

(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
23. März 2006 (23.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/030001 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 3/06 (2006.01) **C01G 19/02** (2006.01)
C09C 3/12 (2006.01) **C09C 1/04** (2006.01)

(74) **Anwalt: JÖNSSON, Hans-Peter**; von Kreisler Selting
Werner, Deichmannhaus am Dom Bahnhofsvorplatz 1,
50667 Köln (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/054527

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. September 2005 (12.09.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102004045038.2
15. September 2004 (15.09.2004) DE
102004051644.8
15. September 2004 (15.09.2004) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): NANO GATE ADVANCED MATERIALS GMBH** [DE/DE]; Gewerbepark Eschbergerweg, 66121 Saarbrücken (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BURGARD, Detlef** [DE/DE]; Parkhausweg 1, 66333 Völklingen (DE). **SCHNADINGER, Christian** [DE/DE]; In Silven 18, 66780 Rehlingen-Siersburg (DE). **NASS, Rüdiger** [DE/DE]; Normandierung 12, 66292 Riegelsberg (DE).

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

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** SILICATE COATING

(54) **Bezeichnung:** SILIKAT-BESCHICHTUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for forming a silicate coating on particles and to the particles thus obtained, characterized in that a solution containing silicate is added to a dispersion of uncoated particles having a diameter of less than 50 µm and acoustic excitation occurs.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bildung einer Silikat- Beschichtung auf Partikeln sowie die so erhaltenen Partikel, dass dadurch gekennzeichnet, dass zu einer Dispersion der unbeschichtenden Partikel mit einem Durchmesser von kleiner 50 µm unter akustischer Erregung eine Silikat enthaltende Lösung gegeben wird.



WO 2006/030001 A1

Silikat-Beschichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Silikat-Beschichtung auf Partikeln sowie die so erhaltenen Partikel.

Es sind eine Vielzahl umhüllter Teilchen (Partikel) bekannt. Sie werden benötigt, wenn ein Teilchen mit bestimmten Eigenschaften, wie eine gegebene Lumineszenz, Absorption, Färbung etc. andere Eigenschaften nicht besitzt, die aber gleichfalls benötigt werden. So können biologische Marker durch Partikel vorgesehen werden, die aufgrund ihrer Lumineszenz besonders gut nachweisbar sind und aufgrund ihrer Hüllmaterialeigenschaften leicht eine Verbindung mit spezifischen Substanzen wie Enzymen oder dergleichen eingehen. Die Hüllen sind oftmals organisch, was die Anwendbarkeit einschränkt.

Auch sind in bestimmten Anwendungen nur einzelne Eigenschaften von Partikeln erwünscht, während andere Eigenschaften störend wirken. So gibt es eine Vielzahl von transparenten IR-Absorbern, die zugleich eine gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen ("transparent conductive oxides", TCO). Diese Leitfähigkeit bleibt oftmals sogar beim Einbau von Partikeln in eine Matrix erhalten, wie beispielsweise einen Lack und zwar selbst dann, wenn die Perkulationsgrenze unterschritten wird. Dies ist oftmals unerwünscht, etwa bei Verglasungen, weil die flächige Aufbringung auf Verglasungen zu leitenden Flächen führt, die - etwa in einem Gebäude oder Haus - die Mobilfunktelefonie beeinträchtigt. Hier werden die TCOs oder andere Substanzen als Zuschlagstoffe verwendet.

Zuschlagstoffe wie Additive, Füllstoffe, Pigmente und dergleichen werden in einer Vielzahl von Anwendungen benötigt. Sie verleihen einer Matrix, in welche sie eingearbeitet werden oder einem größeren Körper, an welchem sie chemisch oder physisch anhaften, bestimmte Eigenschaften, beispielsweise ein bestimmtes, gewünschtes optisches Verhalten. Wichtig dabei ist, dass die Zuschlagstoffe zwar die gewünschten Eigenschaften vorsehen müssen, aber zugleich keine negativen Auswirkungen etwa bezüglich der Beständigkeit oder Biokompatibilität beziehungsweise der biologischen und/oder lebensmittelrechtlichen Unbedenklichkeit herbeiführen dürfen.

Problematisch ist dies insbesondere dann, wenn die Zuschlagstoffe nicht in einer Matrix fest und zumindestens weitgehend unzugänglich eingearbeitet werden können und das Material, mit welchem der Zuschlagstoff zu verwenden ist, überdies wechselnden und/oder chemisch aggressiven Umgebungen ausgesetzt wird. Als Beispiel seien Zuschlagstoffe für faserige Materialien wie Baumwolle genannt. Es gibt Zuschlagstoffe, die auf den Baumwollfasern anhaften bleiben müssen, obwohl das Material zum Beispiel dem sauren Milieu von Hautschweiß und dergleichen ausgesetzt wird. Nichts anderes gilt auch für Zuschlagstoffe etwa für Papierfasern, Cellulose und dergleichen; hier sind zum Beispiel Titanoxid-Zuschlagstoffe als Weißmacher zu nennen. Gleichfalls problematisch sind Zuschlagstoffe, etwa für Druckfarben und Tinten, vor allem wenn die Druckerzeugnisse in häufigen Hautkontakt kommen, da eine Einbindung in Druckfarben in der Regel nicht sonderlich stabil ist.

Ein Zuschlagstoff, der aus Gründen seiner optischen Eigenschaften hohe Attraktivität besitzt, ist Indiumzinnoxid mit einem Sn-Gehalt von $7 \pm 0,5$ mol% und zwar bestimmt für die Verdruckung in Offsetdruck- und Tintenstrahlprozessen. Um diesen Stoff über seine optischen Eigenschaften hinaus attraktiver zu gestalten, ist es erforderlich, ihn in biokompatibler Form herzustellen. Dabei meint biokompatibel nicht zwingend nahrungsmitteltechnisch unbedenklich, aber doch in einer Form, die einen Kontakt mit solchen Materialien ungefährlich macht, wie weiter unten definiert.

Herstellungstechnische Probleme treten besonders dann auf, wenn zu druckende Pigmente in ihrer Biokompatibilität verbessert werden sollen beziehungsweise Pigmente mit verbesserter Biokompatibilität hergestellt werden sollen, die als Pigmente für den Druck verwendet werden sollen, ohne dass gewünschte Pigmenteigenschaften wie Partikelgröße signifikant anders beeinflusst werden. Es sind oftmals von Pigment zu Pigment unterschiedliche Herstellungsverfahren erforderlich, um gewünschte optische Eigenschaften und drucktechnische Eigenschaften bei ausreichender Biokompatibilität zu erhalten.

Ein relevantes Pigment ist beispielsweise Indiumzinnoxid mit $\pm 0,5$ mol% Zinngehalt und einer Partikelgröße kleiner $10 \mu\text{m}$. Effiziente Herstellungsverfahren für derartige Pigmente in biokompatibler Form sind wünschenswert.

Es gibt eine Reihe von Schutzrechten, die sich bereits mit Zuschlagstoffen befassen. Genannt sei beispielsweise die EP 0492 223 A2 betreffend silanisierte Pigmente und deren Verwendung zur

Vergilbungsinhibierung von pigmentierten Kunststoffen, in welcher die Erhöhung der Stabilität von Pigmentoberflächen gegen die Einwirkung von Luft, Sauerstoff, Wärme und Licht angesprochen wird und eine Chemiesorption von Silanverbindungen an Pigmente erwähnt wird, wobei die Pigmentbeschichtung insbesondere ohne Lösungsmittelzusatz oder Zusatz anderer Stoffe, wie Kopplungsreagentien, Trägerflüssigkeiten in einen Intensivmischer erfolgen soll. Weiter seien erwähnt die DE 198 17 286 betreffend ein mehrschichtiges Perlglanzpigment auf Basis eines opaken Substrates, wobei dieser Anmeldung unter anderem die Pigmentierung von Wert- und Sicherheitspapieren und von Verpackungen, sowie die Lasermarkierung polymerer Materialien und Papiere diskutiert; als Metalloxide erwähnt werden dort TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , ZnO , $(\text{SnSb})\text{O}_2$, Al_2O_3 , Mischungen davon, SiO_2 .

In der Schrift wird vorgeschlagen, Glimmerpigmente einer Teilchengröße ab etwa $10\text{ }\mu\text{m}$ so zu beschichten, dass sie einen besonders ausgeprägten Farbflop zeigen, was bedeutet, dass die Interferenzfarben des Glimmers sehr stark vom Betrachtungswinkel abhängen sollen. Die Verwendung in Autolacken wird beispielhaft erwähnt.

Weiter sei hingewiesen auf die EP 0 608 388 B1, die ein plättchenförmiges Pigment mit hohem Glanz und hohem Deckermögen oder hoher Transparenz offenbart, wobei dieses auf eine bestimmte Art und Weise hergestellt wird und mit einer Matrix zur Erzielung eines Glanzes versehen wird. Oberflächenmodifizierte Pigmente in Form von Titandioxidpigmenten und einer Schicht aus Boraten der Erdalkalimetalle oder Doppelboraten der Alkali und/oder Erdalkalimetalle sind offenbart in der EP 0 641 842 B1. Die DE 697 23

347 betrifft sphärische SiO₂-Teilchen mit einer Größe von 5 bis 500 nm und einer punktuellen Beschichtung mit Metalloxidteilchen mit einer Größe von weniger als 60 nm.

Die DE 100 22 037 A1 betrifft überdies IR-absorbierende Zusammensetzungen enthaltend transparente thermoplastische Polymere und oberflächenmodifizierte Oxidteilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 200 nm und organische NIR-Absorber, sowie deren Herstellung, deren Verwendung und daraus hergestellte Erzeugnisse.

EP 0 245 984 A1 beschreibt die Beschichtung von TiO₂-Partikeln mit Silikat. Die Zugabe der Silikatlösung während der Beschichtung findet bei einem pH-Wert wesentlich oberhalb des isoelektrischen Punktes von Titanoxid statt, ohne jeglichen Eintrag von zusätzlicher Energie. Der pH-Wert schwankt stark während dem Beschichtungsprozess. Ein unkontrollierbar schnelles Wachstum der Beschichtung während des Beschichtungsprozesses und die Beschichtung von Partikelagglomeraten kann mit diesem Verfahren nicht verhindert werden, weshalb auch in einem weiteren Schritt das entstandene Pigment wieder zerkleinert werden muss.

US 6,440,322 B1 beschreibt die Beschichtung von Eisenoxidpartikeln mit Silikat. Auch in diesem beschriebenen Verfahren wird der pH-Wert während der Beschichtung nicht konstant gehalten und liegt während der Beschichtung weit oberhalb von pH 8 und wird nach der Reaktion mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Auch in diesem Beschichtungsverfahren wird keine zusätzliche Energie eingetragen.

EP 1 477 465 A1 beschreibt die Beschichtung von Glassubstraten mit einem Beschichtungsmaterial von Partikeln aus Indiumzinnoxid und Partikeln aus Siliziumoxid. Bei der Herstellung des Beschichtungsmaterials werden die Indiumzinnoxidpartikel ohne vorher in Lösung oder dispergiert zu sein zu einer Mischung enthaltend Wasserglas und Siliziumoxidpartikel gegeben.

JP 2003-246965 beschreibt die Modifizierung von Partikeln aus Indiumzinnoxid mit Tetraethoxysilanen.

DE 697 08 085 T2 beschreibt die Beschichtung von Oxidpartikeln mit Siliziumdioxid, wobei kein zusätzlicher Energieeintrag stattfindet und die Beschichtung im stark alkalischen Milieu bei einem pH-Wert im Bereich von 8 bis 10 stattfindet. Bei diesem Beschichtungsverfahren wird weiterhin ein zusätzlicher Elektrolyt zwingend benötigt. Da die Beschichtung im stark alkalischen Milieu stattfindet, kommt es zu unkontrolliertem Wachstum der Beschichtung. Daher müssen die beschichteten Teilchen nach dem Trocknen atomisiert werden (vgl. S. 8, 3. Absatz).

Da die bisher bekannten Beschichtungsverfahren im stark alkalischen Milieu stattfinden, und eine Agglomeratbildung der zu beschichtenden Primärpartikel nicht verhindert werden kann, kommt es bei den bislang bekannten Verfahren zu unkontrolliertem Wachstum der Silikatbeschichtung während des Beschichtungsverfahrens oder auch zur Beschichtung von Agglomeraten der Primärpartikel statt der Primärpartikel selbst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es also ein Verfahren bereitzustellen, bei dem die Beschichtung gleichmäßig und kontrolliert auf die Partikel aufwachsen kann und sichergestellt ist, dass nicht Agglomerate der Primärpartikel sondern die Primärpartikel selbst beschichtet werden, wobei Partikel (Zuschlagstoffe) mit möglichst hoher Biokompatibilität entstehen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine stabile und reproduzierbare Veränderung der Oberflächenchemie von Primärpartikeln zu erzeugen, die zu erhöhter chemischer und mechanischer Stabilität führt.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst in einer ersten Ausführungsform durch ein Verfahren zur Herstellung einer Silikatbeschichtung auf Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer Dispersion der unbeschichtenden Partikel mit einem Durchmesser von kleiner 50 μm , unter akustischer Erregung eine Silikat enthaltende Lösung gibt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann das Zeta-Potential der Primärpartikel leicht angepasst werden, was zu einer verbesserten Dispergierbarkeit und einem einheitlichen Verhalten im elektrischen Feld (beispielsweise Geschwindigkeit in der Elektrophorese) führt. Anders also bei organischen Beschichtungen, wird das Material bei der Elektrophorese nicht aufgeweicht.

Durch die akustische Erregung beispielsweise in Form von Ultraschall während des Beschichtungsvorgangs werden die zu beschichtenden Partikel getrennt und möglicherweise gebildete Agglomerate von Primärpartikeln aufgebrochen. Dadurch, dass nicht Agglomerate sondern nur die Primärpartikel selbst beschichtet werden, sind die

resultierenden beschichteten Partikel mechanisch und chemisch wesentlich stabiler, da beschichtete Agglomerate durch „Aufflockung“ beziehungsweise Aggregatbildung leicht auseinandergebrochen werden können und so angreifbar sind.

Weiterhin kann durch das erfindungsgemäße Verfahren und vor allem die akustische Erregung während des Beschichtungsverfahrens ein Mahlen beziehungsweise Atomisieren nach der Trocknung des beschichteten Produktes überflüssig werden. Bei den bekannten Verfahren wurden zwangsläufig immer die agglomerierten Primärpartikel im Verbund als Agglomerate beschichtet. Dadurch wurden beim Mahlen die Oberflächen der Primärpartikel wieder exponiert und so die Eigenschaften des erhaltenen Pigments entscheidend verändert. Im Gegensatz dazu werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die akustische Erregung nur die Primärpartikel an sich beschichtet. Selbst wenn die beschichteten Partikel anschließend gemahlen werden sollten, so werden die möglicherweise beim Trocknen entstandenen Agglomerate zwar aufgebrochen, aber die Oberflächen der Primärpartikel werden nicht exponiert. So bleiben die Eigenschaften der beschichteten Partikel auch nach einem etwaigen Mahlvorgang erhalten.

Durch eine Silikathülle um ein Kernmaterial kann dessen gewünschte Eigenschaft in weitem Maße erhalten bleiben, obwohl die Oberflächeneigenschaften und insbesondere die chemische Angreifbarkeit signifikant verändert werden.

Insbesondere dann, wenn der Zuschlagstoff durch das Kernmaterial festgelegte optische Eigenschaften aufweisen soll, ist es möglich, diese

auch durch die Silikathülle hindurch und ungeachtet derselben zu erhalten. Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich, wie bevorzugt möglich, um einen als IR-Absorber dienenden Zuschlagstoff beziehungsweise ein Zuschlagmaterial handelt.

Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich, wie bevorzugt möglich, um einen als IR-Absorber oder der Lumineszenz dienenden Zuschlagstoff beziehungsweise ein Zuschlagmaterial handelt. Die elektrischen Eigenschaften können durch das erfindungsgemäße Verfahren signifikant verändert werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Teilchen sind signifikant stabiler als nicht umhüllte Teilchen. So können beispielsweise Titannitridteilchen erhalten werden, die auch in tropischen oder subtropischen Klimate wesentlich beständiger sind als unbehandelte Partikel, was die Verwendung in Solarabschirmungen begünstigt. Feuchtigkeit und/oder Oxidation beeinträchtigen die erfindungsgemäß hergestellten Kern-Hülle-Teilchen wesentlich weniger als reine Ausgangs-Kernteilchen.

Die so hergestellten Kern-Hülle-Teilchen sind in einer Vielzahl von Anwendungen einsetzbar, beispielsweise starker IR-Absorption und geringer Leitfähigkeit, wie sie sich bei gekapselten TCOs einstellt, für Verglasungsbeschichtungen, als Ausgangsmaterial für Marker, da auf die stabile Silikathülle ohne weiteres weitere Schichten aufgebracht werden können, beispielsweise solche aus einer für Analysezwecke eingesetzten Substanz, für farbige Beschichtungen mit sonst nur durch Sputtern aufgetragenen, weil relativ instabilen Materialien *et cetera*. Vorteilhaft ist hier stets zumindest eine der Eigenschaften gute Redispergierbarkeit, chemische Stabilität und Erhaltung wesentlicher optischer Eigenschaften des Kernmaterials. Diese erlauben auch die

Lagerung als Ausgangsmaterial des Produkts für weitere Zwecke wie Analysezwecke und/oder in der Halbleiterindustrie.

Die Zuschlagmaterialien der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise mit nanopartikulärem Ausgangsmaterial herstellbar, indem nanopartikuläres Ausgangsmaterial dispergiert wird, und zwar in wässrigem Medium, dabei ein dispersionsbegünstigender pH-Wert eingestellt wird, das silikathüllenbildende Sol-Gel-Material zugesetzt wird und das erhaltene Reaktionsprodukt wie erforderlich thermisch endbehandelt wird.

Es zeigt sich, dass die so hergestellten Partikel ihre die Forderung nach einer Verdruckbarkeit begründenden optischen Eigenschaften bewahren, dass aber doch eine sehr gute Biokompatibilität gegenüber Material gegeben ist, das nicht wie beschrieben hergestellt wurde, insbesondere gegenüber nicht mit Hülle versehenen Indiumzinnoxidpartikeln. Insbesondere ergibt sich eine hohe Biokompatibilität, wenn die verdruckten Pigmente einem sauren Milieu ausgesetzt werden. Die Aufbringung des hergestellten Materials kann später etwa durch Aufdrücken und/oder Sprühen, etwa im Wege konventioneller Drucktechniken wie kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Tintenstrahldruckmethoden, Offsetdruck *et cetera* erfolgen.

Das Verfahrensprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens weist also die durch die partikulären Kernteilchen der Ausgangspartikel vorgesehenen optischen Eigenschaften auf, hat eine hohe Stabilität der optischen Eigenschaften auch unter aggressiven chemischen Bedingungen und es gehen keine biologisch erkennbaren Gefahren von

Gegenständen behandelt mit dem Verfahrensprodukt (beispielsweise Faserstoff) aus. Dies gilt auch für die Verwendung des Zuschlagstoffs als Pigment in aufzusprühenden Flüssigkeiten.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise zunächst eine Dispersion der Partikel hergestellt werden, ein vorgegebener pH-Wert für die optimale Dispersion eingestellt werden und danach die Dispersion auf über Raumtemperatur erwärmt werden. Während der Zugabe der Silikatlösung (beispielsweise als Sol-Gel-Material) wird das System beispielsweise durch Ultraschall akustisch erregt. Im Verlauf der Beschichtungsreaktion findet eine Abscheidung der Silikathülle auf den zu beschichtenden Partikeln statt. Die Reaktionsmischung kann bis zum Abschluss der Reaktion und/oder danach weitergerührt, abgekühlt und abgetrennt werden. Die Abtrennung erfolgt beispielsweise durch Filtrieren. Der filtrierte Feststoff wird danach beispielsweise in einem Ofen thermisch nachbehandelt, und zwar bei einer Temperatur, die unterhalb der Sintertemperatur der Silikathülle liegt.

Der erhaltene Zuschlagstoff (Pigment) weist eine zur Verdrückung hinreichende Feinheit auf. Die Teilchengrößenverteilungsuntersuchung deutet daraufhin, dass allenfalls wenige beschichtete Agglomerate vorliegen, was drucktechnisch besonders günstig ist. Der Zuschlagstoff wird beispielsweise in aufzusprühenden Flüssigkeiten in einem kontinuierlichen Tintenstrahldruckverfahren verdrückt. Die so bedruckten flächigen Fasergebilde sind biokompatibel und erweisen sich für viele Zwecke als ausreichend säurestabil.

Vorteilhafterweise setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren unbeschichtete Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser in

einem Bereich von 15 nm bis 35 μm . Das erfindungsgemäße Verfahren bietet für große Partikel ab etwa 10 μm den entscheidenden Vorteil, dass diese Partikel bislang bei pH-Werten in der Nähe des isoelektrischen Punktes nur schwer in Dispersion gehalten werden. Für kleine Partikel bis zu einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von etwa 100 nm hat das erfindungsgemäße Verfahren den entscheidenden Vorteil, dass mit bekannten Verfahren hauptsächlich Agglomerate von Partikeln in dieser Größenordnung beschichtet werden konnten, da diese Partikel sehr leicht agglomerieren. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Agglomerate unmittelbar vor der Beschichtung durch die akustische Erregung zu Primärpartikeln aufgebrochen werden. So können erstmals zuverlässig auch sehr kleine Partikel zuverlässig als Primärpartikel beschichtet werden.

Liegt die Partikelgröße der unbeschichteten Partikel wesentlich unterhalb dieses bevorzugten Bereiches, so macht der Masseanteil der Beschichtung des beschichteten Partikels gegenüber dem Masseanteil des unbeschichteten Partikels einen immer größeren Anteil aus, so dass die Eigenschaften des unbeschichteten Partikels (beispielsweise optische Eigenschaften) immer weniger erhalten bleiben können. Liegt die Partikelgröße der unbeschichteten Partikel deutlich oberhalb des bevorzugten Bereiches, so können die Partikel bei den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens immer schwieriger stabil in der Dispersion gehalten werden.

Es sind mit der vorliegenden Erfindung Kern-Hülle-Teilchen unterschiedlicher Größe herstellbar. So sind Kernhüllteilchen einer Größe von mehreren μm genauso herstellbar wie nanopartikuläre Kern-Hülle-Teilchen. So sind durch geeignete Ausgangspartikelgrößen auch

Kern-Hülle-Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 0,5 μm herstellbar.

Das Verfahren kann der Herstellung beispielsweise von beschichtetem partikulärem Indiumzinnoxid dienen, insbesondere mit einem Durchmesser im Bereich kleiner 10 μm , ohne dass Probleme auftreten. Das Verfahren ist auch beispielsweise anwendbar für nanopartikuläres ITO mit einer Partikelgröße kleiner als 1 μm , beispielsweise für eine Partikelgröße von 5 nm bis wenigen 100 nm (beispielsweise 600 nm), genauso wie für Partikel mit einigen wenigen μm Größe. Insbesondere wird eine stabile und hochbiokompatible Substanz hergestellt.

Für den Fall, dass die unbeschichteten Partikel im wesentlichen aus Indiumzinnoxid bestehen, kann es auch besonders vorteilhaft sein, wenn die durchschnittliche Partikelgröße kleiner als 1 μm ist, insbesondere in einem Bereich von 5 nm bis 500 nm liegt.

Vorteilhafterweise liegt die Dicke der Beschichtung in einem Bereich von 10 bis 100 nm, insbesondere 15 bis 75 nm. Dadurch kann sichergestellt werden, dass die ursprünglichen Eigenschaften (beispielsweise optische Eigenschaften) der unbeschichteten Partikel auch im beschichteten Zustand weitgehend erhalten bleiben, und trotzdem ausreichende Biokompatibilität und mechanische und chemische Stabilität erreicht werden kann.

Die beschichteten Partikel weisen vorzugsweise einen Durchmesser auf, der 0,1 bis 50 % größer als der Durchmesser der unbeschichteten Partikel ist.

Als Kernmaterial kommen dispergierbare Partikel geeigneter Größe in Betracht. Bevorzugte Varianten des Verfahrens werden aber ausgeführt mit metallverbindungs-basiertem Kernmaterial, das halbleitend ist. Das Kernmaterial selbst kann vorteilhafterweise zumindest ausgewählt sein aus Sulfiden, Nitriden, Carbiden, Fluoriden und/oder Oxiden beziehungsweise Mischoxiden der Schwermetalle insbesondere von Indium, Arsen, Antimon, Gallium und/oder Zinn. Erwähnt seien explizit auch für das Kernmaterial Cd, In, Sn, Ti, Zr, Si, Al und Verbindungen davon, beispielsweise C-, N- oder Phosphat-Verbindungen, insbesondere von Ti. Erwähnt seien explizit Titancarbid, Titanitrid, Titancarbonitrid und die entsprechenden Oxoverbindungen, insbesondere Titanoxonitrid und Titanoxocarbonitrid sowie die entsprechenden Verbindungen der anderen genannten Elemente sowie Telluride, intermetallische Verbindungen, Arsenide und Selenide und Oxide. Die Verwendung von Agglomeraten und Mischungen der genannten Verbindungen sei offenbart. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sind auch pyrophore Substanzen handhabbar.

Das Kernmaterial kann besonders bevorzugt im Wesentlichen Indiumzinnoxid sein, ganz besonders bevorzugt mit einem Zinngehalt von 5 ± 3 mol%, und noch bevorzugter von $7 \pm 0,5$ mol%.

Die Konzentration der zu beschichtenden Partikel in der ursprünglichen Dispersion liegt vorzugsweise in einem Bereich von 5 bis 20 Gew.-%. Die Einhaltung dieser Konzentrationsgrenzen ist besonders wichtig, da die Aufbringung der Beschichtung auf die unbeschichteten Partikel nach statistischen Gesetzmäßigkeiten erfolgt. Grundsätzlich muss im Moment der Zudosierung des Beschichtungsmaterials in dem entsprechenden Volumenelement der Dispersion der zu beschichtenden Partikel

genügend Partikelanteil vorliegen, um das „ausfallende Kieselgel aufzunehmen“. Ist die Anfangskonzentration zu gering, besteht die Gefahr, dass sich Kristallkeime aus reinem Kieselgel bilden, die dann bevorzugt beschichtet werden. Dies würde dann in unvollständiger Beschichtung der zu beschichtenden Partikel resultieren. Ist die Anfangskonzentration der Dispersion der zu beschichtenden Partikel dagegen zu hoch, kann es während des erfindungsgemäßen Verfahrens zu deutlichen Viskositätssteigerungen kommen aufgrund der Bildung von „Netzstrukturen“, da sich die beschichteten Partikel zunahe kommen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mit den unbeschichteten Partikeln zunächst eine wässrige Dispersion gebildet. Als Lösungsmittel können neben dem Hauptbestandteil Wasser auch andere Lösungsmittel wie Alkohole (beispielsweise Methanol, Ethanol oder Isopropanol), Ether, Alkane oder andere Lösungsmittel enthalten. Besonders bevorzugt wird als Lösungsmittel jedoch Wasser eingesetzt.

Zu der Dispersion der unbeschichteten Partikel wird erfindungsgemäß eine Lösung enthaltend Silikat gegeben. Vorteilhafterweise ist das Silikat ein Erdalkali- oder Alkalisilikat, ganz besonders bevorzugt Kalium- oder Natriumsilikat. Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Silikat kann auch eine Mischung dieser Silikate sein. Die Konzentration der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silikatlösung liegt in einem Bereich von 10 bis 50 Gew.-%. Als Lösungsmittel für die Kaliumsilikatlösung kommen vorteilhafterweise die gleichen Lösungsmittel wie für die unbeschichteten Partikel in Frage, jedoch unabhängig von dem Lösungsmittel ausgewählt für die unbeschichteten Partikel. Vorteilhafterweise liegt das Gewichtsverhältnis im Silikat von SiO_2 zum Alkali- oder Erdalkalioxid in einem Bereich von

1,2 bis 2,2. Wird als Silikat Kaliumsilikat eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis von SiO_2 zu H_2O vorzugsweise in einem Bereich von 1,8 bis 1,9.

Es ist bevorzugt, wenn die kationischen Bestandteile der Silikathülle zumindest im Wesentlichen eine Größe von über 0,095 nm aufweisen. Es hat sich gezeigt, dass in solchen Fällen die Silikathülle die gewünschten Zuschlagsmaterialeigenschaften nicht negativ beeinflusst und die Hülle dennoch stabil ist.

Es ist möglich, eine solgelbasierte Hülle vorzusehen, das heißt insbesondere, eine Sol-Gelhülle, die auf Erdalkali- oder Alkalisilikatbasis aufgebaut ist.

Das Verhältnis des Volumens der Dispersion der unbeschichteten Partikel zum Volumen der Silikat enthaltenden Lösung liegt vorteilhafterweise in einem Bereich von 1 bis 3.

Vorteilhafterweise stellt man den pH-Wert während der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung auf mindestens 2,5 und weniger als 8 ein, insbesondere höchstens 7, besonders bevorzugt höchstens auf einen Wert 10 % oberhalb des isoelektrischen Punktes des zu beschichtenden Materials ein. Ein pH-Wert von weniger als 8 ist deshalb vorteilhaft, da so ein 100 %iges Ausfallen des Silikats sichergestellt werden kann. Ein pH-Wert von höchstens 7 ist deshalb vorteilhaft, da der Beschichtungsprozess dann effektiver und schneller abläuft.

Wichtig bei der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung ist die akustische Erregung, insbesondere durch Ultraschall. Dies ist

überraschend, da Ultraschall normalerweise eingesetzt wird, um Materialverbunde zu trennen. Im erfindungsgemäßen Verfahren soll ja jedoch das Beschichtungsmaterial mit dem Partikel verbunden werden. Der Einsatz von Ultraschall im erfindungsgemäßen Verfahren hat gegenüber den bekannten Verfahren zahlreiche Vorteile. So führt der Einsatz von akustischer Erregung wie beispielsweise Ultraschall dazu, dass die Beschichtung nicht mehr unkontrolliert auf die zu beschichtenden Partikel aufwächst und homogen wird. Bei den Beschichtungsverfahren des Standes der Technik kam es durch unkontrolliertes Wachstum zu blumenkohlartigen Strukturen auf der Oberfläche oder sogar zum Umwachsen verschiedener Primärpartikel mit dem Beschichtungsmaterial, so dass die entstehenden Partikel oder Partikelagglomerate bislang nach der Beschichtung aufgebrochen werden mussten (beispielsweise durch Mahlen oder Atomisieren). Dies ist jedoch mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wie bereits oben dargelegt nicht mehr notwendig. Selbst beim Mahlen der erfindungsgemäß hergestellten beschichteten Partikel bleiben im Gegensatz zum Stand der Technik die Eigenschaften der beschichteten Partikel erhalten.

Da das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren bei wesentlich niedrigeren pH-Werten als im Stand der Technik durchgeführt wird, sind die Ausgangsdispersionen der unbeschichteten Partikel zumeist relativ instabil, insbesondere bei Partikeln mit Durchmessern von mehr als 0,5 μm . Durch den Eintrag von akustischer Erregung können diese nahezu unstabilen Dispersionen zumindest temporär vollständig dispergiert werden, womit eine Beschichtung der Agglomerate verhindert wird und so nur Primärpartikel beschichtet werden. Akustische Erregung insbesondere Ultraschall wird vorteilhafterweise in einer Intensität im

Bereich von 0,02 bis 0,1 W/ml eingesetzt. Liegt die Intensität der akustischen Erregung unterhalb dieses Bereiches, so können die unter Umständen in der Dispersion vorhandenen Agglomerate nicht in Primärpartikel getrennt werden. Liegt die Intensität jedoch oberhalb dieses Bereiches, so kann die Beschichtung nicht hinreichend fest mit den Primärpartikeln verbunden werden.

Der pH-Wert wird während der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung vorteilhafterweise durch gleichzeitige Zugabe von Säure konstant gehalten. Konstant im Sinne der Erfindung heißt, dass der pH-Wert während der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung nicht mehr als 0,1 von dem anfänglich eingestellten pH-Wert abweicht. Dadurch kann eine im Vergleich zum Stand der Technik besonders gleichmäßige und glatte Beschichtung ohne übermäßige "Blumenkohl"-Strukturen erhalten werden.

Vorteilhafterweise können als Säuren Mineralsäuren oder organische Säuren oder Mischung derselben eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder auch organische Säuren wie konzentrierte Essigsäure eingesetzt. Die aliquote Konzentration der Säure liegt vorteilhafterweise in einem Bereich von 0,05 bis 2 Mol/l.

Die Zugabegeschwindigkeit der Silikat enthaltenden Lösung nimmt vorteilhafterweise vom Anfang der Zugabe bis zum Ende der Zugabe zu. So wird zu Beginn der Zugabe zunächst vorteilhaft Silikat enthaltende Lösung in einer Menge von 0,5 bis 1 Vol.-% der gesamten Silikat enthaltenden Lösung pro Minute zugegeben, während gegen Ende der Zugabe der Silikat enthaltende Lösung vorteilhafterweise zwischen 1

und 2 Vol.-% der gesamten Silikat enthaltende Lösung pro Minute zugegeben wird. Werden diese Bedingungen nicht beachtet, so kann es leicht zu Fehlstellen oder ungleichmäßiger Beschichtung kommen.

Vorteilhafterweise stellt man die Temperatur der Dispersion während der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung in einem Bereich zwischen 50 und 95 °C ein. Liegt die Temperatur unterhalb dieses Bereiches, kann leicht eine Viskositätserhöhung („Vergelung“) auftreten, die den Beschichtungsprozess erheblich behindern kann. Liegt die Temperatur jedoch oberhalb dieses Bereiches, so kann dies zu einer Viskositätserhöhung durch erhebliche Verdampfung von Lösungsmittel führen.

Vorteilhafterweise liegt die Ausgangskonzentration der Dispersion der zu beschichtenden Teilchen in einem Bereich von 7 bis 25 Gew.-%.

Nach Abschluss der Zugabe der Silikat enthaltende Lösung kann die resultierende Mischung vorteilhafterweise für einen Zeitraum von 0,5 bis 3 h bei den gleichen oder unterschiedlichen Bedingungen weiter gerührt werden.

Nach der Zugabe der Silikat enthaltende Lösung oder gegebenenfalls nach einem daran anschließenden Rührprozess wird das Lösungsmittel abgetrennt. Diese Trennung geschieht vorteilhafterweise durch Filtrieren, Zentrifugieren, Gefriertrocknen oder Sprühtrocknen. Gegebenenfalls werden bei dieser Trennung auch Kalium- und/oder Chloridionen abgetrennt. Zur besseren Abtrennung können die beschichteten Partikel auch agglomeriert werden, beispielsweise durch

Zugabe von Flockungsmittel oder Veränderung des pH-Wertes in die Nähe des isoelektrischen Punktes.

Anschließend wird der abgetrennte Feststoff vorteilhafterweise getrocknet. Dies geschieht bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 300 °C, auf jeden Fall jedoch bei einer Temperatur unterhalb der Sintertemperatur des eingesetzten Silikats. Besonders bevorzugt findet die Trocknung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 60 und 150 °C statt. Diese Trocknung geschieht vorteilhafterweise in einem Ofen oder einem Trockenschrank und erstreckt sich vorzugsweise über einen Zeitraum von 1 h bis 18 h.

Mit dem Zuschlagmaterial können insbesondere faserige Materialien versehen werden. Bei den faserigen Materialien kann es sich um Kunstfasern oder faserige Materialien auf natürlicher, insbesondere pflanzlicher Basis handeln. Erwähnt seien insbesondere die Verwendung mit Baumwollstoffen, wo etwa durch die Aufbringung von Zuschlagstoffen Farbeffekte erzielt werden können und/oder eine gewünschte IR-Absorption, die im Markenkleidungsbereich auch zur Echtheitsprüfung herangezogen werden kann, ohne das sichtbare Design des Materials zu beeinträchtigen. Nichts anderes gilt bei der Verwendung der Zuschlagstoffe, die zusammen mit anderen faserigen Materialien, wie Cellulose und typisch cellulosebasierten Stoffen, wie zum Beispiel Papieren, insbesondere solchen, die biologisch unbedenklich sein müssen, etwa weil sie wie Kaugummipapiere lebensmittelecht zu sein haben, oder Geldscheine oder Hygienepapiere und -utensilien, die in Kontakt mit menschlicher Haut kommen können, insbesondere dann auch, wenn diese feucht ist. Die Verwendbarkeit insbesondere in saurem Milieu muss dann gegebenenfalls ebenfalls

sichergestellt sein. Die Aufbringung des Zuschlagmaterials kann bei der Fasermaterialerzeugung oder später, etwa durch Aufdrucken und/oder Sprühen erfolgen.

Die Partikel werden vorteilhafterweise einem faserigen pflanzlichen Material vor dessen Verarbeitung zu einem großflächigen Fasergebilde beziehungsweise Faserstoff zugesetzt. Das so erhaltene Material nach Ausbildung des großflächigen Faserstoffes weist die durch die nanopartikulären Kernteilchen vorgesehenen optischen Eigenschaften auf, hat eine hohe Stabilität der optischen Eigenschaften auch unter aggressiven chemischen Bedingungen und es gehen keine biologisch erkennbaren Gefahren von dem Faserstoff aus. Nichts anderes gilt bei Verwendung des Zuschlagstoffes als Pigment in aufzusprühenden Flüssigkeiten.

In einer weiteren Ausführungsform wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst durch Partikel mit einer Silikatbeschichtung insbesondere hergestellt nach dem oben beschriebenen Verfahren, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Silikatbeschichtung eine Dicke in einem Bereich von 5 bis 75 nm Dicke aufweist und der Durchmesser des beschichteten Partikels höchstens 50 % größer als der Durchmesser des unbeschichteten Partikels ist.

Vorteilhafterweise bestehen die Partikel aus Indiumzinnoxid, das einen Zinngehalt in einem Bereich von $7 \pm 0,5$ mol% aufweist. Die Indiumzinnoxidpartikel weisen dank der Silikatbeschichtung gute Biokompatibilität auf.

Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1: Beschichtung von Nano-Indiumzinnoxid mit SiO₂

In einem 1000 ml-Becherglas wurden 400 g einer (sauer stabilisierten) 10 Gew.-%igen wässrigen handelsüblichen ITO-Dispersion einer Partikelgröße von weniger als 50 µm vorgelegt. Der pH-Wert betrug etwa 3.

Die Dispersion wurde auf 75 °C aufgeheizt und die Temperatur ± 2 °C konstant gehalten. Es erfolgte die kontinuierliche Zugabe von 240 g einer verdünnten Kaliumsilikatlösung mit einer Konzentration von 185 g/l im Verlauf von 95 min. Die eingesetzte Kaliumsilikatlösung wies ein Gewichtsverhältnis von SiO₂ : K₂O von 1,85 : 1 ($\pm 0,05$) auf.

Während der gesamten Zugabe und der pH-Wert auf $\pm 0,1$ durch gleichzeitige Zugabe einer HCl-Lösung mit $c = 0,5$ mol/l (aliquote Konzentration) konstant gehalten und mittels einer Ultraschallsonotrode aus Titan unmittelbar an der Zugabestelle mit einer Leistung von 60 W beschallt.

Nach Beendigung der Zugabe wurde durch Zugabe einer 10 %igen KOH-Lösung der pH-Wert auf 5,5 verschoben, bis eine deutlich sichtbare Koagulation eintrat. Die Dispersion wurde druckfiltriert und gewaschen. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 60 °C getrocknet.

Vergleichsbeispiel 1: Beschichtung ohne Ultraschallbeaufschlagung

Analog zu Beispiel 1 wurde dasselbe Verfahren ohne Ultraschallbeaufschlagung durchgeführt.

Eigenschaften der Pulver:

Beschichtetes Pulver aus Beispiel 1

Das beschichtete Nano-ITO wies während eines Zeitraumes von 30 min gegenüber einer 5 %igen HCl-Lösung eine Stabilität von >95 % auf. Im Vergleich dazu wies unbeschichtetes Ausgangsmaterial unter den gleichen Bedingungen eine Stabilität von <25 % auf.

Nach Anwendung geeigneter Dispersionstechniken konnten folgende Teilchengrößenverteilungen gemessen werden:

Volumenverteilung	D50	D90	D99
Ausgangsmaterial vor der Beschichtung	45 nm	66 nm	86 nm
Beschichtet mit SiO ₂	56 nm	91 nm	126 nm

Beschichtetes Pulver aus Vergleichsbeispiel 1:

Ohne Ultraschall-Eintrag: signifikante Erhöhung der Teilchengrößenverteilung durch Beschichten von Agglomeraten und

damit einhergehend geringere mechanische und chemische Stabilität (größere „Aufflockungen“ und Aggregatbildungen = Hebelwirkung gegenüber mechanischen Angriffen). Das beschichtete Nano-ITO wies während eines Zeitraumes von 30 min gegenüber einer 5 %igen HCl-Lösung eine Stabilität von 25 % auf.

Volumenverteilung	D50	D90	D99
Ausgangsmaterial vor der Beschichtung	45 nm	66 nm	86 nm
Beschichtet mit SiO ₂	195 nm	485 nm	1126 nm

Beispiel 2: Beschichtung von Nano-Zinkoxid mit SiO₂

In einem 1000 ml-Becherglas wurden 400 g einer neutral stabilisierten 10 %igen wässrigen ZnO-Dispersion mit einer Teilchengröße von weniger als 50 µm vorgelegt. Der pH-Wert betrug etwa 7.

Die Dispersion wurde auf 75 °C aufgeheizt und die Temperatur ± 2 °C konstant gehalten. Es erfolgte die kontinuierliche Zugabe von 240 g einer verdünnten Kaliumsilikatlösung mit einer Konzentration von 370 g/l im Verlauf von 95 min. Die eingesetzte Kaliumsilikatlösung wies ein Gewichtsverhältnis SiO₂ : K₂O von 1,85 : 1 ($\pm 0,05$) auf.

Während der gesamten Zugabe wurde der pH-Wert auf $\pm 0,1$ durch gleichzeitige Zugabe einer HCL-Lösung mit $c = 1$ mol/l (aliquote

Konzentration) konstant gehalten und mittels einer Ultraschallsonotrode aus Titan unmittelbar an der Zugabestelle mit einer Leistung von 60 W beschallt.

Nach Beendigung der Zugabe wurde zur Koagulation 100 g festes Kaliumchlorid zugegeben. Die Dispersion wurde druckfiltriert und gewaschen. Der Filterkuchen wurde für 2 h bei 300 °C getrocknet.

Eigenschaften:

Das beschichtete Nano-ZnO wies während eines Zeitraums von 30 min gegenüber einer 5 %igen HCl-Lösung eine Stabilität von >90 % auf. Das entsprechende, nicht beschichtete ZnO Pulver zeigte eine Stabilität von <5 %.

Mit geeigneten Dispersionstechniken konnten folgende Teilchengrößenverteilungen gemessen werden.

Volumenverteilung	D50	D90	D99
Ausgangsmaterial vor der Beschichtung	153 nm	250 nm	2300 nm
Beschichtet mit SiO ₂	170 nm	280 nm	2450 nm

Beispiel 3: Beschichtung von Bornitrid mit SiO₂

In einem 1000 ml-Becherglas wurden 450 g einer 10 %igen wässrigen Dispersion von Bornitrid einer Partikelgröße von weniger als 50 µm vorgelegt. Der pH-Wert betrug etwa 8.

Die Dispersion wurde auf 75 °C aufgeheizt und die Temperatur ± 2 °C konstant gehalten. Es erfolgte die kontinuierliche Zugabe von 200 g einer verdünnten Kaliumsilikatlösung mit einer Konzentration von 370 g/l im Verlauf von 95 min. Die eingesetzte Kaliumsilikatlösung wies ein Gewichtsverhältnis SiO₂ : K₂O von 1,85 : 1 ($\pm 0,05$) auf.

Während der gesamten Zugabe wurde der pH-Wert auf $\pm 0,1$ durch gleichzeitige Zugabe einer HCl-Lösung mit $c = 1$ mol/l (aliquote Konzentration) konstant gehalten und mittels einer Ultraschallsonotrode aus Titan unmittelbar an der Zugabestelle mit einer Leistung von 60 W beschallt.

Nach Beendigung der Zugabe wurde die Dispersion druckfiltriert und gewaschen. Der Filterkuchen wurde 2 h bei 300 °C getrocknet.

Eigenschaften:

Mit geeigneten Dispersionstechniken konnten folgende Teilchengrößenverteilungen gemessen werden:

Volumenverteilung	D50	D90	D99
Ausgangsmaterial vor der Beschichtung	2,89 µm	6,10 µm	9,17 µm
Beschichtet mit SiO ₂	2,78 µm	5,97 µm	9,20 µm

Eine Verringerung der eingebrachten Ultraschall-Leistung führte zu einer signifikanten Erhöhung der Teilchengrößenverteilung und damit einhergehend zu geringeren mechanischen und chemischen Stabilitäten (größere „Aufflockungen“ und Aggregatbildungen = Hebelwirkung gegenüber mechanischen Angriffen).

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Silikatbeschichtung auf Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einer Dispersion der unbeschichtenden Partikel mit einem Durchmesser von kleiner 50 μm unter akustischer Erregung eine Silikat enthaltende Lösung gibt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man unbeschichtete Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser in einem Bereich von 15 nm bis 35 μm beschichtet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den pH-Wert während der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung auf mindestens 2,5 und weniger als 8, insbesondere höchstens 7, jedoch höchstens 10 % oberhalb des isoelektrischen Punktes des zu beschichtenden Materials einstellt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den pH-Wert während der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung durch gleichzeitige Zugabe von Säure konstant hält.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Temperatur der Dispersion während der Zugabe der Silikat enthaltenden Lösung in einem Bereich zwischen 50 und 95 $^{\circ}\text{C}$ einstellt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Ausgangskonzentration der Dispersion der zu beschichtenden Partikel in einem Bereich von 7 bis 25 Gew.-% einstellt.

7. Partikel mit einem Durchmesser von kleiner 50 μm mit einer Silikatbeschichtung einer Dicke von 5 bis 75 nm wobei der Durchmesser des beschichteten Partikels höchstens 50 % größer als der Durchmesser des unbeschichteten Partikels ist.

8. Partikel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel aus Indiumzinnoxid bestehen, das einen Zinngehalt in einem Bereich von $7 \pm 0,5 \text{ mol\%}$ aufweist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/054527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C3/06 C09C3/12 C01G19/02 C09C1/04

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)

C09C C01G

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 595 471 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LIMITED) 4 May 1994 (1994-05-04) claims 1,4; examples 1-9	1-8
A	US 6 132 773 A (AMICHE ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) column 3, line 3 - column 4, line 13; claims 1-10	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

16 November 2005

Date of mailing of the international search report

24/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/054527

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0595471	A	04-05-1994	AT 138965 T	15-06-1996
			AU 665674 B2	11-01-1996
			AU 4867493 A	05-05-1994
			CA 2107193 A1	25-04-1994
			CN 1086232 A	04-05-1994
			DE 69302988 D1	11-07-1996
			DE 69302988 T2	10-10-1996
			DK 595471 T3	01-07-1996
			ES 2088235 T3	01-08-1996
			FI 934686 A	25-04-1994
			JP 6192593 A	12-07-1994
			NO 933781 A	25-04-1994
			ZA 9307305 A	22-04-1994
US 6132773	A	17-10-2000	AU 2704497 A	12-11-1997
			BR 9708797 A	03-08-1999
			CN 1216567 A	12-05-1999
			DE 69708085 D1	13-12-2001
			DE 69708085 T2	06-06-2002
			EP 0900256 A1	10-03-1999
			FR 2747668 A1	24-10-1997
			WO 9740106 A1	30-10-1997
			JP 3121842 B2	09-01-2001
			JP 11508639 T	27-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/054527

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09C3/06 C09C3/12 C01G19/02 C09C1/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C C01G		
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, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 595 471 A (TIOXIDE GROUP SERVICES LIMITED) 4. Mai 1994 (1994-05-04) Ansprüche 1,4; Beispiele 1-9	1-8
A	US 6 132 773 A (AMICHE ET AL) 17. Oktober 2000 (2000-10-17) Spalte 3, Zeile 3 - Spalte 4, Zeile 13; Ansprüche 1-10	1-8
☐ 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 16. November 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/11/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Buestrich, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/054527

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0595471 A	04-05-1994	AT 138965 T	15-06-1996
		AU 665674 B2	11-01-1996
		AU 4867493 A	05-05-1994
		CA 2107193 A1	25-04-1994
		CN 1086232 A	04-05-1994
		DE 69302988 D1	11-07-1996
		DE 69302988 T2	10-10-1996
		DK 595471 T3	01-07-1996
		ES 2088235 T3	01-08-1996
		FI 934686 A	25-04-1994
		JP 6192593 A	12-07-1994
		NO 933781 A	25-04-1994
		ZA 9307305 A	22-04-1994
US 6132773 A	17-10-2000	AU 2704497 A	12-11-1997
		BR 9708797 A	03-08-1999
		CN 1216567 A	12-05-1999
		DE 69708085 D1	13-12-2001
		DE 69708085 T2	06-06-2002
		EP 0900256 A1	10-03-1999
		FR 2747668 A1	24-10-1997
		WO 9740106 A1	30-10-1997
		JP 3121842 B2	09-01-2001
		JP 11508639 T	27-07-1999