

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
20. September 2012 (20.09.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/123184 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 49/00 (2006.01) *C09C 1/24* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051827
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. Februar 2012 (03.02.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102011005489.8 14. März 2011 (14.03.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE];
Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KATUSIC, Stipan** [DE/DE]; Königsteiner Str. 142, 65812 Bad Soden (DE).

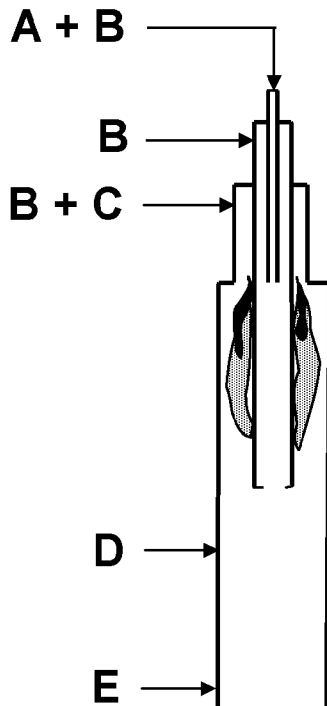
KRESS, Peter [DE/DE]; Spessartstr. 26, 63791 Karlstein (DE). **HERZOG, Harald** [DE/DE]; Im Bornfeld 5, 63791 Karlstein (DE). **PAULMANN, Uwe** [DE/DE]; Dietrich-Bonhoeffer-Ring 44, 59348 Lüdinghausen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATED IRON OXIDE PARTICLES

(54) Bezeichnung : UMHÜLLTE EISENOXIDPARTIKEL



Figur 1

(57) Abstract: Process for producing particles having a coating composed of amorphous silicon dioxide and a core containing haematite and at least one further iron oxide selected from among magnetite and maghemite, in which magnetite particles and/or maghemite particles, an oxygen-containing gas or a hydrogen-containing gas, steam and a silicon compound are reacted at high a temperature, subsequently optionally cooled and the solid is separated off from gaseous substances.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einer Hülle aus amorphem Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und wenigstens ein weiteres Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält, bei denen man Magnetitpartikel und/oder Maghemitpartikel, ein Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas, Wasserdampf und eine Siliciumverbindung bei hoher Temperatur zur Reaktion bringt, nachfolgend gegebenenfalls kühlt und den Feststoff von gas- oder dampfförmigen Stoffen abtrennt.

WO 2012/123184 A1

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Umhüllte Eisenoxidpartikel

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von mit Siliciumdioxid umhüllten Eisenoxidpartikeln.

Die induktive Erwärmung von Verbunden, die magnetische Partikel enthalten, ist ein
5 vielversprechender Weg zu einer raschen und schonenden Aushärtung von
Adhäsivverbunden oder zur Vernetzung von Polymeren. Es hat sich dabei als
vorteilhaft erwiesen, umhüllte magnetische Partikel einzusetzen. Der Hülle wird dabei
die Funktion zugeschrieben, zum einen die Einarbeitbarkeit in die Verbunde zu
verbessern und zum anderen ein ungewünschtes Wachstum der magnetischen
10 Phasen zu verhindern.

In US4280918 wird ein Verfahren zur Herstellung von magnetischen, mit einer Hülle
aus Siliciumdioxid umgebenen Partikeln offenbart, bei dem in einer Dispersion, die
magnetische Partikel mit einem positiven Zetapotential enthält, eine Dispersion gibt,
die kolloidale Siliciumdioxidpartikel mit einem negativen Zetapotential enthält. Die so
15 hergestellten Partikel, weisen jedoch beispielsweise unter Scherbedingungen keine
ausreichende Bindung von magnetischem Kern und der Siliciumdioxidhülle auf.

In WO03/58649 wird ein Verfahren zur Herstellung von mit Siliciumdioxid
beschichteten Eisenoxid mit einem Gehalt an Silicium von weniger als 20 Gew.-%
offenbart, bei dem eine Silikatabscheidung aus Wasserglas oder Kieselsol auf den
20 Eisenoxidpartikeln erfolgt.

In DE-A-102006054173 wird ein Verfahren zur Herstellung von porösen magnetischen
Kieselsäurepartikeln offenbart. Dabei wird zu einer flüssigen Reaktionsmischung, die
magnetische Partikel und zumindest eine als Kieselsäurequelle dienende Verbindung
enthält, eine pH-Wert-Modifikator und ein organischer Porenbildner gegeben und das
25 erhaltene Reaktionsgemisch anschließend sprühgetrocknet.

In WO02/09125 wird ein Öl-Dispersions-Vernetzungsverfahren zur Herstellung
sphärischer, magnetischer Siliciumdioxid-Partikel mit einstellbarer Porengröße
offenbart, bei dem durch säure-katalytische Hydrolyse einer wässrigen Silan-
Dispersion gebildetes Silica-Hydrosol, das mit einem magnetischen Kolloid oder
30 Ferrofluid oder mit Magnetpartikeln vermischt ist, in einer mit Wasser nicht mischbaren

- 2 -

organischen Phase dispergiert und während des Dispergiervorganges durch Zugabe einer Base vernetzt wird.

In EP-A-961653 wird ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Hülle-Partikeln mit niedriger Curie-Temperatur offenbart, wobei die Hülle aus Siliciumdioxid und der Kern aus superparamagnetischen Eisenoxiden besteht, bei dem zu einer Dispersion des Kernmaterials ein Siliciumdioxidvorläufer gegeben wird und nachfolgend durch Zugabe von Säure der pH-Wert auf 6 bis 9 erniedrigt wird.

In WO2010/063557 werden Eisen-Silicium-Oxidpartikel mit einer Kern-Hülle-Struktur offenbart, die eine BET-Oberfläche von 10 bis 80 m²/g, eine Dicke der Hülle von 2 bis 30 nm und einen Gehalt an Eisenoxid 60 bis 90 Gew.-% aufweisen, wobei der Kern kristallin ist und die Eisenoxide Hämatit, Magnetit und Maghemit umfasst, die Hülle aus amorphem Siliciumdioxid besteht und zwischen Hülle und Kern wenigstens teilweise ein oder mehrere Verbindungen vorliegen, die aus den Elementen Silicium, Eisen und Sauerstoff bestehen. Es wird erhalten durch ein Flammenoxidations-/Flammenhydrolyseverfahren, bei dem ein Gemisch eines Aerosoles eines Eisenoxidvorläufers und einer dampfförmigen Siliciumverbindung unter definierten Bedingungen in einer Flamme verbrennt.

Bei der Mehrzahl der im Stand der Technik genannten Verfahren handelt es sich um solche, die in flüssigen, in der Regel wässrigen, Phase ablaufen. Bei dem in WO2010/063557 offenbarten Verfahren handelt es sich um ein Gasphasenverfahren. Das so hergestellte Material ist ideal zur induktiven Erwärmung geeignet.

Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin weitere Verfahren bereitzustellen, die zu umhüllten, magnetischen Partikeln führt. Dabei soll der Kern, wie im Falle des in WO2010/063557 offenbarten Gasphasenverfahrens, neben magnetischen Eisenoxiden, auch das nichtmagnetische Hämatit enthalten, da offensichtlich die Kombination aus magnetischen Eisenoxiden und Hämatit eine besonders vorteilhafte Zusammensetzung für induktives Erhitzen darstellt.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einer Hülle aus amorphem Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und wenigstens ein weiteres Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält, bei dem man bei einer Temperatur von 800 bis 1200°C, bevorzugt von 900 bis 1100°C, einen Strom umfassend

- a) Magnetitpartikel und/oder Maghemitpartikel
- b) ein Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas
- c) Wasserdampf und
- d) eine Siliciumverbindung

zur Reaktion bringt, nachfolgend gegebenenfalls kühlt und den Feststoff von gas- oder dampfförmigen Stoffen abtrennt.

Die in diesem erfindungsgemäßen Verfahren benötigten Temperaturen von 800 bis 1200°C können beispielsweise in Form einer externen Beheizung bereitgestellt werden. Bevorzugt werden sie durch eine Flamme gebildet, die aus der Zündung eines Gemisches, welches wenigstens ein Wasserstoff enthaltendes Brenngas und ein Sauerstoff enthaltendes Gas enthält, resultiert. Als Wasserstoff enthaltende Brenngase eignen sich Wasserstoff, Methan, Ethan und/oder Propan, wobei Wasserstoff besonders bevorzugt eingesetzt wird. Das molare Verhältnis von O₂ im sauerstoffhaltenden Gas / wasserstoffhaltendem Brenngas beträgt bevorzugt 0,8 bis 1,5 und besonders bevorzugt 1,05 bis 1,3.

Dabei kann es sich um eine interne oder externe Flamme handeln. Bei einer internen Flamme erfolgt die Umsetzung der Einsatzstoffe, Eisenoxid oder Eisenoxid und Siliciumdioxidprecursor, in Gegenwart der Flamme beziehungsweise ihrer Reaktionsprodukte, wie Wasser im Falle einer Wasserstoff-/ Sauerstofflamme. Bei einer externen Flamme stellt diese lediglich die Temperatur zur Umsetzung der Einsatzstoffe bereit, während die Reaktionsprodukte getrennt von der Umsetzung geführt werden beziehungsweise erst im Anschluss mit den Produkten der Umsetzung vereinigt werden.

Durch die Reaktion des Wasserstoff enthaltenden Brenngases und des Sauerstoff enthaltenden Gases wird Wasserdampf gebildet. Dieser kann einen Teil oder die vollständige Menge des in den erfindungsgemäßen Verfahren benötigten Wasserdampfes darstellen.

Die mittlere Verweilzeit im Bereich des Reaktors in dem die Temperatur von 800 bis 1200°C beträgt bevorzugt 10 ms bis 1 s.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einer Hülle aus amorphem Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und
5 wenigstens ein weiteres Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält, bei dem man,

in einem ersten Bereich eines Reaktors bei einer Temperatur von 650 bis 1000°C, bevorzugt 700 bis 850°C, einen Strom umfassend

- a) Magnetitpartikel und/oder Maghemitpartikel
- 10 b) ein Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas und
- c) Wasserdampf

zur Reaktion bringt, und in einem zweiten, dem ersten nachfolgenden, Bereich des Reaktors bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, bevorzugt 600 bis 650°C, wobei die Temperatur im zweiten Bereich geringer ist als im ersten Bereich, einen Strom

15 umfassend

- d) das den ersten Bereich verlassende Reaktionsgemisch und eine Siliciumverbindung und
- e) Wasserdampf

zur Reaktion bringt und das den zweiten Bereich verlassende Reaktionsgemisch
20 gegebenenfalls kühlt, bevorzugt durch Einspeisung von Wasser, und nachfolgend den Feststoff von gas- oder dampfförmigen Stoffen abtrennt.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einer Hülle aus amorphem Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und
25 wenigstens ein weiteres Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält, bei dem man

in einem ersten Bereich eines Reaktors bei einer Temperatur von 650 bis 1000°C, bevorzugt 700 bis 850°C, einen Strom umfassend

- a) Magnetitpartikel und/oder Maghemitpartikel und einen Teil der Gesamtmenge einer Siliciumverbindung und
- 30 b) ein Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas und
- c) Wasserdampf

zur Reaktion bringt und gegebenenfalls in einem zweiten, dem ersten nachfolgenden, Bereich des Reaktors bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, bevorzugt 600 bis

650°C, wobei die Temperatur im zweiten Bereich geringer ist als im ersten Bereich, einen Strom umfassend

d) das den ersten Bereich verlassende Reaktionsgemisch und den verbleibenden Teil der Gesamtmenge der Siliciumverbindung und

5 e) Wasserdampf

zur Reaktion bringt und das den zweiten Bereich verlassende Reaktionsgemisch gegebenenfalls kühlt, bevorzugt durch Einspeisung von Wasser, und nachfolgend den Feststoff von gas- oder dampfförmigen Stoffen abtrennt.

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren benötigten Temperaturen von 650 bis
10 1000°C können beispielsweise in Form einer externen Beheizung bereitgestellt werden. Bevorzugt werden sie durch eine Flamme gebildet, die aus der Zündung eines Gemisches, welches wenigstens ein Wasserstoff enthaltendes Brenngas und ein Sauerstoff enthaltendes Gas enthält, resultiert. Als Wasserstoff enthaltende Brenngase eignen sich Wasserstoff, Methan, Ethan und/oder Propan, wobei
15 Wasserstoff besonders bevorzugt eingesetzt wird. Das molare Verhältnis von O₂ im sauerstoffenthaltenden Gas / wasserstoffenthaltendem Brenngas beträgt bevorzugt 0,8 bis 1,5 und besonders bevorzugt 1,05 bis 1,3.

Dabei kann es sich um eine interne oder externe Flamme handeln. Bei einer internen Flamme erfolgt die Umsetzung der Einsatzstoffe, Eisenoxid oder Eisenoxid und
20 Siliciumdioxidprecursor, in Gegenwart der Flamme beziehungsweise ihrer Reaktionsprodukte, wie Wasser im Falle einer Wasserstoff-/ Sauerstoffflamme. Bei einer externen Flamme stellt diese lediglich die Temperatur zur Umsetzung der Einsatzstoffe bereit, während die Reaktionsprodukte getrennt von der Umsetzung geführt werden beziehungsweise erst im Anschluss mit den Produkten der Umsetzung
25 vereinigt werden. In Figur 1 ist schematisch ein Verfahren mit einer internen Flamme, in Figur 2 ein Verfahren mit einer externen Flamme abgebildet. Dabei gilt: A = Maghemit und/oder Magnetitpulver, B = Luft, C = Wasserstoff, D = Siliciumverbindung und E = Kühlung.

Durch die Reaktion des Wasserstoff enthaltenden Brenngases und des Sauerstoff
30 enthaltenden Gases wird Wasserdampf gebildet. Dieser kann einen Teil oder die vollständige Menge des in den erfindungsgemäßen Verfahren benötigten Wasserdampfes darstellen.

Die mittlere Verweilzeit im Bereich des Reaktors in dem die Temperatur von 650 bis 1000°C ist, beträgt bevorzugt 10 ms bis 2 s. Die mittlere Verweilzeit im Bereich des Reaktors in dem die Temperatur von 400 bis 800°C ist, beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 s.

Die Ausführungsform der Erfindung bei der die Siliciumverbindung sowohl in den
5 Temperaturbereich von 650 bis 1000°C wie auch in den Temperaturbereich von 400 bis 800°C eingebracht wird, erfolgt bevorzugt so, dass mehr als 50 mol-% der Siliciumverbindung, besonders bevorzugt 60 bis 90 mol-%, in den Temperaturbereich von 400 bis 800°C eingebracht werden.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren können die Magnetit- und/oder Hämatitpartikel
10 entweder in pulveriger Form oder als Dispersion eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie als Aerosol, entweder als fest/gasförmiges Aerosol bei Einsatz pulverförmiger Partikel oder als fest/flüssig/gasförmiges Aerosol bei Einsatz von Dispersionen in den Reaktor eingebracht. Hierzu können die dem Fachmann bekannten Aggregate, wie beispielsweise Mehrstoffdüsen eingesetzt werden. Als
15 Trägergas wird in der Regel Luft oder Stickstoff eingesetzt. Wird eine Dispersion von Maghemit- und/oder Magnetitpartikeln eingesetzt, so beträgt deren Gehalt in der Dispersion in der Regel 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%. Die Dispersion kann Dispergieradditive, wie zum Beispiel Polyacrylsäure und Salze hiervon enthalten. Die einfachere Verfahrensvariante besteht jedoch darin die
20 Maghemit- und/oder Magnetitpartikel als Pulver einzusetzen.

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Magnetit- und/oder Maghemitpartikel weisen, jeweils unabhängig voneinander, einen mittleren Durchmesser von bevorzugt 10 nm bis 1 µm und besonders bevorzugt 100 bis 500 nm auf.

Bei den in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Siliciumverbindungen
25 handelt es sich um hydrolysierbare und/oder oxidierbare Verbindungen. Bevorzugt werden diese aus der Gruppe bestehend aus SiCl_4 , CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, HSiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$ und $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_2$, H_4Si , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ oder Mischungen der vorgenannten ausgewählt. Besonders bevorzugt können SiCl_4 , und $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
30 eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt kann SiCl_4 bei den Verfahrensschritten, die bei der höheren Temperatur durchgeführt werden, nämlich von 800 bis 1200°C beziehungsweise 650 bis 1000°C eingesetzt werden. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ kann ganz

besonders bevorzugt kann bei den Verfahrensschritten, die bei der niedrigeren Temperatur durchgeführt werden, nämlich von 400 bis 800°C, eingesetzt werden.

In den erfindungsgemäßen Verfahren kann das Gewichtsverhältnis von Maghemitpartikel und/oder Magnetitpartikel zur Siliciumverbindung, gerechnet als

- 5 SiO₂, bevorzugt 10:90 bis 95:5 betragen. In der Regel werden hohe Induktionstemperaturen angestrebt, so dass ein Gewichtsverhältnis von 60:40 bis 95:5 als besonders bevorzugt anzusehen ist.

- Die Ausführungsform der Erfindung bei der die Siliciumverbindung sowohl in den Temperaturbereich von 650 bis 1000°C wie auch in den Temperaturbereich von 400
10 bis 800°C eingebracht wird, erfolgt bevorzugt so, dass mehr als 50 mol-% der Siliciumverbindung, besonders bevorzugt 60 bis 90 mol-%, in den Temperaturbereich von 400 bis 800°C eingebracht werden.

- Die gemäß der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Partikel bestehen aus einer dichten Hülle aus amorphem Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und
15 wenigstens ein weiteres Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verfahren so ausgeführt, dass der Kern Magnetit, Maghemit und Hämatit enthält. Besonders bevorzugt ist dabei eine Gewichtsverteilung von 30 bis 50 % Maghemit, 40 bis 60 % Hämatit und 5 bis 20 %
20 Magnetit, wobei sich die Summe der Anteile auf 100% addieren. Die BET-Oberfläche der der Partikel beträgt bevorzugt 5 bis 80 m²/g. Die Dicke der Hülle beträgt bevorzugt 3 bis 40 nm. Die mittels Debye-Scherrer ermittelten Kristallitgrößen der Kernbestandteile sind bevorzugt kleiner 100 nm. Besonders bevorzugt ist die so ermittelte Kristallitgröße von Hämatit 40 bis 70 nm, von Magnetit 30 bis 90 nm und von Maghemit 20 bis 40 nm.

- 25 Im Gegensatz zu den im Stand der Technik erhältlichen mit Siliciumdioxid umhüllten Eisenoxidpartikeln erlauben die erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung von Partikeln mit besonders hohen Aufheizraten. Während der Herstellung nach den erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen bei hohen Temperaturen komplexe Umwandlungen der Eisenoxide, die anscheinend zu einer besonders günstigen
30 Anordnung der Kernbestandteile führen, die über chemische Bindungen an die amorphe Siliciumdioxidhülle angebunden sind. Magnetit und Maghemit gewährleisten

die elektromagnetische Einkopplung der Energie in den Kern, während Hämatit für eine hohe Wärmeleitfähigkeit bereitstellt.

Beispiele

5 Analytik

Der Gehalt an Eisenoxid wird durch Aufschluss mit NaOH, Lösen in verdünnter H₂SO₄ und nachfolgender iodometrischer Titration bestimmt. Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

Die quantitative Bestimmung der Kernanteile erfolgt durch Röntgendiffraktometrie (Reflexion, θ/θ -Diffraktometer, Co-K _{α} , U = 40kV, I = 35mA; Szintillationszähler, nachgestellter Graphitmonochromator; Winkelbereich (2Θ)/ Schrittweite/ Messzeit: 10 - 100° / 0,04° / 6s (4h)). Der Hämatit ist wegen der freistehenden Reflexe eindeutig identifizierbar. Der Maghemit ist signifikant anhand der Reflexe (110) und (211) im vorderen Winkelbereich nachweisbar. Mit Hilfe der Rietveld-Methode wird eine quantitative Phasenanalyse ausgeführt (Fehler ca. 10% relativ). Die quantitative Phasenanalyse erfolgt anhand des set 60 der ICDD-Datenbank PDF4+ (2010). Die quantitative Phasenanalyse und die Bestimmung der Kristallitgrößen erfolgen mit dem Rietveld-Programm SiroQuant®, Version 3.0 (2005).

Die Dicke der äußeren Hülle wird mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) bestimmt. Zusätzlich wird geprüft, ob die Hülle dicht ist. Hierunter ist zu verstehen, dass bei Kontakt der Partikel mit Salzsäure weniger als 50 ppm Eisen nachweisbar sind. Dabei werden bei Raumtemperatur 0,33 g der Partikel 15 Minuten lang in Kontakt mit 20 ml 1 N Salzsäurelösung gebracht. Ein Teil der Lösung wird anschließend mittels geeigneter Analysetechniken, beispielsweise ICP (inductively coupled plasma spectroscopy) auf Eisen untersucht.

Die Aufheizzeit bis zu einer Temperatur von 100°C wird in einer Silikonmasse bestimmt. Die Silikonmasse wird erhalten, indem man 33 g ELASTOSIL® E50, Fa. Momentive Performance Materials, 13 g Silikonöl Typ M 1000, Fa. Momentive Performance Materials, 4 g AEROSIL®150, Fa. Evonik Degussa und 2,5 g, entsprechend 4,76 Gew.-% Siliciumdioxid umhülltes Eisenoxid mittels eines SpeedMixers 2x30 sec. und 2x45 sec. bei 3000 Upm vermischt. Nachfolgend wird die Silikonmasse in einer Dicke von ca. 1 mm auf einen Glasobjektträger aufgebracht. Der

Energieeintrag erfolgt durch Induktion im magnetischen Wechselfeld einer Frequenz von 670 MHz bei einer elektrischen Leistung von 2,5 kW.

Einsatzstoffe

5 Maghemit: Auer-Remy, mittlere Partikelgröße 20 bis 50 nm, spezifische Oberfläche > 30 m²/g, annähernd sphärisch.

Magnetit: Auer-Remy, mittlere Partikelgröße 20 bis 30 nm, spezifische Oberfläche > 60 m²/g, sphärisch.

Die Beispiele 1 bis 3 werden mittels indirekter Flamme, die Beispiele 4 bis 6 mittels direkter Flamme durchgeführt.

10 Beispiel 1: In einem ersten Bereich eines Durchflussreaktors werden ein Gemisch aus 1250 g/h pulverförmigem Maghemit und 4,5 Nm³/h Luft in einer Hochtemperaturzone temperaturbehandelt. Die Hochtemperaturzone wird durch eine externe Wasserstoff-/Sauerstoffflamme gebildet, die sich durch Zünden von 6,5 Nm³/h Wasserstoff und 30 Nm³/h Luft ergibt. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in diesem ersten
15 Bereich beträgt ca. 0,1 s. Die Temperatur 50 cm unterhalb des Brennermundes beträgt 825°C.

Im zweiten Bereich des Durchflussreaktors werden dem Strom des heißen Reaktionsgemisches aus dem ersten Bereich 0,6 kg/h dampfförmiges Si(OC₂H₅)₄ zusammen mit 3 Nm³/h Stickstoff zugegeben. Die mittlere Verweilzeit des
20 Reaktionsgemisches im zweiten Bereich beträgt 0,9 s. Die Temperatur 20 cm oberhalb der Zugabestelle beträgt ca. 640°C.

Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der erhaltene Feststoff auf einem Filter von den gasförmigen Stoffen abgeschieden.

Der Feststoff weist einen Gehalt an Eisenoxid, gerechnet als Fe₂O₃, von 89 Gew.-%
25 auf. Seine BET-Oberfläche beträgt 30 m²/g. Die Gewichtsanteile an Maghemit, Magnetit und Hämatit betragen 54, 9 und 37%. Die Aufheiztemperatur nach 60 s beträgt 312°C. Nach der Behandlung mit Salzsäure sind 15 ppm Eisen nachweisbar.

Beispiel 2 wird analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch erfolgt die Verdüsung des Magnetites in einer reduzierenden Atmosphäre. Weiterhin sind die Flammenparameter
30 anders als in Beispiel 1 gewählt, so dass die Temperatur im ersten Bereich niedriger ist.

Beispiel 3 wird analog Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wird ein 1:1 Gemisch, je 0,325 kg/h, aus Magnetit und Maghemit eingesetzt.

Beispiel 4: In einem ersten Bereich eines Durchflussreaktors werden ein Gemisch aus 800 g/h pulverförmigem Maghemit und 4,5 Nm³/h Luft in einer Wasserstoff-

5 /Sauerstoffflamme umgesetzt. Die Flamme resultiert aus der Zündung eines Gemisches aus 8 Nm³/h Wasserstoff und 21 Nm³/h Luft ergibt. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in diesem ersten Bereich beträgt ca. 1,2 s. Die Temperatur 50 cm unterhalb des Brennermundes beträgt 1061°C.

Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der erhaltene Feststoff auf
10 einem Filter von den gasförmigen Stoffen abgeschieden.

Der Feststoff weist einen Gehalt an Eisenoxid, gerechnet als Fe₂O₃, von 82 Gew.-% auf. Seine BET-Oberfläche beträgt 30 m²/g. Die Gewichtsanteile an Maghemit, Magnetit und Hämatit betragen 20, 62 und 18%. Die Aufheiztemperatur nach 60 s beträgt 352°C. Nach der Behandlung mit Salzsäure sind 25 ppm Eisen nachweisbar.

15 Beispiel 5 wird analog Beispiel 4 durchgeführt, jedoch wird Magnetit anstelle von Maghemit eingesetzt.

Beispiel 6 wird analog Beispiel 4 durchgeführt, jedoch wird ein 1:1 Gemisch von Magnetit und Maghemit eingesetzt erfolgt und die Verdüsung erfolgt in einer reduzierenden Atmosphäre.

20 Die Einsatzstoffe und Reaktionsbedingungen sowie die die physikalisch-chemischen Eigenschaften der erhaltenen Pulver sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die Beispiele zeigen, dass es mittels der erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist, mit Siliciumdioxid umhüllte Eisenoxidpartikel herzustellen. Durch die kurzzeitige Hochtemperaturbehandlung gelingt es die eingesetzten Eisenoxidpartikel so zu
25 modifizieren, dass der Kern der nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Partikel drei Eisenoxidmodifikationen enthält, nämlich, unabhängig vom eingesetzten Eisenoxid, Magnetit, Maghemit und Hämatit. Die Zusammensetzung des Kernes kann wie in den Beispielen gezeigt variiert werden und führt zu hohen Temperaturen bei der induktiven Erwärmung.

Tabelle 1: Einsatzstoffe und Reaktionsbedingungen;

physikalisch-chemische Daten

Beispiel	1	2	3	4	5	6
Eisenoxid [kg/h]	Maghemit 1,25	Magnetit 1,25	Maghemit: Magnetit ^{e)} 0,65	Maghemit 1,25	Magnetit 1,25	Maghemit: Magnetit ^{e)} 1,25
SiO ₂ -Precursor [kg/h]	TEOS ^{f)} 0,60	TEOS 0,60	TEOS 0,17	SiCl ₄ 0,80	SiCl ₄ 0,80	SiCl ₄ 0,60
Flamme						
Anordnung	indirekt	indirekt	indirekt	direkt	direkt	direkt
H ₂ [Nm ³ /h]	6,5	5,5	5,0	8,0	8,0	8,0
Luft [Nm ³ /h]	30	30	30	21	20	19
lambda	1,94	2,29	2,52	1,10	1,05	1,00
Verdüsung						
Luft [Nm ³ /h]	4,5	-	2,0	4,5	-	-
N ₂ [Nm ³ /h]	-	-	-	-	4,5	-
H ₂ /N ₂ ^{a)} [Nm ³ /h]	-	4,5	-	-	-	4,5
Temperatur [°C]						
1. Bereich ^{b)}	825	748	740	1061	1053	1057
2. Bereich ^{c)}	640	623	610	-	-	-
Mittl. Verweilzeit [s]						
1. Bereich	0,10	0,11	0,34	1,2	1,3	1,4
2. Bereich	0,9	1,0	1,1	-	-	-
Partikel						
BET [m ² /g]	30	26	61	71	75	72
Hämatit [%]	54	46	52	20	35	28
Magnetit [%]	9	11	12	62	30	42
Maghemit [%]	37	43	36	18	35	30
t _{Aufheiz} ^{d)} [s]	6,5	6,0	6,3	4,1	5,9	5,5
Fe in HCl [ppm]	15	12	14	25	32	33

a) 90:10 H₂/N₂; b) 50 cm unterhalb Brennermund; c) 20 cm oberhalb Zugabestelle zweiter Bereich); d) Aufheizzeit bis 100 °C; 670 MHz; in Siliconmatrix;

5 e) 1:1 Gewichtsanteile; f) TEOS = Si(OC₂H₅)₄

Patentansprüche

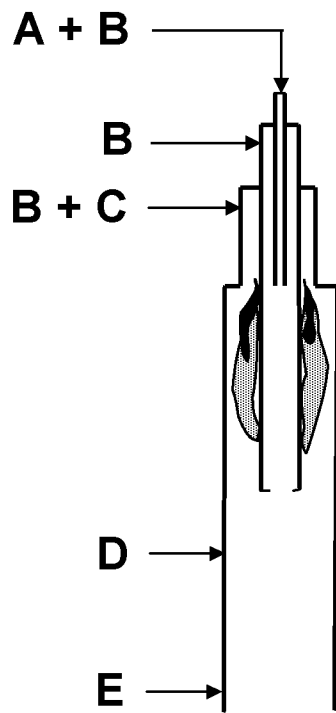
1. Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einer Hülle aus amorphem Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und wenigstens ein weiteres Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält,
5 dadurch gekennzeichnet, dass man
bei einer Temperatur von 800 bis 1200°C einen Strom umfassend
 - a) Magnetitpartikel und/oder Maghemitpartikel
 - b) ein Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas
 - c) Wasserdampf und
 - 10 d) eine Siliciumverbindungzur Reaktion bringt, nachfolgend gegebenenfalls kühlt und den Feststoff von gas- oder dampfförmigen Stoffen abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Temperatur von 800 bis 1200°C durch eine Flamme gebildet wird, die aus der Zündung eines Gemisches, welches wenigstens ein Wasserstoff enthaltendes Brenngas und ein Sauerstoff enthaltendes Gas enthält, resultiert.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 das molare Verhältnis von O₂ im sauerstoffenthaltenden Gas / wasserstoffenthaltendem Brenngas 0,8 bis 1,5 ist.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
im Bereich des Reaktors in dem die Temperatur von 800 bis 1200°C die mittlere
25 Verweilzeit 10 ms bis 1 s ist.
5. Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einer Hülle aus amorphem Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und wenigstens ein weiteres Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält,
dadurch gekennzeichnet, dass man,
30 in einem ersten Bereich eines Reaktors bei einer Temperatur von 650 bis 1000°C einen Strom umfassend

- a) Magnetitpartikel und/oder Maghemitpartikel
b) ein Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas und
c) Wasserdampf
zur Reaktion bringt, und in einem zweiten, dem ersten nachfolgenden, Bereich
5 des Reaktors bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, wobei die Temperatur im
zweiten Bereich geringer ist als im ersten Bereich, einen Strom umfassend
d) das den ersten Bereich verlassende Reaktionsgemisch und eine
Siliciumverbindung und
e) Wasserdampf
10 zur Reaktion bringt und das den zweiten Bereich verlassende Reaktionsgemisch
gegebenenfalls kühlt und nachfolgend den Feststoff von gas- oder
dampfförmigen Stoffen abtrennt.
6. Verfahren zur Herstellung von Partikeln mit einer Hülle aus amorphem
Siliciumdioxid und einem Kern, der Hämatit und wenigstens ein weiteres
15 Eisenoxid ausgewählt aus Magnetit und Maghemit enthält,
dadurch gekennzeichnet, dass man
in einem ersten Bereich eines Reaktors bei einer Temperatur von 650 bis
1000°C einen Strom umfassend
a) Magnetitpartikel und/oder Maghemitpartikel und einen Teil der
20 Gesamtmenge einer Siliciumverbindung und
b) ein Sauerstoff enthaltendes Gas oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas und
c) Wasserdampf
zur Reaktion bringt und in einem zweiten, dem ersten nachfolgenden, Bereich
des Reaktors bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, wobei die Temperatur im
25 zweiten Bereich geringer ist als im ersten Bereich, einen Strom umfassend
d) das den ersten Bereich verlassende Reaktionsgemisch und den
verbleibenden Teil der Gesamtmenge der Siliciumverbindung und
e) Wasserdampf
zur Reaktion bringt und das den zweiten Bereich verlassende Reaktionsgemisch
30 gegebenenfalls kühlt und nachfolgend den Feststoff von gas- oder
dampfförmigen Stoffen abtrennt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Temperatur von 650 bis 1000°C durch eine Flamme gebildet wird, die aus

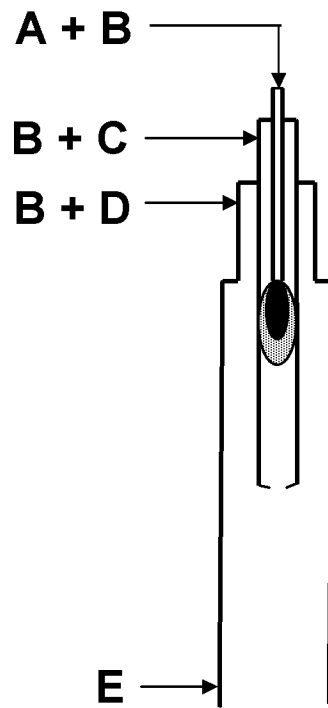
der Zündung eines Gemisches, welches wenigstens ein Wasserstoff enthaltendes Brenngas und ein Sauerstoff enthaltendes Gas enthält, resultiert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von O_2 im sauerstoffenthaltenden Gas / wasserstoffenthaltendem Brenngas 0,8 bis 1,5 ist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich des Reaktors in dem die Temperatur von 650 bis 1000°C die mittlere Verweilzeit 10 ms bis 2 s ist.
10. Verfahren nach Anspruch 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich des Reaktors in dem die Temperatur von 400 bis 800°C die mittlere Verweilzeit 0,1 bis 10 s ist.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Maghemitpartikel und/oder Magnetitpartikel in Form eines Aerosoles eingebracht werden.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Maghemitpartikel und/oder Magnetitpartikel einen mittleren Durchmesser von 10 nm bis 1 μ m aufweisen.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Siliciumverbindung aus der Gruppe bestehend aus $SiCl_4$, CH_3SiCl_3 , $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_3SiCl$, $HSiCl_3$, $(CH_3)_2HSiCl$ und $CH_3C_2H_5SiCl_2$, H_4Si , $Si(OC_2H_5)_4$ und/oder $Si(OCH_3)_4$, ausgewählt ist.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Maghemitpartikel und/oder Magnetitpartikel zur Siliciumverbindung, gerechnet als SiO_2 , 10:90 – 95:5 ist.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 5 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass im Bereich des Reaktors in dem die Temperatur von 400 bis 800°C ist, mehr als 50 mol-% der Siliciumverbindung eingebracht werden.



Figur 1



Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G49/00 C09C1/24
ADD.
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)
C01G C09C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2008 044384 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 10 June 2010 (2010-06-10) cited in the application paragraphs [0004] - [0044] examples 1-5 tables 1,2	1-15
A	----- US 4 280 918 A (HOMOLA ANDREW M ET AL) 28 July 1981 (1981-07-28) cited in the application column 2, line 40 - column 3, line 56 examples 1-3 -----	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 28 March 2012	Date of mailing of the international search report 05/04/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Marino, Emanuela
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/051827

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102008044384 A1	10-06-2010	CN 102239117 A	09-11-2011
		DE 102008044384 A1	10-06-2010
		EP 2364273 A1	14-09-2011
		KR 20110081901 A	14-07-2011
		US 2011207869 A1	25-08-2011
		WO 2010063557 A1	10-06-2010

US 4280918 A	28-07-1981	CA 1137296 A1	14-12-1982
		DE 3165604 D1	27-09-1984
		EP 0035633 A1	16-09-1981
		JP 1020491 B	17-04-1989
		JP 1534349 C	12-12-1989
		JP 56130838 A	14-10-1981
		US 4280918 A	28-07-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/051827

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01G49/00 C09C1/24
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01G C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2008 044384 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]) 10. Juni 2010 (2010-06-10) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0004] - [0044] Beispiele 1-5 Tabellen 1,2	1-15
A	-----	
	US 4 280 918 A (HOMOLA ANDREW M ET AL) 28. Juli 1981 (1981-07-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 3, Zeile 56 Beispiele 1-3	1-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
28. März 2012	05/04/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Marino, Emanuela

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051827

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102008044384 A1	10-06-2010	CN 102239117 A	09-11-2011
		DE 102008044384 A1	10-06-2010
		EP 2364273 A1	14-09-2011
		KR 20110081901 A	14-07-2011
		US 2011207869 A1	25-08-2011
		WO 2010063557 A1	10-06-2010

US 4280918 A	28-07-1981	CA 1137296 A1	14-12-1982
		DE 3165604 D1	27-09-1984
		EP 0035633 A1	16-09-1981
		JP 1020491 B	17-04-1989
		JP 1534349 C	12-12-1989
		JP 56130838 A	14-10-1981
		US 4280918 A	28-07-1981
