

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-507448
(P2005-507448A)

(43) 公表日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷

C09C 1/40
A61K 7/00
A61K 7/02
C08K 9/02
C08L 101/00

F 1

C09C 1/40
A61K 7/00
A61K 7/02
C08K 9/02
C08L 101/00

テーマコード(参考)

4 C083
4 G047
4 G076
4 J002
4 J037

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-540260 (P2003-540260)
(86) (22) 出願日 平成14年9月27日 (2002.9.27)
(85) 翻訳文提出日 平成16年4月27日 (2004.4.27)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2002/010864
(87) 國際公開番号 WO2003/037993
(87) 國際公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)
(31) 優先権主張番号 101 53 196.6
(32) 優先日 平成13年10月27日 (2001.10.27)
(33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 591032596
メルク パテント ゲゼルシャフト ミック
ト ベシュレンクテル ハフトング
Merck Patent Gesell
schaft mit beschrae
nker Haftung
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
ルムシュタット フランクフルター シュ
トラーゼ 250
Frankfurter Str. 25
O, D-64293 Darmstadt
, Federal Republic o
f Germany
(74) 代理人 100123788
弁理士 宮崎 昭夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属光沢を有する顔料

(57) 【要約】

本発明は、金属層により完全に包囲されている厚さが 250 nm を超え 1 μm 未満の二酸化アルミニウム製ウエハ様基材を含んでなる、金属光沢を有する顔料に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属層により完全に包囲されている厚さが 250 nm を超え 1 μm 未満の薄片状酸化アルミニウム基材を含んでなる、金属光沢を有する顔料。

【請求項 2】

基材の厚さが 300 ~ 500 nm である請求項 1 に記載の顔料。

【請求項 3】

基材が、酸化チタンを含む酸化アルミニウム単結晶からなる請求項 1 または 2 に記載の顔料。

【請求項 4】

酸化チタンの割合が 0.1 ~ 4 重量 % である請求項 3 に記載の顔料。 10

【請求項 5】

平均粒径が 5 ~ 60 μm であり平均粒径と平均粒子厚さとの比が 20 を超える基材を有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 6】

金属層が、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銀、亜鉛、モリブデン、タンタル、タンゲステン、パラジウム、銅、金、白金またはこれらの合金からなる請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の顔料。

【請求項 7】

金属層の厚さが 15 ~ 100 nm である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の顔料。 20

【請求項 8】

金属化合物の存在下に水性および/または溶媒含有媒体中に基材を懸濁させ、還元剤の添加後に、金属層を基材上に析出させることによる請求項 1 に記載の顔料を調製する方法。

【請求項 9】

対応する揮発性金属化合物の気相分解により得られる金属で、流動床中で流動化している基材を被覆することによる請求項 1 に記載の顔料を調製する方法。

【請求項 10】

スパッタリングまたは熱蒸着により高真空中で対応する金属を、被覆操作中に均一に動かされている基材上に析出させることによる請求項 1 に記載の顔料を調製する方法。

【請求項 11】

塗料、表面被覆、印刷インク、プラスチック、化粧製剤、セラミック材料、ガラス、紙における、レザーマーキングのための、防犯用途における、および乾燥製剤および顔料製造における請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の顔料の使用。 30

【請求項 12】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の顔料を含んでなる、塗料、表面被覆、印刷インク、プラスチック、化粧製剤、セラミック材料、ガラス、紙、乾燥製剤、顔料製剤、および防犯用途用の材料。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、薄片状酸化アルミニウム基材およびこの基材を完全に包囲する金属層からなる効果顔料に関する。本発明は、さらに、この顔料を調製する方法およびその使用に関する。

【背景技術】**【0002】**

金属効果顔料が、金属効果を生み出すための被覆において長年用いられてきた。古典的金属効果顔料は、その光学的効果が金属粒子における入射光の有向反射に基づき、理想的には平坦形状を有すると共にそれぞれの適用媒体中で平行に配列される薄片状金属粒子からなる。

【0003】

10

20

30

40

50

金属効果顔料の用途の主領域は、自動車および印刷産業である。さらに、これらは、着色プラスチックおよび塗料、レザー被覆、化粧およびセラミック産業においても用いられる。自動車塗料領域において、これらは、主に、金属効果を生み出すために用いられ、これらは、通常、塗料において、真珠光沢顔料、二酸化チタン、カーボンブラックまたは有機顔料のような他の顔料と一緒に用いられる。

【0004】

例えば塗料、印刷インクおよびプラスチックにおける金属の質または金属効果を互いに比較するために、特定の質の特徴が定義された。これらは、特に輝度（閃光効果および金属光沢）、明るさおよびフロップ（視角の関数としての明るさの変化）、像の明瞭さ、着色金属被覆における色飽和および隠蔽力である。金属効果は、顔料の形状および形状因子（平均粒子厚さに対する平均粒子径の比）、およびその表面平滑さ、粒子寸法、粒子寸法分布、および、塗料またはプラスチックの表面に平行な顔料配向等により本質的に影響される。

【0005】

光学的印象は、散乱光に対する反射光の比により決められる。高金属輝度、向上した明るさおよび強いフロップから明らかな比較的強い反射が、均一形状の比較的大きな顔料粒子の場合におこり、不規則粒子構造の細かな粒子中において散乱成分が非常に多く、これにより、画像の明瞭さが向上し隠蔽力が良好になる。

【0006】

しかしながら、同時に高い輝度および優れた隠蔽力を有し像の明瞭さに優れた金属顔料が望まれている。これは、各場合に、粒径分布に依存して両立しない効果が観察されるので、現在利用できる金属顔料によって達成することができない。

【0007】

すなわち、アルミニウム粉末から出発する機械的プロセスにより調製される伝統的に用いられるアルミニウム顔料は、これらの要求に応じない。出発材料および粉碎法に依存して、大きな散乱成分またはかなり丸いアルミニウム薄片を有する非均一アルミニウム薄片が得られる。丸い薄片（いわゆる、銀ダラー）は比較的滑らかな表面を有し、その小さな散乱成分ゆえに、向上した金属光沢およびキラメキ（glisten）効果を達成するためには用いることができる。しかしながら、粒径が比較的大きいと、優れた隠蔽力を達成することができない。銀ダラーは、例えば、EckartからStappa（登録商標）Metal lux 2000の名で入手できる。

【0008】

しかしながら、PVD（物理蒸着）法により製造される特に薄いアルミニウム薄片も開発されている。これらは、US3,949,139およびUS4,321,087に詳細に記載されている。従来のアルミニウム顔料は、薄片厚さが100nmより大きく、PVD顔料、例えば、EckartのMetal lure（登録商標）級は、100nmよりかなり小さい厚さを有する。PVDアルミニウム顔料は、従来のアルミニウム顔料と比べて、改良された隠蔽力および金属箔様効果を達成可能にする。

【0009】

しかしながら、これらの使用は、再現可能な効果を達成するために、非常に特異的な適用ノウハウを必要とする。あるいは、顔料の適用中に問題が生じる。すなわち、それらの低機械的安定性の結果として、適用系、例えば、塗料またはプラスチックに混入するときに低せん断力に付するしかできない。さらに、水系適用系におけるその使用は、製造による大きな反応表面のために問題である。ある用途において、それらは、例えば、粉末被覆に全く適していない。

【0010】

従来の意味で金属顔料でない顔料により、例えば、透明基材とその上に付着された酸化金属層とからなる古典的干渉顔料または金属コア上に一または二以上の金属および/または酸化金属層を有する干渉顔料を用いて金属効果を達成する試みもあった。良好な金属様光沢は、通常、前者を用いて発生させることができる。しかしながら、基材およびその上に

配された全ての層は高度に透明であるので、低い隠蔽力しか持たない。

【0011】

金属コアおよび一または二以上の金属および/または酸化金属層からなる顔料は、通常、優れた隠蔽力および鮮明な色フロップを有する。しかしながら、そのような顔料を調製する方法は極めて複雑で経費がかかる。

【0012】

E P 0 7 6 3 5 7 3 は、酸化アルミニウム基材およびその上に配された酸化チタン成分および酸化金属層からなる真珠光沢を開示している。この顔料は透明で、高度の真珠光沢を有する。これは、M e r c k K G a A からX i r a l l i c (登録商標) の名で市販されている。

10

【0013】

E P 1 0 1 3 7 2 4 は、酸化金属の代わりに任意に金属で被覆してもよいX i r a l l i c (登録商標) 型の顔料を、ある適用領域において、有利に、金属顔料を含む特定の効果顔料と組み合わせて用いることができる開示している。この顔料の組み合わせは、著しく深い光沢、キラメキ効果および強度の色フロップを引き起こすと言われているが、これは混合物の組成に依存する。良好な隠蔽力は、不透明顔料を添加する混合物においてのみ達成できる。

【0014】

キラメキ効果を含む強度の光沢の金属的光学的印象と優れた隠蔽力との両方を同時に達成することができる顔料は、今まで開示されていない。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、本発明の目的は、塗料、プラスチックおよび印刷産物のような全ての適用系において問題無く用いることができる金属光沢を有する顔料を提供することであり、さらなる顔料を添加することなく不透明なきらめく金属的外観を有するものを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

この目的は、本発明に従って、金属層により完全に包囲されている厚さが 2 5 0 n m を超え 1 μ m 未満の薄片状酸化アルミニウム基材を含んでなる金属光沢を有する顔料により達成される。

30

【0017】

この目的は、さらに、金属化合物の存在下に水性および/または溶媒含有媒体中に基材を懸濁させ、還元剤の添加後に、金属層を基材上に析出させることにより顔料を調製する方法により達成される。

【0018】

この目的は、同様に、対応する揮発性金属化合物の気相分解により得られる金属で、流動床中で流動化している基材を被覆することにより顔料を調製する方法により達成される。

【0019】

最後に、この目的は、スパッタリングまたは熱蒸着により高真空中で対応する金属を、被覆操作中に均一に動かされている基材上に析出させることにより顔料を調製する方法により達成される。

40

【0020】

本発明は、さらに、塗料、表面被覆、印刷インク、プラスチック、化粧製剤、セラミック材料、ガラス、紙における、プラスチックのレーザーマーキングのための、防犯防止用途における、および乾燥製剤および顔料製造における本発明の顔料の使用に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明による顔料のために用いられる基材は、全て酸化アルミニウムからなる、または例えば酸化チタンのような少量の他の材料をさらに含んでよい酸化アルミニウム薄片である

50

。これらのアルミニウム薄片は、特別の方法により製造され、したがって、特別に滑らかな表面を有する。

これらは厚さが 250 nm を超え 1 μm 未満であるが、好ましくは 300 nm ~ 500 nm である。この粒子の厚さは、製造工程における反応条件により調節することができる。粒子の厚さが 250 nm 未満であると、粒子が、適用媒体中において個々の粒子としてもはや感知されないので、顔料の所望のキラメキ効果はもはや達成することができない。しかしながら、粒子の厚さが 1 μm を超えると、顔料が望ましくない配列を採り表面が粗くなる危険性があるので、平滑な高度に反射性の表面がもはや適用媒体中で確保されない。

10

【0022】

例えば、平均粒径が 500 nm ~ 3 μm である JP - B - 03 - 72527 に記載の - Al₂O₃ 酸化アルミニウム薄片を用いることができる。

【0023】

同様に、六角コランダム格子中の面が好ましくは c 軸に垂直に成長して薄片構造を形成する JP - A - 04 - 39362 に開示された細かい Al₂O₃ 粒子を用いることができる。

【0024】

好ましいのは、その構造および製法が EP 0 763 573 に記載されている Al₂O₃ 基材である。これらは、0.1 ~ 4 重量 % の酸化チタンを含み、好ましくは平均粒径が 5 ~ 60 μm であり、厚さが 1 μm 未満であり、形状因子が 20 より大きい。これらは、対応する単結晶を、水溶性チタン塩の存在下かつアルカリ金属スルホン酸塩および磷酸または磷酸塩を含む水溶液の存在下に水溶性アルミニウム塩の水溶液から蒸着により析出させ、続いて高温で乾燥する方法により製造される。

20

【0025】

しかしながら、特に好ましいのは、Eur. Coat. J., 04 / 99 の 90 ~ 96 頁に記載の基材である。このタイプの Al₂O₃ 基材粒子は、アルミナ箔としても知られており、結晶 - 成長プロセスにより塩溶融体から合成される。この目的のために、酸化チタンおよび磷酸塩をドープした水和酸化アルミニウムを、水性懸濁液中で硫酸ナトリウムと混合し、続いて乾燥して、均質粉末を提供する。この粉末を、坩堝中で 1200 ℃ まで加熱する。結晶成長機構により、単結晶の状態のアルミナ箔が形成される。冷却後、可溶性成分を除去し、Al₂O₃ 薄片を濾過により単離する。このように形成された薄片状粒子は、極めて滑らかな表面を有し、非常に規則正しい結晶形状を有する。これらは、双晶形成または凝集の傾向が無く、非常に良好に分散させることができる。

30

【0026】

基材粒子の寸法はそれ自体重要ではない。これは、通常、1 ~ 250 μm、好ましくは 2 ~ 200 μm、特に 5 ~ 60 μm である。

【0027】

基材粒子の形状因子は 20 より大きいが、好ましくは 50 ~ 200 である。

【0028】

基材を包囲する金属層について、好適な金属は、特に強い反射性能を有するものである。好ましいのは、アルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銀、亜鉛、モリブデン、タンタル、タンゲステン、パラジウム、銅、金、白金およびこれらを含む合金、例えばハスティロイである。特に好ましいのは、アルミニウムおよび銀である。

40

【0029】

金属層の厚さは 15 ~ 100 nm である。好ましくは、20 ~ 50 nm に設定される。

【0030】

金属層は、既知の湿式化学的方法により、基材粒子の懸濁液中、無機または有機金属化合物の還元により適用することができる。しかしながら、CVD (化学蒸着) 法、例えば、金属カルボニルの気相分解により、または PVD 法、例えば、金属のスパッタリングまたは蒸着により析出させることもできる。

50

【0031】

金属層の湿式化学的析出の場合、基材を、金属化合物の存在下に水性および/または溶媒含有媒体中に懸濁させ、還元剤の添加後に、金属層を基材上に析出させる。金属化合物は、無機化合物、例えば、硝酸銀、または有機金属化合物、例えば、ニッケルアセチルアセトネートであり得る。用いられる溶媒は、有機金属化合物の溶解性により決められる。

【0032】

U S 3 , 5 3 6 , 5 2 0 に記載の方法は、水相中で塩化ニッケルを使用し、基材(雲母)は、塩化錫および塩化パラジウムでの予備処理に付される。用いられる還元剤は、次亜磷酸塩である。

【0033】

E P 0 3 5 3 5 4 4 において、湿式化学的金属析出用の還元剤は、アルデヒド(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドまたはベンズアルデヒド)、ケトン(アセトン)、カルボン酸およびその塩(酒石酸またはアスコルビン酸)、レダクトン(イソアスコルビン酸、トリオースレダクトンまたは還元酸)および還元糖(グルコース)のような還元性化合物である。しかしながら、還元性アルコール(アリルアルコール)、ポリオールおよびポリフェノール、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜ニチオン酸塩、次亜磷酸塩、ヒドラジン、ホウ素窒素化合物、金属水素化物および、アルミニウムとホウ素との複合水素化物を用いることも可能である。

【0034】

金属層の析出は、さらに、CVD法を利用して行うことができる。この種の方法は既知である。流動床反応器が、この目的で好ましく用いられる。E P 0 7 4 1 1 7 0 は、不活性ガスの流動中に炭化水素を用いてアルキルアルミニウム化合物の還元によりアルミニウム層を析出することを記載している。金属層は、さらに、E P 0 4 5 8 5 1 に記載のように、加熱可能な流動床反応器において対応する金属カルボニルの気相分解により析出させることができる。さらに、この方法の詳細がW O 9 3 / 1 2 1 8 2 に記載されている。

【0035】

金属層を基材に適用するためにこの場合において用いることができる薄い金属層の析出のためのさらなる方法は、高真空中で金属を蒸着するための既知の方法である。これは、Vakuum-Beschichtung [Vacuum Coating]、第1~5巻; Frey、KienelおよびLoebel編、VDI-Verlag, 1995年版に詳細に記載されている。

【0036】

本発明による光沢顔料の調製のために、粉末状の基材に、高真空蒸着プロセスを適合させることが絶対に必要である。この目的のために、全ての粒子表面の均質被覆を確保するために、蒸着プロセス中に真空反応器内で基材を均一に動いている状態に維持することが必要である。

【0037】

これは、例えば、回転容器の使用により、または振動器具の使用により達成される。

【0038】

スパッタリングプロセスにおいて、平板の状態の被覆材料(標的)と支持体との間で、排出気体(プラズマ)が強熱される。被覆材料には、プラスマからの高エネルギーイオン、例えばアルゴンイオンが衝突し、このようにして移動または霧化される。霧化された被覆材料の原子または分子を、支持体上に沈着させ、所望の薄層を形成する。

【0039】

スパッタリングプロセスにおいて、金属または合金が特に適している。これらは、特にいわゆるDCマグネットロンプロセスにおいて、比較的高い割合で霧化することができる。後者は、基材粒子に金属層を適用するための本発明において特に好ましい。

【0040】

スパッタリングプロセスは、Vakuum-Beschichtung [Vacuum

10

20

30

40

50

Coating]、第1～5巻; Frey、KienelおよびLoebl編、VDI-Verlag, 1995年版に記載されている。

【0041】

着色金属効果を有する顔料が望まれる場合、着色されたまたは無色の酸化金属、窒化金属、硫化金属および/または金属のさらなる層を金属層に適用することができる。これらの層は、透明または半透明であり、入射光の少なくとも10%を通過させる。

【0042】

この場合、高屈折率の層と低屈折率の層を交互に適用する、または層厚中に屈折率勾配を有する層を適用することが好ましい。この場合に生じる干渉現象は、さらに、強度の色演出(colour play)および/または強度の色フロップを引き起こし、顔料を、多くの適用領域において有利に用いることができるようになる。10

【0043】

屋外用途、特に自動車塗料において用いるために、本発明の顔料には、さらなる気候安定化保護層、バインダー系への最適適合を同時に用いわゆる後被覆を設けることができる。このタイプの後被覆は、例えば、EPO 268 918およびEPO 632 109に記載されている。10

【0044】

本発明の顔料は、始めて、単一の顔料を用いるのみで強力な金属抗体と優れた隠蔽力の両方を同時に達成可能にし、これで被覆、印刷または着色した産物は、特に自動車塗料において非常に望ましい強力なきらめきを示す。「金属結晶効果」とも呼ぶことができるこの効果が何に基づくか正確には知られていない。しかしながら、次の金属被覆中にも保持される用いられる基材の特に滑らかな表面および規則正しい結晶形状が、入射光の反射を増加させることができると推定され、これが、既知の従来技術と比べて、比較的小さな顔料面積が何故、高金属光沢および高輝度値ならびに優れた輝度フロップを達成するのに充分であるかの理由である。しかしながら、顔料は、少なくとも一部の場合には個々の粒子として視覚的に感知するには充分に大きく、これにより、明るくきらめく光学的印象を得られる。しかしながら、顔料全体の比較的小さな直径および粒子の定められた厚さにより、充分に拡散し散乱する端部が存在することになり、高散乱光および不透明被覆が得られる。20

【0045】

前述の光学的効果に加えて、本発明の顔料は多くの他の利点も示す。すなわち、例えば、安定化非金属基材によって、特にPVDプロセスにより調製される従来技術の顔料と比べて、機械的安定性がかなり向上している。これは、例えば、低柔軟性から明らかであり、これにより、脆くなることなく安定な滑らかな表面が確保される。機械的安定性は、攪拌、研磨などにより粒子に機械的負荷がかかった場合でも、種々の適用系において顔料の破壊が生じないことを確保する。これらは、沈降の傾向が低いので既知のポンプラインシステムにおいて問題なく用いることができる。驚くべきことに、本発明の顔料は、かなり小さな層厚を有するが、適用系において容易に配向させることもできる。30

さらに、本発明の顔料の調製のために記載された方法は、簡単で、実施に比較的費用がかからない。

【0046】

本発明の顔料は、好ましくは表面被覆、塗料および印刷インクの領域において、多くの色系と相性がよい。これらは、同様に、紙およびプラスチックのレザーマーキングのため、および化粧材料において、および農業分野での適用のために用いることができる。しかしながら、その特別の効果ゆえに、これらは、自動車分野、印刷産業および装飾的化粧に特に適している。これらは、同様に、特に印刷インクおよび表面被覆において用いられる顔料製剤および乾燥製剤の調製において用いることができる。さらに好ましい適用領域は、種々の用途、例えば、銀行券、クレジットカード、ビザ、税印等の防犯分野である。40

【0047】

本発明の顔料自体は優れた特性を有するが、これらは、もちろん、種々の市販の顔料、例えば、有機または無機染料、従来の透明、着色、黒色または白色顔料、例えば、金属酸化50

物被覆雲母顔料、ホログラフ顔料、LCP(液晶ポリマー)または従来の金属顔料とブレンドして用いることもできる。さらに、これらは、任意の比率で、市販の顔料および充填剤および/またはバインダーと混合することができる。

【0048】

前述の全ての特許出願、特許および公報の全ての開示内容を、参考のために本出願に取り込む。

【0049】

以下の実施例により本発明を説明するが、限定するものではない。

【実施例】

【0050】

実施例1

酸化アルミニウム薄片を銀で被覆するために、以下の濃厚反応溶液を調製する。

【0051】

活性化濃縮液：

塩化錫(II)11gを濃塩酸9gに溶解し、脱塩水で100gにする。

【0052】

還元濃縮液：

D-グルコース5gおよびD-フルクロース5gを、脱塩水100mlに溶解する。

【0053】

銀溶液：

水酸化カリウム薄片4gを脱塩水10mlに溶解し、濃アンモニア16mlをゆっくり添加する。硝酸銀4gを脱塩水1Lに溶解する。次に、水酸化カリウム溶液/アンモニア溶液を、まず、銀溶液90%に、攪拌下に滴加する。最初に生じる褐色沈殿を再溶解した後、銀溶液の残りも添加する。

次に、ヨードチンキ2ml(エタノール95g中のヨウ素5g)を透明無色溶液に加える。

【0054】

活性化：

層厚350~400nmの酸化アルミニウム薄片2gを、活性化溶液50ml中に懸濁させ、室温で10分間処理する。活性化溶液は、脱塩水1L中に活性化濃厚物0.1mlを含む。次に、材料を吸引濾去し、脱塩水で洗う。

【0055】

被覆：

被覆のために、活性化アルミニウム薄片を、脱塩水100ml中に懸濁させ、還元濃厚液10mlを添加する。この懸濁液を、攪拌下に銀溶液に添加し、混合物を室温で30分間攪拌する。

次に、材料を濾去し、脱塩水およびエタノールで洗い、110℃で12時間乾燥する。

このように調製した顔料は、魅力的銀光沢および隠蔽力に加えて顕著な結晶効果を有する。

【0056】

実施例2

真空蒸着による金属層の適用：

層厚300~350nmの酸化アルミニウム薄片200gを、マグネットロン陽極を有する高真空蒸着装置中の基材デバイスに導入する。被覆チャンバーを 10^{-5} torrまでポンプ引きした後、アルゴンを圧力 10^{-3} torrになるまで流入させる。まず、粉末を覆うマスクを用いて、アルミニウム標的の表面をイオン衝撃により10分間清浄化する。続いて、 10^{-3} torrの加工圧力で、粉末を定速で動かしつつマスクを旋回させつつアルミニウムで約150分間被覆させる。この被覆時間は、所望の層厚により設定される。

【0057】

このように調製した顔料は、高反射性および高隠蔽力に加えて、著しい結晶効果を有する

10

20

30

40

50

o

【国際公開パンフレット】

(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
8. Mai 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/037993 A1

(51) Internationale Patentklassifikation*: C09C 1/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;

Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10864

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. September 2002 (27.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 53 196.6 27. Oktober 2001 (27.10.2001) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFAFF, Gerhard
[DE/DE]; Tannenstrasse 24, 64389 Münster (DE).
ANDES, Stephanie [DE/DE]; Gustav-Hoch-Strasse
21, 63452 Hanau (DE). UHLIG, Michael [DE/DE];
Friedrich-Naumann-Strasse 29, 64297 Darmstadt (DE).
FRIZ, Martin [DE/DE]; Mühthalstrasse 73C, 64297
Darmstadt (DE). VOGT, Reiner [DE/DE]; Schnitzweg 19,
64289 Darmstadt (DE). NITTA Katsuhisa [JP/JP]; 1-3-2
Shonandai, Iwaki-shi 971-8152 (JP).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AT, AG, AI, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TI,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchebericht

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



A1

WO 03/037993

(54) Title: PIGMENT WITH A METALLIC LUSTRE

(54) Bezeichnung: PIGMENT MIT METALLGLANZ

(57) Abstract: A pigment with a metallic lustre, comprising a wafer-like substrate made of aluminium dioxide having a thickness of more than 250 nm and less than 1 µm, which is fully enveloped by a metal layer.

(57) Zusammenfassung: Pigment mit Metallglanz, umfassend ein plättchenförmiges Substrat aus Aluminiumoxid mit einer Dicke von grösser als 250 nm und kleiner als 1 µm, welches von einer Metallschicht vollständig umhüllt ist.

Pigment mit Metallglanz

Die Erfindung betrifft ein Effektpigment, das aus einem plättchenförmigen, Substrat aus Aluminiumoxid und einer Metallschicht besteht, die das

- 5 Substrat vollständig umhüllt. Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Pigmentes sowie dessen Verwendung.

Metalleffektpigmente werden seit vielen Jahren in Beschichtungen zur Erzeugung des Metalleffektes eingesetzt. Klassische Metalleffektpigmente

- 10 bestehen aus plättchenförmigen Metallpartikeln, deren optische Wirkung auf der gerichteten Reflexion von einfallendem Licht an den idealer Weise flächig ausgebildeten und im jeweiligen Anwendungsmedium parallel ausgerichteten Metallteilchen beruht.

- 15 Hauptanwendungsgebiete der Metalleffektpigmente sind die Automobil- und die Druckindustrie. Daneben werden sie auch für die Einfärbung von Kunststoffen und Anstrichmitteln, für Lederbeschichtungen, in der Kosmetik und in der Keramikindustrie eingesetzt. Im Autolackbereich werden sie vor allem für die Erzeugung des Metallic-Effektes verwendet, wobei sie zumeist 20 gemeinsam mit anderen Pigmenten wie Perlglanzpigmenten, Titandioxid, Ruß oder organischen Pigmenten im Lack appliziert werden.

- Um die Güte von Metallic- bzw. Metall-Effekten beispielsweise in Lacken, Druckfarben und Kunststoffen miteinander vergleichen zu können, wurden 25 bestimmte Qualitätsmerkmale festgelegt. Diese sind unter anderem die Brillanz (Sparkle-Effekt und metallischer Glanz), die Helligkeit sowie der Flop (Helligkeitsänderung in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel), die Abbildeschärfe, die Buntnotsättigung bei farbigen metallischen Beschichtungen und das Deckvermögen. Der Metalleffekt wird wesentlich von der 30 Teilchenform und dem Formfaktor (Verhältnis mittlerer Teilchendurch-

messer zu mittlerer Teilchendicke) der Pigmente sowie von ihrer Oberflächenglätte, der Partikelgröße, der Teilchengrößenverteilung und von der Pigmentorientierung parallel zur Oberfläche des Lackes oder Kunststoffes und dergleichen beeinflusst.

5

Der optische Eindruck bestimmt sich nach dem Verhältnis von reflektiertem zu gestreutem Licht. Während bei größeren Pigmentteilchen mit gleichmäßiger Form eine stärkere Reflexion auftritt, die sich in einer hohen metallischen Brillanz, einer verbesserten Helligkeit und starkem Flop

10

äußert, ist der Streuanteil bei feinen Pigmenten mit unregelmäßiger Teilchenstruktur sehr hoch, was zu einer verbesserten Abbildeschärfe und einer guten Deckfähigkeit führt.

15

Es besteht nun aber ein Bedarf an Metallpigmenten, die gleichzeitig sowohl über eine hohe Brillanz als auch über eine gute Deckfähigkeit und Abbildeschärfe verfügen. Dies kann von den gegenwärtig verfügbaren Metallpigmenten nicht geleistet werden, da abhängig von der Teilchengrößenverteilung jeweils gegenläufige Effekte beobachtet werden.

20

So erfüllen die traditionell eingesetzten Aluminium-Pigmente, die durch mechanische Verfahren ausgehend von Aluminium-Grieß hergestellt werden, diese Anforderungen nicht. Je nach Ausgangsmaterial und Mahltechnik werden ungleichförmige Aluminiumplättchen mit einem hohen Streuanteil oder eher runde Aluminiumplättchen erhalten. Die runden

25

Plättchen (sog. Silberdollars) besitzen eine relativ glatte Oberfläche und können wegen ihres geringen Streuanteils zur Erzielung besserer metallischer Glanz- und Glitzereffekte eingesetzt werden. Bei den vergleichsweise großen Partikeldurchmessern kann jedoch kein gutes Deckvermögen erzielt werden. Silberdollars werden zum Beispiel unter der

30

Bezeichnung Stapa® Metallux 2000 von der Firma Eckart angeboten.

- Es wurden jedoch auch besonders dünne Aluminiumplättchen entwickelt, welche über ein PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) hergestellt werden. Diese werden in US 3 949 139 und US 4 321 087 näher beschrieben. Während übliche Aluminiumpigmente Plättchendicken über 100 nm
- 5 besitzen, weisen PVD-Pigmente, beispielsweise die Type Metallure ® der Firma Eckart, Dicken von deutlich unter 100 nm auf. Mit den PVD-Aluminiumpigmenten ist im Vergleich zu den herkömmlichen Aluminiumpigmenten ein verbessertes Deckvermögen sowie ein Metallfolien-artiger Effekt erzielbar.
- 10 Ihre Anwendung erfordert jedoch ein sehr spezielles anwendungstechnisches Know-how, um reproduzierbare Effekte zu erzielen. Andernfalls treten bei der Applikation der Pigmente Probleme auf. So können sie infolge ihrer geringen mechanischen Stabilität bei der Einarbeitung in Anwendungssysteme, beispielsweise Lacke oder Kunststoffe,
- 15 nur geringen Scherkräften ausgesetzt werden. Zudem ist ihre Verwendung in wasserbasierenden Anwendungssystemen wegen der herstellungsbedingten großen reaktiven Oberfläche problematisch. Für bestimmte Anwendungen sind sie darüber hinaus überhaupt nicht geeignet, beispielsweise für die Pulverlackierung.
- 20 Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, Metalleffekte mittels Pigmenten zu erzielen, die keine Metallpigmente im herkömmlichen Sinne sind, zum Beispiel mit den klassischen Interferenzpigmenten, welche aus transparenten Substraten und darauf abgeschiedenen Metalloxidschichten bestehen oder mit Interferenzpigmenten, welche auf einem Metallkern eine oder mehrere Metall- und/ oder Metalloxidschichten aufweisen. Mit den ersten kann meist ein guter, metallähnlicher Glanz erzeugt werden. Da die Substrate und alle darauf befindlichen Schichten jedoch zu einem hohen
- 25 Anteil transparent sind, verfügen sie nur über ein schwaches Deckvermögen.
- 30

Die Pigmente aus einem Metallkern mit einer oder mehreren Metall- und/oder Metalloxidschichten zeigen in der Regel ein gutes Deckvermögen und einen lebhaften Farbflop. Die Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente sind jedoch außerordentlich aufwendig und kostenintensiv.

5

Aus EP 0 763 573 ist ein Perlglanzpigment bekannt, welches aus einem Substrat aus Aluminiumoxid mit einem Anteil an Titanoxid und einer darauf befindlichen Schicht aus einem Metalloxid besteht. Dieses Pigment ist transparent und weist einen hohen Perlglanz auf. Es wird von der Firma

10

Merck KGaA unter dem Namen Xirallic ® vertrieben.

15

Aus EP 1 013 724 ist bekannt, dass Pigmente vom Typ Xirallic ®, die gegebenenfalls auch mit Metallen statt Metalloxiden beschichtet sein können, in bestimmten Anwendungsgebieten vorteilhaft in Kombination mit speziellen Effektpigmenten, darunter Metallpigmenten, eingesetzt werden können.

Diese Pigmentkombination soll zu einem bemerkenswerten Tiefenglanz, Glitzereffekten und einem starken Farbflop führen, was jedoch von der Zusammensetzung des Gemisches abhängig ist. Ein gutes Deckvermögen kann in dieser Mischung nur dann erzielt werden, wenn deckende Pigmente zugegeben werden.

20

Es sind bisher keine Pigmente bekannt, mit denen gleichzeitig sowohl ein metallischer optischer Eindruck mit starkem Glanz, der glitzernde Effekte einschließt, als auch ein gutes Deckvermögen erzielt werden kann.

25

Es ist deshalb die Aufgabe der Erfindung, ein Pigment mit Metallglanz bereitzustellen, welches in allen Anwendungssystemen, wie Lacken, Kunststoffen und Druckerzeugnissen problemlos einsetzbar ist und diesen ohne Zugabe weiterer Pigmente ein deckendes, funkelnndes metallisches Aussehen verleiht.

30

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung durch ein Pigment mit Metallglanz gelöst, welches ein plättchenförmiges Substrat aus Aluminiumoxid mit einer Dicke von größer als 250 nm und kleiner als 1 µm umfasst, das von einer Metallschicht vollständig umhüllt ist.

5

Weiterhin wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung dieses Pigmentes, indem das Substrat in einem wässrigen und/oder Lösemittel enthaltenden Medium in Anwesenheit einer Metallverbindung suspendiert und nach Zugabe eines Reduktionsmittels die Metallschicht auf

10

dem Substrat abgeschieden wird.

15

Diese Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung dieses Pigmentes, indem das in einem Wirbelbett fluidisierte Substrat mit Metallen beschichtet wird, die durch Gasphasenzersetzung der entsprechenden flüchtigen Metallverbindungen erhalten werden.

20

Schließlich wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung dieses Pigmentes, indem im Hochvakuum durch Sputtern oder thermisches Verdampfen die entsprechenden Metalle auf dem Substrat abgeschieden werden, wobei das Substrat während des Beschichtungsvorgangs gleichmäßig in Bewegung gehalten wird.

25

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, kosmetischen Formulierungen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung von Kunststoffen, in Sicherheitsanwendungen sowie in Trockenpräparaten und Pigmentpräparationen.

30

Als Substrat für die erfindungsgemäßen Pigmente werden Plättchen aus Aluminiumoxid eingesetzt, wobei diese entweder vollständig aus Aluminiumoxid bestehen, oder aber zusätzlich geringe Anteile anderer Materialien, wie zum Beispiel Titanoxid, enthalten können.

Diese Aluminiumplättchen werden nach besonderen Verfahren hergestellt und weisen deshalb eine besonders glatte Oberfläche auf.

Sie besitzen eine Dicke von größer als 250 nm und kleiner als 1 µm, bevorzugt jedoch zwischen 300 nm und 500 nm. Diese Partikeldicke kann über

5 die Reaktionsbedingungen der Herstellungsverfahren eingestellt werden.

Ist die Partikeldicke kleiner als 250 nm, kann der gewünschte Glitzereffekt der Pigmente nicht mehr erzielt werden, weil die Teilchen im Anwendungsmedium nicht mehr als Einzelpartikel wahrgenommen werden.

10 Wenn jedoch die Partikeldicke 1 µm übersteigt, kann eine glatte, hochreflektierende Oberfläche im Anwendungsmedium nicht mehr gewährleistet werden, da die Gefahr besteht, dass sich die Pigmente ungünstig ausrichten und damit Oberflächenrauhigkeiten auftreten.

15 Es können beispielsweise die in JP-B-03-72527 beschriebenen Aluminiumoxidplättchen aus α -Al₂O₃ verwendet werden, die einen mittleren Teilchendurchmesser von 500 nm bis 3 µm besitzen.

Ebenso ist es möglich, die aus JP-A-04-39362 bekannten feinen Al₂O₃ - Partikel einzusetzen, bei denen im hexagonalen Korundgitter die Fläche senkrecht zur c-Achse bevorzugt wächst, was zur Ausbildung einer Plättchenstruktur führt.

20 Bevorzugt sind die Al₂O₃ -Substrate, deren Aufbau und Herstellung in EP 0 763 573 beschrieben ist. Diese enthalten zwischen 0,1 und 4 Gew.- % an Titanoxid und besitzen vorzugsweise einen mittleren Teilchendurchmesser von 5-60 µm, eine Dicke von kleiner als 1 µm und einen Formfaktor von größer als 20.

25 Sie werden nach einem Verfahren hergestellt, bei welchem aus einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Aluminiumsalzes in Anwesenheit eines wasserlöslichen Titansalzes sowie einer wässrigen Lösung, die ein Alkalimetallsulfonat und Phosphorsäure oder ein Phosphat enthält, die

entsprechenden Einkristalle durch Verdampfung abgeschieden und anschließend bei hohen Temperaturen getrocknet werden.

- Besonders bevorzugt sind jedoch die in Eur.Coat.J., 04/99, S.90-96, 5 beschriebenen Substrate. Derartige, auch Alumina-Flakes genannte Al_2O_3 -Substratpartikel werden über ein Kristallwachstumsverfahren aus der Salzschmelze synthetisiert. Dazu wird hydratisiertes Aluminiumoxid, welches mit Titanoxid und Phosphat dotiert ist, mit Natriumsulfat in wässriger Suspension gemischt und anschließend getrocknet, wobei ein homogenes 10 Pulver erhalten wird. Dieses Pulver wird in Tiegeln auf bis zu 1200°C erhitzt. Dabei entstehen durch einen Kristallwachstumsmechanismus die Alumina-Flakes in Form von Einkristallen. Nach dem Abkühlen werden die löslichen Bestandteile entfernt und die Al_2O_3 -Plättchen durch Filtration 15 isoliert. Die so entstehenden plättchenförmigen Teilchen besitzen eine außerordentlich glatte Oberfläche und weisen sehr regelmäßige Kristallformen auf. Sie neigen nicht zur Zwillingskristallbildung oder Agglomeration und lassen sich sehr gut dispergieren.

- Der mittlere Durchmesser der Substratteilchen ist an sich nicht kritisch. 20 Üblicherweise liegt er im Bereich von 1 bis 250 μm , vorzugsweise 2 bis 200 μm und insbesondere 5 bis 60 μm .

- Der Formfaktor der Substratteilchen ist größer als 20, bevorzugt jedoch zwischen 50 und 200. 25 Für die das Substrat umhüllende Metallschicht sind Metalle geeignet, die ein besonders starkes Reflexionsvermögen besitzen. Bevorzugt werden Aluminium, Titan, Chrom, Nickel, Silber, Zink, Molybdän, Tantal, Wolfram, Palladium, Kupfer, Gold, Platin oder diese enthaltende Legierungen, 30 beispielsweise Hastelloy verwendet. Besonders bevorzugt sind Aluminium und Silber.

Die Dicke der Metallschicht liegt zwischen 15 und 100 nm. Sie wird bevorzugt auf 20 bis 50 nm eingestellt.

Die Metallschicht kann nasschemisch nach bekannten Verfahren durch
5 Reduktion anorganischer oder organischer Metallverbindungen in einer Suspension der Substratpartikel aufgebracht werden. Sie kann aber auch durch ein CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition), beispielsweise die Gasphasenzersetzung von Metallcarbonylen oder durch ein PVD-Verfahren, beispielsweise durch Sputtern oder Aufdampfen von Metallen,
10 abgeschieden werden.

Bei der nasschemischen Abscheidung der Metallschicht wird das Substrat in einem wässrigen und/oder Lösemittel enthaltenden Medium in Anwesenheit einer Metallverbindung suspendiert und nach Zugabe eines Reduktionsmittels das Metall auf dem Substrat abgeschieden. Die Metallverbindung kann eine anorganische Verbindung, zum Beispiel Silbernitrat oder eine metallorganische Verbindung, beispielsweise Nickelacetylacetonat sein. Das zu verwendende Lösungsmittel wird durch die Löslichkeit der metallorganischen Verbindung bestimmt.
15

20 Das in US 3 536 520 beschriebene Verfahren arbeitet mit Nickelchlorid in wässriger Phase, wobei das Substrat (Glimmer) einer Vorbehandlung mit Zinn- und Palladiumchlorid unterzogen wird. Als Reduktionsmittel wird Hypophosphit verwendet.

25 In EP 0 353 544 werden als Reduktionsmittel für die nasschemische Metallabscheidung reduzierende Verbindungen, wie Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd), Ketone (Aceton), Carbonsäuren und deren Salze (Weinsäure, Ascorbinsäure), Reductone (Isoascorbinsäure,
30 Tiosereducton, Reduktinsäure) und reduzierende Zucker (Glucose) genannt. Aber auch reduzierende Alkohole (Allylalkohol), Polyole und Polypheophole, Sulfite, Hydrogensulfite, Dithionite, Hypophosphite, Hydrazin,

Borstickstoffverbindungen, Metallhydride und komplexe Hydride von Aluminium und Bor können verwendet werden.

- Weiterhin kann die Abscheidung der Metallschicht mit Hilfe eines CVD-Verfahrens erfolgen. Derartige Verfahren sind bekannt. Bevorzugt werden hierfür Wirbelschichtreaktoren eingesetzt. EP 0 741 170 beschreibt die Abscheidung von Aluminiumschichten durch Reduktion von Aluminiumalkylen mit Kohlenwasserstoffen in einem Inertgasstrom. Weiterhin können die Metallschichten durch Gasphasenzersetzung der entsprechenden Metallicarbonyle in einem beheizbaren Wirbelschichtreaktor, wie er in EP 045 851 beschrieben ist, abgeschieden werden. Nähere Angaben zu diesem Verfahren sind in WO 93/12182 enthalten.

- Ein weiteres Verfahren zur Abscheidung dünner Metallschichten, das im vorliegenden Falle für das Aufbringen der Metallschicht auf dem Substrat anwendbar ist, ist das bekannte Verfahren zum Aufdampfen von Metallen im Hochvakuum. Es ist in Vakuum-Beschichtung, Bände 1-5; Herausgeber Frey, Kienel und Löbl, VDI-Verlag 1995 ausführlich beschrieben.
- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glanzpigmente ist es unbedingt notwendig, das Hochvakuumbedampfungsverfahren an das in Pulverform vorliegende Substrat anzupassen. Dazu ist es erforderlich, dass das Substrat während des Bedampfungsverfahrens im Vakuumkessel gleichmäßig in Bewegung gehalten wird, um eine homogene Beschichtung aller Partikeloberflächen zu gewährleisten. Dies gelingt zum Beispiel durch den Einsatz von rotierenden Behältern oder die Verwendung von Vibrationsvorrückrichtungen.

- Beim Sputterverfahren wird zwischen dem Träger und dem Beschichtungsmaterial, das in Form von Platten (Target) vorliegt, eine Gasentladung (Plasma) gezündet. Das Beschichtungsmaterial wird durch energiereiche Ionen aus dem Plasma, z.B. Argonionen, beschossen und dadurch

abgetragen bzw. zerstäubt. Die Atome oder Moleküle des zerstäubten Beschichtungsmaterials werden auf dem Träger niedergeschlagen und bilden die gewünschte dünne Schicht.

- 5 Für Sputterverfahren eignen sich besonders Metalle oder Legierungen. Diese können mit vergleichsweise hohen Geschwindigkeiten, insbesondere im sogenannten DC-Magnetron-Verfahren, zerstäubt werden. Letzteres wird in der vorliegenden Erfindung für das Aufbringen der Metallschicht auf den Substratpartikeln besonders bevorzugt.
- 10 Das Sputterverfahren ist beschrieben in Vakuum-Beschichtung, Bände 1-5; Herausgeber Frey, Kienel und Löbl, VDI-Verlag 1995.
- 15 Werden Pigmente mit farbigen Metalleffekten gewünscht ist es möglich, auf der Metallschicht noch weitere Schichten aus farbigen oder farblosen Metalloxiden, Metallnitriden, Metallsulfiden und/oder Metallen aufzubringen. Diese Schichten sind transparent oder semitransparent und lassen mindestens 10 % des einfallenden Lichtes durch.
- 20 Es ist bevorzugt, dass sich dabei Schichten mit hoher Brechzahl und Schichten mit niedriger Brechzahl abwechseln oder dass eine Schicht aufgebracht ist, welche innerhalb der Schichtdicke einen Brechzahlgradienten aufweist. Die dabei auftretenden Interferenzerscheinungen bewirken zusätzlich ein intensives Farbspiel und/ oder einen starken Farbflop, so dass sich die Pigmente in vielen Anwendungsbereichen vorteilhaft einsetzen lassen.
- 25 Für den Einsatz in Außenanwendungen, insbesondere bei der Applikation in Fahrzeuglackierungen, können die erfindungsgemäßen Pigmente mit einer zusätzlichen wetterstabilisierenden Schutzschicht, der sogenannten Nachbeschichtung, versehen werden, die gleichzeitig eine optimale Adaption an das Bindemittelsystem bewirkt. Derartige Nachbeschichtungen

sind beispielsweise in EP 0 268 918 und EP 0 632 109 beschrieben worden.

- Mit den erfindungsgemäßen Pigmenten ist es erstmals möglich, nur mit einem einzigen Pigment gleichzeitig sowohl einen starken metallischen Glanz als auch ein gutes Deckvermögen zu erzielen, wobei die damit beschichteten, bedruckten oder eingefärbten Produkte auch ein starkes Funkeln aufweisen, was insbesondere für Automobilacke sehr erwünscht ist. Es ist nicht bekannt, worauf dieser Effekt, der auch als „metallischer Kristalleffekt“ bezeichnet werden kann, genau beruht. Es wird jedoch vermutet, dass die besonders glatte Oberfläche und die regelmäßige Kristallform der eingesetzten Substrate, die auch bei der nachfolgenden metallischen Beschichtung erhalten bleibt, zu einer erhöhten Reflexion des eingestrahlten Lichtes führt, weshalb im Vergleich zum bekannten Stand der Technik kleinere Pigmentoberflächen ausreichen, um einen hohen metallischen Glanz und große Helligkeitswerte sowie einen guten Helligkeitsflop zu erzielen. Die Pigmente sind jedoch groß genug, um zumindest zum Teil visuell als Einzelpartikel wahrgenommen zu werden, was zu einem strahlend funkelnden optischen Eindruck führt.
- Die insgesamt aber vergleichsweise kleinen Durchmesser der Pigmente und die eingestellte Dicke der Partikel führen dazu, dass ausreichend diffus streuende Kanten vorhanden sind, die zu einem hohen Streulichtanteil und damit zu einer deckenden Beschichtung führen.
- Neben den beschriebenen optischen Effekten zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente auch eine Reihe anderer Vorteile. So ist zum Beispiel ihre mechanische Stabilität insbesondere im Vergleich zu den über PVD-Verfahren hergestellten Pigmenten des Standes der Technik durch das stabilisierende nichtmetallische Substrat stark verbessert. Dies äußert sich zum Beispiel in einer geringen Biegsamkeit, die stabil glatte Oberflächen garantiert, ohne dass diese brüchig werden. Die mechanische Stabilität sorgt dafür, dass in den verschiedenen Anwendungssystemen auch bei

- mechanischer Belastung der Partikel durch Röhren, Mahlen oder dergleichen keine Zerstörung der Pigmente stattfindet. Auch in den bekannten Pumpleitungssystemen lassen sie sich problemlos einsetzen, da sie nur eine geringe Absetzneigung zeigen. Überraschenderweise können sich die 5 erfindungsgemäßen Pigmente im Anwendungssystem auch gut orientieren, obwohl sie eher mittlere Schichtdicken aufweisen.
- Außerdem sind die beschriebenen Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente einfach und vergleichsweise kostengünstig durchführbar.
- 10 Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise im Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben. Sie sind ebenfalls für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen sowie in keramischen Materialien und für Anwendungen im 15 Agrarbereich einsetzbar. Aufgrund ihrer besonderen Effekte sind sie jedoch insbesondere für den Automobilbereich, die Druckindustrie sowie die dekorative Kosmetik geeignet. Sie können ebenfalls bei der Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten eingesetzt werden, welche insbesondere in Druckfarben und Lacken Verwendung finden. Ein 20 bevorzugtes Einsatzgebiet ist auch der Sicherheitsbereich mit verschiedenen Anwendungen, zum Beispiel in Geldscheinen, Kreditkarten, Visa, für Steuerbanderolen oder dergleichen.
- Obwohl die erfindungsgemäßen Pigmente selbst über exzellente Eigenschaften verfügen, können sie selbstverständlich auch in Abmischung mit den verschiedensten handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise organischen oder anorganischen Farbstoffen, herkömmlichen transparenten, bunten, schwarzen oder weißen Pigmenten wie zum Beispiel metalloxidbeschichteten Glimmerpigmenten, mit holographischen Pigmenten, LCPs 25 (Liquid Crystal Polymers) oder herkömmlichen Metallpigmenten verwendet werden. Außerdem können sie in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen und/ oder Bindemitteln gemischt werden.
- 30

Die vollständige Offenbarung aller vorstehend genannten Patentanmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in dieser Anmeldung enthalten.

5

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

Beispiele

10

Beispiel 1:

Für eine Beschichtung von Aluminiumoxidplättchen mit Silber werden folgende konzentrierte Reaktionslösungen hergestellt:

15

Aktivierungskonzentrat:

11g Sn(II)chlorid werden in 9g konzentrierter Salzsäure gelöst und mit voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) auf 100g aufgefüllt.

20

Reduktionskonzentrat:

5g D-Glucose und 5g D-Fructose werden in 100ml VE-Wasser gelöst.

Silberlösung:

4g Kaliumhydroxidplättchen werden in 10ml VE-Wasser gelöst und

25

langsam mit 16ml konzentriertem Ammoniak versetzt.

4g Silbernitrat werden in 1l VE-Wasser gelöst. Nun wird unter Rühren die Kalilauge-/Ammoniaklösung in zunächst 90% der Silberlösung getropft.

Nachdem sich der anfänglich auftretende braune Niederschlag wieder gelöst hat, wird auch der Rest der Silberlösung zugegeben.

30

Zu der klaren farblosen Lösung werden noch 2ml Jodinktur zugesetzt (5g Jod in 95g Ethanol).

Aktivierung:

2g Aluminiumoxidplättchen mit einer Schichtdicke von 350 bis 400 nm werden in 50ml Aktivierungslösung suspendiert und 10min bei Raumtemperatur behandelt. Die Aktivierungslösung enthält 0,1ml Aktivierungskonzentrat in 1l VE-Wasser. Danach wird das Material abgesaugt und mit VE-Wasser gewaschen.

Beschichtung:

- 10 Zur Beschichtung werden die aktivierte Aluminiumplättchen in 100ml VE-Wasser aufgeschemmt und mit 10ml Reduktionskonzentrat versetzt. Diese Suspension wird unter Rühren in die Silberlösung gegeben und 30min bei Raumtemperatur gerührt. Danach filtriert man das Material ab, wäscht mit VE-Wasser und Ethanol
- 15 nach und trocknet 12h bei 110°C. Das so hergestellte Pigment weist neben attraktivem Silberglanz und Deckvermögen einen ausgeprägten Kristalleffekt auf.

Beispiel 2:

- 20 Aufbringung von Metallschichten durch Vakuumbedampfung

In einer Hochvakuumverdampfungsanlage mit Magnetronkathode werden 200g Aluminiumoxidplättchen mit einer Schichtdicke von 300 bis 350 nm in 25 die Substratvorrichtung gebracht. Nach dem Abpumpen der Beschichtungskammer auf 10^{-5} Torr lässt man Argon bis zu einem Druck von 10^{-3} Torr einströmen. Zunächst wird für 10min die Oberfläche des Aluminium-Targets durch Ionenbeschluß gereinigt, wobei eine Blende das Pulver abdeckt.

- 30 Anschließend findet unter ständiger Bewegung des Pulvers bei herausgeschwenkter Blende die Beschichtung mit Aluminium bei einem Arbeits-

WO 03/037993

PCT/EP02/10864

- 15 -

druck von 10^{-3} Torr für die Dauer von ca. 150min statt, wobei die Dauer der Beschichtung in Abhängigkeit von der gewünschten Schichtdicke eingestellt wird.

Das so hergestellte Pigment weist neben hoher Reflektivität und hohem Deckvermögen einen ausgeprägten Kristalleffekt auf.

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Pigment mit Metallglanz, umfassend ein plättchenförmiges Substrat aus Aluminiumoxid mit einer Dicke von größer als 250 nm und kleiner als 1 µm, welches von einer Metallschicht vollständig umhüllt ist.
5
2. Pigment gemäß Anspruch 1, wobei die Dicke des Substrates zwischen 300 und 500 nm beträgt.
- 10 3. Pigment gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Substrat aus Einkristallen von Aluminiumoxid mit einem Anteil an Titanoxid besteht.
4. Pigment gemäß Anspruch 3, bei dem der Anteil an Titanoxid 0,1- 4 Gew.-% beträgt.
15
5. Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, welches ein Substrat mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 60 µm und einem Verhältnis des mittleren Teilchendurchmessers zur mittleren Teilchendicke von größer als 20 aufweist.
20
6. Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Metallschicht aus Aluminium, Titan, Chrom, Nickel, Silber, Zink, Molybdän, Tantal, Wolfram, Palladium, Kupfer, Gold, Platin oder diese enthaltenden Legierungen besteht.
- 25 7. Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Dicke der Metallschicht 15 bis 100 nm beträgt.
8. Verfahren zur Herstellung des Pigmentes gemäß Anspruch 1, indem das Substrat in einem wässrigen und/oder Lösemittel enthaltenden Medium in Anwesenheit einer Metallverbindung suspendiert und nach
30

Zugabe eines Reduktionsmittels die Metallschicht auf dem Substrat abgeschieden wird.

9. Verfahren zur Herstellung des Pigmentes gemäß Anspruch 1, indem das in einem Wirbelbett fluidisierte Substrat mit Metallen beschichtet wird, die durch Gasphasenzersetzung der entsprechenden flüchtigen Metallverbindungen erhalten werden.
10. Verfahren zur Herstellung des Pigmentes gemäß Anspruch 1, indem im Hochvakuum durch Sputtern oder thermisches Verdampfen die entsprechenden Metalle auf dem Substrat abgeschieden werden, wobei das Substrat während des Beschichtungsvorgangs gleichmäßig in Bewegung gehalten wird.
11. Verwendung des Pigmentes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, kosmetischen Formulierungen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, in Sicherheitsanwendungen sowie in Trockenpräparaten und Pigmentpräparationen.
12. Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffe, kosmetische Formulierungen, keramische Materialien, Gläser, Papier, Trockenpräparate, Pigmentpräparationen und Materialien für Sicherheitsanwendungen, enthaltend ein Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/10864
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09C1/00		
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) IPC 7 C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Creation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 267 810 B1 (PFAFF GERHARD ET AL) 31 July 2001 (2001-07-31) column 1, line 4 - line 9 column 2, line 4 - line 32 EP 0 763 573 A (MERCK) 19 March 1997 (1997-03-19) ---	1,3-6, 8-12 2,7
Y	WO 01 40383 A (ENGELHARD CORP) 7 June 2001 (2001-06-07)	7
A	page 2, line 7 -page 6, line 18	1-12
Y	EP 1 045 014 A (MERCK PATENT GMBH) 18 October 2000 (2000-10-18) paragraphs '0010!, '0012!, '0018!, '0021!	2
A	---	1-12 -/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E earlier document published on or after the international filing date		
L document which may throw doubts on priority, claim(s) or validity of the application or establish the publication date of another application or enter 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		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
16 January 2003	30/01/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL-2233 RA Hague Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Nobis, B	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP 02/10864
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 08237 A (MERCK PATENT GMBH) 29 April 1993 (1993-04-29) page 6, line 27 -page 7, line 6 page 8, line 4 - line 22 page 13, line 11 - line 16 page 14, line 6 - line 9 page 16, line 20 -page 17, line 9 page 22, line 20 - line 26 page 30, line 10 - line 15 -----	1-12

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/10864

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6267810	B1	31-07-2001	CN 1258700 A EP 1013724 A1 JP 2000198944 A KR 2000048267 A	05-07-2000 28-06-2000 18-07-2000 25-07-2000
WO 0140383	A	07-06-2001	US 6325847 B1 AU 1800001 A BR 0016003 A EP 1235882 A1 WO 0140383 A1	04-12-2001 12-06-2001 23-07-2002 04-09-2002 07-06-2001
EP 1045014	A	18-10-2000	DE 19917388 A1 CN 1273258 A EP 1045014 A2 JP 2000345096 A	19-10-2000 15-11-2000 18-10-2000 12-12-2000
WO 9308237	A	29-04-1993	DE 4134600 A1 DE 4138376 A1 DE 4212119 A1 DE 4215276 A1 CA 2121490 A1 CN 1071673 A ,B CZ 9400932 A3 DE 59209413 D1 WO 9308237 A1 EP 0608388 A1 ES 2120497 T3 FI 941773 A JP 7500366 T KR 253774 B1 MX 9205959 A1 RU 2146687 C1	22-04-1993 02-09-1993 14-10-1993 11-11-1993 29-04-1993 05-05-1993 13-07-1994 13-08-1998 29-04-1993 03-08-1994 01-11-1998 15-04-1994 12-01-1995 01-05-2000 01-12-1993 20-03-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/10864
A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09C1/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) IPK 7 C09C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff 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, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 267 810 B1 (PFAFF GERHARD ET AL) 31. Juli 2001 (2001-07-31) Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 9 Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 32 & EP 0 763 573 A (MERCK) 19. März 1997 (1997-03-19) ---	1,3-6, 8-12 2,7
Y	WO 01 40383 A (ENGELHARD CORP) 7. Juni 2001 (2001-06-07)	7
A	Seite 2, Zeile 7 -Seite 6, Zeile 18 ---	1-12
Y	EP 1 045 014 A (MERCK PATENT GMBH) 18. Oktober 2000 (2000-10-18) Absätze '0010!, '0012!, '0018!, '0021!	2
A	---	1-12
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Wenn es Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <ul style="list-style-type: none"> *P Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht werden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie dient; *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 gemeinsam mit einem Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheint zu bewerten, da durch ein das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen benannten Grunde angegeben ist (wie aufgrund eines späteren Datums); *O* Vorvorführung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Beratung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht; *P* Veröffentlichung, die eine Erfindung beschreibt, die später gezeigt, aber nach dem beantragten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist; 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts	
16. Januar 2003	30/01/2003	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde Europäisches Patentamt, P.O. 5018 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-3040 Tx 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3010	Befolmächtiger Bediensteter Nobis, B	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Jul 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10864

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Tolle	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 93 08237 A (MERCK PATENT GMBH) 29. April 1993 (1993-04-29) Seite 6, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 6 Seite 8, Zeile 4 - Zeile 22 Seite 13, Zeile 11 - Zeile 16 Seite 14, Zeile 6 - Zeile 9 Seite 16, Zeile 20 - Seite 17, Zeile 9 Seite 22, Zeile 20 - Zeile 26 Seite 30, Zeile 10 - Zeile 15 -----	1-12

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Anmeldzeichen
PCT/EP 02/10864

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument:		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(e)n der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6267810	B1	31-07-2001	CN 1258700 A EP 1013724 A1 JP 2000198944 A KR 2000048267 A	05-07-2000 28-06-2000 18-07-2000 25-07-2000
WO 0140383	A	07-06-2001	US 6325847 B1 AU 1800001 A BR 0016003 A EP 1235882 A1 WO 0140383 A1	04-12-2001 12-06-2001 23-07-2002 04-09-2002 07-06-2001
EP 1045014	A	18-10-2000	DE 19917388 A1 CN 1273258 A EP 1045014 A2 JP 2000345096 A	19-10-2000 15-11-2000 18-10-2000 12-12-2000
WO 9308237	A	29-04-1993	DE 4134600 A1 DE 4138376 A1 DE 4212119 A1 DE 4215276 A1 CA 2121490 A1 CN 1071673 A ,B CZ 9400932 A3 DE 59209413 D1 WO 9308237 A1 EP 0608388 A1 ES 2120497 T3 FI 941773 A JP 7500366 T KR 253774 B1 MX 9205959 A1 RU 2146687 C1	22-04-1993 02-09-1993 14-10-1993 11-11-1993 29-04-1993 05-05-1993 13-07-1994 13-08-1998 29-04-1993 03-08-1994 01-11-1998 15-04-1994 12-01-1995 01-05-2000 01-12-1993 20-03-2000

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Auli 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 C 1/36	C 0 9 C 1/36	4 J 0 3 8
C 0 9 C 3/06	C 0 9 C 3/06	
C 0 9 D 5/29	C 0 9 D 5/29	
C 0 9 D 201/00	C 0 9 D 201/00	
// C 0 1 F 7/02	C 0 1 F 7/02	D
C 0 1 G 23/00	C 0 1 G 23/00	C

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,N0,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100106297

弁理士 伊藤 克博

(74)代理人 100106138

弁理士 石橋 政幸

(72)発明者 ブファッフ、 ゲルハルト

ドイツ連邦共和国 6 4 3 8 9 ミュンスター タンネンシュトラーセ 2 デー

(72)発明者 アンデス、 シュテハニー

ドイツ連邦共和国 6 3 4 5 2 ハナウ グスタフ - ホッホ - シュトラーセ 2 1

(72)発明者 ウーリク、 ミハエル

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 7 ダルムシュタット フリードリヒ - ナウマン - シュトラーセ 2
9

(72)発明者 フリツ、 マルティン

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 7 ダルムシュタット ミュールタルシュトラーセ 7 3 ツェー

(72)発明者 フォクト、 ライナー

ドイツ連邦共和国 6 4 2 8 9 ダルムシュタット シュウルツヴェーク 1 9

(72)発明者 新田 勝久

福島県いわき市湘南台 1 - 3 - 2

F ターム(参考) 4C083 AB211 AB221 AB241 BB23 BB25 BB26 EE03 EE07

4G047 CA05 CB09 CC01 CD04

4G076 AA02 AB02 BF03 CA08 CA26 DA15

4J002 AA011 DE136 DE146 FB076 FD016 FD096

4J037 AA22 AA25 CA03 DD10 EE03 EE23 EE44 FF02 FF09

4J038 EA011 HA066 HA186 HA216 KA20 NA01 PB07