

(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. Dezember 2009 (23.12.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/152907 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**C03C 10/02** (2006.01)    **C03C 17/23** (2006.01)  
**C09C 1/00** (2006.01)    **C03C 17/25** (2006.01)  
**C09D 5/36** (2006.01)    **C03B 37/005** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)    **C03C 23/00** (2006.01)  
**C09D 17/00** (2006.01)    **C03C 12/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/003486

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Mai 2009 (15.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2008 025 277.8 27. Mai 2008 (27.05.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **RUEGER, Reinhold** [DE/DE]; Schillerstrasse 11, 63322 Rödermark (DE). **GEISEN, Anke** [DE/DE]; Abtsbrede 42a, 33098 Paderborn (DE). **KARN, Gerald** [DE/DE]; Waldstrasse 48E, 64319 Pfungstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH** et al.; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: GLASS-CERAMIC DISCS FOR USE IN PIGMENTS

(54) Bezeichnung: GLAS-KERAMIK-PLÄTTCHEN ZUR VERWENDUNG IN PIGMENTEN

(57) Abstract: The present invention relates to a glass composition having crystalline phases and glass discs produced therefrom. Said glass discs can be used as a basis substrate for effect pigments. The glass discs can further be used in dyes, paints, printing inks, plastics, and in cosmetic formulations. The glass discs are converted into glass ceramics and are located in one of the following composition ranges I or II in weight %: I: 40-50 SiO<sub>2</sub>, 10-20 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-20 Na<sub>2</sub>O, 15-30 TiO<sub>2</sub>; II: 10-60 SiO<sub>2</sub>, 5-30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-40 TiO<sub>2</sub>, 2-20 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2-20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-40 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+CaO+SrO+BaO.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Glaszusammensetzung enthaltend kristalline Phasen sowie daraus hergestellte Glasplättchen. Diese Glasplättchen können als Basissubstrat für Effektpigmente Anwendung finden. Die Glasplättchen können weiterhin in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen verwendet werden. Die Glasplättchen werden in Glaskeramiken umgewandelt, und befinden sich in einem der folgenden Zusammensetzungsbereiche I oder II in Gew. %: I: 40-50 SiO<sub>2</sub>, 10-20 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10-20 Na<sub>2</sub>O, 15-30 TiO<sub>2</sub>; II: 10-60 SiO<sub>2</sub>, 5-30 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-40 TiO<sub>2</sub>, 2-20 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2-20 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5-40 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+CaO+SrO+BaO.



WO 2009/152907 A1

## GLAS-KERAMIK-PLÄTTCHEN ZUR VERWENDUNG IN PIGMENTEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Glaszusammensetzung enthaltend kristalline Phasen sowie daraus bestehende Glasplättchen. Diese Glasplättchen können als Basissubstrat für Effektpigmente Anwendung finden. Die Glasplättchen können weiterhin in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen verwendet werden.

10

Effektpigmente auf der Basis von Glasplättchen sind im Stand der Technik bekannt. So werden beispielsweise dünne Glasplättchen aus hochbrechenden Gläsern in dem U.S.-Patent 2,863,783 beschrieben. Diese Glasplättchen werden als Perlglanzpigmente in Beschichtungen und Kunststoffen eingesetzt. Die dort beschriebenen Glasplättchen haben aber den Nachteil, dass sie vorzugsweise hohe Gehalte toxischer Schwermetalle wie Blei, Arsen oder Antimon enthalten. Gläser mit höheren Gehalten von Schwermetalloxiden haben in der Regel niedrige Erweichungstemperaturen und sind als dünne Plättchen bei höheren

15

20 Temperaturen mechanisch instabil. Hinzu kommt in der Regel eine geringe chemische Stabilität der Glasplättchen. Zudem zeichnen sich derartige Glasplättchen durch eine hohe Dichte aus. Besonders dicke und große Plättchen neigen in Lacken, Suspensionen und Schmelzen dann dazu, dass sie sich am Boden absetzen und nur schwer wiederaufrühren lassen.

25

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es eine Glasformulierung bereit zu stellen, die keine toxischen Schwermetalle enthält, vorzugsweise eine Brechzahl  $> 1,65$  aufweist und gleichzeitig chemisch und mechanisch stabil ist. Aus dieser Glaszusammensetzung sollten sich leicht formstabile

30 Glasplättchen herstellen lassen. Diese Glasplättchen sollten unbeschichtet oder beschichtet für Farben, Lacke, Kunststoffe, Druckfarben, kosmetische Formulierungen sowie als Füllstoff und als Basissubstrat für Effektpigmente geeignet sein.

35

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin Glaszusammensetzungen zu finden, die eine starke Absorption und/oder ein hohes Streuvermögen für langwelliges UV-Licht (UV-A und UV-B) besitzen

und sich in Form dünner Plättchen oder feinteiliger sphärischer Partikel als UV-Schutzpigment, z.B. in Sonnenschutzmittel, in Klarlacken, als Füllstoff, eignen.

5

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es Glaszusammensetzungen zu finden, die eine intensive Körperfarbe aufweisen und als dünne Plättchen ein hohes Deckvermögen aufweisen und/oder einen metallischen Glanz zeigen.

10

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man Gläser mit einer hohen Brechzahl erhält, wenn die Glasformulierung mindestens eine kristalline Phase eines hochbrechenden Metalloxids aufweist. Durch die partielle Kristallisation von einzelnen Glaskomponenten wird die Brechzahl der Glaszusammensetzung gegenüber dem amorphen Zustand erhöht.

15

Auf diese Weise können hohe Brechzahlen mit wesentlich niedrigeren Gehalten an hochbrechenden Metalloxiden erreicht werden als in Gläsern ohne partielle Kristallisation. Gleichzeitig wird die Erweichungstemperatur der Gläser durch die Kristallitbildung erhöht, was insbesondere für die weitere Verarbeitung der Gläser von Bedeutung ist. Ist die kristalline Phase farbig lassen sich Gläser mit interessanten Farbeffekten herstellen.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Glaszusammensetzung enthaltend mindestens eine kristalline Phase, vorzugsweise eines hochbrechenden Metalloxids.

25

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung der Glaszusammensetzung sowie die Verwendung der Gläser, vorzugsweise in Form von Glasplättchen in Farben, Lacken, Pulverlacken, Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen und als Basissubstrat für die Herstellung von Effektpigmenten.

30

Die wesentliche Komponente der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung ist mindestens ein kristallisierbares hochbrechendes Metalloxid. Unter „hochbrechend“ wird in dieser Anmeldung ein Brechungsindex  $n$  von  $\geq 1,8$  verstanden.

35

5 Vorzugsweise ist die kristallisierbare Phase mindestens ein hochbrechendes Metalloxid. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei der kristallisierbaren Phase um Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) und/oder Rutil ( $\text{TiO}_2$ ).

Es können auch mehrere, vorzugsweise zwei oder drei, hochbrechende Phasen nebeneinander vorliegen, vorzugsweise handelt es sich dann um Phasen aus

- 10 - Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) + Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) oder  
- Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) + Natriumniobat.

15 Geeignete kristallisierbare hochbrechende Metalloxide sind  $\text{TiO}_2$  in der Rutilmodifikation,  $\text{TiO}_2$  in der Anatasmodifikation, Titanate, wie z.B. Barium-, Strontium-, Calcium- oder Bismuttitanate, Titansuboxide, Niobate, wie z.B. Natriumniobat, Tantalate, Wolframate, Eisenoxid, wie z.B. Hämatit oder Magnetit, Eisentitanat, wie z.B. Ilmenit oder Pseudobrookit, oder Gemische aus den genannten hochbrechenden Metalloxiden. Besonders bevorzugte hochbrechende Metalloxide sind Rutil und Anatas.

20 Die Konzentration der hochbrechenden kristallisierbaren Metalloxidkomponente(n) in der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung beträgt vorzugsweise 3 - 70 Gew.%, insbesondere 15 - 50 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 20 - 40 Gew.%. Vorzugsweise enthält die  
25 Glaszusammensetzung 3 - 70 Gew.% an Anatas ( $\text{TiO}_2$ ), Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), Titanat, Niobat, Eisenoxid, Tantalat, Wolframat und/oder Eisentitanat.

Neben der hochbrechenden Metalloxidkomponente enthält die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung dem Fachmann bekannte Glas- und Netzwerkbildner, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  
30  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und/oder  $\text{ZnO}$ .

Eine bevorzugte Glaszusammensetzung enthält

- 35 10 - 60 Gew.%  $\text{SiO}_2$   
5 - 30 Gew.%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
5 - 40 Gew.%  $\text{TiO}_2$

5 - 40 Gew.% ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MeO}$ , wobei Me = Ca, Sr und/oder Ba bedeutet)  
2 - 20 Gew.%  $\text{Nb}_2\text{O}_3$   
5 2 - 20 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
wobei die Gesamtmenge  $\leq 100$  Gew.% beträgt.

Ein besonders bevorzugtes Glas enthält

10 40 - 50 Gew.%  $\text{SiO}_2$   
10 - 20 Gew.%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
10 - 20 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$   
15 - 30 Gew.%  $\text{TiO}_2$ ,  
wobei die Gesamtmenge  $\leq 100$  Gew.% beträgt.

15 Die erfindungsgemäße Glaszusammensetzung weist vorzugsweise eine Brechzahl von  $> 1,65$ , insbesondere von  $> 1,75$  auf.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gläser werden die Glas-  
komponenten aufgeschmolzen, wobei die partielle Kristallisation in  
Abhängigkeit der Glaszusammensetzung schon während der Herstellung  
in den kühleren Zonen stattfindet. Vorzugsweise ist die erhaltene  
Glaszusammensetzung amorph und die partielle Kristallisation wird durch  
25 die nachgelagerte Temperung des Glases bei Temperaturen von 600 -  
1100 °C, vorzugsweise 700 - 1000 °C, erreicht.

30 Eine bevorzugte Glaszusammensetzung wird hergestellt, indem man eine  
Glaszusammensetzung bestehend/enthaltend 10 - 60 Gew.%  $\text{SiO}_2$ , 5 - 30  
Gew.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 5 - 40 Gew.%  $\text{TiO}_2$ , 5 - 40 Gew.% ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MeO}$ ,  
wobei Me = Ca, Sr und/oder Ba bedeutet), 2 - 20 Gew.%  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  sowie 2 -  
20 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wobei die Gesamtmenge  $\leq 100$  Gew.% beträgt, bei  
 $> 1000$  °C zu flüssigem Glas schmilzt, abkühlen und erstarren lässt und bei  
5 min - 3 h bei  $> 600$  °C tempert.

35 Aus der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung lassen sich  
Glasplättchen herstellen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie eine

hohe Erweichungstemperatur, vorzugsweise  $\geq 700$  °C, und damit eine hohe Formstabilität bei hohen Temperaturen aufweisen.

5 Unter Erweichungstemperatur wird der Temperaturbereich verstanden, in dem das Glas die stärkste Änderung der Verformungsfähigkeit aufweist. Das Glas geht dabei von einer spröderen in eine weichere elastischere Form über. Dieser Übergang lässt sich z. B. mit Hilfe der dynamischen Differentialkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry – DSC)  
10 analytisch bestimmen.

Die Erweichungstemperatur ist nicht zwangsläufig eine feststehende Eigenschaft der Glaszusammensetzung. Sie ist auch abhängig vom Herstellprozess des Glases und dabei besonders der Abkühlrate oder  
15 einer nachfolgenden Temperaturbehandlung (Tempern).

In der Praxis sind unbeschichtete oder mit ein oder mehreren Metalloxiden und/oder Metallen beschichtete Glasplättchen bis zur Erweichungstemperatur und knapp darüber noch formstabil und verkleben nicht. Bei  
20 höheren Temperaturen treten Verformungen und Verklebungen der Plättchen auf. Bei beschichteten Glasplättchen oder kristalline Phasen enthaltenden Glasplättchen lässt sich die Erweichungstemperatur nicht mehr zuverlässig mit Hilfe der DSC-Methode ermitteln. Aus diesen rein praktischen Gründen soll in dieser Patentanmeldung für die  
25 unbeschichteten und beschichteten Glasplättchen unter Erweichungstemperatur die Temperatur verstanden werden, bei der die Plättchen beginnen sich zu verformen oder beginnen miteinander zu verkleben.

Die Herstellung der Glasplättchen erfolgt beispielsweise durch Aufschmelzen des Gemenges der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung bei höherer Temperatur, vorzugsweise bei  $> 1000$  °C, läutern der Schmelze und Ablassen der Schmelze durch eine Düse in eine rotierende Tasse. Durch die Fliehkräfte in der rotierenden Tasse wird das einlaufende Glas zu einer dünnen Lamelle ausgezogen, die ständig an den Rändern  
30 erstarrt und zu Plättchen zerbricht.  
35

Im einfachsten Fall findet die partielle Kristallisation schon während der Herstellung der Plättchen in den kühleren Zonen, also am Rand der Lamelle, statt. Vorzugsweise sind die erhaltenen Glasplättchen aber  
5 zunächst amorph und die partielle Kristallisation wird durch nachgelagerte Temperung der Plättchen erreicht. Dazu können die Plättchen direkt eingesetzt werden oder vorher einer Nachbehandlung, z. B. einer Auslaugung in Wasser, Säuren oder Alkali oder einer Beschichtung unterzogen werden.

10

Eine bevorzugte Variante zur Herstellung von kristallinen Phasen enthaltenden Glasplättchen ist die Behandlung der dünnen Plättchen in wässriger Suspension mit Säuren oder Laugen, vorzugsweise mit Säuren. Dabei werden lösliche Komponenten, z.B. in Säuren die Netzwerk wandler,  
15 wie z.B. Alkali- oder Erdalkalioxide aus den Glasplättchen herausgelöst. Überraschenderweise wurde auch gefunden, dass dabei säurelösliche Metalloxide bereits partiell kristallisieren können. Diese Prozesse verlaufen zunächst oberflächennah, was bei den Plättchen in Verlauf des Auslaugprozesses zur Ausbildung interferenzfähiger dünner Schichten  
20 höherer Brechzahl führen kann. Durch geeignete Steuerung dieses Prozesses sind Glasplättchen mit interessanten Interferenzfarben zugänglich, ohne dass die Plättchen beschichtet werden müssen.

Durch weitgehende Elution der Alkali- und Erdalkaliionen aus den  
25 Glasplättchen steigt die Erweichungstemperatur der Glasplättchen sehr stark an. Vorzugsweise enthalten im Säuren ausgelaugte Glasplättchen mit kristallinen Phasen weniger als 5 Mol % Alkali- und Erdalkaliionen, besonders bevorzugt weniger als 3 Mol %. Solche Glasplättchen können ohne Verformung bis 1000 °C oder auch darüber erhitzt werden. Durch  
30 Glühen bei höheren Temperaturen, beispielsweise  $\geq 400$  °C, schreitet die Kristallisation der hochbrechenden Metalloxidphasen in den Plättchen fort. Auf diese Weise können auch Metalloxide, die bei dem Auslaugprozess noch nicht spontan oder nicht vollständig kristallisieren in kristalline Phase überführt werden.

35

Eine bevorzugte Glaszusammensetzung nach der Auslaugung, z.B. einer Säurebehandlung, der dünnen Plättchen ist

50 - 70 Gew. %  $\text{SiO}_2$

30 - 50 Gew. %  $\text{TiO}_2$

0 - 3 Gew. %  $\text{Na}_2\text{O}$

5 wobei die Gesamtmenge  $\leq 100$  Gew.% beträgt bezogen auf das Glasplättchen.

10 Es ist auch möglich, während oder nach dem Auslaugprozess Metallionen, Anionen oder neutrale Moleküle in die Glasmatrix einzubaden, z.B. Eisenionen, Manganionen, Ionen der seltenen Erden oder Phosphate. Diese Ionen können direkt oder während der Glühung mit den im Glas vorhandenen Metalloxiden wechselwirken, in die Kristallphasen eindotiert werden oder Mischkristalle bilden. Auf diese Weise ist es möglich, farbige, opake, lumineszierende oder dunkle Plättchen herzustellen.

15 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung farbiger, dunkler oder metallisch glänzender Plättchen ist die Reduktion kristalliner Phasen enthaltender Glasplättchen bei höherer Temperatur, z.B. mit elementarem Wasserstoff (Formiergas), mit Kohlenwasserstoffverbindungen, mit Ammoniak oder z.B. mit elementarem Kohlenstoff oder Silizium. Durch Reaktion mit Ammoniak, Melamin oder anderen stickstoffhaltigen Verbindungen können die hochbrechenden Phasen mit Stickstoff in Form von Nitrid dotiert und partiell in Nitride umgewandelt werden.

25 Alternative Herstellverfahren für Glasplättchen mit der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung sind z. B. die Aufschäumung von flüssigem Glas und die Zerkleinerung des erstarrten Glasschaumes oder das Glasblasen und die Zerkleinerung der dünnwandigen Glashohlkörper.

30 Die Glasplättchen haben vorzugsweise eine Dicke von 0,2 und 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 0,3 - 3  $\mu\text{m}$ .

35 Der Durchmesser der Glasplättchen liegt vorzugsweise bei 5-300  $\mu\text{m}$ , insbesondere bevorzugt bei 10-100  $\mu\text{m}$ , ferner bei 5-60  $\mu\text{m}$ .

Die Glasplättchen weisen vorzugsweise eine Brechzahl von  $> 1,65$ , insbesondere von  $> 1,75$  auf.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung solcher Glasplättchen.

5 Die so hergestellten Glasplättchen bestehend aus der erfindungsgemäßen Glaszusammensetzung zeichnen sich nicht nur durch ihren hohen Brechungsindex und ihre chemische und mechanische Stabilität aus, sondern auch durch ihre optischen Effekte. In den Formulierungen zeigen die Glasplättchen je nach Art und Größe der kristallinen Phasen eine hohe  
10 Transparenz, hohen Glanz und intensive Glitzereffekte oder aber intensive Körperfarben bei hohem Glanz und gutem Deckvermögen.

Die Glasplättchen sind hervorragend als Substrat bei der Herstellung von Effektpigmenten geeignet. Hierzu werden sie vorzugsweise mit ein oder  
15 mehreren Metalloxiden beschichtet. Vorzugsweise handelt es sich bei den Metalloxiden um  $\text{TiO}_2$  (Anatas oder Rutil),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder ein  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gemisch. Häufig empfiehlt es sich vor der Applikation mit ein oder mehreren Metalloxiden die Glasplättchen vorab mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu belegen. Durch die  $\text{SiO}_2$ -Belegung wird die Glasoberfläche vor chemischer  
20 Veränderung wie Quellung, Auslaugen von Glasbestandteilen oder Auflösung in den aggressiven sauren Belegungs-lösungen geschützt. Auch die Erweichungstemperatur wird durch die  $\text{SiO}_2$ -Belegung deutlich erhöht. Die finalen Pigmente zeichnen sich weiterhin durch ihre optischen  
25 Eigenschaften, insbesondere durch einen erhöhten Glanz, aus.

Besonders bevorzugte Effektpigmente basierend auf den erfindungsgemäßen Glasplättchen weisen vorzugsweise folgende Oxidbeschichtungen auf:

30 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2$   
Glasplättchen +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Glasplättchen +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Glasplättchen +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
Glasplättchen +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   
35 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$   
Glasplättchen +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$   
Glasplättchen +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$  +  $\text{TiO}_2$

- 5  
 Glasplättchen + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Glasplättchen + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>  
 Glasplättchen + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Glasplättchen + TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Glasplättchen + SnO<sub>2</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 10 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
 15 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>  
 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 20 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

25 Die Glasplättchen können mit einer Metalloxidschicht oder mit zwei, drei, vier oder mehr Metalloxidschichten belegt werden. Unter Beschichtung sind in dieser Anmeldung die komplette Umhüllung der erfindungsgemäßen unbehandelten oder ausgelaugten Glasplättchen zu verstehen.

30 Die Belegung der Glasplättchen mit ein oder mehreren Metalloxiden erfolgt vorzugsweise nasschemisch, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten nasschemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können. Derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 15 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren dem Fachmann bekannten Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

35 Bei der Nassbeschichtung werden die Glasplättchen in Wasser suspendiert und mit ein oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen oder

einer Wasserglaslösung bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Plättchen ausgefällt werden, ohne dass es zu Nebenfällen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und bei 50-150 °C für 6-18 h getrocknet und 0,5-3 h geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. In der Regel liegen die Glühtemperaturen bei 500 - 1000 °C, vorzugsweise bei 600 - 900 °C. Falls gewünscht, können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden.

Die Auffällung der SiO<sub>2</sub>-Schicht auf das Glasplättchen und/oder auf das bereits beschichtete Substrat erfolgt in der Regel durch Zugabe einer Kalium- oder Natronwasserglas-Lösung bei einem geeigneten pH-Wert.

Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z. B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

Zur Erhöhung der Licht-, Wasser- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig, in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese Nachbeschichtung wird die chemische und photochemische Stabilität weiter erhöht oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit, Dispergierbarkeit und/oder Verträglichkeit mit den Anwendermedien können beispielsweise funktionelle Beschichtungen aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ZrO<sub>2</sub> oder deren Gemische auf die Pigmentoberfläche aufgebracht werden. Weiterhin sind organische Nachbeschichtungen möglich, z.B. mit Silanen, wie beispielsweise beschrieben in der

5 EP 0 090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, U.S. 5,759,255, U.S. 5,571,851, WO 01/92425 oder in J.J. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 ff. und P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 No. 4, S. 471-493.

10 Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der beschichteten oder unbeschichteten Glasplättchen in Formulierungen aus dem Bereich der Farben, Lacke, Automobillacke, Pulverlacke, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffe, keramischen Materialien, Kosmetik. Weiterhin können die beschichteten und unbeschichteten Glasplättchen eingesetzt werden in Gläser, im Papier, im Papierstrich, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, als Absorber beim Laserschweißen von Kunststoffen, in Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, in Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z. B. Granulaten, als UV-Schutzpigment z.B. in Klarlacken im Industrie- und Automobilbereich, in Sonnenschutz-mitteln, als Füllstoff, insbesondere in der Kosmetik.

15 20 Alle Prozentangaben in dieser Anmeldung sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozent.

25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

### 30 **Beispiele**

Beispiel 1: Herstellung einer Glaszusammensetzung mit kristalliner Phase

35 In einem Platintiegel werden Quarzsand, Titandioxid, Borax und Soda bei 1350 °C zu einem flüssigen Glas geschmolzen. Die Zusammensetzung des Glases in Gew.% ist

5  
46 Gew.% SiO<sub>2</sub>  
16 Gew.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
14 Gew.% Na<sub>2</sub>O  
24 Gew.% TiO<sub>2</sub>.

10  
Das Glas wird in eine Form gegossen, rasch abgekühlt und erstarrt. Aus dem erhaltenen Glasblock werden Dünnschliffe hergestellt. Das Glas ist farblos und transparent, die Brechzahl beträgt 1,64. Das Glas ist röntgenamorph.

15  
Proben des so hergestellten Glases werden 30 Minuten bei 650 °C und weitere 3 Stunden bei 750 °C getempert und anschließend abgekühlt. Das Glas ist nun weißlich opak. Die Brechzahl des Glases beträgt 1,76.

20  
Die Untersuchung mittels Röntgenbeugung (Pulver-Röntgendiffraktometer Stoe Stadi 611KL, Cu-Kα1-Strahlung) belegt die Anwesenheit von TiO<sub>2</sub> in der Rutilmodifikation im Glas.

25  
Beispiel 2: Herstellung einer Glaszusammensetzung mit kristalliner Phase

25  
In einem Platintiegel werden Quarzsand, Titandioxid, Nioboxid, Borax und Soda bei 1350 °C zu einem flüssigen Glas geschmolzen. Die Zusammensetzung des Glases in Gew.% ist

30  
12 Gew.% SiO<sub>2</sub>  
14 Gew.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
12 Gew.% Na<sub>2</sub>O  
16 Gew.% TiO<sub>2</sub>  
46 Gew.% Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

35  
Das Glas wird in eine Form gegossen, schnell abgekühlt und erstarrt. Aus dem erhaltenen Glasblock werden Dünnschliffe hergestellt. Das Glas ist farblos und transparent, die Brechzahl beträgt 1,85 -1,9.

5 Proben des so hergestellten Glases werden 30 Minuten bei 650 °C und weitere 3 Stunden bei 800 °C getempert und anschließend abgekühlt. Das Glas ist nun opak und zeigt einen ausgeprägten Perlmuttglanz. Die Brechzahl liegt bei 2.

10 Die Untersuchung mittels Röntgenbeugung (Pulver-Röntgendiffraktometer Stoe Stadi 611KL, Cu-K $\alpha$ 1-Strahlung) belegt die Anwesenheit von Rutil-TiO<sub>2</sub> und kristallinem Natriumniobat im Glas.

### Beispiel 3: Herstellung von Glasplättchen

15 Die Glaszusammensetzung von Beispiel 1 wird in einer Platinwanne geschmolzen und durch eine Düse bei 1050 °C in eine Flakervorrichtung mit rotierender Tasse abgelassen. Es werden Glasplättchen mit einer Dicke von ca. 1,2  $\mu$ m erhalten. Mit einer Luftstrahlmühle werden die Glasplättchen gemahlen und klassiert.

20 100 g der Glasplättchen aus Beispiel 3 werden 48 Stunden bei 80 °C und pH1,8 in 1 Liter Wasser gerührt, wobei der pH-Wert mit Salzsäure eingestellt und konstant gehalten wird. Dabei werden die Natriumionen weitgehend eluiert und 14,5 g HCl verbraucht. Die Plättchen werden anschließend abfiltriert, getrocknet und 1 Stunde bei 800 °C geglüht. Man erhält ein silbrig-weißes Pigmentpulver. Das Pigmentpulver wird in einen Nitrocellulose-Lack eingearbeitet und auf einer Lackkarte ausgestrichen. Man erhält eine silbrig-weiße Lackschicht mit ausgeprägtem Glitzereffekt.

30 Von Proben der ungeglühten und geglühten Glasplättchen werden in wässriger Suspension UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Spektren zeigen eine langwellige Verschiebung der Absorptionsbande des TiO<sub>2</sub>. Im Unterschied zu den nicht geglühten Glasplättchen, die ansteigende Absorption von 310 bis 230 nm zeigen, beginnt die Absorptionsbande der geglühten Glasplättchen bereits bei 375 nm und erreicht das Maximum bereits bei 325 nm. Die Spektren der geglühten Glasplättchen entsprechen dem von nanoskaligem Anatas-TiO<sub>2</sub>. Das Ergebnis zeigt, dass die  
35 Glasplättchen nach dem Glühen kristallines TiO<sub>2</sub> enthalten.

Beispiel 4: Herstellung von kristallinem TiO<sub>2</sub> enthaltenden Glasplättchen

5 In einem Platintiegel werden Quarzsand, Titandioxid und Soda bei 1450 °C zu einem flüssigen Glas geschmolzen. Die Zusammensetzung des Glases in Gew.% ist

36 Gew% SiO<sub>2</sub>  
23 Gew% Na<sub>2</sub>O  
10 41 Gew% TiO<sub>2</sub>.

Die Schmelze wird dann durch eine Düse bei 1100 °C in dünnem Strahl in eine Flakervorrichtung mit rotierender Tasse abgelassen. Es werden  
15 Glasplättchen mit einer Dicke von ca. 0,8 µm erhalten. Die erhaltenen Plättchen werden anschließend mit einer Luftstrahlmühle gemahlen und klassiert.

Beispiel 5: Säurebehandlung der titandioxidhaltigen Glasplättchen

20 Eine Probe der Glasplättchen aus Beispiel 4 wird in 10 %iger wässriger Suspension 48 Stunden bei 80 °C gerührt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Salzsäure auf 1,8 gestellt und konstant gehalten. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur gebracht, die Glasplättchen  
25 abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 110 °C über Nacht getrocknet.

Mit Proben der Glasplättchen werden Glühversuche durchgeführt, um die Erweichungstemperatur zu bestimmen. Dazu werden die Proben jeweils 30  
30 Minuten bei der jeweiligen Temperatur geglüht. Als Vergleich wird eine Probe der Glasplättchen aus Beispiel 4 ohne Säurebehandlung untersucht.

35 Während die Glasplättchen aus Beispiel 4 bereits bei 650 °C verkleben, sind die säurebehandelten Glasplättchen auch bei 1000 °C noch nicht erweicht und formstabil.

Die bei Glühversuchen erhaltenen Glasplättchen werden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie auf kristalline Anteile untersucht. Dabei werden bei

Glasplättchen aus Beispiel 4 bei 600 °C keine kristallinen Phasen gefunden, während bei den geglühten Proben (600 °C, 750 °C und 950 °C) Rutil und Anatas nachgewiesen werden.

5

Mit Hilfe der Immersionsmethode wird eine Brechzahl von 1,9 für die bei 950 °C geglühte Probe ermittelt.

10

Proben der bei 950 °C geglühten Glasplättchen werden in einen Nitrocelluloselack eingearbeitet und auf Lackkarten aufgebracht. Die Lackkarten zeigen unter gerichteter Beleuchtung einen ausgeprägten Glitzereffekt.

15

Beispiel 6: Herstellung von Effektpigmenten durch Beschichtung der Glasplättchen mit Rutil-TiO<sub>2</sub>

20

Aus den Glasplättchen gemäß Beispiel 5 werden durch Beschichtung mit Titandioxid in saurer wässriger Suspension Interferenzpigmente hergestellt. Dazu werden 100 g Glasplättchen in 1 Liter Wasser suspendiert. Unter Rühren werden bei 75 °C 48 g einer 3,3 %igen salzsauren SnCl<sub>4</sub>-Lösung zugetropft, anschließend eine salzsaure Titantetrachloridlösung zudosiert. Durch Entnahme von Proben während der Titandioxidfällung werden Pigmente unterschiedlicher Interferenzfarbe gewonnen. Die Proben werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet, anschließend geglüht und abschließend noch gesiebt. Durch Glühen bei verschiedenen Temperaturen im Abstand von 50 °C werden die Erweichungspunkte bestimmt. Bis 1000 °C sind die Pigmente stabil, Verformungen oder Verklebungen sind nicht erkennbar. Aus den

25

30

Pigmenten werden zur Beurteilung der Koloristik Lackkarten hergestellt. Die Lackkarten der Pigmente zeichnen sich durch hohe Buntheit und hohen Glanz aus.

35

Von Proben der Pigmente werden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Die Analysen ergeben Rutil als vorherrschende Titandioxidmodifikation.

Beispiel 7: Herstellung von Effektpigmenten durch Beschichtung der Glasplättchen mit Anatas-TiO<sub>2</sub>

5 Glasplättchen gemäß Beispiel 5 werden wie in Beispiel 6 beschrieben mit Titandioxid beschichtet, aber ohne die Vorbekeimung mit Zinndioxid. Die Pigmentproben werden wie in Beispiel 5 beschrieben, aufgearbeitet und gegläht. Die Pigmente sind ebenfalls bis 1000 °C stabil.

10 Im Unterschied zu den Pigmenten mit Zinndioxid-Vorbekeimung zeigt die Röntgendiffraktometrie Anatas als alleinige Titandioxidmodifikation.

Beispiel 8: (Vergleich)

15 Handelsübliche Glasplättchen aus ECR-Glas mit einer Dicke von ca. 850 nm werden gemahlen und klassiert. Es wird eine Fraktion mit d<sub>50</sub> von ca. 80 µm erhalten.

20 100 g dieser Glasplättchen werden in saurer wässriger Suspension, wie in Beispiel 5 beschrieben, zunächst mit Zinndioxid, anschließend mit Titandioxid beschichtet. Durch Entnahme von Proben während der Titandioxidfällung werden Pigmente unterschiedlicher Interferenzfarbe gewonnen. Die Proben werden abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

25 Anschließend werden Pigmentproben bei 650 °C und 750 °C gegläht und abschließend noch gesiebt. Während die bei 650 °C geglähten Proben feinpulverig sind und weder Verformungen noch Agglomerationen zeigen, sind die bei 750 °C geglähten Proben stark agglomeriert, zahlreiche Pigmentpartikel sind verbogen und verklebt. Aus den Pigmenten werden  
30 zur Beurteilung der Koloristik Lackkarten hergestellt. Die Lackkarten der bei 650 °C geglähten Pigmente zeichnen sich durch hohe Buntheit und hohen Glanz aus, während die bei 750 °C geglähten Pigmente eine rauhe Lackoberfläche verursachen und kaum noch Interferenzfarben zeigen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Erweichungspunkt der Vergleichspigmente in  
35 der Größenordnung von 650 - 700 °C liegt, während bei den erfindungsgemäßen Pigmenten kein Erweichungspunkt bis 1000 °C auffindbar ist.

Beispiel 9: Unbuntes UV-Schutzpigment

5 In einem Platintiegel werden Quarzsand, Titandioxid und Soda bei 1450 °C zu einem flüssigen Glas geschmolzen. Die Zusammensetzung des Glases in Gew.% ist

41 Gew.% SiO<sub>2</sub>  
28 Gew.% Na<sub>2</sub>O  
10 31 Gew.% TiO<sub>2</sub>.

Die Schmelze wird dann durch eine Düse bei 1100 °C in dünnem Strahl in eine Flakervorrichtung mit rotierender Tasse abgelassen. Es werden  
15 Glasplättchen mit einer Dicke von ca. 0,3 µm erhalten. Die erhaltenen Plättchen werden anschließend mit einer Luftstrahlmühle gemahlen und klassiert.

100 g der Glasplättchen werden in 1 Liter Wasser bei 80 °C und pH=1,8  
20 24 Stunden gerührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Salzsäure konstant gehalten wird. Anschließend wird durch langsames Zutropfen von Titantetrachloridlösung Titandioxid aufgefällt. Der pH-Wert wird während der Fällung durch Zugabe von Natronlauge konstant gehalten. Zur  
25 Beurteilung der Interferenzfarben werden Proben während der Belegung gezogen, die Belegung wird nach Erreichen eines unbunten Endpunktes abgebrochen. Das erhaltene Pigment wird abfiltriert, gewaschen und bei 900 °C geglüht. Die Auswertung des Pigmentes in der Lackkarte ergibt ein  
30 sehr farbschwaches Pigment mit schwach gelb-grüner Interferenz. Von einer Probe des Pigmentes wird in stark verdünnter wässriger Suspension das UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum zeigt eine starke Absorptionsbande im UV-A und UV-B-Bereich, beginnend bei 375 nm.

Aufgrund seiner UV-absorbierenden Eigenschaften ist das Pigment  
geeignet zur Verwendung in Sonnenschutzcremes und Lotionen oder auch  
35 als UV-absorbierender kosmetischer Füllstoff.

Beispiel 10: Blaue und silberweiße Interferenzpigmente

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Glasplättchen der Zusammensetzung aus Beispiel 4 und einer Dicke von 450 nm werden in 10%iger wässriger Suspension 10 Stunden bei 80 °C gerührt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Salzsäure auf 1,8 gestellt und konstant gehalten. Von der Suspension wird eine Probe entnommen, abfiltriert, gewaschen bei 110 °C getrocknet und bei 750 °C geglüht (Probe 10-1). Die Hauptmenge der Suspension wird noch 40 Stunden weiter gerührt. Anschließend wird die Suspension auf Raumtemperatur gebracht, die Glasplättchen abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 110 °C über Nacht getrocknet und ebenfalls bei 750 °C geglüht (Probe 10-2). Von den geglühten Glasplättchen werden Lackkarten hergestellt. Die Lackkarte aus Probe 10-1 zeigt ein intensiv blaues Interferenzpigment mit hohem Glanz, während die Lackkarte aus 10-2 eine hochglänzende silberweiße Interferenzfarbe aufweist.

Beispiel 11: Reduktion

20  
25  
30  
35

Getrocknete Glasplättchen der Probe 10-2 aus Beispiel 10 werden unter Formiergas (92 % N<sub>2</sub>/8 % H<sub>2</sub>) 30 min bei 550 °C geglüht. Nach Abkühlen unter Formiergas erhält man ein silbrig graues Pigmentpulver. Das Pigmentpulver wird in Nitrocelluloselack eingerührt und mit dem Lack werden Lackabstriche auf PET-Folie und auf Lackkarten hergestellt. Die Schichtdicke der trockenen Schicht beträgt ca. 50 µm, die Pigmentvolumenkonzentration 10 %. Man erhält eine metallisch anmutende aluminiumfarbene Lackschicht mit hohem Deckvermögen.

Beispiel 12: Reduktion

35

Getrocknete Glasplättchen der Probe 10-2 aus Beispiel 10 werden unter Formiergas (92 % N<sub>2</sub>/8 % H<sub>2</sub>) 30 min bei 850 °C geglüht. Nach Abkühlen unter Formiergas erhält man ein blaugraues Pigmentpulver. Das Pigmentpulver wird in Nitrocelluloselack eingerührt und es werden

Lackkarten damit beschichtet. Die Lackkarten zeigen ein blaues Glanzpigment mit hohem Deckvermögen und metallischem Glanz.

5

10

15

20

25

30

35

### Patentansprüche

- 5 1. Glaszusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine kristalline Phase enthält.
- 10 2. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung einen Brechungsindex von  $> 1,65$  aufweist.
- 15 3. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung mindestens eine kristalline hochbrechende (Brechungsindex  $n \geq 1,8$ ) Phase eines Metalloxids enthält.
- 20 4. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine kristalline Phase aus Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), Anatas ( $\text{TiO}_2$ ), Titanat, Niobat, Titansuboxid, Eisenoxid, Tantalat, Wolframat, Eisenoxid und/oder Eisentitanat oder deren Gemische enthält.
- 25 5. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine kristalline Phase aus Bariumtitanat, Strontiumtitanat, Calciumtitanat und/oder Bismuttitanat enthält.
- 30 6. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine kristalline Phase aus Natriumniobat enthält.
- 35 7. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine kristalline Phase aus Hämatit und/oder Magnetit enthält.
8. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine kristalline Phase aus Ilmenit und/oder Pseudobrookit enthält.

- 5 9. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine kristalline Phase aus Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) und/oder eine kristalline Phase aus Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) enthält.
- 10 10. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung 3 - 70 Gew.% an Anatas ( $\text{TiO}_2$ ), Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), Titanat, Niobat, Eisenoxid, Tantalat, Wolframat, Eisenoxid und/oder Eisentitanat enthält.
- 15 11. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung  
40 - 50 Gew.%  $\text{SiO}_2$   
10 - 20 Gew.%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
10 - 20 Gew.%  $\text{Na}_2\text{O}$   
15 - 30 Gew.%  $\text{TiO}_2$ ,  
wobei die Gesamtmenge  $\leq 100$  Gew.% beträgt, enthält.
- 20 12. Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Glaszusammensetzung  
10 - 60 Gew.%  $\text{SiO}_2$   
5 - 30 Gew.%  $\text{B}_2\text{O}_3$   
25 5 - 40 Gew.%  $\text{TiO}_2$   
5 - 40 Gew.% ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MeO}$ , wobei Me = Ca, Sr und/oder Ba bedeutet)  
2 - 20 Gew.%  $\text{Nb}_2\text{O}_3$   
2 - 20 Gew.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
30 wobei die Gesamtmenge  $\leq 100$  Gew.% beträgt, enthält.
- 35 13. Verfahren zur Herstellung der Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Glaszusammensetzung enthaltend mindestens ein kristallisierbares hochbrechendes Metalloxid bei  $> 1000$  °C zu flüssigem Glas schmilzt, abkühlen und erstarren lässt und bei 5 min - 3 h bei  $> 600$  °C tempert.

14. Verfahren zur Herstellung der Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Glaszusammensetzung bestehend/enthaltend 10 - 60 Gew.% SiO<sub>2</sub>, 5 - 30 Gew.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 - 40 Gew.% TiO<sub>2</sub>, 5 - 40 Gew.% (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O + MeO, wobei Me = Ca, Sr und/oder Ba bedeutet), 2 - 20 Gew.% Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie 2 - 20 Gew.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wobei die Gesamtmenge ≤ 100 Gew.% beträgt, bei > 1000 °C zu flüssigem Glas schmilzt, abkühlen und erstarren lässt und bei 5 min – 3 h bei > 600 °C tempert.
15. Verwendung der Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Glasplättchen.
16. Verfahren zur Herstellung von Glasplättchen bestehend aus einer Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass
- die Glasformulierung bei Temperaturen > 1000 °C aufgeschmolzen wird, die Schmelze geläutert und durch eine Düse in eine rotierende Tasse abgelassen wird, wobei in der rotierenden Tasse das einlaufende Glas zu einer dünnen Lamelle ausgezogen wird, die ständig an den Rändern erstarrt und zu Plättchen zerbricht, oder
  - durch Aufschäumung von flüssigem Glas und Zerkleinerung des erstarrten Glasschaumes Plättchen erhalten werden, oder
  - durch Glasblasen und die Zerkleinerung der dünnwandigen Glashohlkörper Plättchen erhalten werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die finalen Glasplättchen abschließend einer Auslaugung in Wasser, Säuren oder Laugen unterzogen werden.
18. Glasplättchen bestehend aus der Glaszusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12.

19. Glasplättchen nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einer Auslaugung in Wasser, Säuren oder Laugen unterzogen worden sind.
- 5
20. Glasplättchen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach der Auslaugung eine Zusammensetzung aus
- 10
- 50 - 70 Gew. %  $\text{SiO}_2$   
 30 - 50 Gew. %  $\text{TiO}_2$   
 0 - 3 Gew. %  $\text{Na}_2\text{O}$   
 aufweisen, wobei die Gesamtmenge  $\leq 100$  Gew.% beträgt bezogen auf das Glasplättchen.
- 15
21. Glasplättchen nach einem oder mehreren der Ansprüche 18, 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass sie folgende Oxidbeschichtungen aufweisen:
- 20
- Glasplättchen +  $\text{TiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$
- 25
- Glasplättchen +  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- 30
- Glasplättchen +  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{SnO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 35
- Glasplättchen +  $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$   
 Glasplättchen +  $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$

Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>  
5 Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>  
Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Glasplättchen + SiO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

- 10 22. Verwendung der Glasplättchen nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21 in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen, in Pigmentanteigungen, in Pigmentpräparationen, in Pigmentpräparaten, als Substrat für Effektpigmente, als Füllstoff, als UV-Schutzpigment, als Absorber bei  
15 der Lasermarkierung von Kunststoffen, als Absorber beim Laserschweißen von Kunststoffen
23. Effektpigmente, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf Glasplättchen nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21 basieren.  
20
24. UV-Schutzpigmente, enthaltend Glasplättchen nach einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21.  
25
- 30
- 35

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2009/003486

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. C03C10/02 C09C1/00 C09D5/36 C09D7/12 C09D17/00  
C03C12/00 C03C17/23 C03C17/25 C03C23/00 C03B37/005

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)  
C03C C09C C09D C03B

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>P. R. HRMA ET AL.: "Property/composition relationships for Hanford high-level waste glasses melting at 1150°C; PNL REPORT 10359 TO THE US DEPARTMENT OF ENERGY" [Online] 1994, PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY, RICHLAND, WA, USA , XP002544821 Retrieved from the Internet: URL:http://web.archive.org/web/*/http://ww.w.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/10121755-P8oQT1/webviewable/&gt; [retrieved on 2009-09-08] page 11.6, line 3 page 11.11; examples 25,30 page 11.17, paragraphs 3,4 ----- -/--</p>	1-4,7,10

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.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 2009

Date of mailing of the international search report

06/10/2009

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

Flügel, Alexander

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/003486

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	L. R. PINCKNEY: "Glass-Ceramics" KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, vol. 12, 2002, pages 626-644, XP002544820 page 626, paragraph 3 page 638; table 3 page 641, paragraph 3 -----	1-6,9,10
X	US 4 140 645 A (BEALL GEORGE H ET AL) 20 February 1979 (1979-02-20) column 12, lines 23,24; tables 2,3 -----	1-4,7,8, 13
X	US 2 662 020 A (ZANE SCHOFIELD HENRY ET AL) 8 December 1953 (1953-12-08) claim 5; example 2; table 1 -----	1-3,11
X	US 2007/225424 A1 (SCHULZ ELKE [DE] ET AL) 27 September 2007 (2007-09-27) examples 1-6 -----	15,16
A	US 2007/265154 A1 (BALDWIN CHARLES A [US] ET AL YAMAGUCHI TAKAHIRO [JP] ET AL) 15 November 2007 (2007-11-15) example A; table 3 -----	12
A	US 2007/289496 A1 (KIESER MANFRED [DE] ET AL) 20 December 2007 (2007-12-20) claim 5 -----	21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/003486

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 4140645	A	20-02-1979	DE 2919442 A1	20-12-1979
			FR 2434125 A1	21-03-1980
			GB 2024198 A	09-01-1980
			JP 55003395 A	11-01-1980
			JP 62051219 B	29-10-1987
US 2662020	A	08-12-1953	NONE	
US 2007225424	A1	27-09-2007	CN 101041747 A	26-09-2007
			DE 102006014095 A1	27-09-2007
			EP 1837379 A2	26-09-2007
			JP 2007254745 A	04-10-2007
			KR 20070096863 A	02-10-2007
US 2007265154	A1	15-11-2007	NONE	
US 2007289496	A1	20-12-2007	BR PI0516624 A	16-09-2008
			DE 102004051104 A1	27-04-2006
			DE 112005002120 A5	22-11-2007
			WO 2006042610 A1	27-04-2006
			JP 2008517078 T	22-05-2008

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/003486

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C03C10/02 C09C1/00 C09D5/36 C09D7/12 C09D17/00  
C03C12/00 C03C17/23 C03C17/25 C03C23/00 C03B37/005

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C03C C09C C09D C03B

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

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>P. R. HRMA ET AL.: "Property/composition relationships for Hanford high-level waste glasses melting at 1150°C; PNL REPORT 10359 TO THE US DEPARTMENT OF ENERGY" [Online] 1994, PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY, RICHLAND, WA, USA , XP002544821 Gefunden im Internet: URL: <a href="http://web.archive.org/web/*/http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/10121755-P8oQT1/webviewable/">http://web.archive.org/web/*/http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/10121755-P8oQT1/webviewable/</a> [gefunden am 2009-09-08] Seite 11.6, Zeile 3 Seite 11.11; Beispiele 25,30 Seite 11.17, Absätze 3,4</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-4,7,10

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
- \*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. September 2009	06/10/2009
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  Flügel, Alexander

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	L. R. PINCKNEY: "Glass-Ceramics" KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, Bd. 12, 2002, Seiten 626-644, XP002544820 Seite 626, Absatz 3 Seite 638; Tabelle 3 Seite 641, Absatz 3	1-6,9,10
X	US 4 140 645 A (BEALL GEORGE H ET AL) 20. Februar 1979 (1979-02-20) Spalte 12, Zeilen 23,24; Tabellen 2,3	1-4,7,8, 13
X	US 2 662 020 A (ZANE SCHOFIELD HENRY ET AL) 8. Dezember 1953 (1953-12-08) Anspruch 5; Beispiel 2; Tabelle 1	1-3,11
X	US 2007/225424 A1 (SCHULZ ELKE [DE] ET AL) 27. September 2007 (2007-09-27) Beispiele 1-6	15,16
A	US 2007/265154 A1 (BALDWIN CHARLES A [US] ET AL YAMAGUCHI TAKAHIRO [JP] ET AL) 15. November 2007 (2007-11-15) Beispiel A; Tabelle 3	12
A	US 2007/289496 A1 (KIESER MANFRED [DE] ET AL) 20. Dezember 2007 (2007-12-20) Anspruch 5	21

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/003486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4140645	A	20-02-1979	DE	2919442 A1	20-12-1979
			FR	2434125 A1	21-03-1980
			GB	2024198 A	09-01-1980
			JP	55003395 A	11-01-1980
			JP	62051219 B	29-10-1987
US 2662020	A	08-12-1953	KEINE		
US 2007225424	A1	27-09-2007	CN	101041747 A	26-09-2007
			DE	102006014095 A1	27-09-2007
			EP	1837379 A2	26-09-2007
			JP	2007254745 A	04-10-2007
			KR	20070096863 A	02-10-2007
US 2007265154	A1	15-11-2007	KEINE		
US 2007289496	A1	20-12-2007	BR	PI0516624 A	16-09-2008
			DE	102004051104 A1	27-04-2006
			DE	112005002120 A5	22-11-2007
			WO	2006042610 A1	27-04-2006
			JP	2008517078 T	22-05-2008