



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101228024 B

(45) 授权公告日 2013.02.27

(21) 申请号 200480040966.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.11.24

B32B 5/16 (2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

60/524,633 2003.11.25 US

US 5087302 A, 1992.02.11, 说明书第2栏第43行到第4栏第33行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

US 5087302 A, 1992.02.11, 全文.

2006.07.25

(86) PCT申请的申请数据

审查员 曾秀妮

PCT/US2004/039859 2004.11.24

(87) PCT申请的公布数据

W02005/052960 EN 2005.06.09

(73) 专利权人 麦格昆磁有限公司

地址 美国印第安纳州

(72) 发明人 彼得·克里斯多佛·古切尔

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 陶贻丰 郑霞

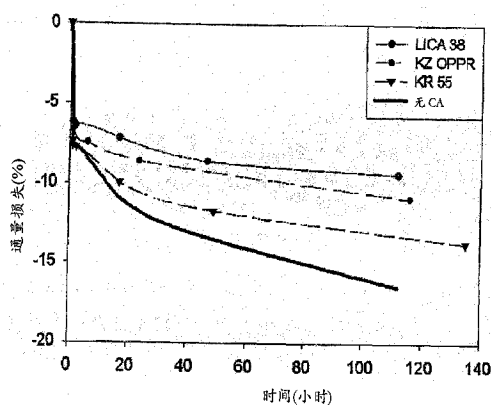
权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 6 页

(54) 发明名称

用于铁基稀土粉末上的有机钝化层的涂料配方和应用

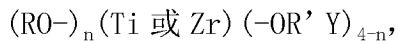
(57) 摘要

本发明涉及用于通过快速凝固法制备的钕-铁-硼型磁性粉末的涂料配方,其目的是在暴露于侵蚀性环境时用于抗腐蚀和/或氧化。该涂料配方优选包含环氧粘结剂、固化剂、加速剂、和润滑剂。通过将偶联剂和任选的其它特定添加剂与磁性粉末和有机环氧组分掺合,能获得额外的抗氧化和抗腐蚀性、在填料和基体相之间的增强的粘性和分散性。本发明涉及通过快速凝固制备的所有这些稀土-过渡金属-硼(RETM-B)粉末,本发明包括含上述材料组合的粘结磁体产物和应用方法。



1. 快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料, 该材料包括用涂料涂布的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末, 按磁体粉末的重量计, 该涂料包括: 0.1wt% 至 1wt% 的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂、0.18wt% 至 4.46wt% 的环氧树脂、0.01wt% 至 0.27wt% 的基于胺的硬化剂、0.004wt% 至 0.09wt% 的加速剂、和 0.003wt% 至 0.27wt% 的润滑剂;

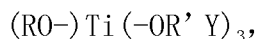
其中偶联剂的通式为



其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基, Ti 或 Zr 的配位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基, 和  $1 \leq n \leq 4$ 。

2. 如权利要求 1 所述的快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料, 其中所述涂料配方包括: 0.1wt% 至 1wt% 的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂、0.43wt% 至 3wt% 的环氧树脂、0.025wt% 至 0.18wt% 的基于胺的硬化剂、0.009wt% 至 0.06wt% 的加速剂、和 0.009wt% 至 0.19wt% 的润滑剂。

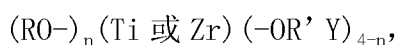
3. 快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料, 该材料包括用涂料涂布的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末, 按磁体粉末的重量计, 该涂料包括: 0.225wt% 至 4.25wt% 的表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂、0.01wt% 至 0.26wt% 的双氰胺硬化剂、0.005wt% 至 0.085wt% 的芳族叔胺加速剂、0.004wt% 至 0.27wt% 的硬脂酸锌润滑剂、和 0.35wt% 至 0.75wt% 的具有下式的有机钛酸酯偶联剂:



其中 R 为新戊基(二烯丙基), Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基。

4. 如权利要求 3 所述的快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料, 其中所述涂料配方包括: 0.68wt% 至 2.76wt% 的表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂、0.04wt% 至 0.17wt% 的双氰胺硬化剂、0.01wt% 至 0.055wt% 的芳族叔胺加速剂、0.01wt% 至 0.175wt% 的硬脂酸锌润滑剂。

5. 快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料, 该材料包括稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末, 该粉末包括: 具有如下通式的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂的预涂料:

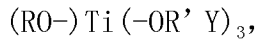


其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基, Ti 或 Zr 的配位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基, 和  $1 \leq n \leq 4$ , 该预涂料按磁体粉末的重量计, 含量为 0.1wt% 至 1wt%; 和

另一种涂料, 按最终混合物的总重量计, 该涂料包括: 0.18wt% 至 4.46wt% 的环氧树脂、0.01wt% 至 0.27wt% 的基于胺的硬化剂、0.004wt% 至 0.09wt% 的加速剂、和 0.003wt% 至 0.27wt% 的润滑剂。

6. 如权利要求 5 所述的快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料, 其中所述另一种涂料包括: 0.43wt% 至 3wt% 的所述环氧树脂、0.025wt% 至 0.18wt% 的所述基于胺的硬化剂、0.009wt% 至 0.06wt% 的所述加速剂、和 0.009wt% 至 0.19wt% 的所述润滑剂。

7. 快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料, 该材料包括稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末, 该粉末包括: 具有如下通式的有机钛酸酯偶联剂的预涂料:



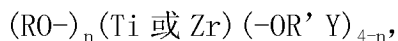
其中 R 为新戊基（二烯丙基），Ti 的配位数为 4，R' 为焦磷酸酯基片段，Y 为二辛基端基，该预涂料按磁体粉末的重量计，含量为 0.35wt% 至 0.75wt%；和

另一种涂料，按最终混合物的重量计，该涂料包括：0.225wt% 至 4.25wt% 的表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂、0.01wt% 至 0.26wt% 的双氰胺硬化剂、0.005wt% 至 0.085wt% 的芳族叔胺加速剂、和 0.004wt% 至 0.27wt% 的硬脂酸锌润滑剂。

8. 如权利要求 7 所述的快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料，该材料包括：有机钛酸酯偶联剂的预涂料，按磁体粉末的重量计，浓度范围为 0.35wt% 至 0.75wt%；和

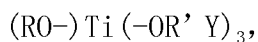
另一种涂料，按总重量计，该涂料包括：0.680wt% 至 2.76wt% 的表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂、0.040wt% 至 0.170wt% 的双氰胺硬化剂、0.010wt% 至 0.055wt% 的芳族叔胺加速剂、0.010wt% 至 0.175wt% 的硬脂酸锌润滑剂。

9. 快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料，该材料包括用涂料涂布的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末，按磁体粉末的重量计，该涂料包括：0.65wt% 至 2.5wt% 的环氧树脂、0.035wt% 至 0.15wt% 的基于胺的硬化剂、0.01wt% 至 0.05wt% 的加速剂、0.04wt% 至 0.16wt% 的润滑剂、0.001wt% 至 0.3wt% 的有机粘土、和 0.35wt% 至 0.75wt% 的具有下列通式的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂：



其中 R 为新戊基（二烯丙基）、二辛基、或（2,2-二烯丙氧基甲基）丁基，Ti 或 Zr 的配位数为 4，R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段，Y 为二辛基或双十三烷基端基，和  $1 \leq n \leq 4$ 。

10. 如权利要求 9 所述的快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料，其中偶联剂为具有下式的有机钛酸酯偶联剂：



其中 R 为新戊基（二烯丙基），Ti 的配位数为 4，R' 为焦磷酸酯基片段，Y 为二辛基端基。

11. 如权利要求 9 所述的快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料，其中：

环氧树脂为表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂；

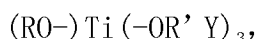
基于胺的硬化剂为双氰胺硬化剂；

加速剂为芳族叔胺加速剂；

润滑剂为硬脂酸锌；和

有机粘土包括含皂土的二（羟乙基）甲基牛油烷基铵盐。

12. 如权利要求 9 所述的快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料，其中所述涂料配方包括：0.001wt% 至 0.3wt% 的有机粘土，该有机粘土包括含皂土的二（羟乙基）甲基牛油烷基铵盐；和 0.35wt% 至 0.75wt% 的具有下式的有机钛酸酯偶联剂：



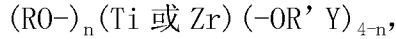
其中 R 为新戊基（二烯丙基），Ti 的配位数为 4，R' 为焦磷酸酯基片段，Y 为二辛基端基。

13. 快速凝固的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体材料，该材料包括：

稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末；

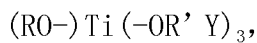
POSS 添加剂预涂料,其按磁体粉末的重量计,含量为 0.1wt% 至 5wt%;和

另一种涂料,按混合物的总重量计,该涂料包括:0.54wt% 至 2.75wt% 的环氧树脂;0.03wt% 至 0.17wt% 的基于胺的硬化剂;0.01wt% 至 0.06wt% 的加速剂;0.035wt% 至 0.175wt% 的润滑剂;0.35wt% 至 0.75wt% 的下列通式的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂:



其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基,Ti 或 Zr 的配位数为 4 或 5, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基,和  $1 \leq n \leq 4$ ;0.003wt% 至 0.055wt% 的有机粘土;和 0.003wt% 至 0.015wt% 的抗氧化剂。

14. 如权利要求 13 所述的快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料,其中偶联剂为具有下式的有机钛酸酯偶联剂:



其中 R 为新戊基(二烯丙基),Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基。

15. 如权利要求 13 所述的快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料,其中所述 POSS 添加剂预涂料为三硅烷醇苯基或环氧环己基 POSS。

16. 如权利要求 13 所述的快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料,其中抗氧化剂为对甲酚与二环戊二烯抗氧化剂的丁基化反应产物。

17. 如权利要求 13 所述的快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料,其中:

环氧树脂为表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂;

基于胺的硬化剂为双氰胺硬化剂;

加速剂为芳族叔胺加速剂;

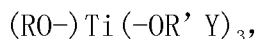
润滑剂为硬脂酸锌润滑剂;和

有机粘土添加剂为含皂土的二(羟乙基)甲基牛油烷基铵盐。

18. 如权利要求 13 所述的快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料,其中该材料包括:被涂布的稀土-过渡金属-硼磁体粉末,其中所述预涂料为三硅烷醇苯基或环氧环己基 POSS,其按磁体粉末的重量计,含量为 0.1wt% 至 1wt%;和

所述另一种涂料,其按混合物的总重量计,包括:0.54wt% 至 2.75wt% 的表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂;0.03wt% 至 0.17wt% 的双氰胺硬化剂;0.01wt% 至 0.06wt% 的芳族叔胺加速剂;0.035wt% 至 0.175wt% 的硬脂酸锌润滑剂;

0.35wt% 至 0.75wt% 的具有下式的有机钛酸酯偶联剂:



其中 R 为新戊基(二烯丙基),Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基;

0.003wt% 至 0.07wt% 的有机粘土,包括含皂土的二(羟乙基)甲基牛油烷基铵盐;和 0.003wt% 至 0.015wt% 的对甲酚与二环戊二烯抗氧化剂的丁基化反应产物。

19. 制备液体涂布的、快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料的方法,该方法包括:提供均匀溶液,该均匀溶液包括:溶剂、有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂、环氧树脂、基

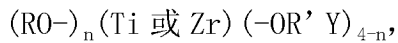
于胺的硬化剂、加速剂、和润滑剂,其中所述均匀溶液为均匀的 8-25% 的溶液;

将稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末与上述均匀溶液组合,形成浆化的混合物;

周期性搅拌所述浆化的混合物;和

将所述浆化的混合物的温度保持在 40-60°C,从而使所述溶剂蒸发;且在所述磁体粉末上形成涂层,其中所述涂层,其按磁体粉末的重量计,包含 0.1wt% 至 1wt% 的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂、0.18wt% 至 4.46wt% 的环氧树脂、0.01wt% 至 0.27wt% 的基于胺的硬化剂、0.004wt% 至 0.09wt% 的加速剂和 0.003wt% 至 0.27wt% 的润滑剂;

其中所述偶联剂具有以下通式:



其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基,Ti 或 Zr 的配位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基,和  $1 \leq n \leq 4$ 。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述溶剂为丙酮。

21. 如权利要求 20 所述的方法,该方法还包括向均匀的 8-25% 的溶液中添加有机粘土。

22. 如权利要求 20 所述的方法,该方法还包括向均匀的 8-25% 的溶液中添加抗氧化剂。

23. 如权利要求 20 所述的方法,其中将有机钛酸酯和有机锆酸酯偶联剂两者都添加到均匀的 8-25% 的溶液中。

24. 如权利要求 20 所述的方法,其中将所述混合物的温度保持在 50-60°C。

25. 如权利要求 20 所述的方法,该方法还包括如下预处理稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末:将所述有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂溶于所述丙酮中,以形成 50% 的溶液;向该溶液中添加稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末;蒸发丙酮溶剂,以制备所述经预处理的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末。

26. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述溶剂为四氢呋喃,且所述方法还包括如下预处理稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末:将 POSS 添加剂溶于四氢呋喃中,以形成 50% 溶液;向溶液中添加稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末;蒸发四氢呋喃,以制备所述经预处理的稀土 - 过渡金属 - 硼磁体粉末。

## 用于铁基稀土粉末上的有机钝化层的涂料配方和应用

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2003 年 11 月 25 日提交的美国临时专利申请 60/524,633 的优先权, 该临时专利申请的全部内容纳入本文作为参考。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及用于稀土 - 过渡金属 - 硼 (RE-TM-B) 磁体材料, 如用快速凝固工艺 (rapid solidification processes) 制得的钕 - 铁 - 硼型磁性粉末的涂料配方, 其目的是在暴露于侵蚀性环境时用于抗腐蚀和 / 或氧化或用于钝化。本发明还涉及将涂料配方应用到稀土 - 过渡金属 - 硼 (RE-TM-B) 磁体粉末上的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 各向同性聚合物粘结的稀土永磁体已被用于各种高级发动机和电子设备中。随着发动机和电子设备的小型化, 必需减小所用磁体的尺寸。为了实现有效的小型化和有效的能量或信号输出, 这些应用必定需要具有高通量密度的磁体。决定各向同性聚合物粘结磁体的通量密度的因素可以分成两部分: 所用磁体材料的类型和这些聚合物粘结磁体中磁体材料的体积分数。

[0006] 选择磁性材料类型的标准受给定应用所需的操作条件的强烈影响。用于制备聚合物粘结磁体的聚合物粘结剂必须能够提供足够的机械强度, 以在高至所需的操作温度时将磁体粉末保持在一起, 并维持设定的形状规格, 并经受该操作温度而不会软化、变形或破裂。该磁性材料必须提供足够的通量以在操作温度下维持所需的性质, 而基本上没有磁损失。磁体材料的通量老化损失为磁体材料的热稳定性和抗腐蚀和氧化环境的能力提供了指征, 它能反应磁性材料在给定温度下随时间保持磁通量的能力。粘结磁体的通量老化损失最终决定了磁体在各种用途中的效用, 如果粘结磁体被用于高温用途, 则应该将通量老化损失最小化。应该将组成材料的氧化或腐蚀降解和总体磁性的改变最小化, 以增强粘结磁体的效用。

[0007] 有机材料和磁性材料的组合和数量应该可以使前述的所需性质最优化并获得这些性质。聚合物粘结磁体中磁体粉末的量典型地用质量分数或体积分数表示, 该量取决于聚合物粘结剂类型、聚合物粘结剂的分子量、和有效组合所述材料所用的方法。根据成型方法, 可以利用各种聚合物来制备各向同性粘结磁体。压制成型、注射成型、挤出和滚压是制备工业量聚合物粘结磁体的公知方法。

[0008] 压制成型或挤压磁体能使磁体达到获得强磁性所需要的理想的高体积分数 (大于 83%)。典型地, 热固聚合物如环氧树脂、酚醛树脂、和其它可交联树脂与它们各自的固化剂可用于制备如下磁体的方法中: 该磁体与未涂布的粉末相比较少受热或化学攻击的影响。这些材料最初是低分子量物质, 可以容易地用作磁性粉末的涂料。可以将这些组分成型并固化, 以制备抗高温 (典型地不高于 250°C) 和化学溶剂的磁体。热固粘结剂的交联程度或交联密度控制着涂料对氧化和腐蚀的总体抗性以及最终磁体的机械强度。

[0009] 在固体填料的加载量高时, 由于有机保护的程低, 磁性粉末的氧化潜能增加并

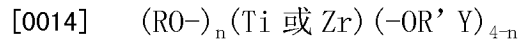
变得对磁性有害,其中工业术语“加载量”是指最终磁体产物中磁体粉末的比例。为了减轻对金属填料粒子的氧化作用,向所述的粘结磁体体系中添加化学添加剂。授予 Ikuma 等人的美国专利 5,888,416 公开了将各种螯合剂和抗氧化剂用于聚苯硫(PPS)、尼龙 12(聚酰胺)、和聚醚腈(液晶高分子)热塑粘结剂的稀土粘结磁体中,用于将磁体组合物挤出成型。授予 Shain 等人的美国专利 5,395,695 公开了将抗氧化剂、环氧线型树脂、和聚苯乙烯的连续层结合到磁体材料上,用于改进抗氧化性,并使所述组分相继成层。Xiao 等人和 Guschl 等人描述了将氨基硅烷偶联剂用聚苯硫粘结剂结合到粉末上的益处。参见 J. Xiao 和 J. U. Otaigbe, “High Performance, Lightweight Thermoplastic/Rare Earth Alloy Magnets”, *Mat. Res. So. Symp. Proc.*, 577:75-80 (1999); P. C. Guschl, H. S. Kim, 和 J. U. Otaigbe, “Effect of aNd-Fe-BMagnetic Filler on the Crystallization of Poly(phenylene sulfide)”, *J. Appl. Poly. Sci.*, 83:1091-1102 (2002)。但是,在这些参考文献中公开的结果只是基于粉末加载量为约 80%的磁体,这低于压制成型磁体中可获得的加载量(约 90%或更高)。授予 Mazany (“Mazany”) 的美国专利 4,876,305 描述了将氨基硅烷和环氧硅烷偶联剂与环氧树脂组合用于抗氧化的应用,同时比较了经处理和未处理的样品的氧化速度。Mazany 所公开的磁体中磁性材料的浓度相当低,所得磁体的磁性如通量老化损失并没有被相应的考虑。

[0010] 授予 Lin 等人的美国专利 5,087,302 公开了一种方法,其中在研磨步骤中将有机钛酸酯添加到粗 Nd-Fe-B 粉末中,以制备具有改善的剩磁性、矫磁力和抗氧化性的烧结磁体。但是,由于为了制备烧结的 NdFeB 磁体,要将经研磨的磁体粉末-有机钛酸酯混合物在惰性环境中进行高温脱气,这会将有机钛酸酯从金属粉末中除去或“脱气”。

[0011] 近期公布的用于粘结磁体体系的偶联剂是有机钛酸酯和有机锆酸酯。几个日本专利描述了将这些试剂和 NdFeB 粉末主要地与尼龙 12 树脂、环氧树脂、PPS 树脂、和其它这种热塑或热固粘结剂一起使用。参见授予 T. Hitoshi 等人的 JP-03165504; 授予 M. Yoshihiko 的 JP-03222303; 授予 M. Yoshihiko 的 JP-04011701; 和授予 T. Hitoshi 等人的 JP-04257203。这些公开都涉及到在注射成型和挤出制备的粘结磁体中的应用,因为其中公开的材料类型和成分的说明正好落入本发明公开的磁性粉末加载量内。Chen 等人公开了将基于二氨基乙烯的钛酸酯结合到 NdFeB-环氧粘结磁体体系中改善了所述组分的粘结和磁体的总比重。参见 Q. Chen、J. Asuncion、J. Landi、和 B. M. Ma, “The Effect of the Coupling Agent on the Packing Density and Corrosion Behavior of NdFeB and SmCo Bonded Magnets”, *J. Appl. Phys.*, 85:8:5684-5686 (1999)。但是,没有提到钛酸酯对磁体材料的通量老化损失的影响,或将钛酸酯结合到体系中的方法。通过在稀土-过渡金属-硼磁体粉末上进行液体涂布步骤,本发明提供了更有效的保护稀土-过渡金属-硼磁性材料的技术。本发明可用于例如压制成型成磁体。

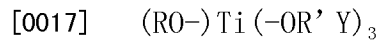
[0012] 发明概述

[0013] 在第一实施方案中,本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料,该材料包括用涂料涂布的稀土-过渡金属-硼磁体粉末,按磁体粉末的重量计,该涂料包括:约 0.1wt%至约 1wt%有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂、约 0.18wt%至约 4.46wt%环氧树脂、约 0.01wt%至约 0.27wt%基于胺的硬化剂、约 0.004wt%至约 0.09wt%加速剂、和 40A 答复修改替换页 0.27wt%润滑剂,其中该偶联剂的通式为:



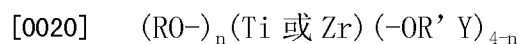
[0015] 其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-烯丙氧基甲基)丁基, Ti 或 Zr 的配位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基, 其中  $1 \leq n \leq 4$ 。在第一实施方案的第一个方面, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 其中所述涂料包括: 约 0.1wt% 至约 1wt% 有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂、约 0.43wt% 至约 3wt% 环氧树脂、约 0.025wt% 至约 0.18wt% 基于胺的硬化剂、约 0.009wt% 至约 0.06wt% 加速剂、和约 0.009wt% 至约 0.19wt% 润滑剂。在本发明的具体实施方案中, 本发明第一实施方案的涂料配方基本上由所列百分比范围内的所列组分组成。

[0016] 在第二实施方案中, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 该材料包括用涂料涂布的稀土-过渡金属-硼磁体粉末, 按磁体粉末的重量计, 该涂料包括: 约 0.225wt% 至约 4.25wt% 表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂、约 0.01wt% 至约 0.26wt% 双氰胺硬化剂、约 0.005wt% 至约 0.085wt% 芳族叔胺加速剂、约 0.004wt% 至约 0.27wt% 硬脂酸锌润滑剂、和约 0.35wt% 至约 0.75wt% 具有下式的有机钛酸酯偶联剂:

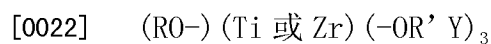


[0018] 其中 R 为新戊基(二烯丙基), Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基。在第二实施方案的第一个方面, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 其中涂料包括: 约 0.68wt% 至约 2.76wt% 表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂、约 0.04wt% 至约 0.17wt% 双氰胺硬化剂、约 0.01wt% 至约 0.055wt% 芳族叔胺加速剂、约 0.01wt% 至约 0.175wt% 硬脂酸锌润滑剂。在本发明的具体实施方案中, 本发明第二实施方案的涂料配方基本上由所列百分比范围内的所列组分组成。

[0019] 在第三实施方案中, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 该材料包括: 稀土-过渡金属-硼磁体粉末; 和具有下列通式的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂:

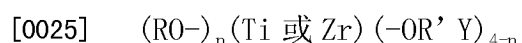


[0021] 其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-烯丙氧基甲基)丁基, Ti 或 Zr 的配位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基, 其中  $1 \leq n \leq 4$ ; 其中按磁体粉末的重量计, 偶联剂的含量为约 0.1wt% 至约 1wt%。在第三实施方案的第一个方面, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 其中所述的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂具有下式:



[0023] 其中 R 为新戊基(二烯丙基), Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基, 其中按磁体粉末的重量计, 该偶联剂的含量为约 0.35wt% 至约 0.75wt%。在本发明的具体实施方案中, 本发明第三实施方案的涂料配方基本上由所列百分比范围内的所列组分组成。

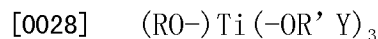
[0024] 在第四实施方案中, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 该材料包括稀土-过渡金属-硼磁体粉末, 该粉末包括: 具有下列通式的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂的预涂料:



[0026] 其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-烯丙氧基甲基)丁基, Ti 或 Zr 的配

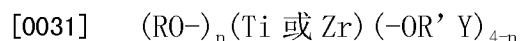
位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基, 其中  $1 \leq n \leq 4$ , 预涂料的含量为磁体粉末重量的约 0.1wt% 至约 1wt%; 和另一种涂料, 按最终混合物的总重量计, 该涂料包括: 约 0.18wt% 至约 4.46wt% 环氧树脂、约 0.01wt% 至约 0.27wt% 基于胺的硬化剂、约 0.004wt% 至约 0.09wt% 加速剂、和约 0.003wt% 至约 0.27wt% 润滑剂。在第四实施方案的第一个方面, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 其中另一种涂料包括: 约 0.43wt% 至约 3wt% 环氧树脂、约 0.025wt% 至约 0.18wt% 基于胺的硬化剂、约 0.009wt% 至约 0.06wt% 加速剂、和约 0.009wt% 至约 0.19wt% 润滑剂。在本发明的具体实施方案中, 本发明第四实施方案的涂料配方基本上由所列百分比范围内的所列组分组成。

[0027] 在第五实施方案中, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 该材料包括稀土-过渡金属-硼磁体粉末, 该粉末包括: 具有下式的有机钛酸酯偶联剂预涂料

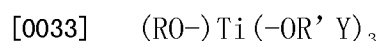


[0029] 其中 R 为新戊基(二烯丙基), Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基, 按磁体粉末的重量计, 预涂料的含量为约 0.35wt% 至约 0.75wt%; 和另一种涂料, 按最终混合物的重量计, 该涂料包括: 约 0.225wt% 至约 4.25wt% 表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂、约 0.01wt% 至约 0.26wt% 双氰胺硬化剂、约 0.005wt% 至约 0.085wt% 芳族叔胺加速剂、和约 0.004wt% 至约 0.27wt% 硬脂酸锌润滑剂。在本发明第五实施方案的第一个方面, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 该材料包括: 有机钛酸酯偶联剂预涂料, 按稀土-过渡金属-硼粉末的重量计, 浓度范围为 0.35-0.75wt%; 和另一种涂料, 按总重量计, 该涂料包括: 0.680wt% -2.76wt% 表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂、0.040-0.170wt% 双氰胺硬化剂、0.010-0.055wt% 芳族叔胺加速剂、0.010-0.175wt% 硬脂酸锌润滑剂。在本发明的具体实施方案中, 本发明第五实施方案的涂料配方基本上由所列百分比范围内的所列组分组成。

[0030] 在第六实施方案中, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 该材料包括用涂料涂布的稀土-过渡金属-硼磁体粉末, 按磁体粉末的重量计, 该涂料包括: 约 0.65wt% 至约 2.5wt% 环氧树脂、约 0.035wt% 至约 0.15wt% 基于胺的硬化剂、约 0.01wt% 至约 0.05wt% 加速剂、约 0.04wt% 至约 0.16wt% 润滑剂、约 0.001wt% 至约 0.3wt% 有机粘土、和约 0.35wt% 至约 0.75wt% 具有下列通式的有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂

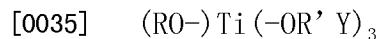


[0032] 其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-烯丙氧基甲基)丁基, Ti 或 Zr 的配位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基, 其中  $1 \leq n \leq 4$ 。在第五实施方案的第一个方面, 本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料, 其中偶联剂为具有下式的有机钛酸酯偶联剂



[0034] 其中 R 为新戊基(二烯丙基), Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基。在第五实施方案的第一个方面, 环氧树脂为表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂, 基于胺的硬化剂为双氰胺硬化剂, 加速剂为芳族叔胺加速剂, 润滑剂为硬脂酸锌, 有机粘土包括含皂土的二(羟乙基)甲基牛油烷基铵盐。在第五实施方案的第二个方面, 快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料的涂料包括: 约 0.001wt% 至约 0.3wt% 有机粘土, 该粘土包括含皂土

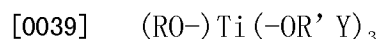
的二(羟乙基)甲基牛油烷基胺盐;和约 0.35wt% 至约 0.75wt% 具有下式的有机钛酸酯偶联剂



[0036] 其中 R 为新戊基(二烯丙基), Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基。在本发明的具体实施方案中,本发明第七实施方案的涂料配方基本上由所列百分比范围内的所列组分组成。

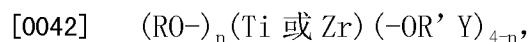
[0037] 在第七实施方案的第二个方面,所述 POSS 添加剂为三硅烷醇苯基或环氧环己基 POSS。在第七实施方案的第三个方面,抗氧化剂是对甲酚和二环戊二烯抗氧化剂的丁基化反应产物。在第七实施方案的第四个方面,环氧树脂是表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂,基于胺的硬化剂为双氰胺硬化剂,加速剂为芳族叔胺加速剂,润滑剂为硬脂酸锌润滑剂;有机粘土添加剂为含皂土的二(羟乙基)甲基牛油烷基胺盐。

[0038] 在第八实施方案中,本发明提供了快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料,该材料包括:被涂布的稀土-过渡金属-硼磁体粉末,其包含被预涂布的磁体粉末和涂料配方,其中所述被预涂布的磁体粉末包含磁体粉末和 POSS 添加剂预涂料的组合,所述预涂料为三硅烷醇苯基或环氧环己基 POSS,其按磁体粉末的重量计,含量为约 0.1wt% 至约 1wt%;其中涂料配方,按混合物的总重量计,包括以下物质的组合:约 0.54wt% 至约 2.75wt% 表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂、约 0.03wt% 至约 0.17wt% 双氰胺硬化剂、约 0.01wt% 至约 0.06wt% 芳族叔胺加速剂、约 0.035wt% 至约 0.175wt% 硬脂酸锌润滑剂、约 0.35wt% 至约 0.75wt% 具有下式的有机钛酸酯偶联剂,



[0040] 其中 R 为新戊基(二烯丙基), Ti 的配位数为 4, R' 为焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基端基、约 0.003wt% 至约 0.07wt% 有机粘土(该有机粘土包括含皂土的二(羟乙基)甲基牛油烷基胺盐)、和约 0.003wt% 至约 0.015wt% 的对甲酚与二环戊二烯抗氧化剂的丁基化反应产物。

[0041] 本发明还提供了制备液体涂布的、快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料的方法,该方法包括以下步骤:提供均匀溶液,该均匀溶液包括溶剂、有机钛酸酯和/或有机锆酸酯偶联剂、环氧树脂、硬化剂、加速剂、和润滑剂,其中所述的均匀溶液为均匀的 8-25% 的溶液;将稀土-过渡金属-硼磁体粉末与所述均匀溶液组合,形成浆化的混合物;周期性搅拌该浆化的混合物;将所述的浆化的混合物的温度保持在 40-60°C,以蒸发所述溶剂,且在所述磁体粉末上形成涂层;其中所述偶联剂具有以下通式:



[0043] 其中 R 为新戊基(二烯丙基)、二辛基、或(2,2-二烯丙氧基甲基)丁基, Ti 或 Zr 的配位数为 4, R' 为亚磷酸酯基、焦磷酸酯基或环焦磷酸酯基片段, Y 为二辛基或双十三烷基端基,和  $1 \leq n \leq 4$ ;且其中所形成的涂层中所述偶联剂的量是所述磁体粉末的 0.1wt% 至 1wt%。在不同的实施方案中,该溶剂为丙酮或四氢呋喃。可以将各种其它组分添加到均匀的 8-25% 溶液中,这些组分包括:有机粘土、抗氧化剂、有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂、或这两种类型的偶联剂。在具体实施方案中,将混合物的温度保持在 50-60°C。在可选的实施方案中,如下预处理稀土-过渡金属-硼材料:将有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂溶于丙酮中,以形成 50% 的溶液;向溶液中添加稀土-过渡金属-硼粉末;蒸发丙酮溶剂,以制

备经预处理的稀土-过渡金属-硼粉末。在具体实施方案中,该溶剂为四氢呋喃,该方法还包括如下预处理稀土-过渡金属-硼粉末:将 POSS 添加剂溶于四氢呋喃中,以形成 50wt% 的溶液;向溶液中添加稀土-过渡金属-硼粉末;蒸发四氢呋喃,以制备所述经过预处理的稀土-过渡金属-硼粉末。在快速凝固的稀土-过渡金属-硼磁体材料的液体涂布方法的具体实施方案中,所述涂料基本上由所列百分比范围内的所列组分组成。

[0044] 附图简述

[0045] 图 1:包括和不包括偶联剂的固化 PC-2 磁体在 180°C 下 100 小时后的通量老化损失。

[0046] 图 2:每个实施方案的固化 PC-2 磁体在 180°C 下老化 100 小时后的通量老化损失比较;

[0047] 图 3:第一和第四实施方案的固化 PC-2 磁体在 180°C 下老化 100 小时后的通量老化损失比较;

[0048] 图 4:第一、第三和第五实施方案的固化 PC-2 磁体在 200°C 下老化 100 小时后的通量老化损失比较;

[0049] 图 5:包括和不包括 LICA 38 偶联剂的 MQP14-12 粘结磁体在 180°C、200°C、和 225°C 下 100 小时后的通量老化损失;

[0050] 图 6:未硅烷化和硅烷化的 MQP-BTM 液体涂布磁体在 180°C 下 78 小时后的通量老化损失。

[0051] 发明详述

[0052] 本发明提供了用于快速凝固的稀土-过渡金属-硼 (RE-TM-B) 型粘结磁体材料的涂料配方,还提供了将该配方应用于该磁体材料的方法,其中强调它们的抗氧化保护作用。具体地,考虑到高温应用,必须将所有粘结磁体的通量老化损失最小化。不受任何具体理论的约束,相信掺入有机材料如含有无机金属粉末的聚合物,提供了通过降低填料表面的反应性或通过减少活性氧分子对填料表面的渗透性来钝化和防止氧化趋势的方法。此外,经涂布的粉末使制备的粘结磁体具有更高层次的柔韧性和成型性。

[0053] 本发明的涂料配方和方法提供了具有更高粉末加载量的粘结磁体,即与通过其它方法获得的磁体相比,该最终磁体包含更高比例的磁体材料。现有技术参考文献所公开的磁体粉末加载量低于本发明所获得的粉末加载量,本发明所获得的粉末加载量为磁体重量的约 95% 至约 99% 或更高。例如,使用例如聚苯硫 (PPS) 或尼龙 12 (聚酰胺) 制备的磁体,例如注射成型的粘结磁体,通常仅包含约 85wt% 至约 93wt% 或更少的磁体粉末,体积比相当于约 50-70%。

[0054] 粘结磁体的现有技术使用聚合粘结剂,其焦点在于干掺合技术。这些方法是在没有溶剂存在的情况下,将有机粉末如热固树脂与磁性粉末物理混合。为了将有机粉末最初熔合到无机粒子间以形成固体磁体,使用挤压和 / 或压制成型。这些得到的磁体包含弱粘结颗粒,其不均匀,因而具有一定程度的多孔性,这对于氧化、通量老化损失和总体磁性及物理性质都有害。

[0055] 液体涂布技术通过在粉末上提供均匀的有机层,能缓和与干掺合有关的这些问题。在热固粘结剂的固化反应后,这种得到的均匀性提供了更有效的氧化保护。液体和固体、可溶性树脂和其它添加剂可用于该应用方法中。

[0056] 与单独的磁性粉末相比,本发明的聚合物涂布粉末具有改善的热稳定性。此外,通过添加具体的特定化学添加剂,能够获得更有效的保护。虽然某些抗氧化剂在一定程度上对保护目的有效,但抗氧化剂的存在仅能适度阻止氧分子到达填料表面。因为抗氧化剂分子自由悬浮在粘结剂基质内并沉积在填料粒子上(例如在物理吸附法中),所以它们的氧化保护能力有限。换句话说,热塑粘结剂、填料粒子和这些添加剂之间的相互作用少到不会发生(例如在化学吸附中)。如果抗氧化剂包含活性胺基,则粘结剂与环氧树脂的活性环氧官能团可能会发生可能的副反应。但是,虽然对于仅包含抗氧化剂的体系,完全避免氧化是不可能的,但使用抗氧化剂确实有助于氧化保护。因此,本发明的配方可以任选地包含抗氧化剂,以进一步提供通量老化损失抗性。抗氧化剂的非限制性例子包括:对甲酚和二环戊二烯抗氧化剂的丁基化反应产物、和四-[亚甲基-(3,5-二叔丁基-4-羟基-肉桂酸)]甲烷抗氧化剂。

[0057] 在本文中,所使用的术语“环氧树脂”是指合成的未固化或未反应的树脂,其包含具有芳族骨架的环氧官能团。环氧树脂的非限制性例子包括:表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂和表氯醇/二苯酚A环氧树脂类型。在制备最终的固化磁体前,包含特定添加剂(例如偶联剂、抗氧化剂等)的基于环氧的涂布粉末是未固化状态。

[0058] 已经发现,偶联剂能通过有益的化学粘结或较弱的物理粘结(氢键)改变粉末表面,以提供保护。相信偶联剂能在粉末上形成保护层,该保护层与周围的有机钝化涂料相容并如果选择合适,可能会发生反应,这可以使磁体组分之间发生额外的相互作用。用于本发明的优选偶联剂能为磁体提供热稳定性并限制氧化。

[0059] 有机硅烷偶联剂已被大量用于水性和/或富含醇的溶液中的有机-无机体系中,因为它们与填料粒子如玻璃纤维、金属氢氧化物、硅土和硅酸盐所含的表面羟基化学基团发生反应。通过缩合,然后在水中发生水解反应,单层反应的有机硅烷在填料表面形成。

[0060] 由于伯胺、仲胺和叔胺氮原子上的孤对电子与环氧树脂的环氧官能团间具有高反应性,所以基于胺的硅烷、或氨基硅烷是最常用的硅烷。硅烷与无机填料粒子间的前述反应将两个实体偶联在一起,环氧-胺反应在硅烷和环氧树脂之间形成键。最终,这使体系中的每种可反应组分形成交联结构。

[0061] 由于在没有溶剂存在的情况下,有机钛酸酯和有机锆酸酯(具有相似的反应机理)与填料粒子具有更强的偶联效果并易于与其反应,所以与有机硅烷相比,它们在一些方面受到更多的关注。根据预处理过程中的水解程度和缩合反应,有机硅烷在分子上一般提供单个偶联位点与填料粒子上的单个羟基偶联。有机钛酸酯或有机锆酸酯最多有三个偶联位点,这产生更完全的单层覆盖。除了这点外,有机钛酸酯还能与缺乏羟基的无机填料微粒的表面质子反应。还发现有机钛酸酯或有机锆酸酯可能通过促进交联过程而有助于固化过程以产生粘结磁体。在混合器或注射成型机中,通过与聚合物粘结剂和无机填料一起溶剂-混合或直接熔化-混和处理,可以将这些试剂应用到填料表面,而不需要预处理。本发明集中关注溶剂-混和或液体涂布应用的方法。

[0062] 根据这些有机偶联剂的效率,在0.1%到1.0%(按重量计)范围内的浓度足以产生最优的性质(如增强的加工性、机械强度、粘性、和化学抗性)。这一点对于聚合物粘结磁体的制备尤其重要。如果向体系中添加较多的偶联剂,磁体的有效磁强度就会更低,因为磁通量与所含的磁性材料的量是直接相关的。使用小量的偶联剂能以最小的磁性减少实现适

当的偶联。在所述浓度下,偶联剂的典型厚度为约 1 微米。

[0063] 将名为“纳米填料”或“纳米添加剂”的新型材料添加到聚合体系中,其显示能显著改善体系的热稳定性、机械强度、氧渗透性和可加工性。这些添加剂最初是无机的,由基于硅土的结构与有机官能团组成。所述纳米填料的至少一个空间维度在纳米范围内(0.001 至 0.1 微米)。在这样微小的维度下,长宽比为约 100 至 1,000,这引起总体性质的所述改善。相对于聚合物粘结剂,这些纳米填料的典型浓度可以在 0.1wt% 至 10.0wt% 内变化。目前所用纳米材料的例子是粘土填料(典型地为皂土或高岭土)。为了确保与基质材料具有适当相容性,用例如烷基铵盐改良该材料。对于热固和热塑体系,这些“有机粘土”在成长的聚合物纳米复合物领域中是普遍的新添加物。具体地对于热固树脂,通过高剪切熔合或溶剂混合能有效地掺入有机粘土。有机粘土的硅酸盐层有效地分散在整个聚合物相中,有利地增强了性质。

[0064] 近来受到很多关注的另一类不同纳米填料通用名为多面体矽氧烷寡聚物或 POSS。多面体矽氧烷寡聚物或 POSS 在本文中称为“POSS 添加剂”。这些化合物由纳米尺寸的基于硅土的骨架组成,含有巨大数量的有机官能团。适当选择最恰合的官能团,无论是反应性的或惰性的官能团,都可以使许多聚合体系杂合到独特的聚合物纳米复合物中。

[0065] 在环氧树脂、双氰胺硬化剂、叔胺加速剂、和硬脂酸锌润滑剂的存在下,本发明通过用有机钛酸酯和/或有机锆酸酯、纳米填料(例如有机粘土、POSS 添加剂)和抗氧化剂进行液体涂布,通过压制或挤压成型提供了高体积分数的粘结磁体。在涂料组合物与磁体粉末的混合步骤过程中和之后,本发明的方法将有机钛酸酯偶联剂保留在混合物中,因为发现有机钛酸酯和各种组分之间的这种密切混合有助于获得具有增强性质、例如改善的通量老化损失的环氧粘结磁体。在本发明的具体实施方案中,将有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂与涂料配方的其它组成混合。在本发明的其它实施方案中,在添加涂料配方中的其它组成之前,可以在预涂布步骤中向磁体粉末中添加有机钛酸酯或有机锆酸酯偶联剂。

[0066] 在本发明的涂料配方中添加加速剂能降低产生粘结磁体的固化温度,从约 200°C 或更高的温度降至约 170°C。更低的固化温度减少了在粘结磁体的形成过程中磁体材料氧化的可能性。这有利于提供具有更低通量老化损失和更好性能的粘结磁体。

[0067] 添加润滑剂使从压模中移出粘结磁体时的挤出压力降低,这有助于延长压模的寿命。

[0068] 本发明还提供了用于稀土-过渡金属-硼(RE-TM-B)磁体材料,如用快速凝固工艺(rapid solidification processes)制得的钕-铁-硼型磁性粉末的涂料配方,其目的是在暴露于侵蚀性环境时用于抗腐蚀和氧化。该涂料配方优选包含环氧粘结剂、固化剂、加速剂、和润滑剂。通过将偶联剂和任选的其它特定添加剂与磁性粉末和有机环氧组分掺合在一起,可以防止氧化和腐蚀,并增强填料与基体之间的粘性和分散性。本发明可用于通过快速凝固制备的所有这些稀土-过渡金属-硼(RE-TM-B)磁体粉末,并包括由所述材料的组合组成的粘结磁体产物和应用方法。本发明磁体的试验性测试揭示了源自本发明的涂料配方的异常性质。

[0069] 溶剂或液体涂布是有效的方式,其中可以将每种有机组分与固体填料粒子混合。已经发现,在环境温度或适当的温度条件下,应用含有溶解的低分子量粘结剂组分和添加剂的低粘度挥发性载体液体,可以有效地在磁性粉末上沉积保护性有机层。该过程保证了

快速简便地制备用于高温用途的可压制成型、液体涂布的 RE-TM-B 粉末。

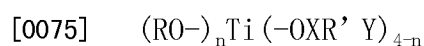
[0070] 在另一方面,本发明提供了用于高温和侵蚀性环境中的具有保护性钝化涂层的快速凝固稀土-过渡金属-硼(RE-TM-B)型磁性材料。用挤压并随后固化的涂布磁性粉末形成该粘结磁体。用液体涂布工艺制得的包括环氧体系中的有机钛酸酯偶联剂的粘结磁体,在处于或超过 180°C 的温度时,与不使用偶联剂制得的磁体相比,显示出通量损失老化的显著改善。图 1 显示在 180°C 下 100 小时后,不使用偶联剂(无 CA)配制的磁体(在加载线 PC = 2 处操作)或用有机钛酸酯或有机锆酸酯试剂(LICA38、KZ OPRR、KR55)液体涂布的磁体的通量老化损失的完全对比。有机偶联剂的存在降低了这些粉末的氧化程度,使得它们适合于许多高温/腐蚀性环境应用。本发明公开了五个实施方案,包括用于钝化的一个未偶联的磁性粉末体系和四个偶联的磁性粉末体系。示例性偶联体系包括:偶联剂涂布的粉末、偶联剂-环氧涂布的粉末和两种偶联剂-纳米添加剂涂布的粉末。

[0071] 在许多实施方案中,本发明提供了如下磁性材料:其被快速固化,然后优选在 300°C 至 800°C 的温度范围内热退火约 0.5 分钟至约 120 分钟。按原子百分比,磁性材料的组成为  $R_uFe_{100-u-v-w-x-y}Co_vM_wB_x$ , 其中 R 为任何稀土元素,包括钷;M 为 Zr、Nb、Ti、Cr、V、Mo、W、Hf、Al、Mn、Cu、和 Si 中的一种或多种。此外, u、v、w 和 x 的值如下:  $7 \leq u \leq 13$ ,  $0 \leq v \leq 20$ ,  $0 \leq w \leq 7$  和  $4 \leq x \leq 10$ 。此外,磁性材料的剩磁 ( $B_r$ ) 值为约 6kG 至约 12kG,内在矫磁力 ( $H_{ci}$ ) 值为约 5.0kOe 至约 15kOe。

[0072] 可以选择任意数量的热固聚合物粘结剂,例如脲甲醛(氨基树脂)、酚醛树脂、热固聚氨酯树脂、醇酸树脂、或环氧树脂。固化剂或硬化剂包含能与树脂官能团反应的官能团,并需要它们来引起交联或固化反应。固化剂的例子是:脂族(线性)胺、脂环胺、叔胺、和芳族胺;胺加合物;酰氨基胺;聚酰胺;或酞。典型地,根据最终交联产物所需的固化程度,以约 1phr 至 6phr(每百份树脂)向树脂中添加这些试剂。加速剂能增强固化剂的反应性,它可以是叔胺,例如咪唑、胺加合物、或基于胺的络合物,如  $BF_3$  单乙胺络合物。加速剂的浓度在 1phr 至 4phr 范围内。为了易于加工,使用润滑剂如脂肪酸、金属(如锌或钙)的硬脂酸酯、含氟聚合物树脂、聚烯烃或聚酯树脂等。典型地,相对于所含固体填料的量确定润滑剂。润滑剂的浓度范围可以是 0.01phf 至 0.5phf(每百份填料),取决于所得粘结磁体所需的最终性质。抗氧化剂浓度趋于在 0.5phr 至 1.5phr(每百份树脂)的范围内,用于消耗体系中的氧基。

[0073] 用于具体体系中的偶联剂和纳米填料(例如纳米粘土和 POSS 添加剂)的适当量凭经验决定,以优化最终所需的磁体性质。优选地,添加到整个体系中的偶联剂、有机粘土和 POSS 添加剂的浓度范围应该分别为 0.1wt% 至 1.0wt%(基于粘结剂和填料的量)、1.0wt% 至 10.0wt%(基于树脂的量)、和 0.1wt% 至 1.0wt%(基于粘结剂和填料的量)。

[0074] 在具体实施方案中,在聚合物粘结剂体系中,将多官能表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂,以及双氰胺固化剂、叔胺加速剂和硬脂酸锌润滑剂用于包括和不包括偶联剂的压制成型。下列偶联剂中的任一种都可以用于本发明:有机硅烷、有机钛酸酯、有机锆酸酯、和有机锆钙酸酯。对于这些实施方案,用于环氧粘结 RE-TM-B 磁体的推荐偶联剂是有机钛酸酯和有机锆酸酯,其通式如下



[0076] 和

[0077]  $(RO)_nZr(-OXR'Y)_{4-n}$

[0078] RO是可水解基团,与表面质子或羟基反应,其中R可以是短链或长链烷基(单烷氧基)或不饱和烯丙基(新烷氧基)。Ti和Zr典型地分别为四价钛原子和锆原子,其中两者也可以具有更高或更低的化合价。X为粘结剂官能团,例如磷酸酯基、亚磷酸酯基、焦磷酸酯基、磺酰基、羧基等。R'是热塑性官能团,如脂肪族的和非极性的异丙基、丁基、辛基、异硬脂酰基;萘基和中度极性的十二烷基苄基;或芳族苄基、枯基苯基。Y为热固官能团,典型地具有反应性,例如氨基或乙烯基。n表示分子的官能度。官能度 $n=2$ 是指存在与聚合物粘结剂相容的两个反应性可水解基团和两个有机官能团。这些偶联剂的各种官能团的例子示于表1中。发现具有焦磷酸酯基和亚磷酸酯基粘结剂官能团的有机钛酸酯和有机锆酸酯液体偶联剂对抗氧化最有效,因为它们与磁性粉末表面存在的表面质子和羟基具有反应性。

[0079] 表1有机钛酸酯和有机锆酸酯偶联剂的官能团

[0080]

符号	化学基	化学名	钛酸酯类型	n
R	$(CH_2)_2-HC-H_3C-C_7H_{15}-H_2C-CH_2CH_2C(CH_2OCH_2CH=CH_2)-H_2C-CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2CH_2C-H_2C-CH_2=CHCH_2OCH_2$	异丙基甲基辛基 2,2-二烯丙氧基甲基新戊基(二烯丙基)氧	单烷氧基单烷氧基烷氧基烯丙氧基新烷氧基	1-4 <sup>T</sup> 11-441
R', X, Y	$-(C=O)C_{17}H_{35}(C=O)C(CH_3)=CH_2-(O=S=O)-AR-C_{12}H_{25}-(HO-P=O)-O-(P=O)-(C_{11}H_{23})_2$	异硬脂酰基异丁烯酰基十二烷基苯磺酰基焦磷酸酯基	单烷氧基单烷氧基单烷氧基新烷氧基	32-333

[0081] <sup>T</sup> 钛原子和锆原子的配位数可以大于4。

[0082] AR为芳族苯单元。

[0083] 斜体、粗体原子是官能片段的第一结合原子。

[0084] 来自Ken反应参考手册的信息。

[0085] 液体涂布过程需要适当的溶剂,以正确溶解有机树脂、硬化剂、加速剂、润滑剂和偶联剂。极性溶剂如醇或基于烷氧基的醇和非极性溶剂如酮、芳族化合物、和基于乙二醇的醚可用于溶解环氧树脂。质子溶剂并非总是可取的,因为供质子溶剂分子可能与树脂单体的环氧基发生副反应。因为基于胺的大多数固化剂和加速剂是极性分子,所以前述溶剂对这些组分是适当的。硬脂酸酯或脂肪酸也是极性的,因为它们包含羧酸酯离子。许多有机钛酸酯和有机锆酸酯在具体溶剂中的溶解度是变化的。由于其非质子极性,因而焦磷酸酯基-、磷酸酯基-、和亚磷酸酯基-官能的钛酸酯/锆酸酯在下列溶剂中具有非常好的溶解度:异丙醇、二甲苯、甲苯、邻苯二甲酸二辛酯和酮。不同官能团的其它偶联剂在大多数常规溶剂中具有有限的溶解度。当在本发明中使用推荐的组分时,对于偶联和未偶联体系,丙酮都被证明是非常合意的载体液体,因为它在环境温度下能够良好地溶解组分并具有高蒸汽压。

[0086] 为了获得最优特性,本发明的各种实施方案包含和/或要求正确的混合程序。在本发明的第一实施方案中,用表氯醇/甲酚酚醛环氧树脂、双氰胺固化剂、叔胺加速剂和硬脂酸锌润滑剂的均匀丙酮溶液涂布RE-TM-B磁体粉末。一旦添加到有机溶液中,就继续混合RE-TM-B磁体粉末,同时在高于室温下加热混合物,以除去溶剂。

[0087] 在本发明的第二实施方案中,通过预涂布过程将偶联剂与RE-TM-B磁体粉末混合。向磁体粉末中添加有机钛酸酯-丙酮溶液并搅拌,随后蒸发丙酮。然后按照第一实施方案将经过预处理的RE-TM-B粉末与环氧体系有机组分进行混合。

[0088] 在本发明的第三实施方案中,通过混合过程,将有机钛酸酯偶联剂与 RE-TM-B 磁体粉末和环氧体系有机组分混合。将 RE-TM-B 磁体粉末与表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂、双氰胺固化剂、叔胺加速剂、硬脂酸锌润滑剂、和偶联剂的均匀丙酮溶液混合。在混合偶联剂时,为了将 RE-TM-B 粉末的质量百分比保持在 98.3%,相应地减少树脂、固化剂、加速剂和润滑剂的相对量。图 2 显示了本发明第一、第二和第三实施方案固化磁体的通量老化损失结果。

[0089] 如图 2 所示,第二实施方案的磁性材料(预涂布 CA)具有比第一实施方案的磁性材料(不含 CA)改善的性质,因为它通过预涂布磁体粉末而混合了偶联剂(CA)。此外,从图 2 的第三实施方案(混合 CA)中可见,当将有机钛酸酯与环氧体系组分混合时,增加了 RE-TM-B 粉末的通量老化损失。

[0090] 本发明第四实施方案磁性材料的配方与第三实施方案磁性材料的配方相似,但由于添加了皂土粘土粉末而不同,该粉末经过化学处理,从而在混合的丙酮溶液内包含二(羟乙基)甲基牛油烷基铵盐。在添加有机粘土时,为了将磁性粉末的重量百分比保持在 97.6%,相应地减少树脂、固化剂、加速剂和润滑剂的相对量。图 3 显示了本发明第一和第四实施方案固化磁体的通量老化损失结果。与第一实施方案相比,在混合的丙酮溶液中添加经处理的皂土粘土粉末添加剂导致第四实施方案的磁性材料的通量损失显著改善。

[0091] 本发明第五实施方案的磁性材料配方与第四实施方案磁性材料的配方相似,但由于最初用具有苯基官能团的硅烷醇-POSS 预涂布磁性粉末而不同。添加 POSS-四氢呋喃(THF)溶液,然后与磁性粉末搅拌,然后蒸发 THF 溶剂。然后对经预处理的粉末进行第四实施方案的混合程序,与有机物-丙酮溶液混合。在添加有机粘土时,为了将磁性粉末的重量百分比保持为 97.6%,相应地减少树脂、固化剂、加速剂和润滑剂的相对量。图 4 显示了与第一和第三实施方案的固化磁体相比,第五实施方案的固体磁体具有改善的通量老化损失。

[0092] 实施例

[0093] 实施例 1

[0094] 在 8% 的丙酮溶液中,用表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON164™(Shell Chemical Company)、双氰胺固化剂(SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™(SKW Trostberg)、和硬脂酸锌液体涂布市售的 MQP™-B 粉末。将树脂、固化剂、加速剂、和硬脂酸锌与丙酮一起添加到 500mL 玻璃烧杯中。为了制备有机组分的均匀溶液,周期性搅拌混合物。随后向溶液中添加 MQP™-B 粉末,添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末(大约为每 5 克 MQP 粉末 1mL 丙酮)。组分的总比例和成分示于表 1a 中。然后将包含混合物的烧杯置于电热板中,在 50℃ 加热。在蒸发丙酮时,周期性搅拌内容物。为了完全干燥,将粉末从烧杯中移出,均匀铺在通风厨内的平面上。

[0095] 表 1a

[0096]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例 1		
MQP™-B	100.0	98.272
EPON 164 树脂	1.600	1.572
双氰胺	0.096	0.094
加速剂	0.032	0.031
硬脂酸锌	0.030	0.029

## [0097] 实施例 2

[0098] 用 0.6% LICA38™ (Kenrich Petrochemicals, Inc.) 液体涂布市售的 MQP™-B 粉末 (见表 2)。将偶联剂添加到 500mL 玻璃烧杯内的丙酮中, 产生 50% 的溶液。向溶液中添加 MQP™-B 粉末, 添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末。组分的成分示于表 3 中。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上, 在 50°C 下加热。在蒸发丙酮时, 周期性搅拌内容物。为了完全干燥, 将粉末从烧杯中移出, 均匀铺在通风厨内的平面上。

[0099] 表 2 有机钛酸酯 / 有机锆酸酯偶联剂名称

[0100]

偶联剂	化学名
LICA 38™	新戊基 (二烯丙基) 氧 - 三 (二辛基) 焦磷酸钛酸酯
KR 55™	四 (2,2-二烯丙氧基甲基) 丁基 - 二 (双十三烷基) 亚磷酸钛酸酯
KR 238™	二 (二辛基) 焦磷酸盐乙烯钛酸酯的异丁烯酸酯官能的胺加合物
KZ OPPR™	环 (二辛基) 焦磷酸二辛基锆酸酯
SIA0610™	γ-氨基丙基三乙氧基硅烷

[0101] 表 3 实施例 2 的成分

[0102]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例 2		
MQP™-B	100.0	99.393
LICA 38™	0.611	0.607

## [0103] 实施例 3

[0104] 用 LICA38™ (Kenrich Petrochemicals, Inc.) 预涂布市售的 MQP™-B 粉末, 然后在 8% 的丙酮溶液中进一步用表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON164™ (Shell Chemical Company)、双氰胺固化剂 (SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™ (SKW Trostberg)、和硬脂酸锌液体涂布。在 50/50 的溶液中, 将偶联剂与丙酮一起添加到 500mL 玻璃烧杯中。为了制备有机组分的均匀溶液, 周期性搅拌混合物。随后将 MQP™-B 粉末添加到溶液中, 添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末。粉末和偶联剂的总比例和成分示于表 3 中。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上, 在 50°C 加热。在蒸发丙酮时, 周期性搅拌内容物。为了完全干燥, 将粉末从烧杯中移出, 均匀铺在通风厨内的平面上。在干燥步骤后, 将预涂布的粉末添加到 8% 的丙酮溶液中, 该溶液包含环氧树脂、固化剂、加速剂、和硬脂酸锌。然后蒸发丙酮, 同时周期性搅拌粉末 - 有机物 - 丙酮混合物。表 4 显示了每种组分各自的量。

[0105] 表 4 实施例 3 和 4 的组分

[0106]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例 3 和 4		
MQP™-B	100.0	98.272
EPON 164 树脂	1.044	1.026
双氰胺	0.063	0.062
加速剂	0.021	0.021
硬脂酸锌	0.020	0.019
LICA 38™	0.611	0.600

[0107] 实施例 4

[0108] 在 8% 的丙酮溶液中, 将市售 MQP™-B 粉末与 LICA38™ (KenrichPetrochemicals, Inc.)、表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON 164™ (Shell ChemicalCompany)、双氰胺固化剂 (SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™ (SKWTrostberg)、和硬脂酸锌混合。将树脂、固化剂、加速剂、硬脂酸锌和钛酸酯与丙酮一起添加到 500mL 玻璃烧杯中, 产生 8% 的有机溶液。为了制备有机组分的均匀溶液, 周期性搅拌混合物。然后向溶液中添加 MQP™-B 粉末, 添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末 (成分参见表 4)。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上, 在 50℃ 下加热。在蒸发丙酮时, 周期性搅拌内容物。为了完全干燥, 将粉末从烧杯中移出, 均匀铺在通风厨内的平面上。如图 1 所示, 与其它有机钛酸酯或有机锆酸酯或根本不含偶联剂的产品相比, 该配方磁体的通量老化损失结果。如图 2 所示, 在不含偶联剂 (实施例 1)、用偶联剂预涂布 MQP™-B (实施例 3)、和将 MQP™-B 与偶联剂混合时, 如本发明第一和第二实施方案所述, 液体涂布方法的产物对比。

[0109] 使用 MQP™-14-12 粉末, 在相同条件下也进行该方法。图 5 显示了在不包括 LICA38™ (不含 LICA) 和包括 0.6% LICA38™ 时, MQP™-14-12 磁体在不同温度下的通量老化结果。

[0110] 实施例 5

[0111] 在 8% 的丙酮溶液中, 将市售 MQP™-B 粉末与 KR 55™ (KenrichPetrochemicals, Inc.)、表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON 164™ (Shell ChemicalCompany)、双氰胺固化剂 (SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™ (SKWTrostberg)、和硬脂酸锌混合。将树脂、固化剂、加速剂、硬脂酸锌和钛酸酯与丙酮一起添加到 500mL 玻璃烧杯中, 产生 8% 的有机溶液。为了制备有机组分的均匀溶液, 周期性搅拌混合物。然后向溶液中添加 MQP™-B 粉末, 添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末 (成分见表 5)。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上, 在 50℃ 下加热。在蒸发丙酮时, 周期性搅拌内容物。为了完全干燥, 将粉末从烧杯中移出, 均匀铺在通风厨内的平面上。图 1 显示了与其它有机钛酸酯或有机锆酸酯或根本不含偶联剂的产品相比, 该配方磁体的通量老化损失结果。

[0112] 表 5 实施例 5 的组分

[0113]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例 5		
MQP™-B	100.0	98.272
EPON 164 树脂	1.137	1.117
双氰胺	0.068	0.067
加速剂	0.023	0.022
硬脂酸锌	0.021	0.021
KR 55™	0.509	0.500

## [0114] 实施例 6

[0115] 在 8% 的丙酮溶液中, 将市售 MQP™-B 粉末与 KZ OPPR™ (KenrichPetrochemicals, Inc.)、表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON164™ (Shell Chemical Company)、双氰胺固化剂 (SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™ (SKW Trostberg)、和硬脂酸锌混合。将树脂、固化剂、加速剂、硬脂酸锌和钛酸酯与丙酮一起添加到 500mL 玻璃烧杯中, 产生 8% 的有机溶液。为了制备有机组分的均匀溶液, 周期性搅拌混合物。随后向溶液中添加 MQP™-B 粉末, 添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末 (成分见表 6)。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上, 在 50℃ 下加热。在蒸发丙酮时, 周期性搅拌内容物。为了完全干燥, 将粉末从烧杯中移出, 均匀铺在通风厨内的平面上。图 1 显示, 与其它有机钛酸酯或有机锆酸酯或根本不含偶联剂的产品相比, 该配方磁体的通量老化损失结果。

[0116] 表 6 实施例 6 的组分

[0117]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例 6		
MQP™-B	100.0	98.272
EPON 164 树脂	1.137	1.117
双氰胺	0.068	0.067
加速剂	0.023	0.022
硬脂酸锌	0.021	0.021
KZ OPPR™	0.509	0.500

## [0118] 实施例 7

[0119] 在氨基硅烷 SIA 0610™ (Gelest) 的 0.5% 水溶液中预处理市售 MQP™-B 粉末。将粉末搅拌 10 分钟, 然后将它们在 110℃ 的烘箱中放置 30 分钟, 然后在通风厨下干燥 24 小时。在 500mL 玻璃烧杯中, 制备表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON 164™ (Shell Chemical Company)、双氰胺固化剂 (SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™ (SKW Trostberg)、和硬脂酸锌的 8% 丙酮溶液。为了制备有机组分的均匀溶液, 周期性搅拌混合物。随后向丙酮溶液中添加硅烷涂布的干燥粉末, 添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末。组分的总比例和成分示于表 7 中。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上, 在 50℃ 下加热。在蒸发丙酮时, 周期性搅拌内容物。为了完全干燥, 将粉末从烧杯中移出, 均匀铺在通风厨内的平面上。图 6 显示, 未处理的 (未偶联的) MQP™-B 和经液体涂布过程涂布了 SIA0610 的 MQP™-B 的通量老化损失对比。

[0120] 表 7 实施例 7 的组分

[0121]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例 7		
MQP™-B	100.0	98.272
EPON 164 树脂	1.137	1.550
双氰胺	0.068	0.094
加速剂	0.023	0.031
硬脂酸锌	0.021	0.029
SIA0610™	0.031	0.030

[0122] 实施例 8

[0123] 在 8% 的丙酮溶液中, 将市售 MQP™-B 粉末与有机钛酸酯 LICA38™ (Kenrich Petrochemicals, Inc.)、表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON164™ (Shell Chemical Company)、双氰胺固化剂 (SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™ (SKW Trostberg)、硬脂酸锌、和有机粘土 Cloisite30B™ (Southern Clay Products) 混合。将树脂、固化剂、加速剂、硬脂酸锌、有机钛酸酯、和有机粘土与丙酮一起添加到 500mL 玻璃烧杯中。为了制备有机组分的均匀溶液, 周期性搅拌混合物。然后向溶液中添加 MQP™-B 粉末, 添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末 (成分见表 8)。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上, 在 50℃ 下加热。在蒸发丙酮时, 周期性搅拌内容物。为了完全干燥, 将粉末从烧杯中移出, 均匀铺在通风厨内的平面上。

[0124] 表 8 实施例的组分

[0125]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例 8		
MQP™-B	100	97.605
EPON 164 树脂	1.457	1.422
双氰胺	0.087	0.085
加速剂	0.029	0.028
硬脂酸锌	0.091	0.089
LICA 38™	0.615	0.600
Cloisite 30B™	0.175	0.171

[0126] 实施例 9

[0127] 用三硅烷醇苯基 POSS™ 添加剂 (Hybrid Plastics) 预涂布市售的 MQP™-B 粉末, 然后在 8% 的丙酮溶液中进一步用表氯醇 / 甲酚酚醛环氧树脂 EPON164™ (Shell Chemical Company)、双氰胺固化剂 (SKW Trostberg)、叔胺加速剂 Fenuron™ (SKW Trostberg)、硬脂酸锌、有机钛酸酯 LICA38™ (Kenrich Petrochemicals, Inc.)、有机粘土 Cloisite30B™ (Southern Clay Products)、和抗氧化剂 Ralox LC™ (Degussa, 对甲酚与二环戊二烯的丁基化反应产物) 液体涂布。将树脂、固化剂、加速剂、硬脂酸锌、有机钛酸酯、有机粘土和抗氧化剂与丙酮一起添加到 500mL 玻璃烧杯中。为了制备有机组分的均匀溶液, 周期性搅拌混合物。随

后向溶液中添加MQP™-B粉末,添加更多的丙酮到足以浸过溶液中的粉末(成分见表9)。然后将包含混合物的烧杯置于电热板上,在50℃加热。在蒸发丙酮时,周期性搅拌内容物。为了完全干燥,将粉末从烧杯中移出,均匀铺在通风厨内的平面上。

[0128] 表9 实施例9的组分

[0129]

组分	质量(g)	重量百分比(%)
实施例9		
MQP™-B	100.0	97.605
EPON 164 树脂	1.050	1.025
双氰胺	0.063	0.061
加速剂	0.021	0.020
硬脂酸锌	0.066	0.064
LICA 38™	0.130	0.490
Cloisite 30B™	0.615	0.600
三硅烷醇苯基 POSS™	0.500	0.123
Ralox LC™	0.011	0.011

[0130] 其它

[0131] 在不背离本发明精神和范围的情况下,可以对本发明进行许多修改和改变,这对于本领域技术人员是显而易见的。本文所述的具体实施方案仅仅作为例子提供,本发明仅由所附权利要求和这些权利要求的等同物的全部范围限定。

[0132] 引用的参考文献

[0133] 本文引用的所有参考文献被全文引入本文作为参考,如同各个出版物或专利或专利申请被特定和单独地全文引入本文作为参考一样。

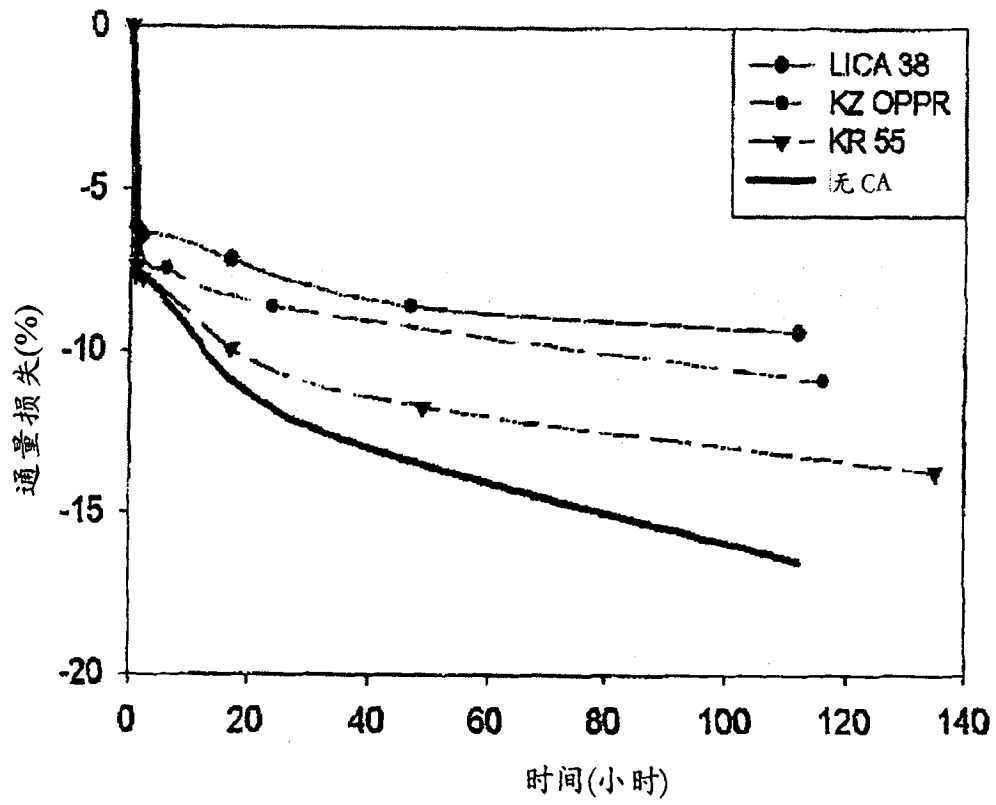


图 1

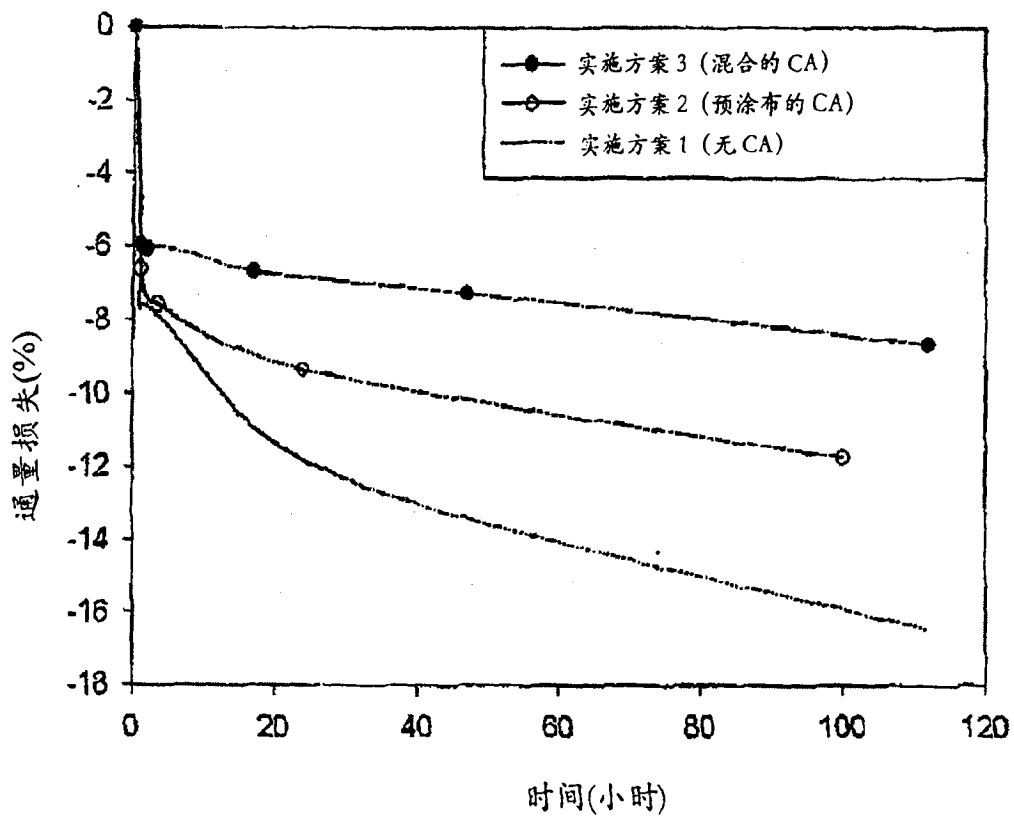


图 2

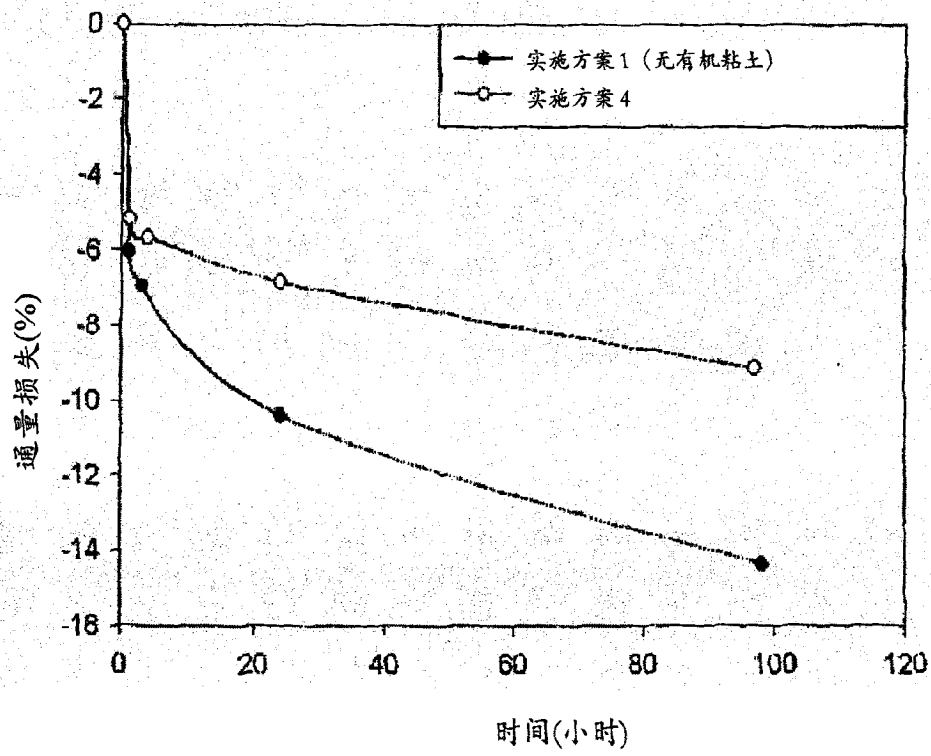


图 3

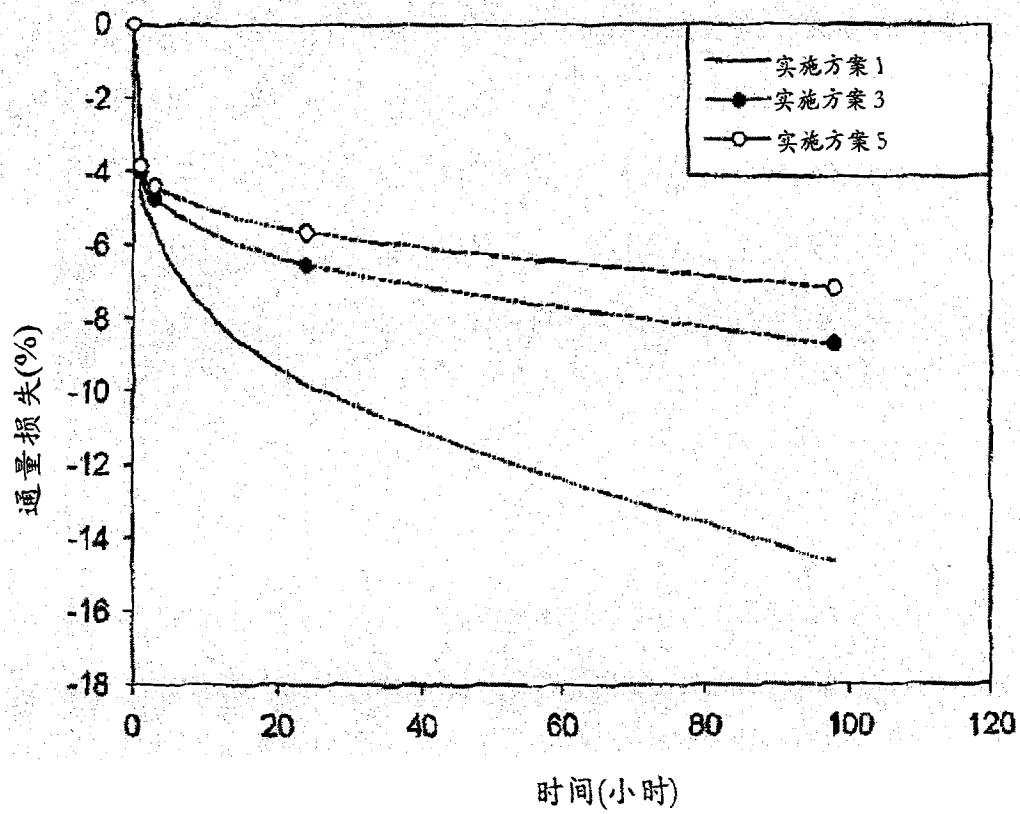


图 4

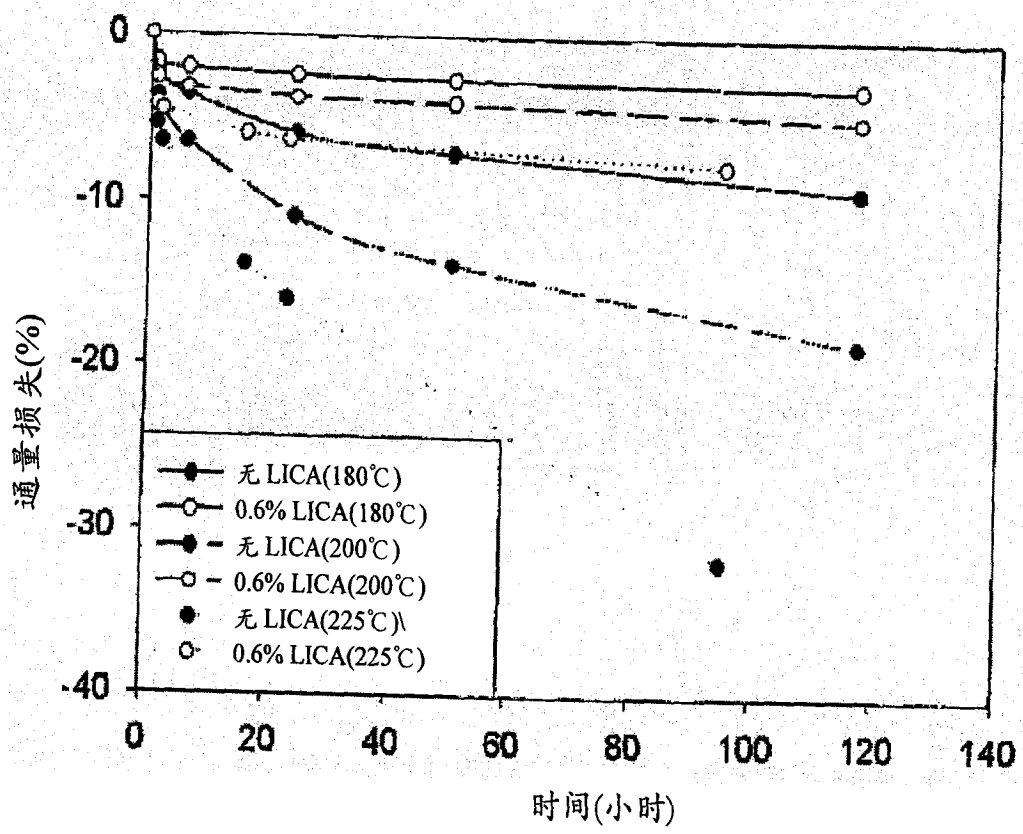


图 5

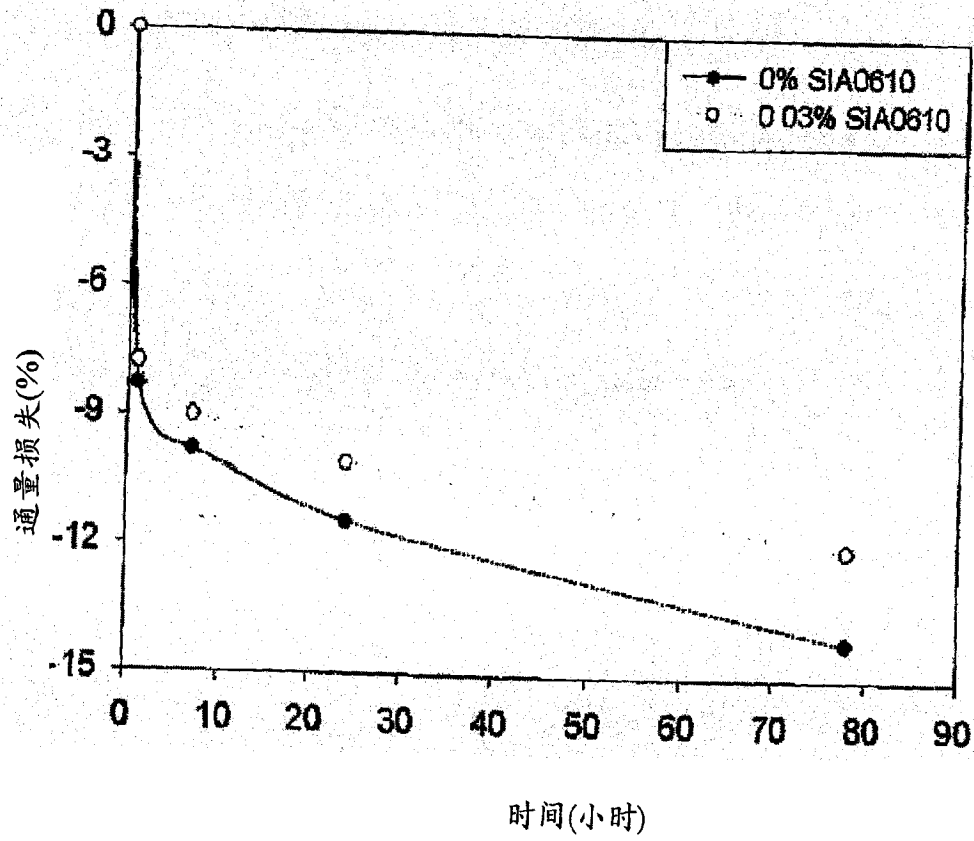


图 6