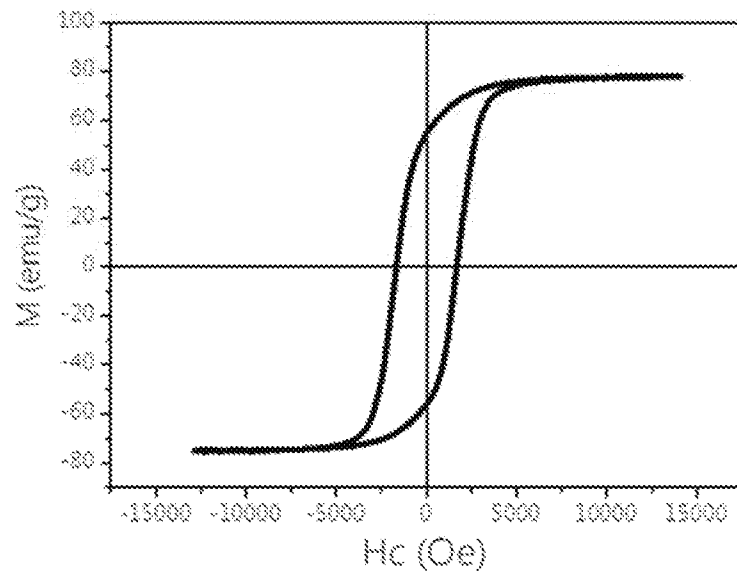


FIG. 6

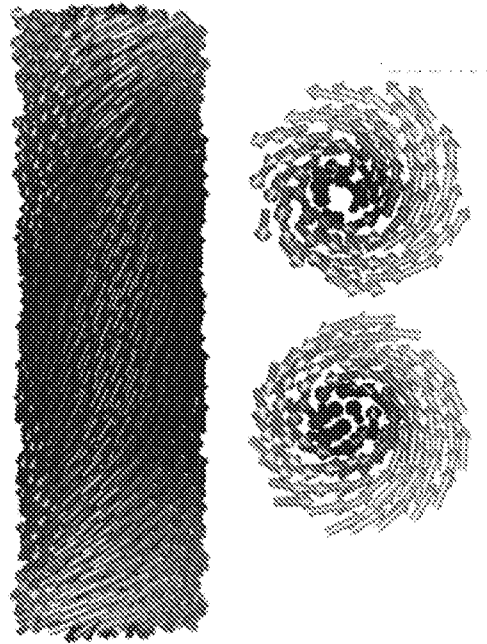


FIG. 7a

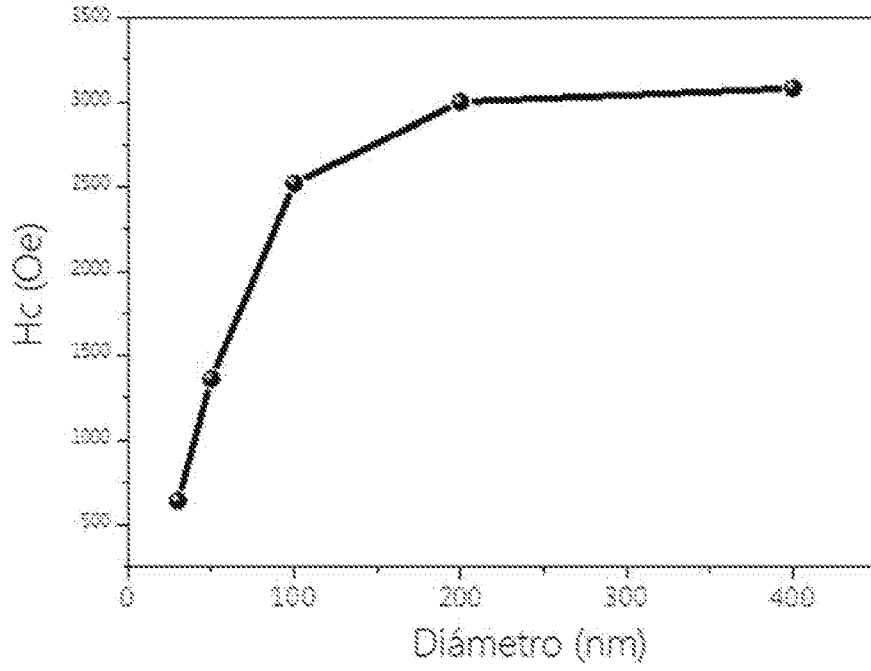
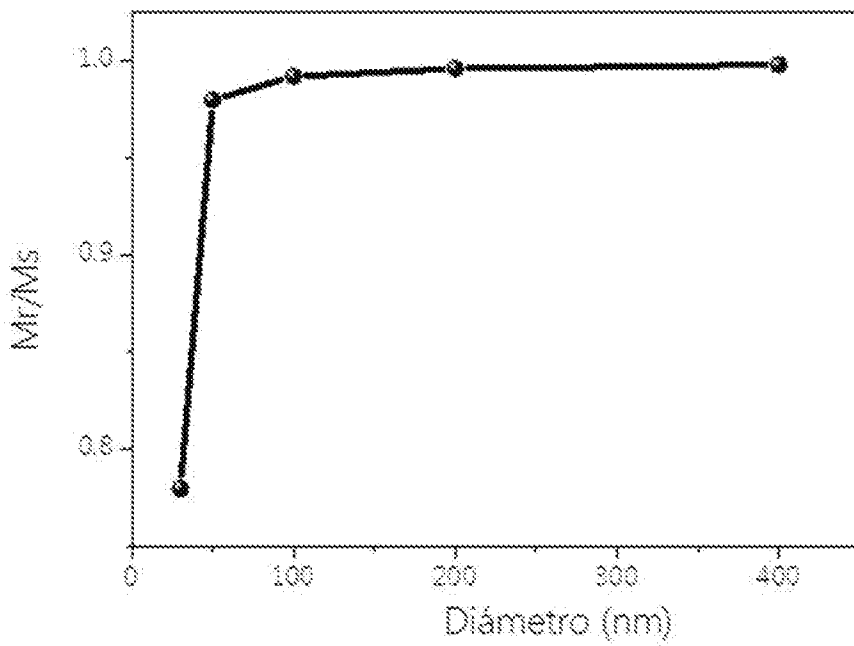


FIG. 7b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2019/070848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)
H01F, C25C

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 practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GORBACHEV, E.A., et al., Synthesis and magnetic properties of the exchange-coupled SrFe _{10.7} Al _{1.3} O ₁₉ /Co composite, MENDELEEV COMMUNICATIONS, 07/08/2018, Vol. 28, pp. 401 - 403, ISSN 0959-9436, <DOI: doi:10.1016/j.mencom.2018.07.020> Abstract; fig.2.	1-14
A	KHAMENEH, K., et al., Surfactant-Assisted Electrodeposition of CoFe-Barium Hexaferrite Nanocomposite Thin Films, Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 2014, Vol. 47, pp. 51-56. Abstract; figs.	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier 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 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
02/03/2020

Date of mailing of the international search report
(04/03/2020)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. García Poza

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2019/070848

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COJOCARU, P., et al., Nanowires of NiCo/barium ferrite magnetic composite by electrodeposition, MATERIALS LETTERS, 23/05/2011, Vol. 65, pp. 2765 - 2768, ISSN 0167-577X, <DOI: doi:10.1016/j.matlet.2011.05.085> Abstract; fig.3.	1-14
A	YANG, X., et al., Magnetic properties and BSA adsorption of nano-Fe-embedded BaFeO porous microfibers via organic gel-thermal selective reduction process, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 03/04/2012, Vol. 63, pp. 8-15, ISSN 1573-4846,, <DOI: doi:10.1007/s10971-012-2755-1> Abstract; paragraph: "Experimental".	1-14

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01F7/02 (2006.01)

H01F41/00 (2006.01)

C25C1/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2019/070848

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
H01F, C25C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	GORBACHEV, E.A., et al., Synthesis and magnetic properties of the exchange-coupled SrFe _{10.7} Al _{1.3} O ₁₉ /Co composite, MENDELEEV COMMUNICATIONS, 07/08/2018, Vol. 28, Páginas 401 - 403, ISSN 0959-9436, <DOI: doi:10.1016/j.mencom.2018.07.020> Resumen; fig.2.	1-14
A	KHAMENEH, K., et al., Surfactant-Assisted Electrodeposition of CoFe-Barium Hexaferrite Nanocomposite Thin Films, Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 2014, Vol. 47, páginas 51-56. Resumen; figs.	1-14

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
02/03/2020

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
04 de marzo de 2020 (04/03/2020)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. García Poza
Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2019/070848

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	<p>COJOCARU, P., et al., Nanowires of NiCo/barium ferrite magnetic composite by electrodeposition, MATERIALS LETTERS, 23/05/2011, Vol. 65, páginas 2765 - 2768, ISSN 0167-577X, <DOI: doi:10.1016/j.matlet.2011.05.085> Resumen; fig.3.</p>	1-14
A	<p>YANG, X., et al., Magnetic properties and BSA adsorption of nano-Fe-embedded BaFeO porous microfibers via organic gel-thermal selective reduction process, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 03/04/2012, Vol. 63, páginas 8-15, ISSN 1573-4846,, <DOI: doi:10.1007/s10971-012-2755-1> Resumen; apartado: “Experimental”.</p>	1-14

CLASIFICACIONES DE INVENCION

H01F7/02 (2006.01)

H01F41/00 (2006.01)

C25C1/00 (2006.01)