

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 658 648

⁽¹³⁾ C2

(51) МПК

H01F 1/26 (2006.01)

B22F 1/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

H01F 1/26 (2006.01); B22F 1/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016122095, 04.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.11.2014

Дата регистрации:
22.06.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.11.2013 EP 13 191 747.8

(43) Дата публикации заявки: 11.12.2017 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 22.06.2018 Бюл. № 18

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 06.06.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2014/073719 (04.11.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/067608 (14.05.2015)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ПАГАНО Зандро (DE),
ХВАНГ Джэ Хунг (DE),
ЛИБШЕР Ральф (DE),
ПРЕХТЛЬ Франк (DE),
КОХ Оливер (DE),
ВАТЦЕНБЕРГЕР Отто (DE),
КЛОКК Фолькер (DE)

(73) Патентообладатель(и):
БАСФ СЕ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: DE 19807634 A1, 26.11.1998. RU
2367045 C2, 10.09.2009. RU 2299786 C2,
27.05.2007. US 5989304 A, 23.11.1999.

R
U
C
2
8
4
9
8
5
2
6
U
R

R
U
2
6
5
8
6
4
8
C
2

(54) ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЙ МАГНИТНО-МЯГКИЙ ПОРОШОК

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к магнитно-мягкому порошку и способу нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок. Порошок содержит по меньшей мере одну из следующих фторсодержащих композиций: а) фторсодержащую композицию формулы $\text{Si}_{1-0,75c}\text{M2}_c\text{O}_{2-0,5d}\text{F}_d$ (II), где с находится в диапазоне от 0.005 до 0.17, d находится в диапазоне от 0.015 до 0.52, M2 представляет собой В или Al; или с) фторсодержащую композицию формулы $\text{Si}_{1-1,25e}\text{P}_e\text{O}_{2-0,5f}\text{F}_f$ (III), где e находится в диапазоне от 0.003 до 0.10, f находится в диапазоне от 0.015 до 0.52. Изобретение позволяет достичь хорошей термостабильности, высокого

состоящей из H, C₁₋₆ алкила, фенила и бензила;
или b) фторсодержащую композицию формулы

$\text{Si}_{1-0,75c}\text{M2}_c\text{O}_{2-0,5d}\text{F}_d$ (II), где с
находится в диапазоне от 0.005 до 0.17, d
находится в диапазоне от 0.015 до 0.52, M2
представляет собой В или Al; или с)
фторсодержащую композицию формулы

$\text{Si}_{1-1,25e}\text{P}_e\text{O}_{2-0,5f}\text{F}_f$ (III), где e находится
в диапазоне от 0.003 до 0.10, f находится в
диапазоне от 0.015 до 0.52. Изобретение позволяет
достичь хорошей термостабильности, высокого

R U 2 6 5 8 6 4 8 C 2

удельного сопротивления и высокой магнитной проницаемости при применении в магнитных

сердечниках. 4 н. и 11 з.п. ф-лы, 6 табл.

R U 2 6 5 8 6 4 8 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19)

RU (11)

2 658 648⁽¹³⁾ C2

(51) Int. Cl.
H01F 1/26 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
H01F 1/26 (2006.01); *B22F 1/00* (2006.01)

(21)(22) Application: 2016122095, 04.11.2014

(24) Effective date for property rights:
04.11.2014

Registration date:
22.06.2018

Priority:

(30) Convention priority:
06.11.2013 EP 13 191 747.8

(43) Application published: 11.12.2017 Bull. № 35

(45) Date of publication: 22.06.2018 Bull. № 18

(85) Commencement of national phase: 06.06.2016

(86) PCT application:
EP 2014/073719 (04.11.2014)

(87) PCT publication:
WO 2015/067608 (14.05.2015)

Mail address:
105064, Moskva, a/ya 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapelnikov i partnery"

(72) Inventor(s):

PAGANO Zandro (DE),
KHVANG Dzhae Khiung (DE),
LIBSHER Ralf (DE),
PREKHTL Frank (DE),
KOKH Oliver (DE),
VATTSENBERGER Otto (DE),
KLOKK Folker (DE)

(73) Proprietor(s):
BASF SE (DE)

C 2
C 8
C 4
C 6
C 8
C 2

R U
2 6 5 8 6 4 8

C 2

(54) TEMPERATURE-STABLE SOFT-MAGNETIC POWDER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a soft-magnetic powder and a method of coating a soft-magnetic powder. Powder comprises at least one of the following fluorine-containing compositions: a) a fluorine-containing composition of formula

Si_{1-0,25a}M_{1a}O_{2-0,5b}F_b (I), where a is in the range from 0.015 to 0.52, b is in the range from 0.015 to 0.52, M1 is H, K, Rb, Cs or NR₄¹, where each R¹ is independently selected from the group consisting of H, C₁₋₆ alkyl, phenyl and benzyl; or b) a fluorine-

containing composition of formula
Si_{1-0,75c}M_{2c}O_{2-0,5d}F_d (II), where c is in the range from 0.005 to 0.17, d is in the range from 0.015 to 0.52, M2 is B or Al; or c) a fluorine-containing composition of formula

Si_{1-1,25e}P_eO_{2-0,5f}F_f (III), where e is in the range from 0.003 to 0.10, f is in the range from 0.015 to 0.52.

EFFECT: invention makes it possible to achieve good thermal stability, high specific resistance and high magnetic permeability when used in magnetic cores.

15 cl, 6 tbl

Настоящее изобретение относится к магнитно-мягкому порошку и способу нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок. Настоящее изобретение касается также применения описанного магнитно-мягкого порошка и электронного компонента, содержащего описанный магнитно-мягкий порошок.

5 Распространенное применение магнитно-мягкого порошка включает магнитные сердечники, которые служат куском магнитного материала с высокой магнитной проницаемостью, применяющимся для локализации и управления магнитными полями в электрических, электромеханических и магнитных устройствах, таких как 10 электромагниты, трансформаторы, электромоторы, индукционные катушки и магнитные устройства. Данные компоненты обычно производятся в разных формах и размерах путем формования магнитно-мягкого порошка в форме под высоким давлением.

В электронике, особенно в системах на переменном токе (AC), двумя ключевыми характеристиками магнитного сердечника являются магнитная проницаемость и характеристика потери в сердечнике. В данном контексте, магнитная проницаемость 15 материала показывает его способность намагничиваться или его способность нести магнитный поток. Магнитная проницаемость определяется как соотношение индуцированного магнитного потока и намагничивающей силы или силы поля. Когда магнитный материал подвергается воздействию быстро меняющегося поля, общая энергия сердечника уменьшается вследствие потерь на гистерезис и/или потерь на 20 вихревые токи. Потери на гистерезис вызваны неизбежными потерями энергии на преодоление сохраненного магнитного момента в сердечнике. Потери на вихревые токи вызваны созданием электрических токов в сердечнике из-за изменяющегося потока, вызванного условиями переменного тока, и приводят в общем к потерям на сопротивление.

25 В целом, устройства для применения при высоких частотах чувствительны к потерям в сердечнике, и для уменьшения потерь на вихревые токи желательна хорошая изоляция частиц магнитно-мягкого порошка. Самый простой способ достижения этой цели состоит в увеличении толщины изолирующего слоя на каждой частице. Однако, чем толще изолирующий слой, тем ниже становится плотность сердечника из магнитно- 30 мягких частиц, и плотность потока в сердечнике снижается. Таким образом, для производства сердечника из магнитно-мягкого порошка, имеющего оптимальные ключевые характеристики, необходимо одновременно повышать сопротивление и плотность сердечника.

Другой аспект изоляции касается температурных характеристик и долговечности 35 изолирующего слоя. Особо высокие температуры могут привести к разрушению изолирующего слоя путем формирования трещин, которые способствуют возникновению потерь на вихревые токи. Таким образом, термостабильность является дополнительным требованием при производстве сердечников из магнитно-мягкого порошка, обладающего оптимальными характеристиками. В идеальном случае частицы должны 40 быть покрыты тонким изолирующим слоем, обеспечивающим высокое удельное сопротивление и высокую плотность, при стабильной работе в условиях повышенных температур.

Существуют различные подходы для предотвращения разрушения изолирующего слоя из-за температурных эффектов. В японской патентной заявке JP 2010251437 A 45 описан магнитный порошок с нанесенным покрытием, где покрытие включает фторид магния (MgF_2). В частности, железный порошок покрыт пленочным покрытием, содержащим фторид магния и лубрикант, где лубрикант расположен между слоями фторида магния.

Патентная заявка США US 2008/0117008 A1 касается магнита, содержащего магнитный порошок. Магнитный порошок покрыт оксидным связующим агентом и изолирующей пленкой, где изолирующая пленка находится между магнитным порошком и оксидным связующим. Оксидный связующий агент включает стекловидный оксид, 5 такой как диоксид кремния. Изолирующая пленка включает фторид редкоземельного металла.

Международная заявка WO 98/005454 A1 касается железосодержащей порошковой композиции для порошковой металлургии, имеющей улучшенные характеристики текучести и прессуемости. Способ обработки данного железосодержащего порошка 10 включает смешивание порошков, таких как кремний-оргanoаллокси-соединение и кремний-органическое соединение, со сплавом-лубрикантом и силиконовым маслом. На полученную смесь наносят фторсодержащую систему в качестве агента для обработки поверхности.

В других подходах применяют фтор- и углеродсодержащие композиции для усиления 15 отталкивающих свойств. В патентной заявке Японии JP 2001192842 A описан металлический материал, на который нанесен агент для обработки металлов, состоящий из раствора, содержащего алкоксид металла. Пленка покрытия на порошке железа содержит SiO_2 и углеродный компонент, включающий фторированные соединения (например, фторалкил углерод) для усиления отталкивающих свойств.

Известные способы формирования изолирующих слоев на магнитных частицах 20 обычно влияют на одну из ключевых характеристик, т.е. плотность потока или сопротивление. Однако, если частицы, на которые нанесен изолирующий слой, подвергаются температурам выше 120°C, предпочтительно выше 150°C, в течение пары часов, то в изолирующем слое могут образовываться трещины, которые приводят к 25 усилиению вихревых токов и снижению сопротивления. Поэтому в данной области техники все еще есть потребность в дальнейшем улучшении изолирующего слоя на магнитно-мягком порошке, в целях достижения оптимальных результатов для магнитных сердечников, получаемых из таких порошков.

Поэтому задачей настоящего изобретения является разработка магнитно-мягкого 30 порошка с нанесенным покрытием и соответствующего способа нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок, что позволяет достичь хорошей термостабильности, высокого удельного сопротивления и высокой магнитной проницаемости при применении в магнитных сердечниках. Кроме того, задача настоящего изобретения 35 состоит в разработке способа, который позволяет достичь указанные выше задачи простым и экономичным образом. Другой задачей настоящего изобретения является разработка электронных компонентов, содержащих магнитно-мягкий порошок с хорошей термостабильностью, высоким удельным сопротивлением и высокой магнитной проницаемостью.

Поставленные задачи были решены с помощью магнитно-мягкого порошка, на 40 который нанесено кремниевое покрытие, содержащее по меньшей мере одну из следующих фторсодержащих композиций:

а) фторсодержащую композицию формулы (I)



45 где

а находится в диапазоне от 0.015 до 0.52,

б находится в диапазоне от 0.015 до 0.52,

М1 представляет собой H, K, Rb, Cs или NR^1_4 , где каждый R^1 независимо выбран из

группы, состоящей из H, C₁₋₆ алкила, фенила и бензила;

б) фторсодержащую композицию формулы (II)



где

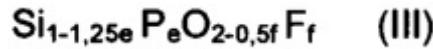
c находится в диапазоне от 0.005 до 0.17,

d находится в диапазоне от 0.015 до 0.52,

M2 представляет собой В или Al;

или

с) фторсодержащую композицию формулы (III)



где

e находится в диапазоне от 0.003 до 0.10,

f находится в диапазоне от 0.015 до 0.52.

Настоящее изобретение касается также способа нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок, в котором магнитно-мягкий порошок смешивают с

кремнийсодержащим раствором, содержащим растворимый фторирующий агент.

Настоящее изобретение касается также магнитно-мягкого порошка, полученного описанным способом, или магнитно-мягкого порошка, на который нанесено покрытие,

по настоящему изобретению. Настоящее изобретение касается также применения магнитно-мягкого порошка, на который нанесено покрытие, для производства

электронных компонентов, в частности магнитных сердечников, а также электронного компонента, в частности магнитного сердечника, содержащего магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие.

Приведенное далее описание касается магнитно-мягкого порошка, на который нанесено покрытие, а также способа нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок, описанных в настоящем изобретении. В частности, варианты магнитно-мягкого порошка, фторсодержащей композиции и растворимого фторирующего агента применимы к магнитно-мягкому порошку, на который нанесено покрытие, к способу нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок, и к получаемому таким способом магнитно-мягкому материалу.

В настоящем изобретении описан способ нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок и соответствующий порошок, на который нанесено покрытие, который оптимально подходит для производства электронных компонентов. В частности,

магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие по настоящему изобретению, позволяет обеспечить высокую термическую долговечность, высокое удельное сопротивление и высокую магнитную проницаемость, в случае его применения для производства электронных компонентов, таких как магнитные сердечники. Кроме того, благодаря простоте предлагаемого способа, можно обеспечить высокую

стабильность характеристик от партии к партии, что опять-таки делает возможным надежное производство электронных компонентов. В целом, магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие по настоящему изобретению, облегчает производство

электронных компонентов с уникальными рабочими электромагнитными характеристиками и высокой термической долговечностью, в особенности для температур >120°C, и предпочтительно >150°C.

В контексте настоящего изобретения, индивидуальные компоненты, например Si, O, F, из фторсодержащих композиций могут быть равномерно распределены по всему кремниевому покрытию. В этом случае, указанные в настоящем тексте фторсодержащие

композиции означают композиции для получения гомогенного кремниевого покрытия. Альтернативно, кремниевое покрытие может быть негомогенным. В этом случае, индивидуальные компоненты из описанных в настоящем тексте фторсодержащих композиций отражают среднее значение для всего объема композиции кремниевого покрытия. Например, кремниевое покрытие может содержать один или больше слоев диоксида кремния (SiO_2) и один или больше слоев, дополнительно содержащих фторсодержащий компонент. Описанные в настоящем тексте фторсодержащие композиции в этом случае отражают среднюю композицию для слоистого или негомогенного кремниевого покрытия.

В контексте настоящего изобретения, указание процентов по массе (масс. %) означает долю от общей массы магнитно-мягкого порошка, если не указано иное. Например, раствор для нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок включает описанный выше растворимый фторирующий агент и, необязательно, другие компоненты, такие как растворитель. В данном случае, масс. % означает долю от общей массы магнитно-мягкого порошка, который обрабатывают данным раствором, если явным образом не указано иное. Поэтому указанные масс. % рассчитаны относительно общей массы магнитно-мягкого порошка, исключая другие компоненты, например из раствора.

Магнитно-мягкий порошок по настоящему изобретению содержит различные частицы, состоящие из магнитно-мягкого материала. Такие порошки содержат частицы со средним размером между 0.5 и 250 мкм, предпочтительно между 2 и 150 мкм, более предпочтительно между 2 и 10 мкм. Данные частицы могут варьироваться по форме. В отношении формы возможны многочисленные варианты, известные квалифицированным специалистам в данной области. Частицы порошка могут иметь, например, игловидную форму, цилиндрическую форму, форму плоских пластин, каплевидную, сплющенную или сферическую форму. Мягкие магнитные частицы с различной формой частиц доступны из коммерческих источников. Предпочтительной является сферическая форма, поскольку на такие частицы легче нанести покрытие, что по факту приводит к более эффективной изоляции от электрического тока.

В качестве магнитно-мягкого материала можно применять элементарный металл, сплав или смесь одного или больше элементарных металлов с одним или больше сплавами. Типичные элементарные металлы включают Fe, Co и Ni. Сплавы могут включать Fe-содержащие сплавы, такие как Fe-Si сплав, Fe-Si-Cr сплав, Fe-Si-Ni-Cr сплав, Fe-Al сплав, Fe-N сплав, Fe-Ni сплав, Fe-C сплав, Fe-B сплав, Fe-Co сплав, Fe-P сплав, Fe-Ni-Co сплав, Fe-Cr сплав, Fe-Mn сплав, Fe-Al-Si сплав и ферриты, или сплавы на основе редкоземельных металлов, в частности сплав на основе редкоземельного металла и Fe, такой как Nd-Fe-B сплав, Sn-Fe-N сплав или Sm-Co-Fe-Cu-Zr сплав, или Sr-феррит, или Sm-Co сплав. В предпочтительном варианте осуществления, магнитно-мягким материалом служит Fe или Fe-содержащие сплавы, такие как Fe-Si-Cr, Fe-Si или Fe-Al-Si.

В особенно предпочтительном варианте осуществления, Fe служит магнитно-мягким материалом, и магнитно-мягкий порошок представляет собой порошок карбонильного железа. Карбонильное железо можно получить известными способами путем термического разложения пентакарбонила железа в газовой фазе, как описано, например, в книге Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Том A 14, стр 599, или в немецком патенте DE 3428121 или в DE 3940347, и оно содержит особо чистое металлического железо.

Порошок карбонильного железа представляет собой серый тонкоизмельченный порошок металлического железа, имеющий низкое содержание вторичных компонентов

и состоящий главным образом из сферических частиц, имеющих средний диаметр до 10 мкм. Невосстановленный порошок карбонильного железа, являющийся предпочтительным по настоящему изобретению, имеет содержание железа >97 масс. % (относительно общей массы порошка), содержание углерода <1.5 масс. %, содержание азота <1.5 масс. % и содержание кислорода <1.5 масс. %. Восстановленный порошок карбонильного железа, являющийся предпочтительным в способе по настоящему изобретению, имеет содержание железа >99.5 масс. % (относительно общей массы порошка), содержание углерода <0.1 масс. %, содержание азота <0.01 масс. % и содержание кислорода <0.5 масс. %. Средний диаметр частиц порошка предпочтительно составляет от 1 до 10 мкм, и их удельная площадь поверхности (БЭТ частиц порошка) предпочтительно составляет от 0.1 до 2.5 м²/г.

Кремниевое покрытие может содержать фторсодержащие композиции, отвечающие формуле (I), композиции, отвечающие формуле (II), композиции, отвечающие формуле (III), или их смеси. Также, кремниевое покрытие может содержать одну или больше фторсодержащих композиций, отвечающих формуле (I), одну или больше фторсодержащих композиций, отвечающих формуле (II), одну или больше фторсодержащих композиций, отвечающих формуле (III), или их смеси. Например, кремниевое покрытие может содержать смесь фторсодержащих композиций, отвечающих формуле (I), смесь фторсодержащих композиций, отвечающих формуле (II) или смесь фторсодержащих композиций, отвечающих формуле (III).

В одном варианте осуществления, кремниевое покрытие содержит фторсодержащую композицию формулы (I)

Si_{1-0,25a}M_{1a}O_{2-0,5b}F_b (I).

В приведенной выше формуле (I), M1 представляет собой H, K, Rb, Cs или NR¹₄, где каждый R¹ независимо выбран из группы, состоящей из H, C₁₋₆ алкила, фенила и бензила; предпочтительно M1 представляет собой H, Cs или NH₄, особенно предпочтительно Cs или NH₄.

Во фторсодержащей композиции формулы (I), индекс a представляет собой число в диапазоне от 0.015 до 0.52, предпочтительно в диапазоне от 0.05 до 0.3, и особенно предпочтительно от 0.1 до 0.25,

Индекс b представляет собой число в диапазоне от 0.015 до 0.52, предпочтительно в диапазоне от 0.05 до 0.3, и особенно предпочтительно от 0.1 до 0.25.

В другом варианте осуществления, кремниевое покрытие содержит фторсодержащую композицию формулы (II)

Si_{1-0,75c}M_{2c}O_{2-0,5d}F_d (II).

В приведенной выше формуле (II), M2 представляет собой В или Al, предпочтительно B.

Во фторсодержащей композиции формулы (II), индекс c представляет собой число в диапазоне от 0.005 до 0.17, предпочтительно в диапазоне от 0.015 до 0.1, и особенно предпочтительно от 0.03 до 0.08,

Индекс d представляет собой число в диапазоне от 0.015 до 0.52, предпочтительно в диапазоне от 0.05 до 0.3, и особенно предпочтительно от 0.1 до 0.25.

В другом варианте осуществления, кремниевое покрытие содержит фторсодержащую композицию формулы (III)

$\text{Si}_{1-1,25e} \text{PeO}_{2-0,5f} F_f$ (III).

В приведенной выше формуле (III), индекс e представляет собой число в диапазоне от 0.003 до 0.10, предпочтительно в диапазоне от 0.01 до 0.07, и особенно предпочтительно от 0.02 до 0.06.

Индекс f представляет собой число в диапазоне от 0.015 до 0.52, предпочтительно в диапазоне от 0.05 до 0.3, и особенно предпочтительно от 0.1 до 0.25.

Кремниевое покрытие может содержать от 0.1 до 5 масс. %, предпочтительно от 0.3 до 3 масс. %, и особенно предпочтительно от 0.5 масс. % до 1.5 масс. % по меньшей мере одной фторсодержащей композиции формулы (I), (II) или (III).

Помимо указанных выше кремниевых покрытий, покрытие может также иметь в своей основе оксиды металлов, такие как оксид алюминия (Al_2O_3), оксид магния (MgO) или оксид титана (TiO_2 , TiO , Ti_2O_3). Такие покрытия можно получить путем разложения

алкоксидов металлов. Алкоксиды металлов обычно представлены формулой $M_4(\text{Or}^1)$ (Or^2).(Or^n), где M_4 представляет собой металл, а n - это валентность металла, r^1 , r^2 , r^n означают органические остатки, которые могут быть одинаковыми или разными.

Например, r означает линейный или разветвленный алкил, или замещенный или незамещенный арил. В данном случае, r означает C_1-C_8 алкил, такой как метил, этил,

н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил или трет-бутил, н-гексил, 2-этилгексил, или C_6-C_{12} арил, такой как фенил, 2-, 3- или 4-метилфенил, 2,4,6-

триметилфенил или нафтил. Предпочтительными являются метил, этил и изо-пропил. Ниже описаны дополнительные подробности способа нанесения на магнитно-мягкий порошок покрытия оксида металла, в частности SiO_2 .

Кроме того, фторсодержащий компонент во фторсодержащей композиции может быть внедрен в состав SiO_2 матрицы и/или связан с поверхностью SiO_2 покрытия.

Фторсодержащий компонент во фторсодержащей композиции может быть гомогенно или негомогенно распределен в SiO_2 матрице. Например, кремниевое покрытие может

включать один или больше слоев SiO_2 покрытия, и один или больше слоев

фторсодержащего SiO_2 покрытия. Альтернативно или дополнительно, фторсодержащий компонент во фторсодержащей композиции может быть связан с поверхностью SiO_2 покрытия, окружающего частицы магнитно-мягкого порошка, где SiO_2 покрытие может

также содержать фторсодержащий компонент фторсодержащей композиции.

В другом варианте осуществления, кремниевое покрытие имеет среднюю толщину от 2 до 100 нм, предпочтительно от 5 до 70 нм, и особенно предпочтительно от 10 до 50 нм. Кроме того, соотношение кремниевого покрытия и магнитно-мягкого материала не выше 0.1, и предпочтительно не выше 0.02. Так можно предотвратить заметное падение плотности магнитного потока в магнитном сердечнике, получаемом при формировании магнитно-мягкого порошка.

Растворимый фторирующий агент, применяемый в способе нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок, представляет собой фторирующий агент, имеющий растворимость в этаноле выше 10 г/л, предпочтительно выше 50 г/л, и особенно предпочтительно выше 100 г/л при 20°C. Альтернативно, фторирующий агент может обладать очень высокой растворимостью в воде - выше 100 г/л, предпочтительно выше 200 г/л, и особенно предпочтительно выше 500 г/л при 20°C.

Предпочтительно указанный по меньшей мере один фторирующий агент (F)

представляет собой

(A) соль формулы (IVa) или (IVb)

M1F **(IVa)**

5 **M2F₃** **(IVb)**

где

M1 представляет собой H, K, Rb, Cs или NR¹₄, где каждый R¹ независимо выбран из группы, состоящей из H, C₁₋₆ алкила, фенила и бензила; предпочтительно M1

10 представляет собой H, Cs или NH₄; особенно предпочтительно Cs; и также особенно предпочтительно NH₄;

M2 представляет собой B или Al, предпочтительно B;

(B) соединение формулы (V)

15 **(M3)₂(SiF₆)** **(V)**

где

M3 представляет собой H, Na, K, Rb, Cs или NR¹₄, где каждый R¹ независимо выбран из группы, состоящей из H, C₁₋₆ алкила, фенила и бензила; предпочтительно H или NH₄;

20 (C) соединение формулы (VI)

M3PF₆ **(VI);**

где

M3 представляет собой H, Na, K, Rb, Cs или NR¹₄, где каждый R¹ независимо выбран

25 из группы, состоящей из H, алкила, фенила и бензила; предпочтительно H или NH₄;

или

(D) аддукт кислота Льюиса - основание Льюиса, где кислота Льюиса представляет собой M2F₃

30 c

M2, который представляет собой B или Al, предпочтительно B.

Предпочтительно указанный по меньшей мере один аддукт кислота Льюиса - основание Льюиса (D) выбран из группы, состоящей из

(D1) аддукта формулы (VIIa)

35 **L₁ • s M2F₃** **(VIIa)**

где

M2 представляет собой B или Al, предпочтительно B;

L₁ представляет собой R²-O-R³ или NR⁴R⁵R⁶;

40 s представляет собой число в диапазоне от 0.5 до 1.0, предпочтительно от 0.75 до 1.0, особенно предпочтительно от 0.8 до 1.0, наиболее предпочтительно от 0.9 до 1.0;

R², R³ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из H; C₁₋₆ алкила, необязательно замещенного галогеном или гидрокси-группой; C₃₋₈ циклоалкила,

45 необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆

галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ аллокси-группой или C₂₋₆

алкенокси-группой; фенила, необязательно замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆

галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ аллокси-группой или C₂₋₆

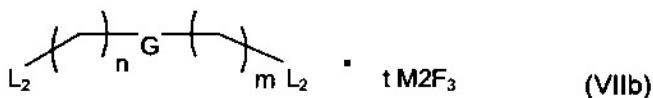
алкенокси-группой; и бензила, необязательно замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой;

⁵ или R², R³ формируют, вместе с атомом кислорода, к которому они присоединены, 3-8-членный цикл;

¹⁰ R⁴, R⁵, R⁶ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из H; C₁₋₆ алкила, необязательно замещенного галогеном или гидроксилом; фенила, необязательно замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; и бензила, необязательно замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой;

¹⁵ или два из R⁴, R⁵, R⁶ образуют, вместе с атомом азота, к которому они присоединены, 3-8-членный цикл;

(D2) аддукта формулы (VIIb)



²⁰

где

каждый M2 независимо представляет собой B или Al, предпочтительно B;

t представляет собой число в диапазоне от 0.8 до 2, предпочтительно от 1.0 до 2.0, особенно предпочтительно от 1.5 до 2.0;

²⁵ G представляет собой одинарную связь или связующую группу, выбранную из группы, состоящей из C₁₋₆ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; C₂₋₆ алкенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; C₃₋₈ циклоалкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; C₄₋₈ циклоалкенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; и C₆₋₁₄ арила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой;

³⁵

⁴⁰ m и n независимо друг от друга равны 0, 1, 2, 3 или 4, при условии что m+n≠0, когда G представляет собой одинарную связь;

каждый L₂ независимо выбран из группы, состоящей из NR⁷R⁸ и OR⁹, где

⁴⁵

R⁷, R⁸ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из H, C₁₋₆ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; фенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; и бензила, необязательно

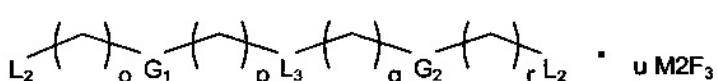
замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой;

или R^7 , R^8 формируют, вместе с атомом азота, к которому они присоединены, 3-8-
членный цикл;

R^9 выбран из группы, состоящей из H; C_{1-6} алкила; фенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой;
и бензила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой;

и

(D3) аддукта формулы (VIIc)



(VIIc)

где

каждый M_2 независимо представляет собой В или Al, предпочтительно В;

каждый L_2 независимо имеет значение, указанное в формуле (VIIb);

и представляет собой число в диапазоне от 0.8 до 3.0, предпочтительно от 1.5 до 3.0, особенно предпочтительно от 2.0 до 2.5;

G_1, G_2 независимо друг от друга представляют собой одинарную связь или связующую группу, выбранную из группы, состоящей из C_{1-6} алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой; C_{2-6} алкенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой; C_{3-8} циклоалкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой; C_{4-8} циклоалкенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой; и C_{6-14} арила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой;

L_3 представляет собой NR^{10} или O,

каждый R^{10} независимо выбран из группы, состоящей из H; C_{1-6} алкила; фенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом, C_{1-6} алcoxси-группой или C_{2-6} алленокси-группой; и бензила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C_{1-6} алкилом, C_{1-6} галогеналкилом, C_{1-6} гидроксиалкилом, C_{2-6} алкенилом,

C_{1-6} алcoxи-группой или C_{2-6} алкенокси-группой;

о, р, q и r независимо друг от друга равны 0, 1, 2, 3 или 4, при условии что о+р \neq 0, когда G_1 представляет собой одинарную связь, и q+r \neq 0, когда G_2 представляет собой одинарную связь.

Квалифицированному специалисту в данной области будет очевидно, что значения s, t и u в указанных выше общих формулах (VIIa), (VIIb) и (VIIc) все представляют собой средние значения для всех молекул конкретного фторирующего агента.

Предпочтительно аддукт (D1) формулы (VIIa) представляет собой аддукт кислоты Льюиса BF_3 ; L1 предпочтительно выбран из H_2O ; тетрагидрофурана (ТГФ);

тетрагидропирана (THP); R^2-O-R^3 , где R^2 и R^3 независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, изо-пропила и бензила; $H-O-R^3$, где R^3 выбран из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, изопропила, фенила и бензила; амиака, 15 пирролидина, пиперидина; NHR^5R^6 , где R^5 и R^6 независимо выбраны из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, изо-пропила, фенила и бензила; NH_2R^6 , где R^6 выбран из группы, состоящей из метила, этила, н-пропила, изопропила, фенила и бензила, более предпочтительны H_2O ; ТГФ; THP; диэтиловый эфир; амиак, этиламин, изопропиламин и бензиламин. В особенно предпочтительном варианте настоящего изобретения, L1 представляет собой этиламин, изопропиламин и бензиламин.

Среднее число молекул $M2F_3$ в аддуктах кислота Льюиса - основание Льюиса (D1) формулы (VIIa) находится в диапазоне от 0.5 до 1.0, предпочтительно от 0.75 до 1.0, особенно предпочтительно от 0.8 до 1.0, более предпочтительно от 0.9 до 1.0, т.е. 25 фторирующий агент формулы (VIIa) может представлять собой смесь свободного основания Льюиса и аддуктов кислота Льюиса - основание Льюиса, содержащих одну молекулу $M2F_3$.

Предпочтительно аддукт формулы (VIIb) представляет собой аддукт кислоты Льюиса BF_3 , и основание Льюиса выбрано из группы, состоящей из этилендиамина, 1,2-циклогександиамина, диаминоциклогексана, о-фенилендиамина, п-фенилендиамина, 30 м-фенилендиамина и изофорондиамина (IPDA).

Среднее число молекул $M2F_3$ в аддуктах кислота Льюиса - основание Льюиса (D2) формулы (VIIb) находится в диапазоне от 0.8 до 2, предпочтительно от 1.0 до 2.0, особенно предпочтительно от 1.5 до 2.0, т.е. фторирующий агент формулы (VIIb) может 35 представлять собой смесь свободного основания Льюиса, аддуктов кислота Льюиса - основание Льюиса, содержащих одну молекулу $M2F_3$, и аддуктов кислота Льюиса - основание Льюиса, содержащих две молекулы $M2F_3$.

Предпочтительно аддукт формулы (VIIc) представляет собой аддукт BF_3 и

40 диэтилентриамина.

Среднее число молекул $M2F_3$ в аддуктах кислота Льюиса - основание Льюиса (D3) формулы (VIIc) находится в диапазоне от 0.8 до 3.0, предпочтительно от 1.5 до 3.0, особенно предпочтительно от 2.0 до 2.5, т.е. фторирующий агент формулы (VIIc) может 45 представлять собой смесь свободного основания Льюиса, аддуктов кислота Льюиса - основание Льюиса, содержащих одну молекулу $M2F_3$, аддуктов кислота Льюиса - основание Льюиса, содержащих две молекулы $M2F_3$, и аддуктов кислота Льюиса - основание Льюиса, содержащих три молекулы $M2F_3$.

В зависимости от способа получения аддуктов формул (VIIa), (VIIb) и (VIIc), особенно от мольного соотношения применяемых исходных веществ, можно влиять на среднее число молекул M₂F₃ в получаемых аддуктах кислота Льюиса - основание Льюиса.

Особенно предпочтительный растворимый фторирующий агент (F) выбран из группы, состоящей из CsF, NH₄F, H₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆, BF₃-изофорондиамина, BF₃-изопропиламина, BF₃-этиламина и BF₃-бензиламина.

Для покрытия магнитно-мягкого порошка диоксидом кремния (SiO₂),

кремнийсодержащий раствор предпочитительно содержит аллоксид кремния, который добавляют в кремнийсодержащий раствор в один или больше приемов. Подходящими аллоксидами кремния являются, например, тетраметилортосиликат (TMOS),

тетраэтилортосиликат (TEOS), тетрапропилортосиликат и тетраизопропилортосиликат или их смеси. Такие аллоксиды кремния дают растворимую форму кремния без воды или гидрокси-групп. Таким образом, можно получить контролируемый

гидролизованный кремниевый продукт. Предпочтителен TEOS в качестве аллоксида кремния. Также можно применять силаны с одной или тремя O-группами, где г представляет собой описанный выше остаток, и две или одна X₁ группа(-ы) напрямую связаны с силаном, соответственно, где X₁ представляет собой остаток, такой как H, метил, этил, C₃-C₁₈ или пропиламин, или еще более сложные примеры, такие как (3-

глицидилоксипропил)триэтоксисилан, а также их смеси, которые можно дополнительно смешивать с любым из указанных выше аллоксидов кремния.

Магнитно-мягкий порошок предпочтительно смешивают с кремнийсодержащим раствором, и растворимый фторирующий агент добавляют после по меньшей мере частичной обработки магнитно-мягкого порошка кремнийсодержащим раствором.

Например, растворимый фторирующий агент добавляют во время обработки кремнийсодержащим раствором и/или сразу после обработки кремнийсодержащим раствором. В данном случае, «сразу после обработки кремнийсодержащим раствором» относится к стадии, непосредственно следующей за последней стадией обработки кремнийсодержащим раствором. Последняя стадия обработки кремнийсодержащим раствором в типичном случае представляет собой или включает в себя дистилляцию и сушку магнитно-мягкого порошка, на который нанесено покрытие, что дает сухой магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие. На стадии сразу после обработки кремнийсодержащим раствором можно добавлять растворитель, включающий фторирующий агент, к магнитно-мягкому порошку, на который нанесено покрытие, получая магнитно-мягкий порошок, на который нанесено кремниевое покрытие, включающее одну из описанных выше фторсодержащих композиций.

В принципе, раствор может иметь в своей основе другие металлы и содержать соответствующие аллоксиды металлов, в целях нанесения на магнитно-мягкий порошок оксида металла. Например, раствор может иметь в своей основе титан, магний (Mg)

или алюминий, для получения покрытия из оксида алюминия (Al₂O₃), оксида магния (MgO) или оксида титана (TiO₂, TiO, Ti₂O₃). Кроме того, раствор может иметь в своей основе смесь металлов, таких как Si, Al, Mg или Ti, и содержать соответствующую смесь аллоксидов металлов, в целях получения смешанного покрытия. Предпочтительно разложение аллоксидов металлов осуществляют путем гидролиза. Для осуществления гидролиза, металлсодержащий раствор дополнительно содержит инертный суспендирующий агент, воду и, потенциально, катализатор.

Реакционную смесь, содержащую магнитно-мягкий порошок, металлсодержащий раствор и, необязательно, фторирующий агент, можно приготовить постадийно в один

или больше приемов или постепенно. Предпочтительно реакционную смесь готовят постадийно. В данном контексте, «постадийно» означает добавление последнего компонента в реакционную смесь в один или больше приемов во время гидролиза, где постадийное добавление может также включать добавление с определенной скоростью 5 на протяжении указанного периода времени. Компоненты можно также добавлять в один прием, сразу. Альтернативно, компоненты можно добавлять через неравные интервалы, по меньшей мере в два приема. «Постепенно» означает, что компоненты добавляют с определенной скоростью или через равные промежутки времени, например каждую минуту или секунду, во время гидролиза. Предпочтительно алcoxид металла 10 и/или фторирующий агент добавляют постадийно.

На первой стадии процесса, магнитно-мягкий порошок можно смешивать с инертным супендирующим агентом, таким как вода и/или органический растворитель.

Подходящими органическими растворителями являются протонные растворители, предпочтительно одноатомные или двухатомные спирты, такие как метанол, этанол, 15 изо-пропанол, гликоль, диэтиленгликоль или триэтиленгликоль, или аprotонные растворители, предпочтительно кетоны, такие как ацетон, дикетон, простой эфир, например диэтиловый эфир, ди-*n*-бутиловый эфир, диметиловый эфир гликоля, диэтиленгликоля или триэтиленгликоля, или азотсодержащие растворители, такие как пиперидин, N-метилпирролидин или аминоэтанол. Предпочтительно органический 20 растворитель смешивается с водой. Супендирующий агент может представлять собой органический растворитель или органический растворитель, смешанный с водой. Предпочтительными органическими растворителями являются ацетон, изопропанол и этанол. Особенно предпочтительным является этанол. Содержание инертного супендирующего агента в металлсодержащем растворе может составлять до 70 масс. 25 %. Предпочтительно содержание инертного супендирующего агента составляет от 10 до 50 масс. %.

Смесь магнитно-мягкого порошка и супендирующего агента подбирают таким образом, чтобы получился легко перемешивающийся раствор. Предпочтительно высокое содержание твердой фракции, чтобы увеличить выход на единицу объема и времени.

30 Оптимальное содержание твердой фракции легко подобрать рутинным экспериментом, который позволяет найти оптимальное содержание твердой фракции в реакционной смеси. Кроме того, можно применять механические мешалки или насадки для насосов для увеличения содержания твердой фракции.

На второй стадии процесса можно добавлять в реакционную смесь алcoxид металла.

35 Алcoxид металла можно добавлять в реакционную смесь в чистом виде или в виде раствора в органическом растворителе. Если применяется органический растворитель, то органический растворитель содержит 10-90 масс. %, предпочтительно 50-80 масс. % алcoxида металла. Алcoxид металла можно добавлять постадийно или постепенно. Предпочтительно постадийное добавление алcoxида металла за более чем один прием, 40 предпочтительно в два приема. Например, до 90%, до 50% или до 20% общего количества алcoxида металла, необходимого для гидролиза, добавляют в реакционную смесь первым, и оставшееся количество добавляют на более поздней стадии процесса.

Общее количество алcoxида металла, добавляемого в металлсодержащий раствор, зависит от целевой толщины покрытия. В зависимости от распределения частиц по 45 размерам, профиля частиц (игловидные или сферические) и количества добавленных частиц порошка, можно легко определить общую поверхность частиц. Альтернативно, можно применять известные методы, такие как метод БЭТ, для определения удельной площади поверхности. По целевой толщине покрытия и плотности оксида металла

можно вычислить необходимое количество оксида металла. Затем можно определить необходимое общее количество алcoxида металла по стехиометрии реакции.

После добавления алcoxида металла, гидролиз проходит автоматически, как только в реакционную систему добавляют воду на третьей стадии. Предпочтительно общее количество воды по меньшей мере в два раза, более предпочтительно - в пять раз превышает стехиометрическое количество, необходимое для гидролиза алcoxида металла. В целом, общее количество воды не должно более чем в сто раз, предпочтительно в двадцать раз, превышать необходимое стехиометрическое количество. На третьей стадии добавляют количество воды, соответствующее количеству алcoxида металла, добавленному в реакционную смесь на второй стадии процесса.

Для дополнительного ускорения гидролиза, в реакционную смесь можно добавлять катализатор, такой как щелочной или кислотный катализатор. Количество добавляемого катализатора также можно регулировать в соответствии с количеством алcoxида металла, добавленного в реакционную смесь на второй стадии процесса. Подходящими кислотными катализаторами являются, например, минеральные кислоты, такие как серная кислота, хлористоводородная кислота, азотная кислота, а подходящими щелочными катализаторами являются, например, разбавленный раствор щелочи, такой как каустическая сода. Предпочтительно применение разбавленного раствора аммиака, так что катализатор и воду добавляют одновременно в один прием.

Разложение алcoxида металла, предпочтительно алcoxида кремния, можно дополнительно облегчить термическим нагреванием приготовленной реакционной смеси на четвертой стадии процесса. Реакционную смесь можно нагревать до температуры немного ниже температуры кипения или до кипения реакционной смеси. В случае этанола, например, температуру поддерживают ниже 80°C, например около 60°C. Реакционную смесь можно выдерживать при повышенной температуре, при которой происходит кипение раствора, в течение нескольких часов, например 3 часов. В типичном случае реакционную смесь диспергируют механической мешалкой. Кроме того, в реакционную смесь можно добавлять диспергирующие агенты, такие как анионные или ионные поверхностно-активные вещества, акриловые смолы, пигментный диспергатор или высшие спирты, такие как гексанол, октанол, ноанол или додеканол.

Если алcoxид металла добавляют постадийно в один или больше приемов, оставшиеся количества алcoxида металла, воды и катализатора можно добавлять в один или больше приемов, поддерживая при этом повышенную температуру в реакционной смеси. Предпочтительно двухстадийное добавление алcoxида металла, при котором оставшиеся количества алcoxида металла, воды и катализатора добавляют в один прием, поддерживая при этом повышенную температуру в реакционной смеси.

После гидролиза реакционную смесь подвергают дистилляции и сушат на пятой и шестой стадиях процесса. Момент завершения гидролиза можно детектировать путем детектирования снижения содержания воды в парах. Если содержание воды достаточно низкое, смесь можно отгонять и сушить, получая в остатке магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие SiO₂. В данном контексте, уровень содержания воды можно легко определить рутинными экспериментами.

В одном варианте осуществления способа по настоящему изобретению, растворимый фторирующий агент добавляют во время обработки кремнийсодержащим раствором. Поэтому растворимый фторирующий агент добавляют до окончания обработки кремнийсодержащим раствором, т.е. до отгонки и сушки реакционной смеси.

В другом варианте осуществления, добавляют 0.05-3.00 мол. % фтора, предпочтительно 0.10-1.00 мол. % фтора, особенно предпочтительно 0.1-0.5 мол. %

фтора, в кремнийсодержащий раствор посредством растворимого фторирующего агента. В данном случае, мол. % фтора приведен относительно железа и указывает количество молей фтора на моль железа. Фторирующий агент можно добавлять в твердом виде или в виде раствора. В типичном случае, растворитель представляет собой воду, этанол или упомянутый выше инертный суспендирующий агент. Например, из 100% алкоксида кремния, необходимого для формирования 1-2 масс. % SiO_2 на железном порошке, 25%, 50% или 75% добавляют вместе с фторирующим агентом.

Предпочтительное мольное соотношение алкоксида кремния и фтора, содержащегося в растворимом фторирующем агенте, составляет от 0.01 до 10, особенно 10 предпочтительно от 0.5 до 3, где мольное соотношение означает соотношение для всего объема покрытия. Мольное соотношение может составлять, например, 1:5.8. При этом соотношении покрытие обеспечивает высокую магнитную проницаемость (благодаря толщине покрытия) и хорошую термостабильность.

Кроме того, растворимый фторирующий агент можно добавлять поэтапно в один 15 или больше приемов во время обработки кремнийсодержащим раствором.

Предпочтительно растворимый фторирующий агент добавляют в один прием. Момент 20 добавления растворимого фторирующего агента можно выбрать где-то после второй стадии процесса, т.е. после добавления алкоксида металла, и перед пятой стадией процесса, т.е. перед отгонкой и сушкой. Предпочтительно растворимый фторирующий 25 агент добавляют, когда реакционная смесь имеет повышенную температуру. Особенно предпочтительно растворимый фторирующий агент добавляют до того, как добавляют оставшееся количество алкоксида металла в реакционную смесь, при этом реакционная смесь находится при повышенной температуре. Так, растворимый фторирующий агент можно добавлять после добавления по меньшей мере 20%, предпочтительно по меньшей 25 мере 50%, и особенно предпочтительно по меньшей мере 90% реагентов для гидролиза, например алкоксида металла.

Описанный выше способ представляет собой предпочтительный вариант 30 осуществления. Однако, последовательность стадий данного способа можно варьировать. Например, алкоксид металла можно добавлять в реакционную смесь, содержащую магнитно-мягкий порошок, инертный суспендирующий агент, воду и катализатор, одновременно, или можно одновременно добавлять воду и алкоксид металла. Однако, в таких вариантах осуществления предпочтительно постадийное 35 добавление алкоксида металла более чем в один прием, где растворимый фторирующий агент добавляют весь в одну порцию, как описано выше.

Альтернативно или дополнительно, растворимый фторирующий агент добавляют сразу после обработки кремнийсодержащим раствором. Если растворимый фторирующий агент добавляют сразу после обработки кремнийсодержащим раствором, магнитно-мягкий порошок обрабатывают кремнийсодержащим раствором, включающим или не включающим растворимый фторирующий агент. Магнитно-мягкий 40 порошок, на который нанесено покрытие, можно смешивать с растворителем, таким как этанол, и с растворимым фторирующим агентом на стадии процесса, следующей за процессом нанесения покрытия с помощью алкоксида.

Магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие согласно описанным в 45 настоящем тексте способам, магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие как описано выше, особенно хорошо подходят для производства электронных компонентов. Электронные компоненты, такие как магнитные сердечники, можно изготовить, например, прессованием в пресс-форме или литьем под давлением магнитно-мягкого порошка, на который нанесено покрытие. Для производства таких электронных

компонентов, в магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие, обычно вводят один или больше типов полимеров, таких как эпоксидные смолы, уретановые полимеры, полиуретановые полимеры, фенольные полимеры, амино-полимеры, силиконовые полимеры, полиамидные смолы, полиимидные смолы, акриловые

5 полимеры, полиэфирные смолы, поликарбонатные полимеры, норборненовые полимеры, стирольные полимеры, полиэфир-сульфоновые полимеры, силиконовые полимеры, полисилоксановые полимеры, фторсодержащие полимеры, полибутиленовые полимеры, винил-эфирные полимеры, поливинилхлоридные полимеры или винил-эфирные полимеры. Способ смешивания указанных соединений не ограничивается, и смешивание

10 можно провести с помощью миксера, например, ленточного смесителя, вращающегося барабана, смесителя Nauta, смесителя Henschel или ультрамиксера или месильного аппарата, например смесителя Banbury, тестомешалки, валкового смесителя, смесителя Ruder, лопастной мешалки, планетарной мешалки или одноосного или двухосного экструдера.

15 Для формовки магнитно-мягкий порошок можно смешивать с одним или более типом смол для получения пресс-порошка или готового к прессованию порошка. Для формования порошка, смесь магнитно-мягкого порошка, на который нанесено покрытие, и полимера нагревают и расплавляют при температуре плавления полимера, предпочтительно термопластичного полимера, и затем формуют в электронный

20 компонент, такой как магнитный сердечник желаемой формы. Предпочтительно смесь прессуют в форме, получая магнитное или намагничиваемое формованное изделие. Прессование дает формованное изделие, имеющее высокую прочность и хорошую термостабильность.

Другой способ производства формованного изделия включает применение готового

25 к прессованию порошка, который содержит магнитно-мягкий порошок, на который нанесено покрытие, дополнительно покрытый полимером. Такой готовый к прессованию порошок можно прессовать в прессовочной форме при давлениях до 1000 МПа, предпочтительно до 500 МПа, с нагреванием или без него. После прессования формованное изделие оставляют выдерживаться. Способ нанесения полимерного

30 покрытия на магнитно-мягкий порошок включает, например, стадии растворения полимера, например эпоксидной смолы, в растворителе, добавление в смесь магнитно-мягкого порошка, удаление растворителя из смеси с получением сухого продукта, и размалывание полученного сухого продукта в порошок. Полученный готовый к прессованию порошок применяют для производства магнитного или намагничиваемого

35 формованного изделия.

Литьевое прессование порошка позволяет изготавливать сложные металлические детали эффективно и без лишних затрат. Литьевое прессование порошка в типичном случае включает прессование магнитно-мягких порошков совместно с полимером в качестве адгезива с достижением целевой формы, после чего адгезив удаляют, и порошок

40 прессуют в твердое металлическое изделие на стадии спекания. Это особенно хорошо работает с порошком карбонильного железа, поскольку сферические частицы железа хорошо поддаются уплотнению.

Магнитно-мягкий порошок, обработанный согласно описанным выше способам или содержащий кремниевое покрытие со фторсодержащими композициями, как описано

45 выше, можно применять в электронных компонентах. В частности, формованные изделия такого типа можно применять в качестве сердечников катушки или каркаса катушки, применяемых в электротехнике. Катушки с соответствующими сердечниками или каркасом применяют, например, в качестве электромагнитов, в генераторах,

трансформаторах, катушках индуктивности, ноутбуках, нетбуках, мобильных телефонах, электромоторах, преобразователях переменного тока, электронных компонентах, применяемых в автомобильной промышленности, игрушках и концентраторах магнитного поля. Электронными компонентами являются, в частности, магнитные 5 сердечники, применяющиеся в электрических, электромеханических и магнитных устройствах, таких как электромагниты, трансформаторы, электромоторы, катушки индуктивности и магнитные устройства. Другие области применения магнитно-мягкого порошка, на который нанесено покрытие, включают производство меток радиочастотной идентификации (RFID) и элементов для отражения или экранирования 10 электромагнитного излучения. При производстве меток радиочастотной идентификации (RFID), которые представляют собой метки размером с рисовое зерно для автоматической локализации или идентификации объектов, магнитно-мягкий порошок можно применять для печати RFID структуры. И наконец, электронные компоненты, 15 произведенные из магнитно-мягкого порошка, можно применять для экранирования электронных устройств. В этих приспособлениях, переменное магнитное поле от излучения заставляет частицы порошка непрерывно изменять расположение. Благодаря возникающему трению, частицы порошка конвертируют энергию электромагнитных волн в тепловую.

Примеры

20 Нанесение покрытия на металлический порошок

Пример V1

В круглодонную колбу с механической мешалкой загружают 1 кг порошка карбонильного железа, например доступного от BASF, с чистотой, соответствующей содержанию 99.5 г железа на 100 г порошка, и размером d50 между 4.5 и 5 мкм. Колбу 25 помещают в масляную баню, оснащают обратным холодильником и продувают азотом или аргоном для создания инертной атмосферы. При перемешивании со скоростью 100-1000 об/мин добавляют 900 мл этанола, содержащего 1-2% толуола или метил этил кетона. Затем добавляют 6 г TEOS, после чего добавляют 160 г 2.5%-ного раствора NH₃. После этого температура поднимается до 60°C при перемешивании. Поддерживают 30 данную температуру, при этом добавляя 32 г TEOS и 16 г 2.5%-ного раствора NH₃ двумя автоматическими насосами с постоянной скоростью, что позволяет провести добавление в течение одного часа. Реакционную смесь перемешивают еще 3 часа при 60°C. Смесь высыпают отгонкой растворителя при повышенной температуре. Альтернативно, смесь фильтруют, и осадок на фильтре сушат в вакууме при 60°C.

Пример V2-3

Обе загрузки TEOS из Примера V1 либо уменьшают в 2 раза, либо увеличивают в 2 раза.

Пример V4, V5, 1-6

40 Примеры проводят так же, как в Примере V1. После получения сухого покрытого SiO₂ порошка, 100 г этого порошка смешивают с 20 г растворителя, такого как этанол, вода или ацетон, содержащий фторирующий агент. В случае V4 и V5, фторирующий агент нерастворимый, и смесь представляет собой не раствор, а суспензию. Смесь высыпают при 40°C в вакууме, получая порошок карбонильного железа с нанесенным 45 покрытием, в виде серого порошка.

Пример V6, 7-15

Примеры проводят так же, как в Примере V1, до момента, когда реакционную смесь перемешивают в течение еще 3 часов при 60°C. После трех часов добавляют

фторирующий агент непосредственно в реакционную смесь. Обратный холодильник снимают, и продукт перемешивают еще один час. В это время поток инертного газа увеличивают до 600 л/час - это уже уносит некоторую часть растворителя. Через один час температуру повышают до 70°C, и полученный продукт перемешивают под 5 усиленным током инертного газа до полного высушивания. Получают порошок карбонильного железа с нанесенным покрытием, в виде серого порошка

Пример 16

В круглодонную колбу с механической мешалкой загружают 1 кг порошка карбонильного железа, например доступного от BASF, с чистотой, соответствующей 10 содержанию 99.5 г железа на 100 г порошка, и размером d50 между 4.5 и 5 мкм. Колбу помещают в масляную баню, оснащают обратным холодильником и продувают азотом или аргоном для создания инертной атмосферы. При перемешивании со скоростью 100-1000 об/мин добавляют 900 мл этанола. Затем добавляют 6 г TEOS, после чего добавляют 160 г 2.5%-ного раствора NH₃. После этого температура поднимается до 15 60°C при перемешивании. Поддерживают данную температуру, при этом добавляя 13 г TEOS и 8 г 2.5%-ного раствора NH₃ двумя автоматическими насосами с постоянной скоростью, что позволяет провести добавление в течение одного часа. Реакционную смесь перемешивают еще 1 час. Снимают холодильник, и продукт перемешивают еще 20 один час. В это время поток инертного газа увеличивают до 600 л/час - это уже уносит некоторую часть растворителя. Через один час температуру повышают до 70°C, и полученный продукт перемешивают под усиленным током инертного газа до полного высушивания. Получают порошок карбонильного железа с нанесенным покрытием, в виде серого порошка

Пример 17, 18

Примеры проводят так же, как в Примере V1, но фторирующий агент добавляют непосредственно к порошку карбонильного железа перед добавлением этанола.

Пример V7, 19

В Примерах V7 и 19, вместо порошка карбонильного железа применяли Fe-Si-Cr сплав (4% Si, 4% Cr, d50 между 15 и 25 мкм).

Пример V7 касается не имеющего покрытия сплава, а Пример 19 - сплава, на который нанесено покрытие по методике, аналогичной Примеру 16. Однако в этот раз добавляют 30 75% реагентов для гидролиза, и фторирующий агент добавляют во время гидролиза в один прием с оставшимися 25% реагентов для гидролиза.

Смешивание с эпоксидной смолой

100 г порошка карбонильного железа (CIP) с нанесенным покрытием смешивали с 35 эпоксидной смолой, например Epikote™ 1004, доступной от Momentive, путем растворения 2.8 г эпоксидной смолы в 20 мл растворителя (метилэтилкетон или ацетон) и добавления 0.14 г дициандиамида, например Dyhard® 100SH, доступного от Alzchem, 40 в качестве отвердителя. В стеклянном стакане перемешивают CIP, имеющий нанесенное покрытие, совместно с эпоксидным препаратом, применяя перемешиваемый аппарат для растворения со скоростью перемешивания 1000 об/мин. После перемешивания, суспензию выливают в алюминиевую чашку, которую затем ставят в вытяжной шкаф на 8 часов. Полученную сухую CIP-эпокси пластину размалывают в ножевой мельнице 45 в течение 10 секунд, получая готовый к прессованию порошок.

Формовка и намотка кольцевого сердечника

6.8 г (± 0.1 г) готового к прессованию порошка помещают в стальную пресс-форму кольцевого типа, имеющую внешний диаметр 20.1 мм и внутренний диаметр 12.5 мм,

результатирующая высота составляет примерно 5-6 мм. Готовый к прессованию порошок формуют при 440 МПа в течение пары секунд. По точной массе и высоте кольца вычисляют плотность кольцевого сердечника. На кольцевой сердечник наматывают 20 витков изолированной 0.85-мм медной проволоки, например Multogan® 2000MH 62, доступной от Isodraht, для измерения магнитной проницаемости и сопротивления.

Измерение магнитной проницаемости и сопротивления

Применили измеритель импеданса (RLC метр) для измерения магнитной проницаемости кольцевого сердечника. Все измерения проводили при 100 кГц с 0В смещением постоянным током. На кольцевой сердечник подавали тестовый переменный ток 10 mA.

Для измерения сопротивления прессованных деталей, источник энергии последовательно подсоединяли к вольтметру и образцу. Подавали 300 вольт на мультиметр и образец, соединенные последовательно. Показания напряжения применяемого мультиметра использовали для оценки сопротивления образца согласно следующему уравнению:

$$R_{\text{образец}} = R_{\text{мультиметр}} \times (V_{\text{ИЭ}} - V_{\text{мультиметр}}) / V_{\text{мультиметр}},$$

где $R_{\text{образец}}$ это сопротивление цилиндра, $R_{\text{мультиметр}}$ это внутреннее сопротивление мультиметра, $V_{\text{ИЭ}}$ это подаваемое напряжение от источника энергии (=300 В), и $V_{\text{мультиметр}}$ это показание вольтметра.

Термостабильность

Перед проведением теста на термостабильность необходимо отверждение эпоксидной смолы. Это достигается путем помещения кольцевых сердечников в печь с температурой 70°C. Через 2 часа кольцевые сердечники помещают во вторую печь, имеющую температуру 155°C. Через 2 часа кольцевые сердечники вынимают и проводят тестирование сопротивления.

Затем кольцевые сердечники снова помещают в печь с температурой 155°C на определенный период времени. Термостабильность после 500 часов, например, измеряют после дополнительных 496 часов температурной обработки при 155°C. 4 часа отверждения (2 часа при 70°C и 2 часа при 155°C) также считаются температурной обработкой. Кольцевые сердечники считаются термостабильными, если внутреннее сопротивление составляет >1 MΩ после 500 часов.

Результаты тестирования

После температурной обработки прессованных образцов определяли магнитную проницаемость и сопротивление, как описано выше. Результаты приведены в Таблицах 1-5.

В Примерах 1-6 в Таблице 2 применяли различные растворимые фторирующие агенты, которые добавляли сразу после гидролиза в один прием, т.е. после отгонки и сушки порошка. В Примерах V4 и V5 в Таблице 2 применяли различные нерастворимые фторирующие агенты, которые добавляли сразу после гидролиза в один прием. Количество фторирующего агента, применявшегося в процессе, приведено относительно содержания железа. После описанного приготовления измеряли магнитную проницаемость и сопротивление.

Кроме того, в Таблице 1 представлены сравнительные примеры V1-V3, в которых СИР покрыт различными количествами SiO₂, и не было добавлено фторирующего агента. Аналогично примерам из Таблицы 2, после описанного приготовления измеряли магнитную проницаемость и сопротивление.

Как можно видеть по результатам в Таблицах 1 и 2, магнитная проницаемость в

сравнительных примерах V1 и V3 ниже, чем магнитная проницаемость в Примерах 1 и 3. Магнитная проницаемость в Примерах V4 и V5 находится близко к магнитной проницаемости в сравнительном примере V1. Однако сопротивление после температурной обработки показывает, что Примеры 1 и 3 обеспечивают более высокую термостабильность, подтверждающуюся более высоким сопротивлением, чем в сравнительных примерах V1-V5. Для Примеров 1 и 3 это происходит вследствие применения растворимого фторирующего агента в этих образцах. Таким образом, в отличие от нерастворимых фторирующих агентов, таких как MgF_2 и NaF , растворимые фторирующие агенты, такие как CsF и BF_3 -бензиламин, обеспечивают лучшую термостабильность, и в то же время обуславливают высокую магнитную проницаемость.

В Таблице 3 приведена магнитная проницаемость и сопротивление для порошка карбонильного железа, покрытого SiO_2 покрытием на основе нерастворимого фторирующего агента (V6) и покрытого кремниевым покрытием, включающим фторсодержащую композицию на основе растворимых фторирующих агентов (4-11). В данных примерах 100% реагентов для гидролиза и фторирующего агента было добавлено сразу после гидролиза, перед отгонкой и сушкой порошка. Приведенные в Таблице 3 результаты иллюстрируют также, что покрытие, содержащее растворимые фторирующие агенты, обеспечивает лучшую термостабильность, и в то же время обуславливает высокую магнитную проницаемость.

Аналогичные выводы можно сделать из Таблицы 4, в которой показаны результаты при добавлении 50% реагентов для гидролиза, после которого добавляют фторирующий агент в один прием, и оставшиеся 50% во время гидролиза. В Таблице 5 показаны результаты для добавления фторирующего агента вместе с реагентами для гидролиза сразу в начале гидролиза.

В Таблице 6 описаны примеры со сплавами. В ней показаны результаты для сплавов без покрытия и для добавления 75% реагентов для гидролиза, после которого добавляют фторирующий агент в один прием, и оставшиеся 25% во время гидролиза.

Таблица 1 Магнитная проницаемость и сопротивление для порошка

карбонильного железа, покрытого только SiO_2 (V1 - V3).

№	SiO_2 Содержа- ние [масс. %]	Смола [масс. %]	Фтори- рующий агент (F)	Содержание F [масс.% относительно содержания Fe]	Содержание F [мол.% относительно содержания Fe]	Магнитная проница- емость (сух.)	R [MΩ] 500 ч при 155°C
V1	1	2,8	-	-	-	17,6	0,3
V2	0,5	2,8	-	-	-	22,1	0,1
V3	1,5	2,8	-	-	-	15,5	0,6

Таблица 2 Магнитная проницаемость и сопротивление для порошка карбонильного железа, покрытого SiO_2 покрытием на основе нерастворимого фторирующего агента (V4, V5) и покрытого кремниевым покрытием, включающим фтор-содержащую композицию на основе растворимых фторирующих агентов (1 - 6). В данном случае фторирующий агент добавляют после гидролиза в один прием.

№	SiO_2 Содержа- ние [масс. %]	Смола [масс. %]	Фториру- ющий агент (F)	Содержание F [масс.% относительно содержания Fe]	Содержание F [мол.% относительно содержания Fe]	Магнитная проница- емость (сух.)	R [MΩ] 500 ч при 155°C
V4	1	2,8	NaF	0,12	0,16	17,5	0,3
V5	1	2,8	MgF_2	0,12	0,22	17,4	0,3
1	1	2,8	CsF	0,44	0,16	18,6	21,5
2	1	2,8	H_2SiF_6	0,07	0,16	16,8	7,0
3	1	2,8	BF_3^- - бензилами- н	0,17	0,16	18	14,7
4	1	2,8	HPF_6	0,07	0,16	16,5	6,9
5	1	2,8	Перфтор- октилтриз- токсисилен	0,11	0,16	16,8	0,3
6	1	2,8	Перфтор- октан	0,07	0,16	17,1	N.A.

N.A.: значение ниже предела обнаружения

Таблица 3 Магнитная проницаемость и сопротивление для порошка карбонильного железа, покрытого SiO_2 покрытием на основе нерастворимого фторирующего агента (V6) и покрытого кремниевым покрытием, включающим фтор-содержащую композицию на основе растворимых фторирующих агентов (7-15). В данном случае добавляют 100% реагентов для гидролиза, и добавляют фторирующий агент в один прием сразу после гидролиза.

№	SiO_2 Содер- жание [масс.%]]	Смола [масс.%]	Фторирующий агент (F)	Содержание F [масс.% относитель- но содержа- ния Fe]	Содержание F [мол.% относитель- но содержа- ния Fe]	Магнитная проница- емость (сух.)	$R [\text{M}\Omega]$ 500 ч при 55°C
7	1	2,8	H_2SiF_6	0,07	0,16	16,9	3,0
V6	1	2,8	MgF_2	0,12	0,22	18	0,3
8	1	2,8	$\text{BF}_3\text{-IPDA}$	0,30	0,16	17,7	37240,0
9	1	2,8	BF_3 -изопро- пиламин	0,12	0,16	17,7	92,8
10	1	2,8	BF_3 -этиламин	0,11	0,16	17	4956,7
11	1	2,8	$\text{BF}_3\text{-}2\text{H}_2\text{O}$	0,10	0,17	16,2	2282,3
12	1	2,8	NH_4F	0,11	0,16	17,2	25,1
13	1	2,8	CsF	0,17	0,06	18	0,8
14	1	2,8	CsF	0,44	0,16	18,2	1,9
15	1	2,8	BF_3 - бензиламин	0,17	0,16	16	1480

Таблица 4 Магнитная проницаемость и сопротивление для порошка карбонильного железа, покрытого кремниевым покрытием, включающим фтор-содержащую композицию на основе растворимого фторирующего агента (13). В данном случае добавляют 50% реагентов для гидролиза, и добавляют фторирующий агент в один прием, вместе с оставшимися 50%, во время гидролиза.

№	SiO ₂ Содержа- ние [масс.%]	Смола [масс. %]	Фториру- ющий агент (F)	Содержание F [масс.% относительно содержания Fe]	Содержание F [мол.% относительно содержания Fe]	Магнитная проница- емость (сух.)	R [MΩ] 500 ч при 155°C
16	1	2,8	BF ₃ - бензилами- н	0,17	0,16	16,3	29,2

Таблица 5 Магнитная проницаемость и сопротивление для порошка карбонильного железа, покрытого кремниевым покрытием, включающим фтор-содержащую композицию на основе растворимого фторирующего агента (14 и 15). В данном случае фторирующий агент добавляют в начале гидролиза.

№	SiO ₂ Содержа- ние [масс.%]	Смола [масс. %]	Фториру- ющий агент (F)	Содержание F [масс.% от- носи- тельно содержания Fe]	Содержание F [мол.% относительно содержания Fe]	Магнитная проница- емость (сух.)	R [MΩ] 500 ч при 155°C
17	1	2,8	CsF	0,44	0,16	19,6	0,1
18	1	2,8	BF ₃ -бен- зиламин	0,17	0,16	17,5	0,8

Таблица 6 Магнитная проницаемость и сопротивление порошка

сплава Fe-Si-Cr (4% Si, 4% Cr) без нанесенного покрытия, и порошка данного сплава, покрытого кремниевым покрытием, включающим фторсодержащую композицию на основе BF_3 -бензиламина (13). В данном случае добавляют 75% реагентов для гидролиза, и добавляют фторирующий агент в один прием, вместе с оставшимися 25%, во время гидролиза.

№	SiO_2 Содержание [масс. %]	Смола [масс. %]	Фторирующий агент (F)	Магнитная проницаемость (сух.)	$R [\text{M}\Omega]$ 500 ч при 155°C
V7	-	2,8	-	25,1	0,6
19	1	2,8	BF_3 -бензиламин	19,8	$> 10^5$ *

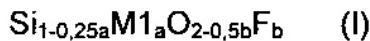
* Напряжение было ниже предела детектирования вследствие высокого удельного

сопротивления.

(57) Формула изобретения

1. Магнитно-мягкий порошок, покрытый покрытием на основе кремния, причем покрытие на основе кремния содержит по меньшей мере одну из следующих фторсодержащих композиций:

а) фторсодержащую композицию формулы (I)



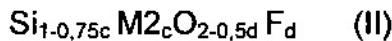
где

a находится в диапазоне от 0,015 до 0,52,

b находится в диапазоне от 0,015 до 0,52,

M1 представляет собой H, K, Rb, Cs или NR^1_4 , где каждый R^1 независимо выбран из группы, состоящей из H, C₁₋₆ алкила, фенила и бензила;

б) фторсодержащую композицию формулы (II)



где

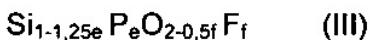
c находится в диапазоне от 0,005 до 0,17,

d находится в диапазоне от 0,015 до 0,52,

M2 представляет собой B или Al;

или

с) фторсодержащую композицию формулы (III)



где

e находится в диапазоне от 0,003 до 0,10,

f находится в диапазоне от 0,015 до 0,52.

2. Магнитно-мягкий порошок по п. 1, содержащий по меньшей мере одну фторсодержащую композицию формулы (I), где M1 представляет собой H, Cs или NH_4 ,

и по меньшей мере одну фторсодержащую композицию формулы (II), где М2 представляет собой В.

3. Магнитно-мягкий порошок по п. 1, где покрытие на основе кремния содержит от 0,1 до 5 масс. % по меньшей мере одной фторсодержащей композиции формулы (I), (II) или (III).

4. Магнитно-мягкий порошок по п. 1, где фторсодержащий компонент фторсодержащей композиции внедрен в SiO_2 -матрицу и/или связан с поверхностью SiO_2 -покрытия.

5. Магнитно-мягкий порошок по пп. 1-4, где покрытие на основе кремния имеет среднюю толщину от 2 до 100 нм.

6. Способ нанесения покрытия на магнитно-мягкий порошок, где покрытие содержит по меньшей мере одну из следующих фторсодержащих композиций:

а) фторсодержащую композицию формулы (I), как определено в п. 1;

б) фторсодержащую композицию формулы (II), как определено в п. 1;

в) фторсодержащую композицию формулы (III), как определено в п. 1;

в котором магнитно-мягкий порошок смешивают с раствором на основе кремния, содержащим растворимый фторирующий агент (F).

7. Способ по п. 6, в котором магнитно-мягкий порошок смешивают с раствором на основе кремния и растворимый фторирующий агент (F) добавляют после по меньшей мере частичной обработки магнитно-мягкого порошка раствором на основе кремния.

8. Способ по п. 6, где указанный по меньшей мере один растворимый фторирующий агент (F) представляет собой

(А) соль формулы (IVa) или (IVb)

M1F (IVa)

M2F₃ (IVb)

где

М1 имеет значение, указанное в формуле (I),

М2 имеет значение, указанное в формуле (II);

(В) соединение формулы (V)

(M3)₂(SiF₆) (V)

где

М3 представляет собой H, Na, K, Rb, Cs или NR¹₄, где R¹ имеет значение, указанное

в формуле (I);

(С) соединение формулы (VI)

M3PF₆ (VI);

где

М3 имеет значение, указанное в формуле (V);

или

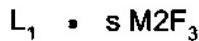
(D) аддукт кислоты Льюиса - основания Льюиса, где кислота Льюиса представляет собой M2F₃,

где

М2 имеет значение, указанное в формуле (II).

9. Способ по п. 8, где указанный по меньшей мере один аддукт кислоты Льюиса - основания Льюиса выбран из группы, состоящей из

(D1) аддукта формулы (VIIa)



(VIIa)

где

M2 имеет значение, указанное в формуле (II);

L₁ представляет собой R²-O-R³ или NR⁴R⁵R⁶;

s представляет собой число в диапазоне от 0,5 до 1,0;

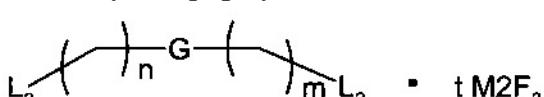
R², R³ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из H; C₁₋₆ алкила,необязательно замещенного галогеном или гидрокси-группой; C₃₋₈ циклоалкила,необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆галогеналкилом, C₁₋₆ гидрокси-алкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алкокси-группой илиC₂₋₆ алкенокси-группой; фенила, необязательно замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом,C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алкокси-группой илиC₂₋₆ алкенокси-группой; и бензила, необязательно замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом,C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алкокси-группой илиC₂₋₆ алкенокси-группой;или R², R³ формируют, вместе с атомом кислорода, к которому они присоединены, 3-8-членный цикл;R⁴, R⁵, R⁶ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из H; C₁₋₆ алкила,

необязательно замещенного галогеном или гидроксилом; фенила, необязательно

замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом,C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алкокси-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; и бензила,необязательно замещенного галогеном, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алкокси-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой;или два из R⁴, R⁵, R⁶ формируют, вместе с атомом азота, к которому они

присоединены, 3-8-членный цикл;

(D2) аддукта формулы (VIIb)



(VIIb)

где

каждый M2 независимо имеет значение, указанное в формуле (II);

t представляет собой число в диапазоне от 0,8 до 2;

G представляет собой одинарную связь или связующую группу, выбранную из

группы, состоящей из C₁₋₆ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкокси-группой или C₂₋₆ алкенокси-группой; C₂₋₆ алкенила, необязательнозамещенного галогеном, гидрокси-группой, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алкокси-группой илиC₂₋₆ алкенокси-группой; C₃₋₈ циклоалкила, необязательно замещенного галогеном,гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆

алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой; C₄₋₈ циклоалкенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой; и C₆₋₁₄ арила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой;

10 m и n независимо друг от друга равны 0, 1, 2, 3 или 4, при условии, что m+n≠0, когда G представляет собой одинарную связь;

каждый L₂ независимо выбран из группы, состоящей из NR⁷R⁸ и OR⁹,

где

15 R⁷, R⁸ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из H, C₁₋₆ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой; фенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой; и бензила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой;

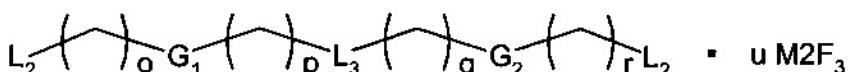
20 или R⁷, R⁸ формируют, вместе с атомом азота, к которому они присоединены, 3-8-членный цикл;

25 R⁹ выбран из группы, состоящей из H; C₁₋₆ алкила; фенила, необязательно

замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой; и бензила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой;

30 и

(D3) аддукта формулы (VIIc)



(VIIc)

где

каждый M2 независимо имеет значение, указанное в формуле (II);

каждый L₂ независимо имеет значение, указанное в формуле (VIIb);

и представляет собой число в диапазоне от 0,8 до 3,0;

40 G₁, G₂ независимо друг от друга представляют собой одинарную связь или связующую группу, выбранную из группы, состоящей из C₁₋₆ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₂₋₆ алкенилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или C₂₋₆ алленокси-группой; C₂₋₆ алкенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, C₁₋₆ алкилом, C₁₋₆ галогеналкилом, C₁₋₆ гидроксиалкилом, C₁₋₆ алcoxи-группой или

C₂₋₆ алкенокси-группой; *C₃₋₈* циклоалкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, *C₁₋₆* алкилом, *C₁₋₆* галогеналкилом, *C₁₋₆* гидроксиалкилом, *C₂₋₆* алкенилом, *C₁₋₆* алcoxи-группой или *C₂₋₆* алкенокси-группой; *C₄₋₈* циклоалкенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, *C₁₋₆* алкилом, *C₁₋₆* галогеналкилом, *C₁₋₆* гидроксиалкилом, *C₂₋₆* алкенилом, *C₁₋₆* алcoxи-группой или *C₂₋₆* алкенокси-группой;

L₃ представляет собой NR¹⁰ или O,

каждый R¹⁰ независимо выбран из группы, состоящей из H; *C₁₋₆* алкила; фенила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, *C₁₋₆* алкилом, *C₁₋₆*

*галогеналкилом, *C₁₋₆* гидроксиалкилом, *C₂₋₆* алкенилом, *C₁₋₆* алcoxи-группой или *C₂₋₆* алкенокси-группой; и бензила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси-группой, *C₁₋₆* алкилом, *C₁₋₆* галогеналкилом, *C₁₋₆* гидроксиалкилом, *C₂₋₆* алкенилом, *C₁₋₆* алcoxи-группой или *C₂₋₆* алкенокси-группой;*

o, p, q и r независимо друг от друга равны 0, 1, 2, 3 или 4, при условии, что o+p≠0, когда G₁ представляет собой одинарную связь, и q+r≠0, когда G₂ представляет собой одинарную связь.

10. Способ по п. 6, где растворимый фторирующий агент (F) выбран из группы, состоящей из CsF, NH₄F, H₂SiF₆, (NH₄)₂SiF₆, BF₃-изофорондиамина, BF₃-изопропиламина, BF₃-этиламина и BF₃-бензиламина.

11. Способ по п. 6, где растворимый фторирующий агент добавляют во время обработки раствором на основе кремния или сразу после обработки раствором на основе кремния.

12. Способ по п. 6, где в раствор на основе кремния добавляют 0,05-3 мол. % фтора посредством растворимого фторирующего агента.

13. Способ по пп. 6-11, где раствор на основе кремния содержит алкоксид кремния, который в один или больше приемов добавляют в реакционную смесь.

14. Применение магнитно-мягкого порошка по пп. 1-5 или полученного способом по пп. 6-13, для производства электронных компонентов.

15. Электронный компонент, содержащий магнитно-мягкий порошок по пп. 1-5 или полученный способом по пп. 6-13.