

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)

PCT

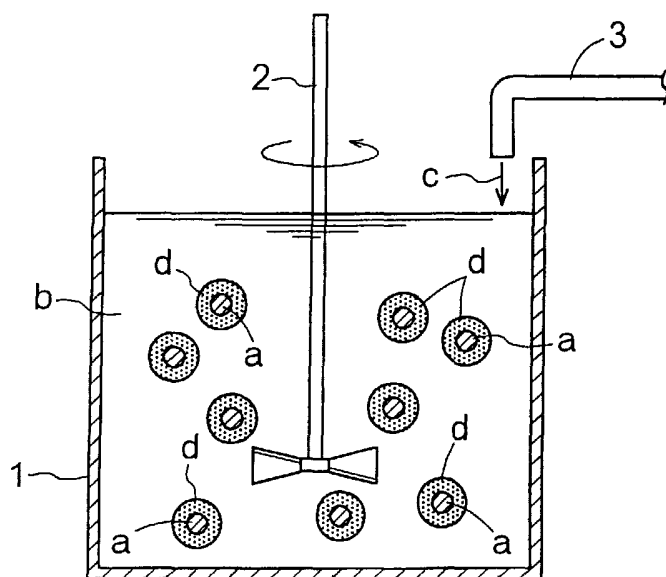
(10) 国際公開番号
WO 2004/017336 A1

- (51) 国際特許分類: **H01F 1/11**,
1/36, A61K 33/26, 41/00, A61P 35/00, 43/00, A61F 7/00,
A61N 2/00, C01B 33/18, H05B 6/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009960
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 5 日 (05.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-229035 2002 年 8 月 6 日 (06.08.2002) JP
特願2002-234837 2002 年 8 月 12 日 (12.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 7 番 2 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堂見 新二郎 (DOMI, Shinjiro) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 斉藤 靖弘 (SAITO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 7 番 2 8 号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 出来 成人 (DEKI, Shigehito) [JP/JP]; 〒658-0062 兵庫県 神戸市 東灘区 住吉台 4 1-1-8 0 7 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 北村 修一郎 (KITAMURA, Shuichiro); 〒531-0072 大阪府 大阪市 北区 豊崎五丁目 8 番 1 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FERROMAGNETIC FINE-PARTICLE EXOTHERMIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 強磁性微粒子発熱体の製造方法



(57) Abstract: A process for producing a ferromagnetic fine-particle exothermic element, comprising bringing nuclear fine particles into contact with a treating aqueous solution containing fluorine and iron so as to effect such deposition that iron hydroxide is deposited around the nuclear fine particles to thereby form a layer therearound and thereafter performing such post-treatment that the iron hydroxide layer is heated to thereby be converted to a ferromagnetic layer with the result that a ferromagnetic fine-particle exothermic element having the outer surface of nuclear fine particles coated with the ferromagnetic layer is obtained. In this process, at the time of iron hydroxide deposition, a reaction initiator capable of reacting with hydrogen fluoride is added to the treating aqueous solution.

(57) 要約: フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析

出処理を行い、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、核微粒子の外側を強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とする強磁性微粒子発熱体の製造方法であって、析出処理時に、フッ化水素と反応する反応開始剤を、処理水溶液に添加する強磁性微粒子発熱体の製造方法。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

強磁性微粒子発熱体の製造方法

5 技術分野

本発明は、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行い、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とする強磁性微粒子発熱体の製造方法に関する。

背景技術

この種の強磁性微粒子発熱体は、交流磁場の下に置くと、磁気ヒステリシス損により発熱するという発熱特性を有することから、近年注目されており、例えば、その発熱特性を利用して、癌の温熱治療に用いることが考えられている。この癌の温熱治療とは、強磁性微粒子発熱体をカテーテル等により体内に入れ、強磁性微粒子発熱体が埋入された部分を交流磁場に置き、強磁性微粒子発熱体の磁気ヒステリシス損による発熱を利用して、腫瘍部分を局所的に加温することで、癌細胞のみを死滅させるものである。

ところで、このような強磁性微粒子発熱体を製造するにあたっては、簡便に多量の強磁性微粒子発熱体を製造できることから、次のような処理にて製造することが提案されている（例えば、「がん治療用セラミックス、化学工業、Vol. 52、No. 5、(2001)、p 38-43」参照、以下文献と呼ぶ）。

これによると、まず、フッ素及び鉄を含む処理水溶液（例えば、 Fe_3O_4 を飽和濃度だけ含むHF水溶液）を準備し、単に、その処理水溶液に核微粒子を浸漬させるなどして、処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行う。そして、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行うことで、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体を得るのである。

具体的には、核微粒子としてシリカガラス微小球を、 Fe_3O_4 を飽和濃度だけ含むフッ化水素酸溶液に浸漬し、水酸化鉄層を析出形成させ、さらにこれを還元雰囲気ガス中で熱処理することにより、直径約 $25\ \mu\text{m}$ の微小球を得ている。

しかしながら、本発明者らが上記文献の記述に基づき、追試を行った結果、水酸化鉄の析出反応が不安定であり、うまく水酸化鉄層を析出できない場合のあることがわかった。

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであって、その目的は、強磁性微粒子発熱体を安定的に製造でき、かつ生産性に優れた製造方法を提供するところにある。

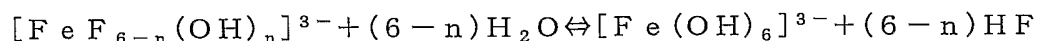
10

発明の開示

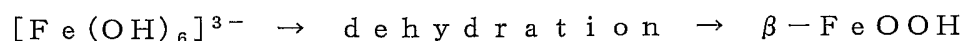
本発明の第1特徴構成は、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行い、その水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とする強磁性微粒子発熱体の製造方法であって、前記析出処理時に、フッ化水素と反応する反応開始剤を、前記処理水溶液に添加するところにある。

すなわち、フッ素及び鉄を含む処理水溶液では、下記の化学式1に示す平衡状態が成立しており、下記の化学式2による反応によって、核微粒子のまわりに水酸化鉄が析出されて、水酸化鉄層が形成されるものと考えられる。

(化学式1)



(化学式2)



つまり、化学式1中、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ は非常に不安定な錯イオンであり、処理水溶液と核微粒子とが接触されることで、化学式2に示すように、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ がすぐに脱水縮合反応を起こして $\beta\text{-FeOOH}$ (水酸化鉄)となり、前記核微粒子のまわりに $\beta\text{-FeOOH}$ が析出され、その層が形成されるのである。

そして、本発明の第1特徴構成によれば、その析出処理時に、フッ化水素と反

25

応する反応開始剤を、前記処理水溶液に添加するので、化学式 1 の反応の平衡状態を右側に移行させ、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ の存在する割合を意図的に増やすことで、効率的に、化学式 2 の反応により前記核微粒子のまわりに $\beta\text{-FeOOH}$ を析出させ、その層を形成することができるのである。

- 5 従って、安定的に強磁性微粒子発熱体を製造できるようになる。このため、従来に比べると効率的に厚みの大きい水酸化鉄層を形成でき、その水酸化鉄層から加熱により変化させる強磁性体層の厚みが大きいものを効率的に得ることができるので、より多くの発熱量を期待できる強磁性微粒子発熱体を、より効率的に製造することができる。

- 10 本発明の第 2 特徴構成は、上記第 1 特徴構成の発明において、前記析出処理の時間経過に伴って、前記反応開始剤を、前記処理水溶液に継続的に添加するところにある。

- すなわち、フッ化水素と反応する反応開始剤を処理水溶液に添加することで、上述のように水酸化鉄の析出のもととなる $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ の存在する割合を意図的に増やすことができるのであるが、例えば、反応開始剤を一度に多量に供給
15 するなどして、短期的に $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ の割合が過剰に増加すると、核微粒子に対してだけでなく、核微粒子と接触せずとも処理水溶液中に水酸化鉄が単独で析出してしまい、効果的に核微粒子の外側に水酸化鉄層を形成し難くなる。

- しかし、本発明の第 2 特徴構成によれば、析出処理の時間経過に伴って、反応
20 開始剤を処理水溶液に継続的に添加するので、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ の割合が必要以上に増加するのを防止しながら、長期間にわたって核微粒子のまわりへの水酸化鉄の析出割合を一定以上に維持させて、効率的に核微粒子の外側に十分な水酸化鉄層を形成することができるようになる。

- 本発明の第 3 特徴構成は、上記第 2 特徴構成の発明において、前記反応開始剤
25 を添加するにあたり、前記水酸化鉄の析出の初期段階は少量とし、その後それよりも多く添加するところにある。

本発明の第 3 特徴構成によれば、反応開始剤を処理水溶液に添加するにあたり、水酸化鉄の析出の初期段階は少量とし、その後それよりも多く添加するようにすることで、その添加量が水酸化鉄の析出割合に応じた適切なものとなり、安定的、

効率的に強磁性微粒子発熱体を製造することができる。

つまり、水酸化鉄の析出の初期段階では、核微粒子の表面には核微粒子と異質な水酸化鉄が析出し難いので、反応開始剤の添加量を少量とすることで、水酸化鉄の析出速度を低く保ち、処理水溶液中に水酸化鉄が単独で析出するのを防止しながら、核微粒子の外表面に対して水酸化鉄を確実に析出させることができる。

一方、核微粒子の外表面が $0.5 \mu\text{m}$ 程度の水酸化鉄層で被覆されると、その同質の水酸化鉄層の上に水酸化鉄が析出し易くなり、 $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ の割合を過剰とし水酸化鉄の析出速度を高くしても、処理水溶液中に水酸化鉄が単独で析出するような現象は生じ難くなる。しかも、かかる核微粒子を核とする微粒子は、
10 粒径の増大にともないその表面積が増大するので、経過時間にともなって、一定厚み当たりの水酸化鉄層を形成するのに必要となる水酸化鉄の量は多くなる。

そこで、析出の初期段階以降は、より多くの反応開始剤を添加するようにすることで、その添加量が水酸化鉄の析出具合に応じた適切なものとなり、安定的、
15 効率的に目標とする大きさの強磁性微粒子発熱体を製造することができるようになる。

本発明の第 4 特徴構成は、上記第 3 特徴構成の発明において、前記反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、その処理水溶液中の鉄に対するフッ素のモル濃度比 (X) とが、

$\text{pH} \leq 3.5$ かつ $X \leq 4$ の関係を満たすようにするところにあり、

20 本発明の第 5 特徴構成は、上記第 3 特徴構成の発明において、前記反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、前記反応開始剤の添加後における処理水溶液の鉄のモル濃度 (Y) とが、

$3.5 < \text{pH} < 6$ かつ $0.001 \leq Y \leq 0.5$ の関係を満たすようにするところにある。

25 本発明の第 4 特徴構成または第 5 特徴構成によれば、反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、その処理水溶液中の鉄に対するフッ素のモル濃度比 (X) とが、または、反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、反応開始剤の添加後における処理水溶液の鉄のモル濃度 (Y) とが、それぞれ所定の関係を満たすので、後の実施例にて示すよう

に、短期間で、所定量の水酸化鉄層を確実に形成させることができ、有利である。

つまり、 $pH \leq 3.5$ のときには、 $X > 4$ であると、処理水溶液中のフッ素の濃度が高すぎることから、前記反応開始剤を大量に添加しても、化学式 1 の反応の平衡状態を右側に移行させ、 $[Fe(OH)_6]^{3-}$ の存在する割合を効率的に増やすことが困難である。このため、 $pH \leq 3.5$ かつ $X \leq 4$ の関係を満たすようにするとよい。

一方、 $Y > 0.5$ や、 $pH \geq 6$ のときには、化学式 1 における $[Fe(OH)_6]^{3-}$ が非常に不安定となり、微小な温度変化や濃度変化などの外部刺激によって、反応開始剤を添加せずとも自ずと化学式 1 の反応の平衡状態が右側に移行し、水酸化鉄が大量に析出してしまい、その析出を制御できない。また、 $Y < 0.001$ では、前記反応開始剤添加後の処理水溶液中の鉄の濃度が低すぎ、十分な量の水酸化鉄の析出がおこらない。このため、 $3.5 < pH < 6$ かつ $0.001 \leq Y \leq 0.5$ の関係を満たすようにするとよい。

本発明の第 6 特徴構成は、上記第 4 または第 5 特徴構成の発明において、前記処理水溶液が、 FeF_3 、 FeF_2 、 Fe_2F_5 、 $FeF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $FeF_3 \cdot 4.5H_2O$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeBr_2$ 、 $FeBr_2 \cdot 6H_2O$ 、 $FeBr_3$ 、 $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ 、 FeI_2 、 $FeI_2 \cdot 4H_2O$ 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $Fe(OH)_2$ 、 $FeOOH$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 、 Fe から選ばれる 1 種または 2 種以上の鉄原料を溶解させたものであるところにある。

本発明の第 6 特徴構成によれば、上記の鉄塩は何れも適度な水溶性を有し、溶媒に溶解させて処理水溶液としたときに、フッ素と鉄とがイオン状態で共存するようなものとなるため、本発明における鉄原料として好適に用いることができる。

本発明の第 7 特徴構成は、上記第 6 特徴構成の発明において、前記処理水溶液が、 FeF_3 、 FeF_2 、 Fe_2F_5 、 $FeF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $FeF_3 \cdot 4.5H_2O$ から選ばれる 1 種または 2 種以上の鉄原料を溶解させたものであるところにある。

本発明の第 7 特徴構成によれば、上記の鉄原料はいずれも鉄とフッ素から構成されており、溶解時に他のイオンを生成しないことから、析出反応を阻害する要

因が少なく、より安定的に反応を制御しやすい。

本発明の第 8 特徴構成は、上記第 7 特徴構成の発明において、前記鉄原料をフッ化水素酸に溶解させて、前記処理水溶液とするところにある。

- 5 本発明の第 8 特徴構成によれば、鉄原料をフッ化水素酸に溶解させるので、第 6 特徴構成記載の鉄原料が容易に溶解するため、処理水溶液中の鉄濃度の調整が容易となる。

本発明の第 9 特徴構成は、上記第 7 特徴構成の発明において、前記鉄原料をフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液に溶解させて、前記処理水溶液とするところにある。

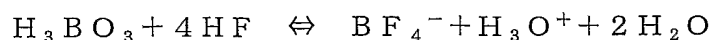
- 10 本発明の第 9 特徴構成によれば、鉄原料をフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液に溶解させるので、第 6 特徴構成記載の鉄原料が容易に溶解するため、処理水溶液中の鉄濃度の調整が容易となるばかりか、そのフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合比を変えることで、容易に処理水溶液の pH 調整を行うことができ、水酸化鉄の析出量を制御し易い。

- 15 本発明の第 10 特徴構成または第 11 特徴構成は、上記第 8 または第 9 特徴構成の発明において、前記反応開始剤が、 H_3BO_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 NaOH 、 NH_3 、 Al 、 Ti 、 Fe 、 Ni 、 Mg 、 Cu 、 Zn 、 Si 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO から選ばれる 1 種または 2 種以上の添加剤であるところにある。

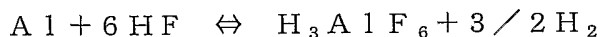
- 20 本発明の第 10 特徴構成または第 11 特徴構成によれば、反応開始剤が上記のいずれのものでも処理水溶液中のフッ化水素と反応して、安定なフルオロ錯化合物やフッ化物を生成するため、水酸化鉄の析出が阻害されることなく、効率的に水酸化鉄層が形成される。

- 25 尚、反応開始剤とフッ化水素との反応の一例を下記の化学式 3 および化学式 4 に示すが、化学式 3 は反応開始剤に H_3BO_3 （ホウ酸）を用いたとき、化学式 4 は反応開始剤に Al （アルミニウム）を用いたときの反応である。

（化学式 3）



（化学式 4）



本発明の第12特徴構成または第13特徴構成は、上記第10または第11特徴構成の発明において、前記反応開始剤が、 H_3BO_3 であるところにある。

本発明の第12特徴構成または第13特徴構成によれば、反応開始剤が H_3BO_3 であるから、継続的に安定して水酸化鉄層を析出させることができると共に、水酸化鉄以外の不純物が析出することがないので、好適である。

本発明の第14特徴構成または第15特徴構成は、上記第12または第13特徴構成の発明において、前記後処理が、不活性雰囲気または還元雰囲気での加熱にて、前記強磁性体層をガンマヘマタイト層とするところにある。

10 本発明の第14特徴構成または第15特徴構成によれば、不活性雰囲気または還元雰囲気にて加熱することで、確実に、水酸化鉄層から変化する強磁性体層をガンマヘマタイト層とすることができ、好適である。

図面の簡単な説明

15 図1は、成膜装置の模式図であり、
図2は、還元炉の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の効果を確認するための具体的な実施例を示すが、本発明はこれ
20 に限定されるものではない。

(実施例1)

以下のようにして、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて析出処理を行い、試料1～7、試料11～13を作製した。

25 FeF_3 、HF水溶液、 NH_4F 水溶液、水を所定の割合にて混合し、試料1～7、試料11～13各々について、表1-1に示す Fe 濃度・HF濃度・ NH_4F 濃度を有する処理水溶液を用いた。

【表1-1】

	Fe濃度 (mol/l)	HF濃度 (mol/l)	NH ₄ F濃度 (mol/l)
試料1	0.089	0.0083	0
試料2	0.089	0.0008	0
試料3	1.000	1.0000	1
試料4	0.300	1.0000	1
試料5	0.100	1.0000	1
試料6	0.150	0.0083	0
試料7	0.250	0.0167	0
試料11	0.089	0.5000	0
試料12	0.100	2.0000	0
試料13	1.000	1.0000	1

- そして、核微粒子の一例として、平均粒径が約 $12\ \mu\text{m}$ である球状のシリカ微粒子 $0.3\ \text{g}$ を用い、成膜装置を使用して析出処理を行った。使用した成膜装置は、図1に示すように、シリカ微粒子 a と処理水溶液 b を収納する容器 1 と、処理水溶液 b を攪拌するスターラー 2 と、反応開始剤 c を添加するパイプ 3 を備えている。尚、図中 d は水酸化鉄層である。そして、シリカ微粒子を処理水溶液に入れ、スターラーで 30 分間攪拌した後、反応開始剤として、 $0.5\ \text{mol/l}$ の H_3BO_3 濃度のホウ酸水溶液を添加した。尚、反応開始剤としてのホウ酸水溶液は、表 1-2 に示す割合にて処理水溶液に添加した。
- つまり、試料 1、2、6、7、11、12 については、反応開始剤の添加前には処理水溶液が、表 1-3 に示すような pH 及び鉄に対するフッ素のモル濃度比（つまり、 $[\text{フッ素のモル濃度}] / [\text{鉄のモル濃度}]$ ）となるように、 FeF_3 、 HF の割合を調整した。尚、各試料についての反応開始剤の添加後の鉄のモル濃度は、表 1-3 に示す値であった。
- 一方、試料 3～5 および試料 13 については、反応開始剤の添加前に、処理水溶液では表 1-4 に示すような pH の調整を行うと共に、反応開始剤添加後に、処理水溶液中の鉄の濃度（Fe 濃度）を、表 1-4 に示す値となるように、処理水溶液とホウ酸水溶液の割合を調整した。尚、各試料について反応開始剤の添加前の $[\text{フッ素のモル濃度}] / [\text{鉄のモル濃度}]$ は、表 1-4 に示す値であった。
- 尚、いずれのときも反応開始剤添加後は、処理水溶液の温度を 30°C に保ち、約 16 時間攪拌を行い、16 時間後、遠心分離装置にて処理水溶液から、シリカ微粒子のまわりに水酸化鉄層を析出させたものを分離した。

【表1-2】

	処理水溶液 (ml)	ホウ酸水溶液(反応開始剤) (ml)
試料1	50	50
試料2	90	10
試料3	30	70
試料4	30	70
試料5	15	80
試料6	100	5
試料7	100	15
試料11	40	20
試料12	10	80
試料13	100	80

【表1-3】

	反応開始剤の添加前		反応開始剤の添加後の	日数
	pH	X([フッ素のモル濃度]/[鉄のモル濃度])	鉄のモル濃度	
試料1	2.77	3.09	0.045	20日
試料2	3.25	3.01	0.080	20日
試料6	2.50	3.07	0.143	12日
試料7	2.40	3.06	0.217	12日
試料11	1.65	8.70	0.059	—
試料12	3.18	23.0	0.011	—

【表1-4】

	反応開始剤の添加前		反応開始剤の添加後	日数
	pH	[フッ素のモル濃度]/[鉄のモル濃度]	Y(鉄のモル濃度)	
試料3	3.77	5.0	0.300	15日
試料4	4.50	9.7	0.090	20日
試料5	4.78	23	0.016	12日
試料13	3.77	5.0	0.556	—

このような工程を1日に1回行い、シリカ微粒子のまわりの水酸化鉄層が6.

- 5 5 μ m厚になるまで、当該工程を繰り返した行ったが、要した回数を日数として表1-3、表1-4に示してある。尚、水酸化鉄層が β -FeOOHであることをXRD(X線回折法)により確認し、また、その水酸化鉄層の厚みは、SEM(走査型電子顕微鏡)により確認した。

- 10 表1-3の試料1、2、6、7からわかるように、反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度(pH)と、その処理水溶液中の鉄に対するフッ素のモル濃度比(X)とが、 $\text{pH} \leq 3.5$ かつ $X \leq 4$ の関係を満たすようにすると短期間で全体に均一な厚みの水酸化鉄層を有するものを得られた。これに対し

て、表 1 - 3 の試料 1 1、1 2 に例示するように、反応開始剤の添加前における処理水溶液が $pH \leq 3.5$ でも、 $X > 4$ では、反応開始剤を添加しても水酸化鉄層が形成されなかった。

一方、表 1 - 4 の試料 3、4、5 からわかるように、前記反応開始剤の添加前
5 における処理水溶液の pH と、前記反応開始剤の添加後における処理水溶液の鉄のモル濃度 (Y) とが、 $3.5 < pH < 6$ かつ $0.001 \leq Y \leq 0.5$ の関係を満たすようにすると、短期間で全体に均一な厚みの水酸化鉄層を有するものを得られた。これに対して、表 1 - 4 の試料 1 3 に例示するように、反応開始剤の添加前における処理水溶液が $3.5 < pH < 6$ でも、反応開始剤添加後の処理水溶
10 液中の X (鉄のモル濃度) が 0.5 を越えると、水酸化鉄層が形成されなかった。

そして、試料 1 ~ 7 はいずれも、析出処理後に、 CO_2 と H_2 の混合ガスの還元雰囲気下で、 $650^\circ C$ で 1 h 加熱して放冷させることにより、水酸化鉄層をガンマヘマタイト層に変化させ、シリカ微粒子の外側をガンマヘマタイト層で被覆させた強磁性微粒子発熱体を得ることができた。

15 尚、別途、比較例として反応開始剤を用いずに、析出処理を行う従来の方法を試みた。従来法の一例として、前記シリカ微粒子 $0.3 g$ を、 Fe_3O_4 を飽和濃度だけ含む $30^\circ C$ の $1\% HF$ 溶液 $600 ml$ 中に浸漬し攪拌させたが、水酸化鉄層は析出されなかった。

(実施例 2)

20 以下のようにして、フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて析出処理を行い、試料 1 ~ 4 を作製した。

まず、 FeF_3 $5.09 g$ 、 0.1 重量% HF 濃度のフッ化水素酸 $50 ml$ 、純水 $250 ml$ を混合し、処理水溶液とした。

そして、核微粒子の一例として、平均粒径が約 $12 \mu m$ である球状のシリカ微
25 粒子 $0.9 g$ を処理水溶液 $300 ml$ に入れ、スターラーで 30 分間攪拌した後、反応開始剤として、 $0.5 mol/l$ の H_3BO_3 濃度のホウ酸水溶液を、チュービングポンプを使用して、それぞれ表 2 - 1 ~ 表 2 - 4 に示すように時間経過に伴い継続的に供給し (表 2 - 1 が試料 1、表 2 - 2 が試料 2、表 2 - 3 が試料 3、表 2 - 4 が試料 4 に対応)、析出処理を行った。また、この析出処理は、恒温器に

て液温を 30℃に保ち攪拌しながら行った。尚、処理液は 7 日目経過後に全量交換し、12 日目では各々の試料にて表 2-1～表 2-4 に示すような粒径のものが得られた。

【表2-1】

試料1

処理日数(日)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応開始剤の供給量(ml/日)	12	14	16	18	21	24	26	29	32	35	39	42
粒径(μm)	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

【表2-2】

試料2

処理日数(日)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応開始剤の供給量(ml/日)	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
粒径(μm)	13	13.9	14.6	15.3	15.8	16.3	16.8	17.2	17.6	17.9	18.2	18.5

5

【表2-3】

試料3

処理日数(日)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応開始剤の供給量(ml/日)	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
粒径(μm)	13	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1	13.1

【表2-4】

試料4

処理日数(日)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応開始剤の供給量(ml/日)	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
粒径(μm)	14	14.5	14.8	15	15	15	15	15	15	15	15	15

表 2-3、表 2-4 に示すように、試料 3 および試料 4 では、反応開始剤を 1 日目しか供給しなかったため、好適に粒径が増加しなかった。しかも、試料 4 では、反応開始剤を一度に多量に供給したため、処理水溶液中に水酸化鉄が単独で析出してしまい、核微粒子の外側に水酸化鉄層が効率的に形成されなかった。

これに対して、表 2-1、表 2-2 に示すように、試料 1 および試料 2 では、反応開始剤を時間経過に伴って継続的に供給することで、長期間にわたって安定

的に核微粒子のまわりへの水酸化鉄の析出具合を一定以上に維持させて、効率的に核微粒子の外側に十分な水酸化鉄層を形成できることが確認され、殊に、試料 1 では、反応開始剤の供給量を、水酸化鉄の析出の初期段階は少量としその後それよりも多く供給することで、安定的に大きな粒径のものを得られた。

- 5 尚、試料 1 ～試料 4 はいずれも、析出処理後に、 CO_2 と H_2 の混合ガスの還元雰囲気下で、 650°C で 1 h 加熱して放冷させることにより、水酸化鉄層をガンマヘマタイト層に変化させ、シリカ微粒子の外側をガンマヘマタイト層で被覆させた強磁性微粒子発熱体を得ることができた。

- この加熱処理に用いた還元炉は、図 2 に示すように、加熱炉 4 と、加熱炉 4 の
10 中心部に配置された石英製の炉心管 5 と、その炉心管 5 内部で回転するように複数のローラ 6 で支持された石英製の回転管 7 と、回転管 7 を回転駆動するモータ 8 などで構成され、炉心管 5 内部に試料室 9 が設けられて、その試料室 9 を取り囲むように加熱用ヒータ 12 が設けられている。そして、炉心管 5 の両端には、還元雰囲気を保つためのフランジ部 10、11 が設けられ、一方のフランジ部 1
15 0 から還元ガスを導入し他方のフランジ部 11 から還元ガスを排出しながら、その間において還元雰囲気中で加熱処理が行えるように構成されている。

〔別実施形態〕

以下に他の実施形態を説明する。

- 〈1〉 処理水溶液は、先に説明した FeF_3 に限らず、例えば、 FeF_3 、 FeF_2 、 Fe_2F_5 、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_2 、 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 FeBr_2 、 $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 FeBr_3 、 $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 FeI_2 、 $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 FeOOH 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Fe
20 から選ばれる 1 種または 2 種以上の鉄原料を溶解させたものであれば、溶媒に溶解させて処理水溶液としたときに、フッ素と鉄とがイオン状態で共存するようなものとなるため、本発明における鉄原料として好適に用いることができる。

また、処理水溶液は、先に説明したように、鉄原料を、フッ化水素酸に又はフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液に溶解させてなるものに限

らず、例えば、水等その他各種溶媒に FeF_3 や FeF_2 や $\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 等を溶解させて、フッ素及び鉄を含む処理水溶液としてもよい。

〈2〉反応開始剤は先に説明した H_3BO_3 に限らず、フッ化水素と反応するものであれば如何なるものでもよい。例えば、 H_3BO_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、

- 5 NaOH 、 NH_3 、 Al 、 Ti 、 Fe 、 Ni 、 Mg 、 Cu 、 Zn 、 Si 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO から選ばれる1種または2種以上の添加剤を用いれば、いずれのものでも処理水溶液中のフッ化水素と反応して、安定なフルオロ錯化合物やフッ化物を生成するため、水酸化鉄の析出が阻害されることなく、効率的に水酸化鉄層が形成され、好適である。

- 10 因みに、析出処理時には、核微粒子を分散させながら行くと、より均一に各核微粒子のまわりに水酸化鉄層を形成することができ好ましく、先に説明したように処理水溶液を攪拌する方法に限らず、例えば、処理水溶液を振とう機により振とうさせたり、または、その他の各種分散手段（超音波分散や機械的分散等のホモジナイザー）を用いればよい。

- 15 〈3〉核微粒子は、球状のほか円形や角形などいかなる形状であっても、水酸化鉄層の析出にともない、表面エネルギーの最も小さい球状に自然に変化していくので問題とならないが、殊に、核微粒子が球状やほぼ球状のものであれば、強磁性微粒子発熱体の径が自ずと揃い易く、その後、分級する必要をなくすことができ、有利である。殊に、平均直径が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の真球で、その変動係数が
- 20 15%以下であるものを用いると、水酸化鉄層形成後の粒径を均一に揃え、均一な粒径の強磁性微粒子を得ることができ、特に好ましい。このような条件を満たす核微粒子としては、二酸化珪素（シリカ）や二酸化チタンなどからなるものがあげられる。その中でも、二酸化珪素（シリカ）微粒子は、珪酸ソーダの水溶液を中和反応させる液相析出反応やテトラエトキシシランを出発原料とするゾルゲル法などの方法によって、均一な粒径のものを容易に得ることができるので、好
- 25 適に用いることができる。

尚、核微粒子は、水酸化鉄を析出させる処理水溶液中で分散性や化学的な安定性に優れるものであれば如何なるものも用いることができ、例えば、強磁性を有する材料からなるものであれば、核微粒子からも磁気ヒステリシス損による発熱

を期待することができる。

そして、析出処理では、核微粒子を処理水溶液中に浸漬させる形態に限らず、処理水溶液と核微粒子とを接触させればよく、例えば、処理水溶液を核微粒子上に流動させたり、処理水溶液を核微粒子に噴霧する形態などを採用してもよい。

- 5 〈4〉実施例2に示したように、反応開始剤を処理水溶液に時間経過に伴って継続的に供給するにあたっては、連続的に供給してもよいし、断続的に供給してもよいし、一定期間毎に供給してもよい。

そして、反応開始剤の供給量は、先に説明したように供給量そのものの多少で調整する以外に、その濃度の多少により調整するようにしても勿論よい。

- 10 実施例2では、7日経過後に処理水溶液を交換する例を説明したが、そのようなものに限らず、例えば、毎日処理水溶液を交換してもよいし、任意に設定すればよい。

- また、例えば、処理水溶液を入れてある反応容器内にポンプを2台設置し、一方のポンプで、新たな処理水溶液に添加剤を予め混入したもの所定量を、反応容器へ継続的に供給し、他方のポンプで反応容器内の処理水溶液を同量継続的に排出するようにしてもよい。
- 15

- 〈5〉後処理では、水酸化鉄層を加熱して強磁性体層に変化させればよく、先に例示したように、不活性雰囲気または還元雰囲気での加熱にて、水酸化鉄層から前記強磁性体層をガンマヘマタイト層とするものに限らず、フェライト層として
- 20 もよい。

産業上の利用可能性

- 本発明により製造した強磁性微粒子発熱体は、温熱治療に限らず、磁気ヒステリシス損により発熱するという発熱特性を利用して、各種用途に適用することができる。
- 25

請 求 の 範 囲

1. フッ素及び鉄を含む処理水溶液と核微粒子とを接触させて、その核微粒子のまわりに水酸化鉄を析出させて層を形成する析出処理を行い、その水酸化鉄層を
- 5 加熱して強磁性体層に変化させる後処理を行って、前記核微粒子の外側を前記強磁性体層で被覆させた強磁性微粒子発熱体とする強磁性微粒子発熱体の製造方法であって、

前記析出処理時に、フッ化水素と反応する反応開始剤を、前記処理水溶液に添加する強磁性微粒子発熱体の製造方法。

- 10 2. 前記析出処理の時間経過に伴って、前記反応開始剤を、前記処理水溶液に継続的に添加する請求の範囲第1項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

3. 前記反応開始剤を添加するにあたり、前記水酸化鉄の析出の初期段階は少量とし、その後それよりも多く添加する請求の範囲第2項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

- 15 4. 前記反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、その処理水溶液中の鉄に対するフッ素のモル濃度比 (X) とが、

$pH \leq 3.5$ かつ $X \leq 4$ の関係を満たすようにする請求の範囲第3項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

5. 前記反応開始剤の添加前における処理水溶液の水素イオン濃度 (pH) と、
- 20 前記反応開始剤の添加後における処理水溶液の鉄のモル濃度 (Y) とが、

$3.5 < pH < 6$ かつ $0.001 \leq Y \leq 0.5$ の関係を満たすようにする請求の範囲第3項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

6. 前記処理水溶液が、 FeF_3 、 FeF_2 、 Fe_2F_5 、 $FeF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $FeF_3 \cdot 4.5H_2O$ 、 $FeCl_2$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeBr_2$ 、
 25 $FeBr_2 \cdot 6H_2O$ 、 $FeBr_3$ 、 $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ 、 FeI_2 、 $FeI_2 \cdot 4H_2O$ 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $Fe(OH)_2$ 、 $FeOOH$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ 、 Fe から選ばれる1種または2種以上の鉄原料を溶解させたものである請求の範囲4または5記載の強磁性微粒子発熱体の

製造方法。

7. 前記処理水溶液が、 FeF_3 、 FeF_2 、 Fe_2F_5 、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeF}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ から選ばれる1種または2種以上の鉄原料を溶解させたものである請求の範囲6記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

- 5 8. 前記鉄原料をフッ化水素酸に溶解させて、前記処理水溶液とする請求の範囲第7項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

9. 前記鉄原料をフッ化水素酸およびフッ化アンモニウム水溶液の混合液に溶解させて、前記処理水溶液とする請求の範囲第7項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

- 10 10. 前記反応開始剤が、 H_3BO_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 NaOH 、 NH_3 、 Al 、 Ti 、 Fe 、 Ni 、 Mg 、 Cu 、 Zn 、 Si 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO から選ばれる1種または2種以上の添加剤である請求の範囲第8項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

- 15 11. 前記反応開始剤が、 H_3BO_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 、 NaOH 、 NH_3 、 Al 、 Ti 、 Fe 、 Ni 、 Mg 、 Cu 、 Zn 、 Si 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO から選ばれる1種または2種以上の添加剤である請求の範囲第9項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

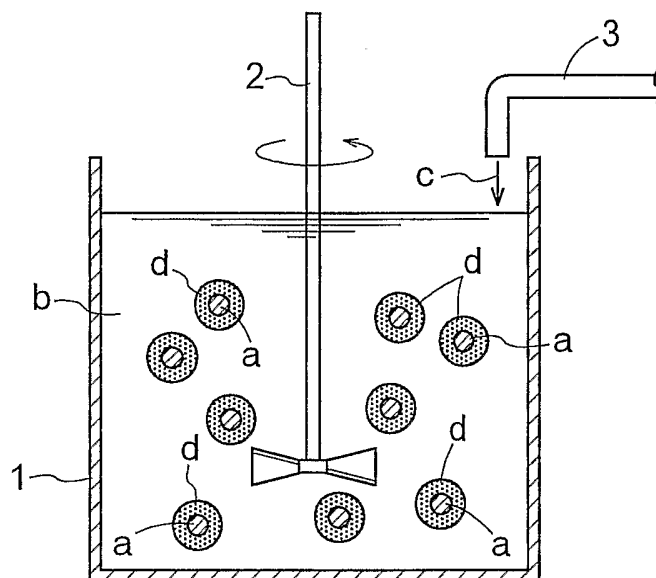
12. 前記反応開始剤が、 H_3BO_3 である請求の範囲第10項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

- 20 13. 前記反応開始剤が、 H_3BO_3 である請求の範囲第11項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

14. 前記後処理が、不活性雰囲気または還元雰囲気での加熱にて、前記強磁性体層をガンマヘマタイト層とする請求の範囲第12項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

- 25 15. 前記後処理が、不活性雰囲気または還元雰囲気での加熱にて、前記強磁性体層をガンマヘマタイト層とする請求の範囲第13項記載の強磁性微粒子発熱体の製造方法。

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09960

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01F1/11, 1/36, A61K33/26, 41/00, A61P35/00, 43/00,
A61F7/00, A61N1/42, C01B33/18, H05B6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01F1/11, 1/36, A61K33/26, 41/00, A61P35/00, 43/00,
A61F7/00, A61N1/42, C01B33/18, H05B6/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Masashi TANAKA et al., "Eki-soho ni yoru Gan On'netso Chiryoyo Magnetite Bishokyu no Sakusei", The Ceramic Society of Japan Dai 13 Kai Shuki Symposium Koen Yokoshu, The Ceramic Society of Japan, 11 October, 2000 (11.10.00), page 280 Full text; all drawings	1-15
Y	JP 9-278488 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), Par. Nos. [0007], [0011], [0019], [0028], [0029] (Family: none)	1-15
Y	JP 8-106902 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 23 April, 1996 (23.04.96), Par. Nos. [0005], [0007] to [0010], [0012] (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2003 (30.09.03)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2003 (14.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01F1/11, 1/36, A61K33/26, 41/00, A61P35/00, 43/00, A61F7/00, A61N1/42, C01B33/18, H05B6/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01F1/11, 1/36, A61K33/26, 41/00, A61P35/00, 43/00, A61F7/00, A61N1/42, C01B33/18, H05B6/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JOIS		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	田中雅史、外5名, “液相法による癌温熱治療用マグネタイト微小球の作成”, 日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム講演予稿集, 社団法人 日本セラミックス協会, 2000年10月11日, p. 280, 全文, 全図	1-15
Y	JP 9-278488 A (日本板硝子株式会社) 1997. 10. 28, 【0007】、【0011】、【0019】、【0028】、【0029】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 8-106902 A (株式会社村田製作所)	1-15
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.09.03		国際調査報告の発送日 14.10.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山田 正文 電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1996. 04. 23, 【0005】、【0007】－【0010】、【0012】 (ファミリーなし)	