



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201004873 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098113504

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C01G49/00 (2006.01)

C01B33/12 (2006.01)

C09C1/28 (2006.01)

H01F1/00 (2006.01)

C09J11/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/28

德國

102008001433.8

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：卡圖席 史蒂芬 KATUSIC, STIPAN (DE)；梅爾 喬根 MEYER, JUERGEN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 42 頁

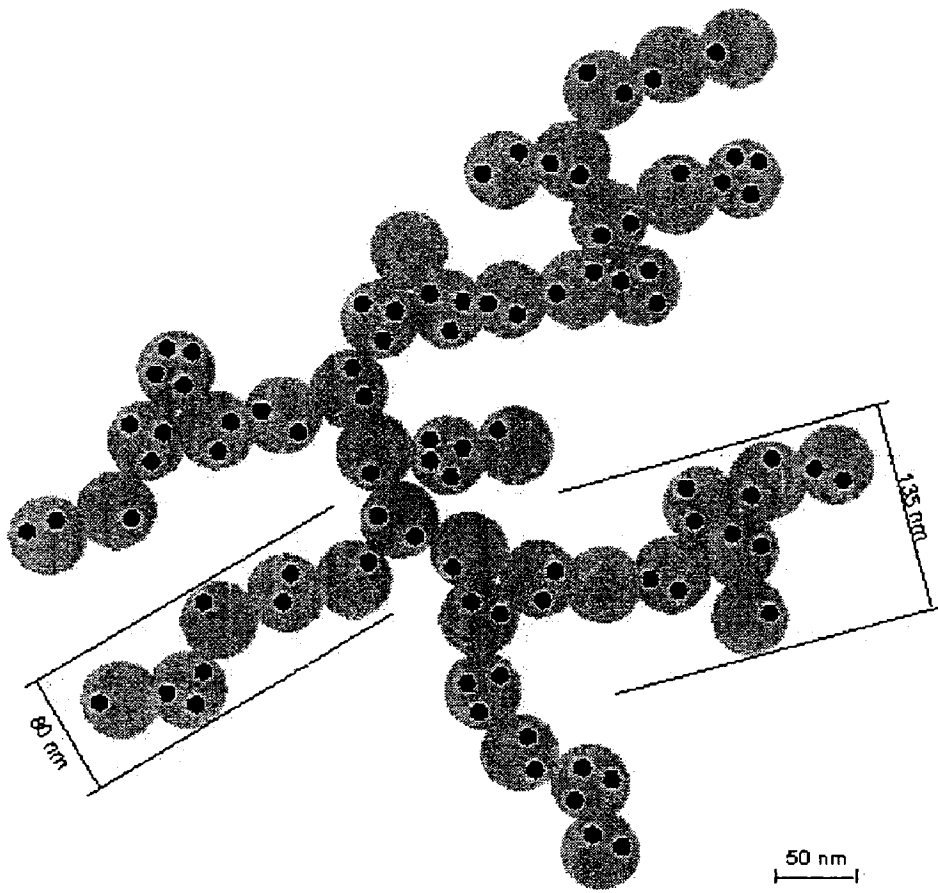
(54)名稱

斥水化的矽-鐵混合氧化物

HYDROPHOBIZED SILICON-IRON MIXED OXIDE

(57)摘要

本發明係有關斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末，其特徵為其具有下列物化特性：BET 表面積 20 至 75m²/g 碳含量 0.5 至 10 重量% 填實密度 150 至 600g/l 氯化物含量 0.1 至 3.0% 乾燥損失 0.1 至 4 重量% DVS 等溫 (60%) 0.5 至 1.5 重量% 加熱速率 (1s, 10%) 50 至 550°C/s 90%範圍 (數量) 5 至 50nm 90%範圍 (重量) 5 至 150nm 總體範圍 2 至 200nm，其係經由以噴霧形態或蒸氣形態的表面改質劑處理矽-鐵混合氧化物粉末，且接著將其熱處理而製成。該表面改質的氧化物粒子可用作黏著劑中的填料。其他的應用領域為用於數據載體，用作造像方法的對比劑 (contrast agent)，用於生化分離和分析方法，用於醫藥應用，用作研磨劑，用作觸媒或用作觸媒載體，用作增稠劑，用於隔熱，用作分散助劑，用作流動助劑及用於鐵磁流體 (ferrofluid)。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201004873 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098113504

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C01G49/00 (2006.01)

C01B33/12 (2006.01)

C09C1/28 (2006.01)

H01F1/00 (2006.01)

C09J11/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/04/28

德國

102008001433.8

(71)申請人：贏創德固賽有限責任公司 (德國) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)

德國

(72)發明人：卡圖席 史蒂芬 KATUSIC, STIPAN (DE)；梅爾 喬根 MEYER, JUERGEN (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 42 頁

(54)名稱

斥水化的矽-鐵混合氧化物

HYDROPHOBIZED SILICON-IRON MIXED OXIDE

(57)摘要

本發明係有關斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末，其特徵為其具有下列物化特性：BET 表面積 20 至 75m²/g 碳含量 0.5 至 10 重量% 填實密度 150 至 600g/l 氯化物含量 0.1 至 3.0% 乾燥損失 0.1 至 4 重量% DVS 等溫 (60%) 0.5 至 1.5 重量% 加熱速率 (1s, 10%) 50 至 550°C/s 90%範圍 (數量) 5 至 50nm 90%範圍 (重量) 5 至 150nm 總體範圍 2 至 200nm，其係經由以噴霧形態或蒸氣形態的表面改質劑處理矽-鐵混合氧化物粉末，且接著將其熱處理而製成。該表面改質的氧化物粒子可用作黏著劑中的填料。其他的應用領域為用於數據載體，用作造像方法的對比劑 (contrast agent)，用於生化分離和分析方法，用於醫藥應用，用作研磨劑，用作觸媒或用作觸媒載體，用作增稠劑，用於隔熱，用作分散助劑，用作流動助劑及用於鐵磁流體 (ferrofluid)。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末、其製備方法及其用途。

【先前技術】

EP-A 1 284 485 揭示可使用含氯起始材料且所得的矽-鐵混合氧化物粒子（儘管氯化物含量高達 1000 ppm）仍具有良好磁性的方法。EP-A 1 284 485 所揭示的粒子包括在含二氧化矽的基質中之直徑 3 至 20 nm 的超順磁氧化鐵磁區。比起純有機方法，EP-A 1 284 485 所揭示的方法提供經濟的優點。然而，仍然想要可較不貴地製造的粒子。

因此本發明的目的在於提供具有良好磁性的粒子，其可藉由經濟可行的方法製造。

由 EP 071097863.8（國際參考編號 2007P00380EP）知道矽-鐵混合氧化物粉末。

【發明內容】

本發明提供斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末，其特徵為其具有下列物化特性：

BET 表面積	20 至 75 m ² /g
碳含量	0.5 至 10 重量 %
填實密度	150 至 600 g/l
氯化物含量	0.1 至 3.0 %

乾燥損失	0.1 至 4 重量 %
DVS 等溫 (60 %)	0.5 至 1.5 重量 %
加熱速率 (1s , 10 %)	50 至 550 °C /s
90 % 範圍 (數量)	5 至 50 nm
90 % 範圍 (重量)	5 至 150 nm
總體範圍	2 至 200 nm 。

本發明另外提供用於製備本發明之斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末之方法，其特徵為矽-鐵混合氧化物粉末任意地在室溫下先以水接著以表面改質劑噴灑，任意地再混合 15 至 30 分鐘，且接著在 50 至 400 °C 下熱處理 1 至 6 小時。

所用的水可以酸（例如以氫氯酸）予以酸化使 pH 由 7 降至 1。

或者，該矽-鐵混合氧化物的斥水化可經由以蒸氣形態的表面改質劑處理該矽-鐵混合氧化物，且接著在 50 至 800 °C 之溫度下熱處理該混合物 0.5 至 6 小時。該熱處理可在保護性氣體（例如氮）下進行。

該斥水化可在可加熱的混合器中及具有噴灑裝置的乾燥器中連續地或批次地進行。適合的設備可，例如，為：犁頭混合器（ploughshare mixer）、盤式乾燥器或流體化床乾燥器。

用於本發明之斥水化的矽-鐵混合氧化物之反應物為具有磁性之呈聚集原始粒子形態的矽-鐵混合氧化物粉末。EP 071097863.8 揭示該矽-鐵混合氧化物粉末。在這些

反應物的情況中，TEM 影像顯示存在有由二氧化矽和氧化鐵之空間分離區所組成的原始粒子。該氧化鐵的平均粒徑為 2 至 100 nm。

- 矽的比例（以 SiO_2 的形態計算）為 5 至 65 重量 %
- 鐵的比例（以 Fe_2O_3 的形態計算）為 30 至 90 重量 %
- 且矽和鐵的比例（各自以上述氧化物的形態計算）為至少 95 重量 %
- 氯化物的比例為 0.2 至 3 重量 %。

據瞭解磁性意指次鐵磁性（ferrimagnetic）、鐵磁性（ferromagnetic）及/或超順磁性。依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物較佳可為具有超順磁性的粉末。

超順磁物質在沒有外部活性磁場之下沒有永久（完全一致）排列的基本磁偶極。其可能具有低剩餘磁化強度（residual magnetization）。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物較佳可為矽比例為 50 ± 10 重量 % 或 20 ± 10 重量 % 的粉末。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物更佳可為鐵比例為 50 ± 10 重量 % 或 80 ± 10 重量 % 的粉末。

該等原始粒子包括混合氧化物成分存在於該原始粒子表面中及上面之原始粒子。

原始粒子內的二氧化矽和氧化鐵之接觸區中，可能存在 Si-O-Fe。

再者，甚至僅由二氧化矽及/或氧化鐵所組成的個別

原始粒子都可能存在。

該等原始粒子非常實質地沒有細孔，但是表面上具有 3 個羟基且可具有不同程度的聚集。

該等聚集體為三維聚集體。一般，聚集體直徑（在各個情況中以一個三維方向）較佳為不大於 250 nm，一般 30 至 200 nm。

第 1 圖顯示具有直徑 135 nm 和 80 nm 的聚集體之三維結構的示意圖。數個聚集體可結合而形成黏聚物。這些黏聚物可再輕易被分離。對照之下，一般不可能將聚集體分成原始粒子。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末特別值得注意的是以該等矽-鐵混合氧化物粒子計具有 0.2 至 3 重量 % 的高氯化物含量。該氯化物含量源於粒子製備，例如依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末係經由使用含氯前驅物的熱解方法獲得。所形成的粒子含有一般呈氫氯酸形態的氯。這會黏附或併入所形成的粒子。

然而，頃發現 0.2 至 3 重量 % 的氯化物含量對於該粉末的磁性僅具有可忽略的影響，若有的話。

較佳為具有 0.5 至 2.5 重量 % 的氯化物含量之矽-鐵混合氧化物粉末；特別是，可使用具有 1 至 2 重量 % 的氯化物含量之矽-鐵混合氧化物粉末。

總氯化物含量係藉由 Wickbold 燃燒法或藉由利用分解加上後續的滴定或離子層析法而予以測定。

再者，本發明之粉末的 TEM 影像顯示存在有由二氧

化矽和氧化鐵之空間分離區所組成的原始粒子。二氧化矽可在該氧化鐵四周形成厚度 1 至 15 nm 的包層。

該氧化鐵組分的平均直徑可為 2 至 100 nm，較佳小於 70 nm，尤其是 >20 至 60 nm。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末可另外包含至少一或多種原始粒子，其由二氧化矽或氧化鐵組成，即其中二氧化矽和氧化鐵並未同時存在。

僅具有二氧化矽或氧化鐵的原始粒子之比例可由 TEM 影像計數獲得；一般，評估數千個原始粒子。比例為所計算的原始粒子之 0 至 5% 最大值，一般 0 至 <1%。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末中的二氧化矽組分可以結晶或非晶形存在，較佳為純非晶形二氧化矽。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末的氧化鐵組分較佳可具有磁鐵礦 (magnetite) 及 / 或磁赤鐵礦 (maghemite) 作為主要組分。此外，其可包含以氧化鐵為基準，至多 15%，一般少於 10% 之赤鐵礦 (haematite)、 β -Fe₂O₃ 和矽酸鐵的總量。

更佳地，依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末可具有以氧化鐵為基準，至少 80%，最佳至少 90% 之磁鐵礦及 / 或磁赤鐵礦的比例。

當為了變化依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末之磁性時，有利的也是提供磁赤鐵礦 / 磁鐵礦重量比為 0.3:1 至 100:1 之依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末

。該氧化鐵僅以磁赤鐵礦形態存在也可以。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末中之氧化鐵（以 Fe_2O_3 的形態計算）的比例為 30 至 90 重量%。依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末較佳可具有 50 ± 10 重量%或 80 ± 10 重量%的氧化鐵比例。特佳為在 50 ± 5 重量%或 80 ± 5 重量%的範圍。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末中的二氧化矽和氧化鐵總和可為至少 95 重量%，較佳至少 98 重量%且更佳至少 98.5 重量%。

除了二氧化矽、氧化鐵和氯化物之外，本發明之混合氧化物粉末可包含至少一種摻雜成分。這較佳選自由錳、鈷、鉻、鎢、鉍、鈐、釷和釷的氧化物所組成的群組。

特佳的摻雜成分為氧化錳。

該摻雜成分的比例較佳可為 0.005 至 2 重量%，更佳 0.5 至 1.8 重量%，且最佳 0.8 至 1.5 重量%，在各情況中均以氧化物的形態計算且以混合氧化物粉末為基準。

該摻雜成分一般可均勻分佈於粉末中。根據摻雜劑和反應的類型，該摻雜成分可以富含形態（enriched form）存在於二氧化矽或氧化鐵區。

本發明之混合氧化物粉末的 BET 表面積可在廣大範圍內變化。頃發現喜歡的 BET 表面積為在 10 至 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍。較佳可為具有 40 至 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積之混合氧化物粉末。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末之粒子可由

一或多種相同或不同聚合物或聚合物混合物的殼包住。特別適合的聚合物可為聚甲基丙烯酸甲酯類。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末特徵為高飽和磁化強度。依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末較佳可具有 40 至 120 $\text{Am}^2/\text{kg Fe}_2\text{O}_3$ ，且更佳 60 至 100 $\text{Am}^2/\text{kg Fe}_2\text{O}_3$ 的飽和磁化強度。

頃亦發現有利之依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末為具有下列特徵者：

a) BET 表面積為 $50 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$

b)

- 矽的比例（以 SiO_2 的形態計算）為 50 ± 5 重量 %
- 鐵的比例（以 Fe_2O_3 的形態計算）為 45 ± 5 重量 %
- 氧化物的比例為 1.5 ± 0.5 重量 %
- 錳的比例（以 MnO 的形態計算）為 0.5 ± 0.3 重量 %

,

其中氧化物的總和高達 100%，

c) 氧化鐵的平均直徑為 10-30 nm

d) （磁鐵礦+磁赤鐵礦）的比例，以氧化鐵為基準，為 90 ± 10 重量 %。

頃亦發現有利之依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末為具有下列特徵者：

a) BET 表面積為 $50 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$

b)

- 矽的比例（以 SiO_2 的形態計算）為 10 ± 5 重量 %

- 鐵的比例（以 Fe_2O_3 的形態計算）為 85 ± 5 重量 %
- 氯化物的比例為 1.0 ± 0.2 重量 %
- 錳的比例（以 MnO 的形態計算）為 1.8 ± 0.2 重量 %

,

c) 氧化鐵的平均直徑為 10-30 nm

d) (磁鐵礦+磁赤鐵礦) 的比例，以氧化鐵為基準，
為 90 ± 10 重量 %。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末可經由下列
方式製備，將

a) 10 至 60 重量 % 的一或多種蒸氣形態的鹵矽化合物
(以 SiO_2 的形態計算)，

b) 40 至 90 重量 % 之呈溶液形態的氯化鐵（以 Fe_2O_3
的形態計算），及

c) 視需要 0.005 至 2 重量 % 的一或多種摻雜化合物（
以氧化物的形態計算），

d) 分別供入反應器的高溫區，

e) 使其在高溫區中於 700 至 2500°C 的溫度下與過量
的氧或含氧氣體反應，

f) 且，在該高溫區下游之反應器的第二區中，以一
可在此第二區中產生充滿還原氣氛的用量於一或多個點將
還原氣體加至反應混合物，且將溫度降至 500°C 至 150°C

,

g) 在另外的第三區中自氣態物質分離出所得的固體
，其中還原氣氛也仍然存在，且，

h) 視需要將足量空氣加至該氣態物質使廢氣不會引起還原氣氛。

據瞭解溶液意指液相的主要組分為水、水和一或多種有機溶劑、或水與一或多種有機溶劑的混合物者。所用的較佳有機溶劑可為醇類，如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇或異丁醇或第三丁醇。特佳為水是主要組分的溶液。

據瞭解摻雜成分意指存在於依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末中之元素的氧化物。

據瞭解摻雜劑意指用於此方法中以獲得該摻雜成分的化合物。該摻雜劑可與該鹵矽化合物和氯化鐵分開加入。這可以蒸氣或溶液的形態完成。該摻雜劑也可以蒸氣的形態與該鹵矽化合物一起或含氯化鐵的溶液之組分的形態加入。

溫度可由點燃包含一或多種燃燒氣體和含氧氣體的混合物所產生的火焰及在反應室中燃燒的火焰所導致。

適合的燃燒氣體可為氫、甲烷、乙烷、丙烷、天然氣、乙炔、一氧化碳或前述氣體的混合物。氫最適合。所用的含氧氣體一般為空氣。

除混合氧化物以外，反應混合物也包含氣態反應產物 and 任何未反應的氣態原料。氣態反應產物可，例如，為氯化氫和二氧化碳。

使該反應混合物與還原氣體或還原氣體與加入該反應器第 II 區的空氣之混合物混合。該還原氣體可，例如，為

生成氣體（forming gas）、氫、一氧化碳、氮或前述氣體的混合物，且特佳可為生成氣體。將此還原氣體以一可產生還原氣氛的用量加至該反應混合物。

據瞭解還原氣氛意指 λ 值小於 1 者。

λ 係由該含氧氣體的氧含量總和除以待氧化及/或待水解的鐵和矽化合物及含氫燃燒氣體的總和之商，在各個情況中以 mol/h 為單位。

當，例如，氫和空氣係用於高溫區（第 I 區）且生成氣體（80:20 N_2/H_2 ）係用於第 II 區時， λ 值係根據下式計算在第 II 和 III 區中為 $0.21 \cdot (\text{來自第 I 區的過量空氣}) / 0.5 \cdot (H_2 + 0.2 \cdot \text{生成氣體})$ ，在各個情況中以每單位時間所加入的氣體量為基準。

有關第 I 區，該 λ 值為大於 1。當氫和空氣係使用時，第 I 區中的 λ 值係根據下式計算： $0.21 \cdot \text{空氣} / 0.5 \cdot H_2$ 。

第一區中的滯留時間可為在 0.8 與 1.5 秒之間。

在第二和第三區中的滯留時間總和可為在 15 秒與 15 分鐘之間。

此外可將水蒸氣加入第二區。

第 2 圖顯示，以例舉的方式，用於進行此方法的裝置示意圖。I、II 和 III 表示三個反應區。此外：

1=視需要包含額外摻雜劑的氯化鐵之霧化溶液；

2=含氧氣體，較佳空氣；

3=燃燒氣體，較佳氫；

4a=還原氣體；4b=水蒸氣（視需要）；4c=空氣（視

需要)

5=沈積在過濾器上的本發明粉末；

6=廢氣。

所用的氯化鐵較佳可為氯化鐵(II) (FeCl_2)、氯化鐵(III) (FeCl_3) 或此二者的混合物。氯化鐵係以溶液形態加入。氯化鐵的濃度較佳可為 1 至 30 重量%，且更佳 10 至 20 重量%，在各個情況中以該溶液為基準。

所用的鹵矽化合物較佳可為 SiCl_4 、 CH_3SiCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 、 HSiCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$ 、通式 $\text{R}_n\text{Cl}_{3-n}\text{SiSiR}_m\text{Cl}_{3-m}$ 的二矽烷類，其中 $\text{R}=\text{CH}_3$ 且 $n+m=2$ 、3、4、5 和 6，還有前述化合物的混合物。特佳為使用四氯化矽。

也可使用來自 Müller-Rochow 合成所獲得的餾分之鹵矽化合物，且該餾分也可包含 C_1 - C_{12} -烴類部分。這些烴類的比例可高達 10 重量%，以一種餾分為基準。通常，這些比例為在 0.01 與 5 重量%之間，且該 C_6 烴類部分（例如順式-和反式-2-己烯、順式-和反式-3-甲基-2-戊烯、2,3-二甲基-2-丁烯、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷）一般佔優勢。當使用來自 Müller-Rochow 合成的鹵矽化合物時，較佳為與四氯化矽的混合物。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末也可經由下列方式製備，將

a) 10 至 60 重量%的一或多種蒸氣形態的鹵矽化合物（以 SiO_2 的形態計算），

b) 40 至 90 重量 % 之呈溶液形態的氯化鐵 (以 Fe_2O_3 的形態計算) , 及

c) 視需要 0.005 至 2 重量 % 的一或多種摻雜化合物 (以氧化物的形態計算) ,

d) 分別供入反應器的高溫區 ,

e) 使其在高溫區中於 700 至 2500°C 的溫度下在火焰中反應 , 該火焰係經由點燃包含一或多種燃燒氣體和含氧氣體的混合物所產生的火焰在反應室中燃燒的火焰 , 且其中氧係使用不足 ,

f) 在該高溫區的下游之反應器的第二區中 , 於一或多個點將空氣或空氣和水蒸氣加至反應混合物 , 而其量是使第二區充滿下列者 :

還原氣氛 , 或

氧化氣氛 , 及

將溫度降至 500°C 至 150°C , 及

g) 在另外的第三區中自與存在於與第二區相同氣氛中的氣態物質除去所得的固體 , 及

h) 視需要將足量空氣加至該氣態物質使廢氣不會引起還原氣氛。

據瞭解還原氣氛意指在第 I、II 和 III 區中的 λ 值小於 1 者。

據瞭解氧化氣氛意指在第 II 和 III 區中的 λ 值大於 1 者。

有關所用的化合物之類型和反應參數 , 可以使用為此

方法所做的陳述中所指明者。

第 2 圖顯示，以例舉的方式，用於進行此方法的裝置示意圖。I、II 和 III 表示三個反應區。此外：

1=視需要包含額外摻雜劑的氯化鐵之霧化溶液；

2=含氧氣體，較佳空氣；

3=燃燒氣體，較佳氫（過量）；

4a=空氣（過量或不足）；4b=水蒸氣（視需要）；

4c=空氣（視需要）；

5=沈積在過濾器上的矽-鐵混合氧化物粉末；

6=廢氣。

可依據本發明使用的粒子可根據該熱解法的結構而具有不同的聚集。影響性的參數可為滯留時間、溫度、壓力、所用的化合物之分壓、反應之後的冷卻類型和位置。因此，可獲得非常實質的球形至非常實質的聚集粒子之寬廣範圍。

據瞭解可依據本發明使用的粒子之磁區意指空間上分離的超順磁區域。由於熱解方法的結果，可依據本發明使用的粒子非常實質地不含細孔且表面上具有游離的羥基。當施加外部磁場時該等粒子具有超順磁性。然而，該等粒子並未被永久磁化且僅具有低剩餘磁化強度。

在特定的具體實施例中，可依據本發明使用的粒子之碳含量可為小於 500 ppm。該範圍更佳可為小於 100 ppm。

本發明粒子的 BET 表面積，根據 DIN 66131 測定，可

變化於 10 至 600 m^2/g 的寬廣範圍之間。此範圍特別有利為在 50 與 300 m^2/g 之間。

本發明粒子的填實密度，根據 DIN ISO 787/11 測定，可變化於 150 至 500 g/l 的寬廣範圍之間。此範圍特別有利為在 200 與 350 g/l 之間。

本發明粒子的乾燥損失（在 105°C 下 2 小時），根據 DIN ISO 787/2 測定，可變化於 0.1 至 4.0 重量%的寬廣範圍之間。此範圍特別有利為在 0.5 與 2.0 重量%之間。

加熱速率係藉由兩種不同方法以下列設備測定。儀器：Celes GCTM25，板感應器 $N=3$ ， $Da=48$ ， $Di=8$ ，Cu 6x1，約 655 kHz。

方法 A：1s，10%功率，粉末總體密度

方法 B：6s，5%功率，粉末總體密度

本發明之粒子的 DVS 等溫，由 Aqura GmbH 的方法 AN-SOP 1326 測定，可變化於 0.04 至 1.65 的寬廣範圍，取決於相對空氣溼度。

在較佳的具體實施例中，可依據本發明使用的粒子之“阻擋溫度（blocking temperature）”（更低無法再偵測到超順磁性質的溫度）不能高於 150 K。除該粒子的組成以外，此溫度也可取決於該等超順磁區的尺寸和其各向異性。

可依據本發明使用的粒子之超順磁區比例可在 1 與 99.6 重量%之間。在此範圍以內，由於該非磁性基質的結果，出現空間上分離的超順磁區區。具有一定比例的超順

磁區之區域較佳為大於 30 重量%，更佳大於 50 重量%。可依據本發明使用的粒子之可達到的磁性作用也隨該等超順磁區的比例提高。

該等超順磁區較佳可包含 Fe、Cr、Eu、Y、Sm 或 Gd 的氧化物。在這些磁區中，該等金屬氧化物可存在於同質多晶形或不同多晶形中。

此外，非磁性多晶形區也可存在於該等粒子中。這些可為該非磁性基質與該等磁區的混合氧化物。其一個實例為鐵矽質岩（iron silicalite）（ FeSiO_4 ）。這些非磁性組分表現的像該非磁性基質的超順磁作用。換句話說：該等粒子為超順磁的，但是飽和磁化強度卻隨著該非磁性成分的比例提高而下滑。

此外，磁性區也可存在，其，由於其尺寸，並未呈現超順磁作用且誘發剩餘磁化強度。這導致體積-比飽和磁化強度增加。根據應用的領域，可製造依此方式改造的粒子。

特佳的超順磁區為呈下列形態的氧化鐵： $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 的混合物及/或上述與含鐵的非磁性化合物的混合物。

該非磁性基質可包含下列金屬和類金屬的氧化物：Si、Al、Ti、Ce、Mg、Zn、B、Zr 或 Ge。特佳為二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦及氧化鈾。除了該等超順磁區的空間分離之外，該基質也具有使該等磁區的氧化態安定化的任務。例如，藉由二氧化矽基質使超順磁氧化鐵相形態的磁

鐵礦安定化。

可依據本發明使用的粒子可經由無機和有機試劑的吸附、表面反應或錯合予以改質。

可依據本發明使用的粒子也可以其他金屬氧化物部分或完全塗佈。這可，例如，經由將可依據本發明使用的粒子分散於包含有機金屬化合物的溶液中而完成。等水解觸媒添加之後，該有機金屬化合物係轉化為其氧化物，其係沈積在可依據本發明使用的粒子上。此等有機金屬化合物的實例為矽的烷氧化物（ $\text{Si}(\text{OR})_4$ ）、鋁的烷氧化物（ $\text{Al}(\text{OR})_3$ ）或鈦的烷氧化物（ $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ）。

可依據本發明使用的粒子之表面也可經由吸附生物有機材料（例如核酸或多醣類）而予以改質。該改質可在包含該生物有機材料和可依據本發明使用的粒子之分散液中進行。

本發明另外提供用於製備可依據本發明使用的粒子之方法，其特徵為使包含該等超順磁區的金屬成分之化合物和包含該非磁性基質的金屬或類金屬成分之化合物（至少一種化合物含氯）蒸發，將對應於該超順磁區和非磁性基質最終想要的比例之蒸氣量與載體氣體一起在混合單元中與空氣及/或氧和燃燒氣體混合，將混合物供至習知設計的燃燒器且在燃燒室內的火焰中反應，接著將熱氣和固體除去，接著自固體除去氣體且視需要藉由以水蒸氣潤溼的氣體之熱處理予以純化。

所用的燃燒氣體較佳可為氫或甲烷。

可依據本發明使用的粒子也可藉由下列方法獲得，其中將氣溶膠供入火焰水解或火焰氧化的氣體混合物（包含非磁性基質的前驅物）中，使該氣溶膠與該氣體混合物均勻混合，將氣溶膠-氣體混合物供至習知設計的燃燒器且在燃燒室內的火焰中反應，接著將熱氣和固體冷卻，接著自固體除去氣體且視需要藉由以水蒸氣潤溼的氣體之熱處理予以純化，該氣溶膠包含該超順磁金屬氧化物的金屬成分且係經由霧化製備，且含氮化物的化合物係作為該基質的前驅物及/或作為該氣溶膠。

霧化較佳可藉由一-或二-物質噴嘴或藉由氣溶膠產生器進行。

反應物（該金屬氧化物或類金屬氧化物基質的前驅物和該等超順磁區的前驅物）可，在兩種可依據本發明使用的方法中，例如，均為無機的含氮鹽類。也可以僅該金屬氧化物或類金屬氧化物基質的前驅物含氮，且該等超順磁區的前驅物為不含氮的無機鹽（例如硝酸鹽），或不含氮的有機金屬化合物（例如五羰基鐵）。也可以該金屬氧化物或類金屬氧化物基質的前驅物為不含氮的無機鹽（例如硝酸鹽），或不含氮的有機金屬化合物（例如矽氧烷），且該等超順磁區的前驅物為含氮的無機鹽。特佳為該金屬氧化物或類金屬氧化物基質的前驅物和該等超順磁區的前驅物均為含氮的無機鹽類。

在兩種方法中，冷卻較佳可藉由熱交換器或經由在水或氣體（例如空氣或氮）中直接混合或經由透過 Laval 噴

嘴將加工氣體絕熱分解而進行。

所用的斥水化劑可為下列物質：

辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷、

六甲基二矽氮烷、

3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、

3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、

二甲基聚矽氧烷、縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、

縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、九氟己基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三甲氧基矽烷、十三氟辛基三乙氧基矽烷、

胺丙基三乙氧基矽烷。

更佳地，可使用辛基三甲氧基矽烷、辛基三乙氧基矽烷及二甲基聚矽氧烷。

本發明之斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末可作為黏著劑中的填料。其他使用領域為用於數據載體、作為造像方法的對比劑、用於生化分離和分析方法、用於醫藥應用、作為研磨劑、作為觸媒或作為觸媒載體、作為增稠劑、用於隔熱、作為分散助劑、作為流動助劑及用於鐵磁流體（ferrofluid）。

【實施方式】

分析方法

BET 表面積的測定：依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末之 BET 表面積係根據 DIN 66131 測定。

二氧化矽和氧化鐵含量的測定：將約 0.3 g 之依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末精確稱取至鉑坩堝中且，爲了測定灼燒損失，在坩堝中於 700℃ 下煅燒 2 小時，在乾燥器中冷卻且再稱重。以超純水沖洗邊緣之後，以 1 ml 約 1:1 的 H_2SO_4 和至少 3 ml 約 40% 的 HF 在加熱板上燻至乾燥。假設煙燻造成的重量損失爲 SiO_2 且剩餘物爲 Fe_2O_3 。

氯化物含量的測定：精確稱取約 0.3 g 之依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末，與 20 ml 約 20% 氫氧化鈉溶液（pa 級）混合，溶解且轉移至 15 ml 的冷卻 HNO_3 且同時攪拌。以 AgNO_3 溶液（0.1 mol/l 或 0.01 mol/l）滴定該溶液中的氯化物含量。

絕熱燃燒溫度的測定：其係由進入反應器的物流之質能平衡計算。能量平衡同時考量氫燃燒及四氯化矽轉化爲二氧化矽和氯化鐵（II）轉化爲氧化鐵（II）的反應焓，及水溶液的蒸發。

滯留時間的測定：其係由所流經的設備體積和加工氣體於絕熱燃燒溫度下的操作體積流速之商數計算。

居里溫度（Curie temperature）的測定：居里溫度係藉由熱重量法（TG）測定。此測定方法係以磁性物質於特徵溫度（居里溫度）下損失其磁化能力的表現爲基準。於此溫度下，由於熱運動而防止基本磁體的對齊。在不均勻磁場中測量鐵磁曲線的 TG 曲線時，磁力於居里溫度下將會消失。不均勻磁場係藉由在烘箱主體側上方貼上兩個磁

體而產生。作用力於居里溫度點的突然改變造成最終顯著的重量的增加。此居里溫度相當於 TG 階段的外插端。為了例證純的磁性表現，將本發明之粉末加熱至 1000°C ，1.在磁場中，2.在沒有磁場的情況，且由測量值 1 減去測量值 2。此差異曲線將顯示該純的磁性表現。於加熱開始時，該 TG 曲線顯示磁力提高，其對應於重量的顯著降低。從特定溫度起，磁力開始降低，其導致顯著的重量提高。此重量提高於居里溫度時結束。

X 射線繞射圖 (XRD)

分析：

反射， θ/θ 繞射儀，Co-K α ，U=40kV，I=35mA

具有 Fe 過濾器的 Linear PSD，樣品旋轉

縫隙：2x8 mm，0.8 mm

角度範圍 (2θ)：15 -112.5°

步階寬度：0.2°

評估：Rietveld Program SiroQuant®。

磁化強度：飽和磁化強度為每單位體積可達到的最大磁動量。飽和磁化強度係於無限大的磁場中達到。在 B=5T 的外加場下所建立的磁化強度相當於近似飽和磁化強度且作為可磁化能力的度量。實施例 1 至 9 之依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末之飽和磁化強度明顯高於比較例 1 至 3。

高解析穿透式電子顯微鏡 (HR-TEM)：有關實施例 5-7 之依據本發明所用的含錳的矽-鐵混合氧化物粉末，晶

格間距係藉由 HR-TEM 影像測定。該等粉末顯示 0.25 nm、0.26 nm 和 0.27 nm 的晶格間距。這些數值與磁赤鐵礦的 0.25 nm、磁鐵礦的 0.252 nm 和赤鐵礦的 0.269 nm 等參考值非常符合。此等數值暗示氧化錳並不存在。由此也可下結論：錳係加入該氧化鐵的晶格內。

依據本發明所用的矽-鐵混合氧化物粉末之特徵為優良的磁性。與文獻所述氯化物對於磁性的負面影響正好相反，本發明顯示此粉末中高達 3 重量%的氯化物對於磁性並沒有影響。

實施例 1：使 0.87 kg/h 的 SiCl_4 蒸發，且與 7.0 m^3 (STP) /h 的氫和 18.00 m^3 (STP) /h 的空氣一起供入混合區。

此外，藉由載體氣體 (3 m^3 (STP) /h 的氮) 將 25 重量百分比之氯化鐵 (II) 水溶液 (相當於 4.60 kg/h 的氯化鐵 (II)) 由二物質噴嘴所獲得的氣溶膠加入該燃燒器的混合區內。均勻混合的氣體-氣溶膠混合物在反應器的第 I 區中於約 1300°C 的絕熱燃燒溫度及滯留時間約 40 msec 的情況下燃燒。

其後，在第 II 區中將 6500 m^3 (STP) /h 的混合氣體 (80:20 體積%的 N_2/H_2) 加至離開第 I 區的反應混合物。這將使整個反應混合物冷卻至 250°C 。

在第 II 區下游的第 III 區中，固體自氣態物質中沈積在過濾器上，且將 10 m^3 (STP) /h 的空氣加至廢氣流。

表 1 中記錄所得的固體之物化值。

實施例 2：如實施例 1，但是使用不同原料量之 SiCl_4 和 FeCl_2 。

實施例 3：如實施例 1，除了使用 97 份的氯化鐵（II）和 3 份的氯化鐵（III）之溶液代替氯化鐵（II）的溶液以外。

實施例 4：如實施例 1，除了使用氯化鐵（III）的溶液代替氯化鐵（II）的溶液以外。再者，將額外的 6.0 m^3 （STP）/h 的水蒸氣加入第 II 區。

實施例 5-7：如實施例 1，除了使用 25 重量 % 的氯化鐵（II）和 20 重量 % 的氯化錳（II）之溶液以外。

實施例 8：使 0.28 kg/h 的 SiCl_4 蒸發，且供入具有 7.0 m^3 （STP）/h 的氫和 16 m^3 （STP）/h 的空氣的混合區。

此外，藉由載體氣體（ 4.0 m^3 （STP）/h 的氮）將 25 重量百分比之氯化鐵（II）水溶液由二物質噴嘴所獲得的氣溶膠加入該燃燒器的混合區內。均勻混合的氣體-氣溶膠混合物在反應器的第 I 區中於約 1230°C 的絕熱燃燒溫度及滯留時間約 50 msec 的情況下燃燒。

其後，在第 II 區中將 12 kg/h 的萃冷空氣加至離開第 I 區的反應混合物。這將使整個反應混合物冷卻至 280℃。

在第 II 區下游的第 III 區中，固體自氣態物質中沈積在過濾器上。在沈積的過程中，存在有氧化氣氛。

實施例 9：如實施例 8，除了使用 25 重量%的氯化鐵（II）和 20 重量%的氯化錳（II）之溶液以外。再者，將額外的 8 kg/h 的水蒸氣加入第 II 區中。

在第 II 區下游的第 III 區中，固體自氣態物質中沈積在過濾器上。在沈積的過程中，存在有還原氣氛。

表 1 中記錄實施例 1 至 9 的用量和反應參數。表 2 中記錄所得的固體之物化值。

表 1：本發明實施例 1 至 9 的反應參數

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiCl ₄	0.87	2.54	1.56	1.56	1.56	0.28	1.747	0.34	0.34
氫	7.00	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	6.60	7.00	8.00
空氣	18.00	17.50	18.50	18.50	18.50	17.50	18.50	15.0	15
FeCl ₂	4.60	2.46	0	0	4.50	4.50	4.122	4.45	4.360
FeCl ₃	0	0	4.5	4.5	0	0	0	0	0
MnCl ₂	0	0	0	0	0.060	0.090	0.128	0	0.087
載體氣體	3	5	4	4	4	4	4	3	3
絕熱溫度	1300	1150	1200	1200	1200	1250	1200	1280	1210
滯留時間	40	50	50	50	50	50	50	50	50
混合氣體*	6500	4500	6000	6000	6000	4000	6000	0	0
淬冷空氣	0	0	0	0	0	0	0	12	3
水蒸氣	6.0	7.0	4.0	0	0	5.0	0	0	8.0
溫度**	250	225	400	380	390	300	390	280	260
沈積***	還原	還原	還原	還原	還原	還原	還原	氧化	還原

*4：1 體積份的 H₂/N₂；**冷卻之後；***還原(氧化)=粉末在還原(氧化)氣氛中沈積

表 2：得自實施例 1 至 9 的粉末之物化值

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
BET 表面積	m ² /g	30	70	53	48	50	52	60	56
φ氧化鐵 ^{a)}	nm	10-40	10-20	10-30	10-30	10-30	10-30	10-25	10-25
二氧化矽	重量%	29	69	48	48	14.6	48.5	14	13
氧化鐵	重量%	68.5	28	49	49	82	48	83	83
	磁赤鐵礦	%	26	20	51	22	21	63	65
	磁鐵礦	%	61	75	22	70	71	30	30
	赤鐵礦	%	9	5	10	9	8	5	5
	β-Fe ₂ O ₃	%	4	0	5	3	0	2	0
氧化物	重量%	1.5	1.9	2.0	3.0	1.54	1.5	2.0	2.0
	氧化錳	重量% ^{c)}	0.6	0.1	0.8	0.67	2.0	0.4	2.0
	飽和磁化強度	Am ² /kg	51.3	20.7	43.6	44.9	48.6	58.5	57.0
	飽和磁化強度/Fe ₂ O ₃	Am ² /kg Fe ₂ O ₃	74.9	73.9	89.0	91.6	101.3	92.9	68.7
	居里溫度	°C	613	596	610	640	613	605	613

a)φ=氧化鐵的平均直徑；b)以 Fe₂O₃ 的形態；c)以 MnO₂ 的形態。

比較例 1 (C-1) : 使 0.14 kg/h 的 SiCl_4 於約 200°C 下蒸發，且與 $3.5 \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{h}$ 的氫和 $15 \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{h}$ 的空氣一起供入混合區。此外，藉由載體氣體 ($3 \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{h}$ 的氮) 將 10 重量百分比之氯化鐵 (III) 水溶液 (相當於 1.02 kg/h 的氯化鐵 (II)) 藉由二物質噴嘴所獲得的氣溶膠加入該燃燒器的混合區內。

均勻混合的氣體-氣溶膠混合物在反應器內於約 1200°C 的絕熱燃燒溫度及滯留時間約 50 msec 的情況下燃燒。經火焰水解之後，將反應氣體和所形成的粉末冷卻，且藉由過濾器自廢氣流分離出固體。在另一個步驟中，利用含水蒸氣的氮之處理除去仍然黏附於該粉末上的氫氯酸殘餘物。該粉末具有 50 重量%的氧化鐵含量， $146 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，368 ppm 的氯化物含量和 $17 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的飽和磁化強度。

比較例 2 (C-2) : 如 C-1，除了使用 0.23 kg/h 的 SiCl_4 和 0.41 kg/h 的 FeCl_3 以外。該粉末具有 50 重量%的氧化鐵含量， $174 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，220 ppm 的氯化物含量和 $6.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的飽和磁化強度。

比較例 3 (C-3) : 如 C-1，除了使用 0.21 kg/h 的 SiCl_4 和 0.40 kg/h 的 FeCl_2 以外。該粉末具有 25 重量%的氧化鐵含量， $143 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積，102 ppm 的氯化物含量和 $10.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的飽和磁化強度。

X 射線繞射圖 (XRD) : 赤鐵礦由於清楚的反射而可清晰地識別。磁鐵礦和磁赤鐵礦的反射相互重疊非常高的

程度。以 (110) 和 (211) 反射為基準在銳角範圍中可顯著偵測到磁赤鐵礦。利用 Rietveld 方法的輔助，進行定量的相分析（相對誤差約 10%）。第 3 圖顯示實施例 5 的粉末之 X-射線繞射圖。

所用的反應物為根據 EP1284485 的矽-鐵混合氧化物。其具有表 3 所列的物化特性。

先將該反應物填入混合器，且同時劇烈混合，視需要先以水接著以表面改質劑噴灑。

一旦噴灑結束，可持續混合另外 15 至 30 分鐘，接著於 50 至 400℃ 下熱處理 1 至 6 小時。

所用的水可以酸（例如以氫氯酸）予以酸化使 pH 由 7 降至 1。所用的矽烷化劑可溶於溶劑（例如乙醇）中。

表 4 至 7 中列示其他的細節。

表 3：

	單位	實施例 1 至 4 的結果	實施例 5 至 7 的結果
BET 表面積	m ² /g	40	48
氧化鐵平均直徑	nm	10 -30	10 -30
Fe ₂ O ₃ 含量，RFA	%	81	80
SiO ₂ 含量，RFA	%	13	14
由 TEM 測得的 SiO ₂ 殼	nm	1 -5	1 -3
氮含量	%	2.63	1.44
MnO 含量，RFA	%	1.0	1.6
磁鐵礦 Fe ₃ O ₄	%	61	63
磁鐵礦 Fe ₂ O ₃	%	26	22
Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃ 比		1:2.3	1:2.8
赤鐵礦	%	9	10
β-Fe ₂ O ₃	%	4	5
磁鐵礦的晶體尺寸（選值）	nm	36	26
飽和磁化強度	%	51.3	44.9

表 4：表面經改質的氧化物之製備

實施例	表面改質劑	SM*的份數/100 份 氧化物	H ₂ O 的份數/100 份 氧化物	熱處理溫度 [°C]	熱處理時間 [小時]
1	辛基三甲氧基矽烷	10	-	150	2
2	丙基三甲氧基矽烷	5	0.5	120	2
3	甲基丙烯酸三甲氧基矽烷基丙酯	15	-	120	2
4	六甲基二矽氮烷	10	0.5	150	1
5	辛基三甲氧基矽烷	10	-	120	2
6	辛基三甲氧基矽烷	10	0.5	160	3
7	甲基丙烯酸三甲氧基矽烷基丙酯	5	-	120	2

*SM=表面改質劑

表 5：斥水化劑總覽

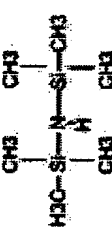
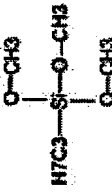
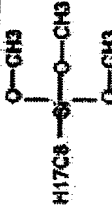
性質	六甲基二矽氮烷	正丙基三甲氧基矽烷	辛基三甲氧基-矽烷	甲基丙烯酸 3-三甲氧基矽烷基丙酯
pH	-	-	-	-
熔點，℃	-80	-	-	-
沸點，℃(DIN 51751)	126	137	246	255
閃點，℃(DIN 51751)	11	35	102	110
點燃溫度，℃ (DIN 51794)	380	245	-	-
蒸氣壓，hPa(20℃時)	12	93	3	-
密度，g/cm ³ (DIN51757)	0.77	0.94	0.91	1.04
水溶性	混溶	水解	水解	水解
黏度，mPas(DIN53015，20℃)	-	0.7	2	2.8
CAS 編號	99-97-3	1067-25-0	67-56-1	2530-85-0
EG 編號	213-668-5	213-926-7	200-659-6	219-785-8
實驗式	C6H19NSi2	C6H16O3Si	C11H26O3Si	C10H20O5Si
莫耳質量，g/mol	161.3964	164.2765	234.4112	248.2696
結構式				
	HMDS	PTMO	OCTMO	MEMO

表 6：表面經改質的氧化物之物化數據

斥水化的 MagSilica									
	參考，親水性	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	
		EP	OCTMO	PTMO	MEMO	HMDS	OCTMO	OCTMO	MEMO
	071097863.8								
表面積	m ² /g	40-120	28	33	33	40	46	34	41
氧化鐵	%	50-85	77.76	78.49	78.65	80.60	75.20	75.60	77.68
SiO ₂	%	15-50	12.48	12.60	12.62	12.94	13.16	13.23	13.59
磁赤鐵礦	%	20-65	10	71	15	14	51	31	12
磁鐵礦	%	30-75	71	73	69	70	38	56	80
赤鐵礦	%	5-17	19	16	16	16	11	13	8
磁鐵礦的晶粒粒子尺寸	nm		36	32	33	29	27	33	29
飽和磁化強度	Am ² /kg	20.7-58.5	43.6	44.9	56.8	48.6	58.5	57.0	42.3
飽和磁化強度/Fe ₂ O ₃	Am ² /kg Fe ₂ O ₃	58.4-101.3	89.0	91.6	69.3	101.3	92.9	68.7	81.6
破含量	%	<0.4	4	3.1	2.9	0.5	6	5.5	2.9
DVS 等溫	20%	0.36	0.07						
	40%	0.54	0.21						
	60%	2.24	1.48						
DL	%	>0.5	0.2	0.2	0.1	1	0.4	0.4	0.1
IL	%	>5	4.5	3.7	4.9	1	7.2	5.9	4.8
填實密度	g/l	<150	191	276	237	289	191	304	
居里溫度	°C	595-613							
加熱速率 A	°C/s	46-50	225	162	185	205	170	167	208
加熱速率 B	°C/s	24-30	73	67	76	66	66	62	70

表 7：由 TEM 進行粒子計數，實施例 1

所測得的粒子總數，N：	2113
粒子直徑，算術平均，DN：	15.579 nm
粒子直徑，表面積之平均值，DA：	35.673 nm
粒子直徑，體積之平均值，DV：	53.942 nm
粒子直徑，標準偏差，S：	10.238nm
粒子直徑，變異係數，V：	65.714
比表面積，OEM：	58.085m ² /g
數量分佈中線，D50(A)：	12.425nm
重量分佈中線，D50(g)：	51.112nm
90%範圍，數量分佈：	6.004-30.900nm
90%範圍，重量分佈：	13.096-101.854nm
整體範圍：	4.340-109.220nm

本發明之表面經改質的超順磁粒子在醇中呈現良好摻入性，其擴展在黏著劑中的應用範圍。

此外，吸水的趨勢顯著地降低了（參見表 6，DVS 等溫），造成本發明之產物明顯更安定且具有較高熱容量。

這是因為更高的吸水趨勢將降低熱容量。

由於較高的熱容量，本發明之產物可用於低頻電壓範圍（low-frequency tension range）的誘導黏著系統中（參見表 6，加熱速率 A 和 B）。

【圖式簡單說明】

圖 1 表示聚集體的三維結構示意圖。

圖 2 表示進行本發明方法的裝置示意圖。

圖 3 表示實施例 5 的粉末之 X-射線繞射圖。

【主要元件符號說明】

I：反應區

II：反應區

III：反應區

1：氯化鐵之霧化溶液

2：含氧氣體

3：燃燒氣體

4a：還原氣體

4b：水蒸氣

4c：空氣

5：沈積在過濾器上的本發明粉末

6：廢氣

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98113504

※申請日：98 年 04 月 23 日

※IPC 分類：C01G 49/00, (2006.01),

C01B 33/12, (2006.01),

C9C 1/28, (2006.01),

H01F 1/60, (2006.01),

C09J 11/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

斥水化的矽－鐵混合氧化物

Hydrophobized silicon-iron mixed oxide

二、中文發明摘要：

本發明係有關斥水化的矽－鐵混合氧化物粉末，其特徵為其具有下列物化特性：

BET 表面積	20 至 75 m ² /g
碳含量	0.5 至 10 重量 %
填實密度	150 至 600 g/l
氧化物含量	0.1 至 3.0 %
乾燥損失	0.1 至 4 重量 %
DVS 等溫 (60 %)	0.5 至 1.5 重量 %
加熱速率 (1s, 10 %)	50 至 550 °C /s
90 % 範圍 (數量)	5 至 50 nm
90 % 範圍 (重量)	5 至 150 nm
總體範圍	2 至 200 nm ,

其係經由以噴霧形態或蒸氣形態的表面改質劑處理矽－鐵混合氧化物粉末，且接著將其熱處理而製成。

該表面改質的氧化物粒子可用作黏著劑中的填料。其他的應用領域為用於數據載體，用作造像方法的對比劑 (contrast agent)，用於生化分離和分析方法，用於醫藥應用，用作研磨劑，用作觸媒或用作觸媒載體，用作增稠劑，用於隔熱，用作分散助劑，用作流動助劑及用於鐵磁流體 (ferrofluid)。

三、英文發明摘要：

Hydrophobized silicon-iron mixed oxide

Hydrophobized silicon-iron mixed oxide powder, characterized in that it has the following physicochemical characteristics:

BET surface area	20 to 75 m ² /g
Carbon content	0.5 to 10% by weight
Tamped density	150 to 600 g/l
Chlorine content	0.1 to 3.0%
Drying loss	0.1 to 4% by weight
DVS isotherm (60%)	0.5 to 1.5% by weight
Heating rate (1s, 10%)	50 to 550°C/s
90% range (number)	5 to 50 nm
90% range (weight)	5 to 150 nm
Overall range	2 to 200 nm,

is prepared by treating a silicon-iron mixed oxide powder with the surface modifier either in spray form or in vapour form, and then heat treating it.

The surface-modified oxidic particles can be used as a filler in adhesives. Further fields of use are use for data carriers, as a contrast agent in imaging processes, for biochemical separation and analysis processes, for medical applications, as an abrasive, as a catalyst or as a catalyst support, as a thickener, for thermal insulation, as a dispersing aid, as a flow aid and in ferrofluids.

七、申請專利範圍：

1. 一種斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末，其特徵為其具有下列物化特性：

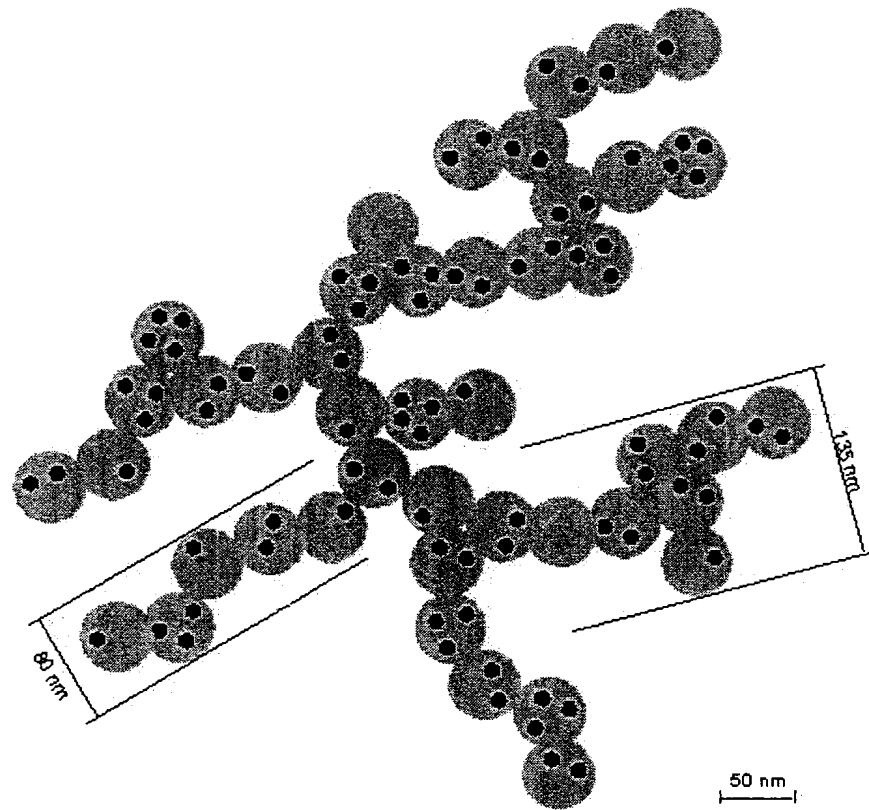
BET 表面積	20 至 75 m ² /g
碳含量	0.5 至 10 重量 %
填實密度	150 至 600 g/l
氯含量	0.1 至 3.0 %
乾燥損失	0.1 至 4 重量 %
DVS 等溫 (60 %)	0.5 至 1.5 重量 %
加熱速率 (1 s , 10 %)	50 至 550 °C / s
90 % 範圍 (數量)	5 至 50 nm
90 % 範圍 (重量)	5 至 150 nm
總體範圍	2 至 200 nm 。

2. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末之方法，其特徵為矽-鐵混合氧化物粉末任意地在室溫下先以水接著以表面改質劑噴灑，任意地再混合另外 15 至 30 分鐘，且接著在 50 至 400 °C 下熱處理 1 至 6 小時。

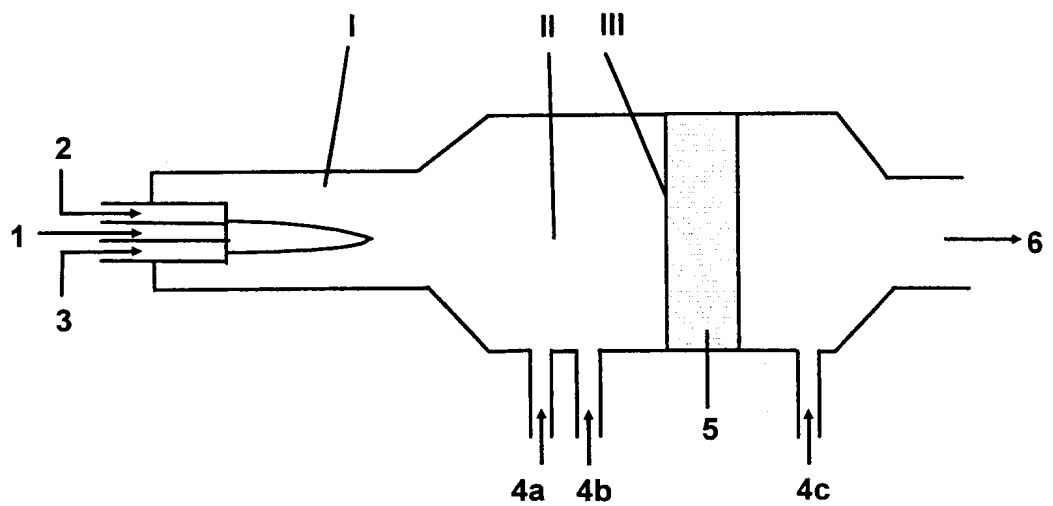
3. 一種製備如申請專利範圍第 1 項的斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末之方法，其特徵為矽-鐵混合氧化物粉末係以蒸氣形態的表面改質劑予以處理，且該混合物接著在 50 至 800 °C 下熱處理 0.5 至 6 小時。

4. 一種使用如申請專利範圍第 1 項的斥水化的矽-鐵混合氧化物粉末作為黏著劑中的填料之用途。

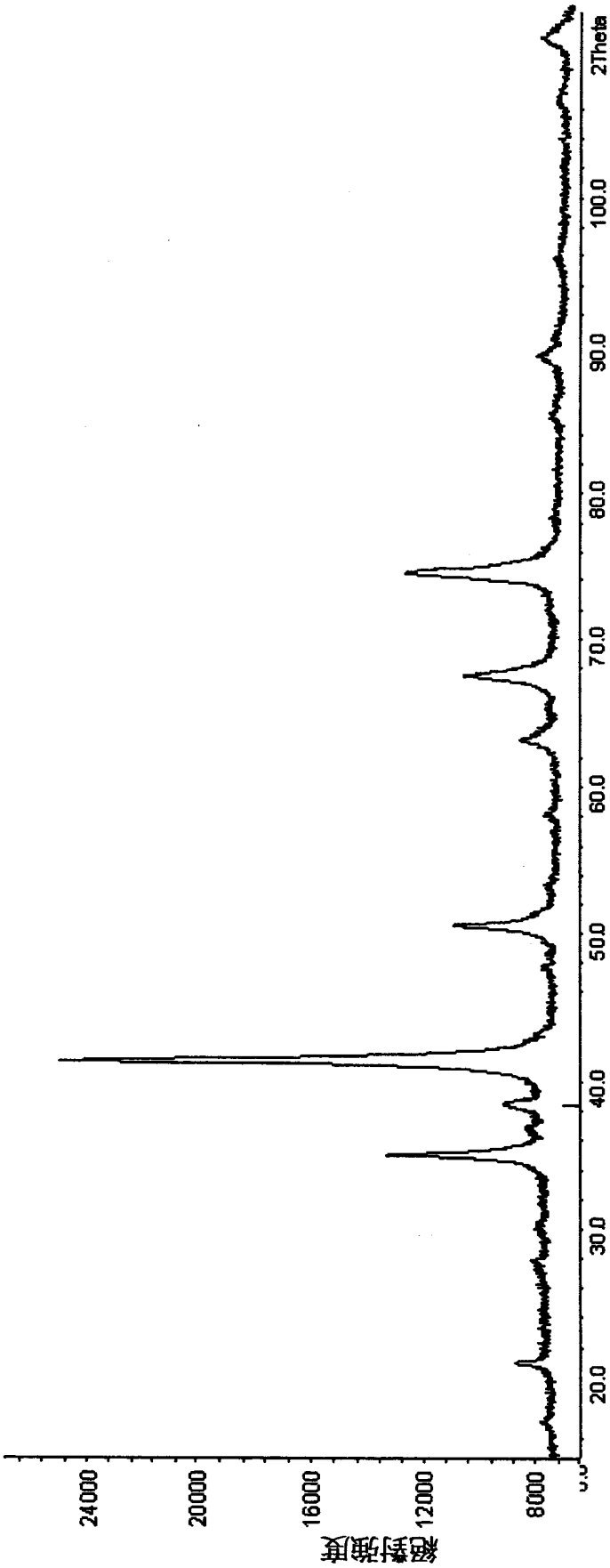
第1圖



第2圖



第3圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

表 2：得自實施例 1 至 9 的粉末之物化值

實施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
BET 表面積	m ² /g	70	50	53	48	50	52	60	56
φ氧化鐵 ^{a)}	nm	10-40	10-20	10-30	10-30	10-30	10-30	10-25	10-25
二氧化矽	重量%	29	69	48	48	14.6	48.5	14	13
氧化鐵	重量%	68.5	28	49	49	82	48	83	83
	%	26	20	20	51	22	21	63	65
	%	61	75	65	22	70	71	30	30
	%	9	5	10	17	7	8	5	5
β-Fe ₂ O ₃	%	4	0	5	10	3	0	2	0
	重量%	1.5	1.9	2.0	3.0	1.93	1.5	2.0	2.0
	重量% ^{c)}	0.6	0.1	0.8	0.6	0.67	2.0	0.4	2.0
	Am ² /kg	51.3	20.7	43.6	28.6	44.9	48.6	58.5	57.0
飽和磁化強度	Am ² /kg Fe ₂ O ₃	74.9	73.9	89.0	58.4	91.6	101.3	92.9	68.7
居里溫度	°C	613	596	610	601	640	613	605	613

a) φ=氧化鐵的平均直徑；b) 以 Fe₂O₃ 的形態；c) 以 MnO₂ 的形態。

比較例 1 (C-1) : 使 0.14 kg/h 的 SiCl_4 於約 200°C 下蒸發，且與 $3.5 \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{h}$ 的氫和 $15 \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{h}$ 的空氣一起供入混合區。此外，藉由載體氣體 ($3 \text{ m}^3 (\text{STP})/\text{h}$ 的氮) 將 10 重量百分比之氯化鐵 (II) 水溶液 (相當於 1.02 kg/h 的氯化鐵 (II)) 藉由二物質噴嘴所獲得的氣溶膠加入該燃燒器的混合區內。

均勻混合的氣體-氣溶膠混合物在反應器內於約 1200°C 的絕熱燃燒溫度及滯留時間約 50 msec 的情況下燃燒。經火焰水解之後，將反應氣體和所形成的粉末冷卻，且藉由過濾器自廢氣流分離出固體。在另一個步驟中，利用含水蒸氣的氮之處理除去仍然黏附於該粉末上的氫氯酸殘餘物。該粉末具有 50 重量%的氧化鐵含量， $146 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積， 368 ppm 的氯化物含量和 $17 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的飽和磁化強度。

比較例 2 (C-2) : 如 C-1，除了使用 0.23 kg/h 的 SiCl_4 和 0.41 kg/h 的 FeCl_3 以外。該粉末具有 50 重量%的氧化鐵含量， $174 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積， 220 ppm 的氯化物含量和 $6.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的飽和磁化強度。

比較例 3 (C-3) : 如 C-1，除了使用 0.21 kg/h 的 SiCl_4 和 0.40 kg/h 的 FeCl_2 以外。該粉末具有 25 重量%的氧化鐵含量， $143 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面積， 102 ppm 的氯化物含量和 $10.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 的飽和磁化強度。

X 射線繞射圖 (XRD) : 赤鐵礦由於清楚的反射而可清晰地識別。磁鐵礦和磁赤鐵礦的反射相互重疊非常高的