

(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
19. April 2012 (19.04.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/048985 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01G 49/00 (2006.01) **C09J 11/02** (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) **C09J 11/04** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/066203

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2011 (19.09.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010042505.2 15. Oktober 2010 (15.10.2010) DE
102011003502.8 2. Februar 2011 (02.02.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rel-
linghauser 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). **YILMAZ, Nuh** [TR/DE]; Tiefen-
orter Ring 9, 63165 Mühlheim/Main (DE). **MINISTER,**
Frank [DE/DE]; Leipziger Straße 21, 36396 Steinau
(DE). **SCHOLZ, Mario** [DE/DE]; Weinbergstraße 35,
63584 Gründau (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,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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)

(54) Title: ENCAPSULATED IRON OXIDE PARTICLES

(54) Bezeichnung : UMHÜLLTE EISENOXIDPARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to encapsulated iron oxide particles having a needle shape, and comprising a core containing magnetite and magnetite, and a shell containing a metal oxide or metalloid oxide. Said particles are produced in that an aerosol comprising needle-shaped FeOOH particles and optionally shell material particles is brought to reaction in a high temperature zone in a reducing gas atmosphere, and subsequently the material mixture obtained is brought into contact with a quantity of gas comprising oxygen sufficient for completely oxidizing the material mixture, and optionally a plurality of shell material outlet compounds are added, the material mixture is subsequently cooled, and the solids are separated out. The encapsulated iron oxide particles comprise silicone rubber.

(57) Zusammenfassung: Umhüllte Eisenoxidpartikel, die nadelförmig sind, einen Magnetit und Magnetit umfassenden Kern und eine ein Metalloxyd oder Metalloxyd umfassende Hülle aufweisen. Sie werden hergestellt, indem man in einer Hochtemperaturzone nadelförmige FeOOH-Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthaltendes Aerosol in einer reduzierenden Gasatmosphäre zur Reaktion bringt, und nachfolgend das erhaltene Stoffgemisch mit einer Menge eines sauerstoffhaltenden Gases in Kontakt bringt, die ausreicht das Stoffgemisch vollständig zu oxidieren und gegebenenfalls mehrere Hüllstoff-Ausgangverbindungen hinzu gibt, das Stoffgemisch nachfolgend abkühlt und den Feststoff abtrennt. Silikonkautschuk enthaltend die umhüllten Eisenoxidpartikel.



WO 2012/048985 A1

Umhüllte Eisenoxidpartikel

Die Erfindung betrifft mit einem Metalloxid umhüllte Eisenoxidpartikel, deren
5 Herstellung und Verwendung. Die Erfindung betrifft weiterhin ein diese
Partikel enthaltenden Silikonkautschuk.

Die induktive Erwärmung von Verbunden, die magnetische Partikel
enthalten, ist ein vielversprechender Weg zu einer raschen und schonenden
Aushärtung von Adhäsivverbunden oder zur Vernetzung von Polymeren. Es
10 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 Phasen zu verhindern.

Prinzipiell lassen sich solche Partikel aus Lösungsmittel basierenden
15 Systemen, beispielsweise Sol-Gel-Routen oder Fällungsreaktionen, wie auch
durch Gasphasenreaktionen erhalten. In der WO 2010/063557 werden mit
Siliciumdioxid umhüllte Eisenoxidpartikel offenbart, die sich ideal zur
induktiven Erwärmung eignen.

Bei speziellen Anwendungen hat es sich jedoch gezeigt, dass schnellere
20 Aufheizraten wünschenswert wären. Es war daher die technische Aufgabe,
Partikel bereitzustellen, mit denen vorteilhaften Eigenschaften der in
WO 2010/063557 offenbarten Partikel beibehalten werden können und
gleichzeitig die Aufheizrate beim induktiven Erwärmen gegenüber dem Stand
der Technik deutlich zu erhöhen.

25 Gegenstand der Erfindung sind teilweise oder vollständig umhüllte
Eisenoxidpartikel, die nadelförmig sind, einen Maghemit und Magnetit
umfassenden Kern und eine ein Metalloxid oder Metalloidoxid umfassende
Hülle aufweisen.

Der Nachweis der Eisenoxidmodifikationen Maghemit und Magnetit, sowie
30 Hämatit kann bevorzugt mittels Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

- 2 -

Die umhüllten Eisenoxidpartikel weisen bevorzugt eine Länge von 0,2 bis 5,0 μm und eine Breite von 0,1 bis 3 μm , bei einem Längen-/Breiten-Verhältnis von 2:1 bis 20:1 auf. Die erfindungsgemäßen Partikel weisen eine nur geringe oder keine Porosität auf und die BET-Oberfläche beträgt in der Regel
5 1 bis 50 m^2/g , bevorzugt 5 bis 20 m^2/g .

Das Hüllmaterial ist fest und irreversibel mit dem Eisenoxidanteil verbunden. Es kann in Form isolierter und/oder aggregierter, weitestgehend sphärischer Partikel auf dem nadelförmigen FeOOH-Partikel vorliegen (schematisch in Figur 1A). Es ist ebenso möglich, dass die isolierten und/oder aggregierten,
10 weitestgehend sphärischen Partikel von einer Matrix des Hüllmaterials umgeben sind (schematisch in Figur 1B). Unter Matrix ist dabei ein weitestgehend gleichmäßig verteilte Menge des Hüllmaterials auf dem nadelförmigen FeOOH-Partikel zu verstehen, wobei dieses Hüllmaterial keine diskreten Partikel in einer TEM-Aufnahme (TEM = Transmissions-
15 Elektronen Mikroskopie) zeigt. Schließlich ist es auch möglich, dass die Matrix die alleinige Umhüllung darstellt (schematisch Figur 1C).

Der mittlere Durchmesser der weitestgehend sphärischen Partikel kann bevorzugt 2 bis 50 nm betragen. Die Dicke der Hülle kann 2 bis 100 nm betragen, wobei eine Dicke von 5 bis 50 nm besonders bevorzugt ist.

20 Als Hüllmaterial kommen beispielsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Titanoxid oder Zirkonoxid in Frage. Weiterhin kann das Hüllmaterial ein Mischoxid, beispielsweise Silicium-Aluminium-Mischoxid umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst oder besteht das Hüllmaterial aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Titanoxid oder Zirkonoxid.
25 Besonders bevorzugt ist Siliciumdioxid.

Der Kern der erfindungsgemäßen Partikel umfasst Maghemit und Magnetit. Die Anteile dieser Bestandteile können variabel eingestellt werden. So können die erfindungsgemäßen Partikel ein Maghemit/Magnetit-Verhältnis von 99:1 bis 1:99, bevorzugt 50:50 bis 20:80 aufweisen.

- 3 -

Darüber hinaus kann der Kern auch Anteile an Hämatit aufweisen. Dieser Anteil kann bis zu 60%, bezogen auf die Summe von Magnetit, Maghemit und Hämatit, alle gerechnet als Fe_2O_3 , betragen. In der Regel liegt der Anteil bei 5 bis 40%.

- 5 In einer besonderen Ausführungsform beträgt der mittels Röntgendiffraktometrie bestimmte Anteil an Magnetit 20 bis 80%, an Maghemit 10 bis 50% und an Hämatit 3 bis 20%, jeweils bezogen auf Fe_2O_3 , wobei sich die Anteile auf 100% addieren.

- 10 In einzelnen Fällen können die erfindungsgemäßen Partikel bis zu 2 Gew.-%, in der Regel aber weniger als 1 Gew.-% alpha-Eisen enthalten.

- 15 Die erfindungsgemäßen umhüllten Eisenoxidpartikel sollten wenigstens einen Anteil an Eisenoxid, gerechnet als Fe_2O_3 , von mehr als 50 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt beträgt der Anteil an Eisenoxid 60 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt 80 bis 90 Gew.-%. Die Angaben sind so zu verstehen, dass die Differenz zu 100 Gew.-% dem Anteil des Hüllstoffes entspricht.

- 20 Es kann je nach der späteren Verwendung der Partikel mit einem möglichst geringen Anteil an Chlorid gewünscht sein. Die erfindungsgemäßen Partikel weisen in der Regel nicht mehr als 1 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 500 ppm, Chlorid auf. Niedrigere Chloridwerte werden beispielsweise erreicht, wenn chlorarme oder chlorfreie Ausgangsverbindungen bei der Herstellung eingesetzt werden. In diesen Fällen ist der Gehalt an Chlorid in der Regel kleiner als 100 ppm.

- 25 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die erfindungsgemäßen Partikel eine weitestgehend oder vollständige geschlossene Hülle aufweisen. Als Maß hierfür kann ein Verfahren herangezogen werden, bei dem man bei Raumtemperatur 0,33 g der Partikel 15 Minuten lang in Kontakt mit 20 ml 1 N Salzsäurelösung bringt und die Salzsäure nachfolgend weniger als 50 ppm, bevorzugt weniger als 30 ppm, besonders bevorzugt weniger als 10 ppm Eisen aufweist. Ein Teil der Lösung wird anschließend mittels geeigneter

- 4 -

Analysetechniken, beispielsweise ICP (inductively coupled plasma spectroscopy) untersucht.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der umhüllten Eisenoxidpartikel bei dem man

- 5 a) in einer Hochtemperaturzone, vorzugsweise bei Temperaturen von wenigstens 550°C, bevorzugt 550 bis 1200°C, ein nadelförmiges FeOOH-Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthaltendes Aerosol in einer reduzierenden Gasatmosphäre, bevorzugt Wasserstoff oder Formiergas, zur Reaktion bringt, und nachfolgend das erhaltene
10 Stoffgemisch mit einer Menge eines sauerstoffenthaltenden Gases, bevorzugt Luft, in Kontakt bringt, die ausreicht das Stoffgemisch vollständig zu oxidieren und
- b) gegebenenfalls nachfolgend an einer oder mehreren Stellen ausserhalb der Hochtemperaturzone, bei denen die Temperatur bevorzugt 300 bis
15 800°C, besonders bevorzugt 550°C bis 750°C und ganz besonders bevorzugt 600 bis 700°C beträgt, eine oder mehrere Hüllstoff-Ausgangverbindungen hinzugibt,
- c) wobei gilt, dass
20 die Hüllstoffpartikel im Aerosol gemäß a) und/oder Hüllstoff-Ausgangverbindungen gemäß b) eingesetzt werden, wobei die Summe der Hüllstoffpartikel und der Hüllstoff-Ausgangverbindungen, gerechnet als Metalloxid oder Metalloidoxid, der Menge an Metalloxid oder Metalloidoxid entspricht, wie sie im späteren umhüllten Eisenoxidpartikel vorliegt, wobei der Eisenoxidanteil
25 als Fe_2O_3 berechnet ist,
- d) das Stoffgemisch nachfolgend abkühlt und den Feststoff abtrennt.

Gewöhnlich wird das unter a) genannte sauerstoffenthaltende Gas im Überschuss eingesetzt. Dabei hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Verhältnis von eingesetztem sauerstoffenthaltendem Gas zu stöchiometrisch
30 für die vollständige Umsetzung benötigtem Gas 1,01 bis 5 und besonders

- 5 -

bevorzugt 1,05 bis 1,25 ist. Das nach dieser Umsetzung vorliegende, Wasser enthaltende Stoffgemisch kann in einem Folgeschritt mit einer Hüllstoff-Ausgangsverbindung weiter umgesetzt werden.

Das Merkmal c) das besagt, dass Hüllstoffpartikel im Aerosol und/oder
5 Hüllstoff-Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, ist so zu verstehen, dass der spätere Siliciumdioxidanteil in den erfindungsgemäßen Partikeln aus

a) den im Aerosol vorliegenden Hüllstoffpartikeln oder
b) den Hüllstoff-Ausgangsverbindungen oder
10 c) einer Kombination aus a) und b) herrührt.

Aus den genannten Möglichkeiten resultieren verschiedenartige erfindungsgemäße Partikel wie sie in Figur 1 gezeigt sind. Demnach liefert die Variante a) Partikel mit der Struktur A,
15 die Variante b) Partikel mit der Struktur C und die Variante c) Partikel mit der Struktur B.

Die Hochtemperaturzone kann beispielsweise in Form einer externen Beheizung bereitgestellt werden. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt Hochtemperaturzone eine Flamme dar,
20 die gebildet wird, indem man in einem vom Aerosol räumlich getrennten Reaktionsraum ein Gemisch eines wasserstoffhaltigen Brenngases, bevorzugt Wasserstoff, und eines sauerstoffenthaltenden Gases, bevorzugt Luft, zündet. Dabei soll das Verhältnis von Sauerstoff im eingesetzten sauerstoffenthaltenden Gas zum zur Umsetzung des wasserstoffhaltigen
25 Brenngases erforderlichen Sauerstoff, in mol/mol, bevorzugt wenigstens 1,01, besonders bevorzugt 1,01 bis 5 und ganz besonders bevorzugt 1,05 bis 1,25 sein.

- 6 -

Figur 2A zeigt schematisch eine Anordnung bei der die Hochtemperaturzone durch eine Flamme die gebildet wird, indem man in einem vom Aerosol räumlich getrennten Reaktionsraum ein Gemisch eines wasserstoffhaltigen Brenngases und eines sauerstoffenthaltenden Gases zündet. Dabei gilt:

- 5 A: nadelförmige FeOOH-Partikel, gegebenenfalls Hüllstoffpartikel, und Trärgas
- B: reduzierendes Gas
- C: wasserstoffhaltiges Brenngas und sauerstoffenthaltendes Gas
- D: Hüllstoff-Ausgangverbindung
- 10 E: Kühlung (Luft und/oder Wasser) und nachfolgende Abtrennung

Die mittlere Verweilzeit in der Hochtemperaturzone beträgt bevorzugt 0,5 Sekunden bis 1 Minute, bevorzugt 5 bis 20 Sekunden. Sie ist in Figur 2A mit t_1 gekennzeichnet. Sie bezieht sich auf die Zone in der das Aerosol in der reduzierenden Gasatmosphäre zur Reaktion gebracht wird.

- 15 Gegenstand der Erfindung ist auch ein weiteres Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßen Partikel, bei dem man
 - a) ein Stoffgemisch umfassend ein nadelförmiges FeOOH-Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthaltendes Aerosol, ein sauerstoffenthaltendes Gas, bevorzugt Luft, und überschüssiges
 - 20 wasserstoffhaltiges Brenngas, bevorzugt Wasserstoff, durch Zündung, bevorzugt bei Temperaturen von 700°C bis 800°C zur Reaktion bringt,
 - b) dem Stoffgemisch nachfolgend weiteres sauerstoffenthaltendes Gas im Überschuss zuführt, und in einer Flamme abreagieren lässt,
 - c) gegebenenfalls nachfolgend zum erhaltenen Stoffgemisch an einer
 - 25 oder mehreren Stellen, bei denen die Temperatur bevorzugt 300 bis 800°C, besonders bevorzugt 550°C bis 750°C und ganz besonders bevorzugt 600 bis 700°C beträgt, eine oder mehrere Hüllstoff-Ausgangverbindungen hinzu gibt, wobei gilt, dass die Hüllstoffpartikel im Aerosol gemäß a) und/oder

- 7 -

Hüllstoff-Ausgangsverbindungen gemäß c) eingesetzt werden,
wobei die Summe der Hüllstoffpartikel und der Hüllstoff-
Ausgangsverbindungen, gerechnet als Metalloxid- oder Metalloidoxid,
der Menge an Metalloxid oder Metalloidoxid entspricht, wie sie im
5 späteren umhüllten Eisenoxidpartikel vorliegt, wobei der Eisenoxidanteil
als Fe_2O_3 berechnet ist,

d) das Stoffgemisch nachfolgend abkühlt und den Feststoff abtrennt.

Figur 2B zeigt eine Anordnung bei der das Aerosol in Gegenwart einer
Flamme, die gebildet wird durch Umsetzung eines wasserstoffhaltigen
10 Brenngases mit einem sauerstoffenthaltendem Gas, umgesetzt wird. Dabei
gilt:

A: nadelförmige FeOOH -Partikel, gegebenenfalls Hüllstoffpartikel, und
Trärgas

B: wasserstoffhaltiges Brenngas und sauerstoffenthaltendes Gas

15 C: sauerstoffenthaltendes Gas

D: Hüllstoff-Ausgangsverbindung

E: Kühlung (Luft und/oder Wasser) und nachfolgende Abtrennung Feststoff
(Filter)

Unter überschüssigem wasserstoffhaltigen Brenngas ist zu verstehen, dass
20 das Verhältnis von wasserstoffhaltigen Brenngas zur Summe aus Sauerstoff
im sauerstoffenthaltendem Gas und FeOOH -Partikel, in mol/mol, größer als
1, bevorzugt von 1,01 bis 10 und besonders bevorzugt von 2 bis 5 ist.

Unter Überschuss an sauerstoffenthaltendem Gas ist zu verstehen, dass das
Verhältnis von Sauerstoff im eingesetzten sauerstoffenthaltenden Gas zum
25 zur Umsetzung des wasserstoffhaltigen Brenngases und der aus der
reduzierenden Behandlung hervorgegangenen Eisenverbindungen
erforderlichen Sauerstoffes, in mol/mol, wenigstens 1,01 bis 5, bevorzugt
1,05 bis 1,25 ist.

- 8 -

Die mittlere Verweilzeit des Stoffgemisches, welches die nadelförmigen FeOOH-Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthaltende Aerosol, das sauerstoffenthaltende Gas und überschüssiges wasserstoffhaltiges Brenngas umfasst, kann 0,5 Sekunden bis 1 Minute, bevorzugt 5 bis 20
5 Sekunden, betragen. Sie ist in Figur 2B mit t_1 gekennzeichnet.

Die mittlere Verweilzeit des Stoffgemisches, welches man in der Flamme abreagieren lässt, kann in beiden erfindungsgemäßen Verfahren 0,5 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 1 bis 10 Sekunden betragen. Sie ist in den Figuren 2A und 2B mit t_2 gekennzeichnet. Bei der Berechnung von t_2 soll dabei das
10 Zünden der Flamme bis zur Einspeisung von Wasser und/oder Luft zur Kühlung zu Grunde gelegt werden.

Das in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Aerosol wird zweckmäßigerweise durch Verdüsen einer Dispersion, welche nadelförmige FeOOH-Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthält, und einem
15 inerten Trägergas erzeugt. Die Dispersion ist in der Regel eine wässrige Dispersion, die einen Gehalt an FeOOH-Partikeln von vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% aufweist. Die Dispersion kann Dispergieradditive, in der Regel in einer Konzentration von 0,05 bis 2,00 Gew.-% bezogen auf die Dispersion, wie zum Beispiel Polyacrylsäure und Salze hiervon enthalten.

20 Für den Fall, dass die Dispersion Siliciumdioxidpartikel enthält, hat es sich bewährt kommerziell erhältliche Dispersionen von kolloidalem Siliciumdioxid mit einem Gehalt von 5 bis 25 Gew.-% und einem Partikeldurchmesser von 2 bis 50 nm, bevorzugt 10 bis 30 nm, einzusetzen. Vorzugsweise werden in diesem Fall Dispersionen im alkalischen Bereich, insbesondere mit pH-
25 Werten von 8 bis 11, eingesetzt.

Die eingesetzten nadelförmigen FeOOH-Partikel können mit wenigstens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, Si, Al, Mg, Co, K und Cr dotiert sein. Derartige Dotierungsstoffe werden im Regelfalle in geringen Mengen im Zuge der Synthese der Oxide zugegeben, um
30 Partikelgröße und Partikelform zu steuern.

- 9 -

Die in den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Hüllstoffpartikel sind Metalloxide oder Metalloidoxide. Bevorzugt können dies Siliciumdioxidpartikel, Aluminiumoxidpartikel oder Ceroxidpartikel sein. Besonders bevorzugt sind Siliciumdioxidpartikel. Diese können kolloidale oder pyrogen hergestellte Siliciumdioxidpartikel sein. In der Regel beträgt der Primärpartikeldurchmesser 5 bis 50 nm, bevorzugt 10 bis 30 nm.

Hüllstoff-Ausgangsverbindungen sind solche, die unter den Reaktionsbedingungen in Metalloxid oder Metalloidoxid umgewandelt werden. Sie können als solche in Form einer Flüssigkeit, in Form einer Lösung oder in Form von Dampf eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden sie in dampfförmigem Zustand eingesetzt. Die Dosierung kann beispielsweise mittels einer Düse erfolgen. Die Hüllstoff-Ausgangsverbindungen können organischer oder anorganischer Natur sein. So können C₁-C₄-Metallalkoxide wie Si(OC_nH_{2n+1})₄ oder Al(OC_nH_{2n+1})₃, mit n = 1-4 oder Metallocarboxylate wie Metalloctoate eingesetzt werden. Weiterhin kommen als Hüllstoff-Ausgangsverbindungen SiCl₄, H₃SiCl, H₂SiCl₂, HSiCl₃, CH₃SiCl₃, (CH₃)₂SiCl₂, (CH₃)₃SiCl und/oder (n-C₃H₇)SiCl₃ in Frage. Besonders bevorzugt ist Si(OC₂H₅)₄.

Ein weiterer Gegenstand ist Silikonkautschuk enthaltend erfindungsgemäße, umhüllte Eisenoxidpartikel. Der Anteil an den erfindungsgemäßen Partikeln beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Silikonkautschuk. Bei dem Silikonkautschuk kann es sich um einen HTV-Silikonkautschuk, einen LSR-Silikonkautschuk oder eine RTV1-K Silikondichtmasse handeln. Bevorzugt ist ein HTV-Silikonkautschuk. Als weitere Bestandteile kann der Silikonkautschuk Vernetzer, Füllstoffe, Katalysatoren, Farbpigmente, Antiklebmittel, Weichmacher und Haftvermittler enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen umhüllten Eisenoxidpartikel als Bestandteil von Kautschukmischungen, als Bestandteil von Polymerzubereitungen, als

- 10 -

Bestandteil von Klebstoffzusammensetzungen, als Bestandteil von durch Schweißen im elektromagnetischen Wechselfeld erhältlichen Kunststoffverbundformkörpern.

Die vorliegende Erfindung stellt Partikel bereit, das in idealer Weise zur induktiven Erwärmung geeignet ist. Durch Variation der Zusammensetzung des Eisenoxidanteiles ist es möglich eine jeweils auf den zu erwärmenden Gegenstand gerichtete, maßgeschneiderte Aufheizrate einzustellen. Die Hülle aus Metalloxid stellt eine chemische Abschirmung des magnetischen Anteiles eines Partikels von anderen magnetischen Partikeln dar, so dass eine Agglomeration der Partikel weitgehend oder vollständig vermieden werden kann.

Beispiele

Einsatzstoffe

15 Siliciumdioxid-Dispersion: Es wird NexSil 12TM, Fa. NYACOL, eine wässrige Dispersion kolloidaler Siliciumdioxidpartikel, mit einem Gehalt an SiO₂ von 30 Gew.-%, einem pH-Wert von 10 und einer BET-Oberfläche von 227 m²/g eingesetzt.

20 Aluminiumoxid-Dispersion: Es wird NYACOL[®] AL20, Fa. NYACOL, eine wässrige Dispersion kolloidaler Aluminiumoxidpartikel, mit einem Gehalt an Al₂O₃ von 20 Gew.-%, einem pH-Wert von 4 und einer Partikelgröße von 50 nm eingesetzt.

FeOOH-Partikel: Es werden nadelförmige alpha-Goethitpartikel der Fa. Kremer Pigmente mit den Dimensionen l = 1 - 3 µm, d = 0,3 - 0,6 µm.
25 eingesetzt.

Dispersionen A-E: Unter Rühren werden zunächst NexSil 12TM und K₂HPO₄, im Falle der Dispersion E, und nachfolgend die FeOOH-Partikel zu Wasser gegeben. Im Falle der Dispersion C wird nachfolgend CH₃OH hinzugefügt.

Dispersion F: Unter Rühren wird zunächst NYACOL® AL20 und nachfolgend die FeOOH-Partikel zu Wasser gegeben.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Dispersionen A-F*

Dispersion	FeOOH	SiO ₂	H ₂ O	CH ₃ OH	K ₂ HPO ₄	pH
A	10,0	1,0	89,0	-	-	6,1
B	15,1	1,5	83,4	-	-	6,5
C	7,6	0,8	42,7	48,9	-	n.b.
D	20,1	2,0	77,9	-	-	6,8
E	11,69	0,1	88,0	-	0,21	6,4
F	9,5	1,5 [§]	89,0	-	-	5,8

5 * Angaben in Gew.-%; §: Al₂O₃ anstelle von SiO₂; n.b. = nicht bestimmt

- Beispiel 1: 1000 g/h der Dispersion A werden mit 4,0 Nm³/h Stickstoff zerstäubt. Das Aerosol wird mit 1,1 Nm³/h Wasserstoff (H₂-1) gemischt. Diese Stoffgemisch wird extern beheizt. Als Heizquelle dient eine durch Zündung eines zweiten Stoffgemisches bestehend aus 19,0 Nm³/h Luft
- 10 (Luft-2) und 5,0 Nm³/h Wasserstoff (H₂-2) erhaltene Flamme. Nach einer mittleren Verweilzeit von 3,0 s werden die Reaktionsprodukte der beiden Stoffgemische bei einer vorliegenden Temperatur von 660°C und einer mittleren Verweilzeit von 2,7 s. Nachfolgend wird abgekühlt und das Produkt an einem Filter abgeschieden.
- 15 Das Produkt besteht aus mit Siliciumdioxidpartikeln umhüllten Nadeln von Eisenoxid. Als Eisenoxidmodifikationen werden Magnetit, Maghemit und Hämatit, in einer Zusammensetzung, gerechnet jeweils als Fe₂O₃, von 55:14:31, nachgewiesen. Das Verhältnis Fe₂O₃/SiO₂ beträgt 90:10. Die BET-Oberfläche beträgt 10 m²/g. Der Auslaugtest liefert einen Wert von 26 ppm
- 20 Fe in Lösung und weist auf eine dichte Siliciumdioxidhülle hin.

- Die Aufheizrate 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.-%, des Produktes aus Beispiel 1 mittels eines SpeedMixers 2x30 sec. und 2x45 sec. bei 3000Upm vermenegt. Nachfolgend wird die Silikonmasse in einer Dicke von ca. 1 mm auf einen Glasobjektträger aufgebracht. Der Energieeintrag erfolgt durch Induktion mittels einer wassergekühlten Spule. Die Aufheizrate bis 100°C beträgt 15,4°C/s und 11,8°C/s bis 200°C.
- 5 Die Beispiele 2-5 werden analog Beispiel 1 ausgeführt. Einsatzstoffe und Einsatzbedingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.
- 10

- Beispiel 6: 2000 g/h der Dispersion B werden mit 4,0 Nm³/h Stickstoff zerstäubt. Das Aerosol wird mit 7,0 Nm³/h Wasserstoff und 3,3 Nm³/h Luft (Luft-1) gemischt und gezündet. Nach einer mittleren Verweilzeit von 6,4 s werden 15,0 Nm³/h Luft (Luft-2) zugegeben. Das entstandene Stoffgemisch reagiert bei einer sich einstellenden Temperatur von 1057°C und einer mittleren Verweilzeit von 2,2 s. Das resultierende Stoffgemisch wird
- 15
- 20 nachfolgend abgekühlt und das Produkt an einem Filter abgeschieden.

- Das Produkt besteht aus mit Siliciumdioxidpartikeln umhüllten Nadeln von Eisenoxid. Als Eisenoxidmodifikationen werden Magnetit, Maghemit und Hämatit, in einer Zusammensetzung, gerechnet jeweils als Fe₂O₃, von 32:15:53, nachgewiesen. Das Verhältnis Fe₂O₃/SiO₂ beträgt 90:10. Die BET-Oberfläche beträgt 18 m²/g. Der Auslaugtest liefert einen Wert von 35 ppm Fe in Lösung und weist auf eine dichte Siliciumdioxidhülle hin.
- 25

Die Aufheizrate wird wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Die Beispiele 7-9 werden analog Beispiel 6 ausgeführt. Einsatzstoffe und Einsatzbedingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die physikalisch-

chemischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

- Beispiel 10: 2000 g/h der Dispersion E werden mit 4,0 Nm³/h Stickstoff zerstäubt. Das Aerosol wird mit 3,0 Nm³/h Wasserstoff (H₂-1) gemischt und
5 dieses erste Stoffgemisch extern beheizt. Als Heizquelle dient eine durch Zündung eines zweiten Stoffgemisches, bestehend aus 14,6 Nm³/h Luft (Luft-2) und 3,0 Nm³/h Wasserstoff (H₂-2), erhaltene Flamme. Nach einer mittleren Verweilzeit von 4,1 s werden die aus dem ersten und zweiten Stoffgemisch hervorgegangenen Folgeprodukte bei einer vorliegenden
10 Temperatur von 585°C und einer mittleren Verweilzeit von 2,6 s vereinigt. Nachfolgend werden 180 g/h eines Gemisches bestehend aus 53 Gewichtanteilen TEOS und 47 Gewichtsanteilen CH₃OH eingedüst. Nachfolgend wird das Stoffgemisch abgekühlt und das Produkt an einem Filter abgeschieden.
- 15 Das Produkt besteht aus mit Siliciumdioxidpartikeln umhüllten Nadeln von Eisenoxid. Als Eisenoxidmodifikationen werden Magnetit, Maghemit und Hämatit, in einer Zusammensetzung, gerechnet jeweils als Fe₂O₃, von 65:22:13, nachgewiesen. Das Verhältnis Fe₂O₃/SiO₂ beträgt 85:15. Die BET-Oberfläche beträgt 9 m²/g. Der Auslaugtest liefert einen Wert von 8 ppm Fe
20 in Lösung und weist auf eine dichte Siliciumdioxidhülle hin.

Die Aufheizrate von Silikonkautschuk wird wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

- Die Beispiele 11-12 werden analog Beispiel 10 ausgeführt. Einsatzstoffe und Einsatzbedingungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die physikalisch-
25 chemischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die Beispiele 13-14 werden analog Beispiel 10 durchgeführt, jedoch unter Einsatz der Dispersion A und den in Tabelle 2 genannten

Einsatzstoffmengen. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 15 wird analog Beispiel 1 ausgeführt, jedoch unter Einsatz der Dispersion F anstelle von A. Einsatzstoffe und Einsatzstoffmengen sind in
5 Tabelle 2 wiedergegeben. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Figur 3 zeigt die durch Induktion bei 40 KHz bewirkte Aufheizkurve verschiedener verpresster Pulver. Dabei zeigt die x-Achse die Induktionszeit in s, die y-Achse die Temperatur in °C. Bei 1 handelt es sich um die
10 erfindungsgemäßen Partikel aus Beispiel 3, bei 2 und 3 um kommerziell erhältliche Pulver. Es zeigt sich dass, mit dem erfindungsgemäßen Partikeln die höchsten Temperaturen und die besten Aufheizraten zu erzielen sind. Bemerkenswert ist zudem die Stabilität bei längerer Induktionszeit.

Beispiel 16-3: Silikonkautschukformulierung

15 3 phr (parts per hundred rubber) der Partikel aus Beispiel 10 werden in 100 Teile Silplus 50MP, Fa. MOMENTIVE (50 Shore-A) eingearbeitet und über einen Zeitraum von 5 Minuten homogenisiert. Anschließend werden 1,2 Gew.-% Di(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide DCLBP-50-PSI zugegeben. Analog werden Silikonkautschukformulierungen mit 6 phr, Beispiel 16-6, und
20 9 phr, Beispiel 16-9, hergestellt. Als Vergleich dient eine Formulierung ohne Partikel, Beispiel 16-0.

Wie Tabelle 3 zeigt, bewirken bereits geringe Anteile eine rasche Erwärmung im elektromagnetischen Wechselfeld. So wird bei 3 Anteilen der erfindungsgemäßen Partikel bereits nach ca. 2 Sekunden eine Temperatur
25 von 120°C im Hochfrequenzbereich erreicht.

Neben den hervorragenden Eigenschaften bei der Induktion zeichnen sich die erfindungsgemäßen Partikel auch durch ihre hitzestabilisierenden Eigenschaften aus. Wie in Tabelle 4 dargestellt, zeigt die Silikonkautschukformulierung mit nur 3 phr Partikel die besten
30 Eigenschaften.

- 15 -

Tabelle 2: Einsatzstoffe und Einsatzstoffmengen in den Beispielen 1-15

Beispiel	Dispersion	N ₂ ^{a)}	H ₂ -1	Luft-1	Luft-2	H ₂ -2	TEOS ^{b)}	T ^{c)}	t ₁	t ₂
	g/h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	Nm ³ /h	g/h	°C	s	s
1	A	1000	4	1,1	-	19	-	660	3	2,7
2	B	2000	3	4	-	18,4	-	670	4,2	2,2
3	B	2000	3	5	-	19,4	-	695	2,9	1,8
4	C	2600	4	3,5	-	15,7	-	680	3,6	1,7
5	C	2600	4	3	-	14,6	-	650	3,6	2,3
6	B	2000	4	7	3,3	15	-	1025	6,4	2,2
7	D	1500	4	7	3,5	15	-	752	7,8	2,3
8	A	3000	4	3	3,5	15	-	749	9,6	2,6
9	A	2000	4,5	8,9	3	20,6	-	810	7,3	2,1
10	E	2000	4	3	-	14,6	3	180	4,1	2,6
11	E	2200	4	3	-	14,6	3	200	3,9	2,4
12	E	2200	4	3	-	13,4	2,5	200	4,1	2,6
13	A	2000	4	3,5	-	18	3	452	3,8	2,5
14	A	2000	4	3	-	15	3	113	4,0	2,6
15	F	2000	4	7	3,3	15	-	785	7,3	2,2

a) N₂, außer Bspl. 6,10: 80:20 N₂/H₂; b) 53 Gew.-% TEOS (Si(OC₂H₅)₄), 47 Gew.-% CH₃OH;

c) gemessen 20 cm vor Zugabepunkt von TEOS

- 16 -

Tabelle 3: Physikalisch-chemischen Eigenschaften der Produkte aus den Beispielen 1-15

Bspl.	Fe ₂ O ₃ / SiO ₂	BET	Magnetit	Maghemit	Hämatit	Fe in Lösung	Aufheizrate bis 100°C	Aufheizrate bis 200°C
	Gew.-%	m ² /g	%	%	%	ppm	°C/s	°C/s
1	90/10	10	55	14	31	26	15,4	11,8
2	90/10	8	31	38	31	n.b.	14,3	10,0
3	90/10	6	48	27	25	39	11,1	6,6
4	90/10	7	42	27	25	n.b.	20,8	11,6
5	90/10	13	42	46	12	n.b.	28,6	16,1
6	90/10	18	32	15	53	35	13,0	12,9
7	90/10	14	29	26	45	8	13,7	14,0
8	90/10	11	34	17	49	21	12,7	12,4
9	90/10	10	74	0,5	26	n.b.	13,3	13,2
10	85/15	9	65	22	13	8	26,3	15,0
11	85/15	9	68	20	12	12	30,3	23,0
12	85/15	9	69	24	7	18	38,5	23,3
13	60/40	27	54	31	15	n.b.	n.b.	n.b.
14	80/20	11	56	28	16	n.b.	n.b.	n.b.
15	85/15 ^{*)}	9	69	2	29	n.b.	n.b.	n.b.

* Fe₂O₃/Al₂O₃

- 17 -

Tabelle 3: Induktion im elektromagnetischen Wechselfeld

Beispiel		16-0	16-3	16-6	16-9
Partikel aus Beispiel 10	phr	0	3	6	9
$t_{120^{\circ}\text{C}}$ ^{a)}					
675 kHz, 23KW	s	-	2,6	1,8	1,4
507 kHz, 8 KW	s	-	5,4	2,4	2
1,5 MHz, 2,9KW	s	-	1,45	0,75	0,5
T_{max} ^{b)}	°C	-/-	62/99	93/158	127/217

a) Zeit zum Erreichen einer Temperatur von 120°C; b) maximal erzielbare Temperatur nach 0,5/1,0 s

Tabelle 4: Einfluß des Pulvers aus Beispiel 10 auf die Hitzestabilität eines Silikonkautschukes

Beispiel		16A	16B	16C	16D
Partikel aus Beispiel 10	phr	0	3	6	9
Bruchfestigkeit					
Beginn	N/mm ²	8	7,5	7,9	8,7
7 Tage / 275°C	N/mm ²	-	5	4	5
Bruchdehnung	%	445	385	395	410
Beginn	%	445	385	395	410
7 Tage / 275°C	%	-	140	150	170
Änderung	%	-	63	62	58

Patentansprüche:

1. Umhüllte Eisenoxidpartikel,
dadurch gekennzeichnet, dass
sie nadelförmig sind, einen Maghemit und Magnetit umfassenden Kern
5 und eine ein Metalloxid oder Metalloidoxid umfassende Hülle aufweisen.
2. Umhüllte Eisenoxidpartikel nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
sie eine Länge von 0,2 bis 5,0 µm und eine Breite von 0,1 bis 3 µm, bei
einem Längen-/Breiten-Verhältnis von 2:1 bis 20:1 aufweisen.
- 10 3. Umhüllte Eisenoxidpartikel nach den Ansprüchen 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Hüllmaterial Siliciumdioxid umfasst oder daraus besteht.
4. Umhüllte Eisenoxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 der Eisenoxidanteil weiterhin Hämatit umfasst.
5. Umhüllte Eisenoxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Anteil an Eisenoxid, gerechnet als Fe_2O_3 , 60 bis 95 Gew.-% und an
Hüllmaterial 5 bis 40 Gew.-% ist.
- 20 6. Umhüllte Eisenoxidpartikel nach den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
nachdem 0,33 g der Partikel 15 Minuten in Kontakt mit 20 ml 1 N
Salzsäurelösung standen, die Salzsäurelösung weniger als 50 ppm Eisen
aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung der umhüllten Eisenoxidpartikel gemäß der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
- 5 a) in einer Hochtemperaturzone ein nadelförmiges FeOOH-Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthaltendes Aerosol in einer reduzierenden Gasatmosphäre zur Reaktion bringt, und nachfolgend das erhaltene Stoffgemisch mit einer Menge eines sauerstoffenthaltenden Gases, bevorzugt Luft, in Kontakt bringt, die ausreicht das Stoffgemisch vollständig zu oxidieren und
- 10 b) gegebenenfalls nachfolgend an einer oder mehreren Stellen außerhalb der Hochtemperaturzone, eine oder mehrere Hüllstoff-Ausgangsverbindungen hinzu gibt,
- c) wobei gilt, dass
- 15 die Hüllstoffpartikel im Aerosol gemäß a) und/oder Hüllstoff-Ausgangsverbindungen gemäß b) eingesetzt werden, wobei die Summe der Hüllstoffpartikel und der Hüllstoff-Ausgangsverbindungen, gerechnet als Metalloxid oder Metalloidoxid, der Menge an Metalloxid oder Metalloidoxid entspricht, wie sie im späteren umhüllten Eisenoxidpartikel
- 20 vorliegt, wobei der Eisenoxidanteil als Fe_2O_3 berechnet ist,
- d) das Stoffgemisch nachfolgend abkühlt und den Feststoff abtrennt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass
- 25 die Hochtemperaturzone eine Flamme darstellt, die gebildet wird, indem man in einem vom Aerosol räumlich getrennten Reaktionsraum ein Gemisch eines wasserstoffhaltigen Brenngases und eines sauerstoffenthaltenden Gases zündet.

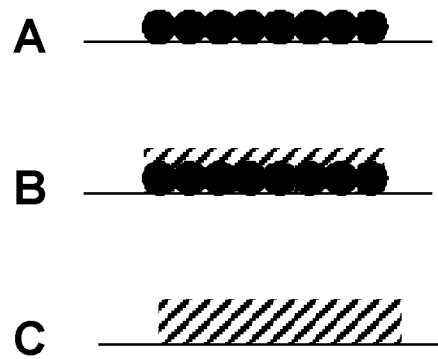
- 20 -

9. Verfahren zur Herstellung der umhüllten, nadelförmigen Eisenoxidpartikel gemäß der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) ein Stoffgemisch umfassend ein nadelförmiges FeOOH -Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthaltendes Aerosol, ein sauerstoffenthaltendes Gas und überschüssiges wasserstoffhaltiges Brenngas durch Zündung zur Reaktion bringt,
 - b) dem Stoffgemisch nachfolgend weiteres sauerstoffenthaltendes Gas im Überschuss zuführt, und in einer Flamme abreagieren lässt,
 - c) gegebenenfalls nachfolgend zum erhaltenen Stoffgemisch an einer oder mehreren Stellen eine oder mehrere Hüllstoff-Ausgangsverbindungen hinzu gibt, wobei gilt, dass die Hüllstoffpartikel im Aerosol gemäß a) und/oder Hüllstoff-Ausgangsverbindungen gemäß c) eingesetzt werden, wobei die Summe der Hüllstoffpartikel und der Hüllstoff-Ausgangsverbindungen, gerechnet als Metalloxid- oder Metalloidoxid, der Menge an Metalloxid oder Metalloidoxid entspricht, wie sie im späteren umhüllten Eisenoxidpartikel vorliegt, wobei der Eisenoxidanteil als Fe_2O_3 berechnet ist,
 - d) das Stoffgemisch nachfolgend abkühlt und den Feststoff abtrennt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Aerosol durch Verdüsen einer Dispersion, welche nadelförmige FeOOH -Partikel und gegebenenfalls Hüllstoffpartikel enthält, und einem inerten Trägergas erzeugt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die nadelförmigen FeOOH -Partikel mit wenigstens einem Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus P, Si, Al, Mg, Co, K und Cr dotiert sind.

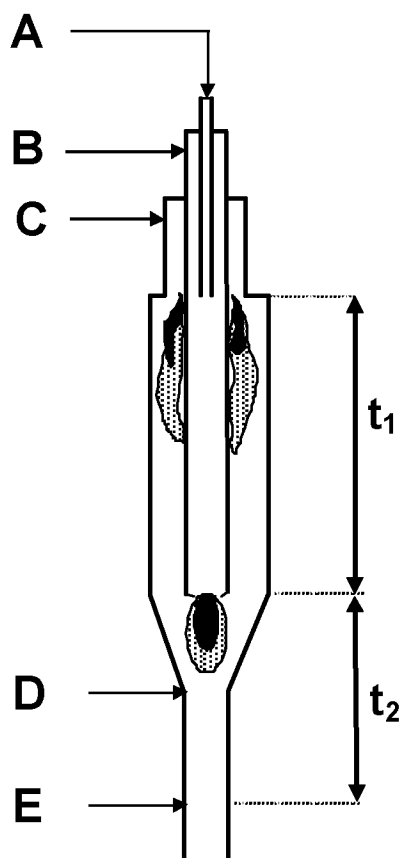
- 21 -

12. Verfahren nach Anspruch 7 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Hüllstoffpartikel Siliciumdioxidpartikel sind.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 12,
5 dadurch gekennzeichnet, dass
man als Hüllstoff-Ausgangverbindung $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ einsetzt.
14. Silikonkautschuk enthaltend umhüllte Eisenoxidpartikel gemäß der
Ansprüche 1 bis 6.
15. Silikonkautschuk nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der
10 Anteil der umhüllten Eisenoxidpartikel 1 bis 6 Gew.-% ist.
16. Verwendung der umhüllten Eisenoxidpartikel gemäß den Ansprüchen 1
bis 6 als Bestandteil von Kautschukmischungen, als Bestandteil von
Polymerzubereitungen, als Bestandteil von Klebstoffzusammensetzungen,
als Bestandteil von durch Schweißen im elektromagnetischen Wechselfeld
15 erhältlichen Kunststoffverbundformkörpern.

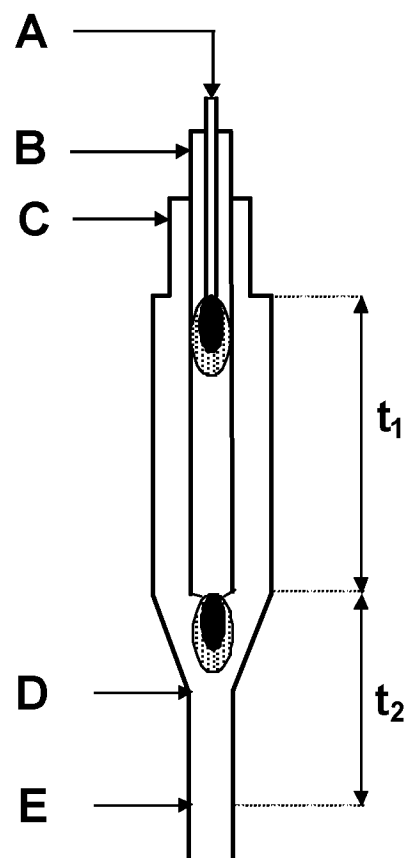
5



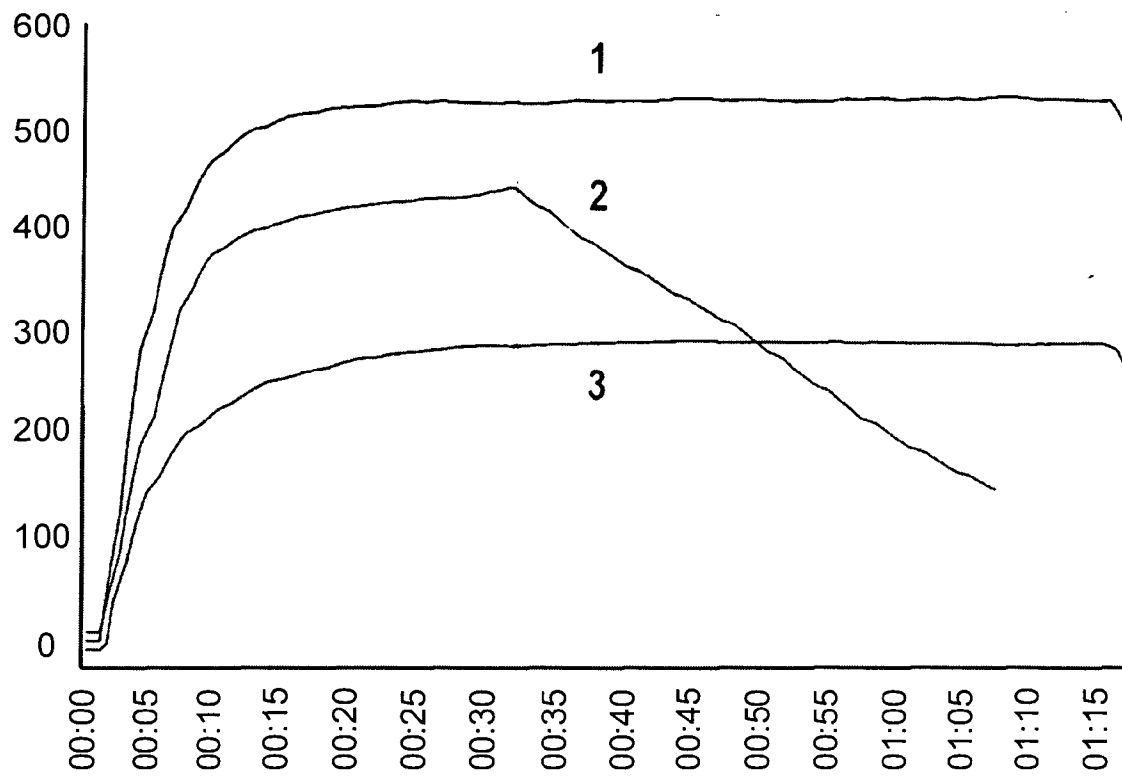
Figur 1



Figur 2A



Figur 2B



Figur 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/066203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G49/00 C08K3/22 C09J11/02 C09J11/04
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 C08K C09J

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 531 922 A (OKINAKA KENJI [JP] ET AL) 2 July 1996 (1996-07-02)	1-6
Y	column 7, line 61 - column 8, line 9; examples 1,49,50	14-16
A	US 4 267 207 A (SASAZAWA KOJI ET AL) 12 May 1981 (1981-05-12) column 3, line 55 - line 61	1-16
Y	WO 2010/063557 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; KATUSIC STIPAN [DE]; HERZOG HARALD [DE]; KRE) 10 June 2010 (2010-06-10) cited in the application claim 13	14-16
	----- -/--	

☒ 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

8 December 2011

Date of mailing of the international search report

22/12/2011

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

Sala, Paolo

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/066203

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HANEDA ET AL.: "magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles", JOURNAL DE PHYSIQUE, vol. 38, no. supplément au n°4, April 1977 (1977-04), pages C1-321-C1-323, XP002665344, the whole document -----	1-13
A	US 5 626 962 A (YAMASAKI MINORU [JP] ET AL) 6 May 1997 (1997-05-06) claims 1,3,4 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/066203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5531922	A	02-07-1996	NONE

US 4267207	A	12-05-1981	CA 1115511 A1 05-01-1982
		DE 2811473 A1 21-09-1978	
		GB 1585419 A 04-03-1981	
		JP 1317129 C 15-05-1986	
		JP 53113754 A 04-10-1978	
		JP 60044254 B 02-10-1985	
		NL 7802804 A 19-09-1978	
		US 4267207 A 12-05-1981	

WO 2010063557	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 5626962	A	06-05-1997	DE 69523495 D1 06-12-2001
		DE 69523495 T2 29-05-2002	
		EP 0671729 A2 13-09-1995	
		JP 3389935 B2 24-03-2003	
		JP 7242425 A 19-09-1995	
		US 5626962 A 06-05-1997	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01G49/00 C08K3/22 C09J11/02 C09J11/04
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01G C08K C09J

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 531 922 A (OKINAKA KENJI [JP] ET AL) 2. Juli 1996 (1996-07-02)	1-6
Y	Spalte 7, Zeile 61 - Spalte 8, Zeile 9; Beispiele 1,49,50	14-16
A	US 4 267 207 A (SASAZAWA KOJI ET AL) 12. Mai 1981 (1981-05-12) Spalte 3, Zeile 55 - Zeile 61	1-16
Y	WO 2010/063557 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; KATUSIC STIPAN [DE]; HERZOG HARALD [DE]; KRE) 10. Juni 2010 (2010-06-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 13	14-16
	----- -/-	



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

8. Dezember 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/12/2011

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

Sala, Paolo

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	HANEDA ET AL.: "magnetite to maghemite transformation in ultrafine particles", JOURNAL DE PHYSIQUE, Bd. 38, Nr. supplément au n°4, April 1977 (1977-04), Seiten C1-321-C1-323, XP002665344, das ganze Dokument	1-13
A	----- US 5 626 962 A (YAMASAKI MINORU [JP] ET AL) 6. Mai 1997 (1997-05-06) Ansprüche 1,3,4 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/066203

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5531922	A	02-07-1996	KEINE
US 4267207	A	12-05-1981	CA 1115511 A1 05-01-1982 DE 2811473 A1 21-09-1978 GB 1585419 A 04-03-1981 JP 1317129 C 15-05-1986 JP 53113754 A 04-10-1978 JP 60044254 B 02-10-1985 NL 7802804 A 19-09-1978 US 4267207 A 12-05-1981
WO 2010063557	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 5626962	A	06-05-1997	DE 69523495 D1 06-12-2001 DE 69523495 T2 29-05-2002 EP 0671729 A2 13-09-1995 JP 3389935 B2 24-03-2003 JP 7242425 A 19-09-1995 US 5626962 A 06-05-1997