

(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
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026972 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09C 1/66**,
C09D 5/36

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008730

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2003 (07.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 957.2 20. August 2002 (20.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **ECKART GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kaiser-
strasse 30, 90763 Fürth (DE). **STEINER GMBH & CO.**
KG [DE/DE]; Jägersgrund 1 - 3, 57339 Erntdebrück (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HERZING, Wolfgang**
[DE/DE]; Rödelbergstrasse 2, 91233 Speikern (DE).

(74) Anwälte: **SCHNECK, Herbert** usw.; Königstrasse 2,
90402 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, 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, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

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

(54) Title: COPPER-BASED METAL FLAKES, IN PARTICULAR COMPRISING ALUMINIUM AND METHOD FOR PRO-
DUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: KUPFERBASIERENDE METALLFLAKES, INSBESONDERE ENTHALTEND ALUMINIUM, UND VER-
FAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to highly lustrous, gold-coloured, metal-effect pigments, comprising a copper-based alloy and
further metallic alloy components, preferably aluminium and which are produced by means of stripping and comminuting metal
films deposited in vacuo.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung befasst sich mit hochglänzenden goldfarbenen Metalleffektpigmenten, die aus
einer kupferbasierenden Legierung und weiteren metallischen Legierungsbestandteilen, vorzugsweise Aluminium, bestehen und
durch Ablösen und Zerkleinern von im Vakuum abgeschiedenen Metallfilmen hergestellt werden.



WO 2004/026972 A1

Kupferbasierende Metallflakes, insbesondere enthaltend Aluminium, und Verfahren zu ihrer Herstellung

Metallische Effektpigmente sind Pigmente, die gerichtete Reflexion an flächig ausgebildeten, orientierten Partikeln aufweisen (DIN 55944). Das In-
5 teresse an goldglänzenden Effektpigmenten ist groß, insbesondere in den Anwendungsgebieten Druck, Lack, Anstrich, Kunststoffefärbung, Kosmetik und Glaseinfärbung, da die goldähnlichen Produkte eine hohe ästhetische Qualität besitzen und den entsprechend beschichteten, bedruckten
10 oder eingefärbten Materialien ein wertvolles Aussehen verleihen. Frühzeitig hat man damit begonnen, die teuren Echtgold-Flakes im dekorativen Bereich durch kostengünstigere Alternativen zu ersetzen.

Die bekanntesten Echtgold-Flake-Ersatzpigmente sind die sogenannten
15 Goldbronzepulver, die überwiegend aus Kupfer/Zink-Legierungen bestehen und je nach Zusammensetzung unterschiedliche Farbtöne von Rotgold bis Reichgold aufweisen können (Pigment Handbook, Vol. 1, Second Edition, S. 805 ff, Wiley). Goldbronzepigmente werden durch Verdüsen einer schmelzflüssigen Kupfer/Zink-Legierung und anschließendes Mahlen des
20 bei der Verdüsung entstandenen Grießes hergestellt. Beim Mahlprozess werden die Legierungspartikel plättchenförmig verformt und zerkleinert. In der Praxis wird Goldbronzepigment überwiegend trocken vermahlen. Um Kaltverschweißungen zu vermeiden, wird dem eingesetzten Grieß Schmiermittel wie beispielsweise Stearinsäure zugegeben. Eine Nachbe-
25 handlung des Mahlproduktes durch Bürsten oder schonendes Mahlen in speziellen Kugelmöhlen dient der Glanzverbesserung des Metallpigments und wird als Polieren bezeichnet. Unregelmäßigkeiten der Oberflächen der Metallplättchen wirken glanzmindernd. Da sich beim Mahlvorgang das Generieren von Unregelmäßigkeiten in der Struktur der Oberflächen der

- 2 -

Plättchen und unterschiedliche Plättchendicke nicht vermeiden lassen, weisen die auf diesem Weg hergestellten Goldbronzepigmente nicht den Glanz auf, der sich aus dem Reflexionsvermögen der Legierungen errechnet.

Darüber hinaus zeigen praktisch alle über Mahlverfahren hergestellten

- 5 Goldbronzepigmente leafing-Eigenschaften, d. h. sie schwimmen im Medium auf, was auf die beim Mahlprozess zugesetzten Schmiermittel zurückzuführen ist. Die Herstellung von non-leafing Goldbronzepigmenten erfordert aufwendiges Befreien von Schmiermittel.

- 10 Versuche, Echtgoldflakes über eisenoxidbeschichtete Glimmerpigmente (G. Pfaff u. R. Maisch, Farbe+Lack, Vol. 2, 1955, S. 89-93) oder eisenoxidbeschichtete Aluminiumpigmente (W. Ostertag, N. Mronga und P. Hauser, Farbe +Lack, Vol. 12, 1987, S. 973-976) zu ersetzen, führen hinsichtlich der erforderlichen Brillanz nicht zum Ziel. Zwar gelingt es über
- 15 Interferenzeffekte interessante Farbtöne von Rotgold bis Grüngold herzustellen, es zeigt sich jedoch, dass über oxidische Reflexionsebenen nicht die hohen glanzbestimmenden Reflexionswerte von Metallen erreicht werden können.

- 20 Aus der US 4,321,087 ist bekannt, dass Metalle auf einer Unterlage abgeschieden und nach Ablösen und Zerkleinern Pigmente erhalten werden.

- Als Verfahren zur Herstellung von metallisierten Schichten können die gängigen Aufdampfverfahren (Elektronenstrahl-Technologie, widerstands-,
- 25 strahlungsbeheizte Verfahren) zur Anwendung kommen, die beispielsweise in G. Kienel (Herausg.) "Vakuumbeschichtung Band 1-5", VDI-Verlag 1995, ausführlich beschrieben werden.

- 3 -

Bei Legierungen aus zwei oder mehr Komponenten tritt aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke eine Fraktionierung auf. Es existieren unterschiedliche Verdampfungsmethoden (Flash-Verdampfung, Simultanverfahren oder Springstrahlverfahren), mit denen homogene Legierungsschichten beliebiger Zusammensetzung herstellbar sind (G. Kienel).

Aufgabe der Erfindung ist es, ein goldglänzendes, hochbrillantes metallisches Effektpigment, das die Nachteile der oben beschriebenen Echtgold-Ersatzprodukte nicht hat, zu entwickeln.

10

Es ist insbesondere das Ziel, ein goldglänzendes metallisches Effektpigment mit planparallelen Oberflächen und geringer gleichförmiger Partikel-
dicke bereitzustellen, so dass das Pigment in allen Bereichen der graphischen Industrie, insbesondere auch im Offsetdruck, angewandt werden
kann.

15

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein goldglänzendes metallisches Effektpigment in diversen Farbtönen von Rotgold bis Grün-
gold bereitzustellen.

20

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, das goldglänzende metallische Effektpigment korrosionsstabil bereitzustellen, so dass es in den üblichen Anwendungsbereichen nicht zu einer Beeinträchtigung in Glanz und Farbton der Produkte kommt.

25

Es sollte darüber hinaus zu wirtschaftlich tragbaren Kosten hergestellt werden können.

- 4 -

- Diese Aufgaben werden gelöst durch ein einschichtig aufgebautes plättchenförmiges Metallpigment mit planparallelen Reflexionsebenen, das aus einer kupferbasierenden Legierung besteht, die durch Kondensation aus der Dampfphase abgeschieden ist. Als Legierungspartner eignen sich bevorzugt Aluminium, aber auch die Metalle Silber, Palladium und Silicium
5 entweder einzeln oder in Kombination. Die Koloristik der neuartigen goldglänzenden Pigmente ist überwiegend bestimmt vom Verhältnis von Kupfer zu den unbunten Legierungsbestandteilen. Je höher der Kupferanteil ist, desto rotgoldener sind die Flakes. Silicium erhöht die Farbtiefe der Flakes.
- 10 Typische Zusammensetzungen von Plättchen mit rotgoldenen bis gelb- bzw. grüngoldenen Glanz enthalten neben Kupfer 1 bis 49 % Aluminium und optional 0,1 – 6 % Silicium. Die Plättchendicke liegt bei 10-100 nm, vorzugsweise bei 20-60 nm und lässt sich ohne Schwierigkeiten variieren. Sehr dünne Plättchen sind teilweise transparent.
- 15 Ein besonderes Charakteristikum der goldglänzenden Pigmente sind ihre perfekten planparallelen Oberflächen, ihr störungsfreier struktureller Aufbau und ihre gleichförmige Plättchendicke, was höchste Reflexionswerte ermöglicht.
- 20 Die wichtigsten Stufen des Herstellprozesses sind Aufbringen einer Release-Schicht auf einen Träger, Kondensationen der Legierung in Filmform auf der Release-Schicht, Ablösung des metallischen Films, Filmzerkleinerung und gegebenenfalls Klassierung der Pigmentpartikel. Die
25 Verdampfung der Metalle im Vakuum erfolgt nach bekannten Methoden unter Verwendung der vorgefertigten Legierungen oder der Einzelmetalle.

- 5 -

- Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen höchste Brillanz und sind in vielen Anwendungsbereichen ausreichend korrosionsstabil. Ist eine besondere Korrosionsstabilität erforderlich, so ist es möglich, durch Oberflächenbelegung der hochglänzenden Pigmente deren Stabilität zu verbessern. Im Allgemeinen sind die Oberflächenbelegungen hinreichend dünn und beeinträchtigen das Glanzverhalten der Metallflakes praktisch nicht. Oberflächenbelegungen zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens können bereits in der Vakuumkammer im Zuge der Metallfilmabscheidung, beispielsweise durch Vakuumabscheidung von SiO_x beiderseits des Metallfilms oder über nasschemische Methoden während oder im Anschluss an die Filmzerkleinerung aufgebracht werden. Je nach Anforderung haben sich Schutzschichten aus SiO_2 , Al_2O_3 , Phosphat, Phosphorsäureester, Phosphinsäure, Silanen oder Kombinationen dieser Verbindungen bewährt.
- 15 Verwendung finden die goldglänzenden Metallflakes für Lacke, Anstrichmittel, Farben, Druckfarben, Kunststoffeinfärbung, Kosmetik, Glas und Keramik.

Im Einzelnen ist Folgendes auszuführen:

20

- Die vorliegende Erfindung befasst sich mit einem neuartigen, aus einer Legierung bestehenden Effektpigment. Unter einer Legierung wird in diesem Zusammenhang die feste Lösung zweier oder mehrerer Metalle verstanden. Überraschungsweise lassen sich koloristisch geeignete Legierungen aus der Dampfphase im Vakuum abscheiden. Aus Legierungen bestehende Pigmente, die durch simultane Kondensation von Metaldämpfen entstehen, sind bislang unbekannt.
- 25

- 6 -

Geeignete Legierungen für die Entwicklung von brillanten Echtgold-Ersatzpigmenten über pvd-Verfahren sind kupferbasierend und enthalten beispielsweise als weitere Legierungsbestandteile Aluminium und/oder Silber, Palladium und Silicium. Von den genannten Metallen ist Aluminium der bevorzugte Legierungspartner von Kupfer, nicht nur wegen seiner
5 überragenden Reflektivität und seines niedrigen spezifischen Gewichtes. Silber- und Palladium-Anteile in der abgeschiedenen Legierung erhöhen die Korrosionsstabilität der goldglänzenden Metallflakes, Silicium beeinflusst die Koloristik. Die Metalle können einzeln oder als vorab erschmolzene Legierungen verdampft werden.
10

Koloristisch lässt sich über die Zusammensetzung der abgeschiedenen Legierung ein weiter Bereich zwischen Rotgold, Bleichgold und Grüngold gestalten. Hierbei spielt das farbgebende Kupfer die Hauptrolle. So haben
15 die Oberflächen von Pigmenten mit 90 Gew.-% Kupfer einen rotgoldenen Glanz, während diejenigen mit nur 60 Gew.-% Kupfer blassgelb aussehen. Silicium wirkt helligkeitsreduzierend und macht sich optisch in einer größeren Farbtiefe der goldglänzenden Flakes bemerkbar.

20 Koloristisch interessante Zusammensetzungen liegen beispielsweise 90 – 99 % Kupfer, 10 – 1 % Aluminium. Liegen sehr dünne Flakes vor, so können diese teilweise Transparenz aufweisen. Interferenzeffekte können die oben beschriebene Koloristik geringfügig beeinflussen.

25 Die Dicke der goldglänzenden Metallflakes ist ohne Schwierigkeiten über die Verdampfungsrate der Metalle und über die Bandgeschwindigkeit einzustellen und zu steuern. Aus wirtschaftlichen Gründen werden i. a. Bandgeschwindigkeiten zwischen 2 und 5 m/s gewählt. Je nach Wunsch können dabei Metallfilmdicken zwischen 10 und 100 nm eingestellt werden. Für

- 7 -

die Herstellung von goldglänzenden Metallflakes sind vorwiegend Dicken zwischen 20 und 60 nm von Interesse. Die Partikelgröße wird nach Ablösen der Metallfilme von der Unterlage durch mechanische Zerkleinerung der Filmbruchstücke eingestellt. Die Zerkleinerung kann mit geeigneten
5 Rührern, Pumpen oder mit Hilfe von Ultraschallgeräten der in einem Lösemittel suspendierten Filmbruchstücke erfolgen. Im Allgemeinen sind Partikelgrößen zwischen 3 und 150 μm , vorzugsweise zwischen 5 und 50 μm von Interesse. Wie bei allen Effektpigmenten lässt sich der optische Eindruck durch Klassieren, d. h. Einstellen enger Partikelgrößenverteilungen mit unterschiedlichem mittlerem Durchmesser variieren. Die Klassie-
10 rung kann beispielsweise in einem Dekanter vorgenommen werden.

Die charakteristischen Eigenschaften der goldfarbenen Metallflakes sind ihr hohes Reflexionsvermögen und eine sehr hohe Ergiebigkeit des Pig-
15 ments bei der Anwendung. Das hohe Reflexionsvermögen beruht auf den spiegelglatten störungsfreien Oberflächen und der gleichförmigen Dicke der Plättchen. Mögliche Streuzentren werden auf ein Minimum reduziert. Die hohe Ergiebigkeit des Pigmentes gründet sich auf die geringe Dicke der Einzelpartikel, so dass mit einer vergleichsweise geringen Pigment-
20 menge bereits ausreichend hohe Deckung erzielt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Pigmente werden hergestellt, indem optional eine Unterlage, beispielsweise eine PET-Folie oder ein endlos umlaufendes Metallband, mit einem Releasecoat beschichtet wird. Die Beschichtung der
25 Unterlage mit einem löslichen Harz oder Wachs kann über Tauch- oder Druckverfahren vorgenommen werden.

- 8 -

Die in Frage kommenden Metalle werden dann einzeln oder als vorge-schmolzene Legierung beispielsweise in einem oder mehreren Verdampfern im Hochvakuum verdampft und auf der Unterlage kondensiert.

- 5 Anschließend wird der Metallfilm abgelöst und in einem anwendungstechnisch geeigneten Lösemittel wie Isopropanol, Isopropylacetat, Ethylacetat oder Glykolether mittels eines geeigneten Rührwerks oder einer hohen Scherkräfte ausübenden Pumpe auf Pigmentpartikelgröße zerkleinert. Ultraschallzerkleinerung kann zusätzlich oder alternativ eingesetzt werden.
- 10 Gegebenenfalls werden die Pigmentpartikel noch klassiert.

- Um die Metallflächen der erfindungsgemäßen Pigmente vor Korrosion zu schützen, ist es möglich, diese in einem zusätzlichen Schritt mit Korrosionsschutzschichten zu versehen. Da diese Schichten dünn und niedrig brechend sind, haben sie praktisch keinen Einfluss auf das optische Verhalten der Pigmente. Grundsätzlich sind zwei Methoden des Aufbringens von Korrosionsschutzschichten möglich: Einmal durch Aufdampfen einer beidseitigen Schutzschicht während des Verdampfungsprozesses, zum anderen durch Auffällen einer Passivierungsschicht während oder nach der Zerkleinerung der Filmbruchstücke. Das Aufdampfen von Schutzschichten während des Verdampfungsprozesses wird in der Reihenfolge Schutzschicht, Legierungsfilm, Schutzschicht vorgenommen, wobei i. a. schwerlösliche aber leicht zu verdampfende Materialien wie SiO_x oder MgF_2 gewählt werden. Das Auffällen einer Passivierungsschicht wird als nasschemische Reaktion durchgeführt. Bewährt hat sich das Auffällen einer dünnen SiO_2 -Schicht, zweckmäßiger Weise über einen Sol/Gel-Prozess durch Hydrolyse von Silanen und anschließende Silanolbehandlung, weiterhin die Auffällung von Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Phosphat, Phosphorsäure, Phosphorsäureestern, Phosphinsäure, Silanen, organisch modifizierten Silicaten,
- 15
 - 20
 - 25

- 9 -

Titanaten, Zirkonaten oder methacrylatbasierenden Polymerschichten oder Kombinationen dieser Verbindungen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele
5 näher beschrieben.

Beispiel 1

In einem Roll-Coater der Firma Leybold Heraeus wird eine PET-Unter-
10 lagefolie von 48 µm Dicke, welche mit einem Releasecoat beschichtet ist,
mit einer Kupfer/Aluminiumlegierung im Hochvakuum beschichtet. Der
Releasecoat besteht aus acetonlöslichem Methylmethacrylatharz und wird
in einem separaten Arbeitsgang vorab aufgedruckt. Das Vakuum wird auf
5 · 10⁻⁴ mbar eingestellt.

15 Die Geschwindigkeit, mit der die Unterlagefolie abgewickelt wird, beträgt
4 m/s. Die Kupfer/Aluminiumlegierung mit einem Kupfergehalt von 92 %
wird in einem Schiffchen über Widerstandsheizung in einer Rate ver-
dampft, die zu einer Metallfilmdicke auf der bewegten Unterlagefolie von
20 40 nm führt. Nach abgeschlossener Beschichtung wird der Roll-Coater mit
Stickstoff geflutet, der metallisierte PET-Wickel wird entnommen und in
einer Ablösestation mit Aceton behandelt. Durch Auflösen des Releaseco-
ats wird der Metallfilm von der Unterlagefolie abgetrennt. Die metallischen
Filmfragmente werden in einer Zentrifuge aufkonzentriert und von der re-
25 leasecoathaltigen Acetonlösung abgetrennt. Danach wird der Filterkuchen
in eine Isopropanollösung eingetragen, wo der Film über 20 Minuten zer-
kleinert wird. Die Suspension, in der die Metallflakes vorliegen, ist 12 %-
ig.

- 10 -

Die erhaltene Pigmentsuspension zeigt goldglänzende Pigmentpartikel
höchster Brillanz. Die mittlere Partikelgröße der Plättchen liegt bei 10 µm
(Cilas). Chemische Analysen zeigen, dass das Pigment 92 % Kupfer und 8
% Aluminium enthält. Röntgenanalysen ergeben, dass die Elemente in ei-
5 ner homogenen Legierungsform vorliegen.

Beispiel 2

- a) In der in Beispiel 1 beschriebenen Anlage wird ein Kupfer-
10 Aluminium-Siliciumfilm abgeschieden. Hierbei wird analog Beispiel 1
vorgegangen mit dem Unterschied, dass neben der Verdampfungsquel-
le von Kupfer/Aluminium eine weitere für Silicium installiert ist. Die
für die Verdampfung bereitgestellte Kupfer/Aluminiumlegierung ent-
hält 94 % Kupfer. Die Dicke des aus der Dampfphase abgeschiedenen
15 Films wird auf 45 nm eingestellt. Die Ablösung des Films und die Zer-
kleinerung der Filmfragmente auf Pigmentgröße erfolgt wie in Beispiel
1.

Das in Suspension erhaltene Pigment hat einen tiefen rotgoldenen
20 Glanz. Es enthält 2 % Silicium. Die mittlere Partikelgröße liegt nach
Cilasmessungen bei 11 µm.

- b) Stabilisierung:
1000 g der oben hergestellten 12 %-igen Pigmentsuspension in Isopro-
25 panol werden bis zum Siedepunkt erhitzt und mit 11 g Tetraethoxysilan
und 10 g Wasser versetzt. Danach wird über einen Dosimaten eine 10
%-ige wässrige Lösung DMEA zugegeben bis der pH-Wert 8 erreicht
ist. Unter Beibehaltung des pH-Wertes wird über einen Zeitraum von 2
Stunden gerührt. Danach werden 1,4 g Diphenyldimethoxysilan, das in

- 11 -

12 g Isopropanol gelöst ist, gleichmäßig über 4 Stunden unter Rühren zudosiert. Anschließend gibt man noch 0,5 g 3-Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasilan AMMO) hinzu und kühlt das Gemisch über 10 Stunden unter Rühren ab.

5

Das Metallpigment liegt danach korrosionsstabilisiert vor.

10

Patentansprüche

1. Glänzende kupferbasierende Metallflakes, die neben Kupfer mindestens einen weiteren metallischen Legierungsbestandteil enthalten und
5 über Vakuumabscheidung von Metallfilmen auf einer Unterlage, Ablösen der Filme von der Unterlage und anschließende Zerkleinerung der Filme hergestellt sind.
2. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flakes mindestens 51 % Kupfer und zwischen 1 und 49 % Aluminium enthalten.
10
3. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Flakes als zusätzlichen Legierungsbestandteil Silicium enthalten.
15
4. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das plättchenförmige Effektpigment planparallele Oberflächen und eine Dicke zwischen 10 und 100
20 nm, vorzugsweise zwischen 20 und 60 nm aufweist.
5. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche der Pigmentpartikel mit einer Korrosionsschutzschicht belegt ist.
25
6. Glänzende kupferbasierende Metallflakes nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Korrosionsschutzschicht Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Phosphat, Phosphorsäure, Phosphorsäureester, Phosphinsäure, Silane, organisch modifizierte Silicate, Titanate, Zirkonate oder

- 13 -

methacrylatbasierende Polymerschichten oder Kombinationen dieser Verbindungen enthält.

7. Verfahren zur Herstellung glänzender kupferbasierender Metallflakes
5 nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit folgenden Verfahrensschritten:
 - a) ggf. Aufbringen eines Releasecoats auf eine Unterlage
 - b) Aufbringen eines Metallfilms auf den Releasecoat bzw. die Unterlage
 - c) Ablösen des Metallfilms
 - 10 d) Zerkleinern zu Pigmentteilchen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch Verdampfen der Legierung erfolgt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch getrenntes Verdampfen der Legierungsbestandteile erfolgt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch getrenntes Verdampfen einer Legierung und eines oder mehrerer weiterer Bestandteile erfolgt.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch Elektronenstrahl, Widerstands- oder Strahlungsbeheizen erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufbringen des Metallfilms durch Flash-Verdampfen, Simultanverdampfen oder Springstrahlverdampfen erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/66 C09D5/36

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 C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 499 817 A (DAINIPPON TORYO KK ;MITSUBISHI MATERIALS CORP (JP)) 26 August 1992 (1992-08-26) page 3, line 51 - line 57 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198601 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1986-003700 XP002260804 & JP 60 229966 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 15 November 1985 (1985-11-15) abstract ----- -/--	1

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

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

10 November 2003

Date of mailing of the international search report

26/11/2003

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08730

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199037 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1990-279703 XP002260805 & JP 02 197502 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 6 August 1990 (1990-08-06) abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31 October 1997 (1997-10-31) & JP 09 165544 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD), 24 June 1997 (1997-06-24) abstract ---	1
A	US 4 321 087 A (CUELI PETER ET AL) 23 March 1982 (1982-03-23) cited in the application the whole document -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08730

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0499817	A	26-08-1992	JP 2857932 B2	17-02-1999
			JP 4356567 A	10-12-1992
			JP 2857933 B2	17-02-1999
			JP 6088044 A	29-03-1994
			JP 2857934 B2	17-02-1999
			JP 6057179 A	01-03-1994
			JP 2857935 B2	17-02-1999
			JP 6057180 A	01-03-1994
			DE 69202487 D1	22-06-1995
			DE 69202487 T2	29-02-1996
			EP 0499817 A1	26-08-1992
			US 5266105 A	30-11-1993
JP 60229966	A	15-11-1985	JP 1786962 C	10-09-1993
			JP 4079388 B	15-12-1992
JP 2197502	A	06-08-1990	JP 1981104 C	25-10-1995
			JP 7011004 B	08-02-1995
JP 09165544	A	24-06-1997	NONE	
US 4321087	A	23-03-1982	JP 1437558 C	25-04-1988
			JP 58109562 A	29-06-1983
			JP 62045905 B	29-09-1987

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09C1/66 C09D5/36

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C C09D

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 499 817 A (DAINIPPON TORYO KK ;MITSUBISHI MATERIALS CORP (JP)) 26. August 1992 (1992-08-26) Seite 3, Zeile 51 - Zeile 57 ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198601 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A82, AN 1986-003700 XP002260804 & JP 60 229966 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 15. November 1985 (1985-11-15) Zusammenfassung --- -/--	1

☒ 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

10. November 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Nobis, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199037 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1990-279703 XP002260805 & JP 02 197502 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 6. August 1990 (1990-08-06) Zusammenfassung -----	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 165544 A (FUKUDA METAL FOIL & POWDER CO LTD), 24. Juni 1997 (1997-06-24) Zusammenfassung -----	1
A	US 4 321 087 A (CUELI PETER ET AL) 23. März 1982 (1982-03-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	7

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/08730

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0499817	A	26-08-1992	JP	2857932 B2	17-02-1999
			JP	4356567 A	10-12-1992
			JP	2857933 B2	17-02-1999
			JP	6088044 A	29-03-1994
			JP	2857934 B2	17-02-1999
			JP	6057179 A	01-03-1994
			JP	2857935 B2	17-02-1999
			JP	6057180 A	01-03-1994
			DE	69202487 D1	22-06-1995
			DE	69202487 T2	29-02-1996
			EP	0499817 A1	26-08-1992
			US	5266105 A	30-11-1993
JP 60229966	A	15-11-1985	JP	1786962 C	10-09-1993
			JP	4079388 B	15-12-1992
JP 2197502	A	06-08-1990	JP	1981104 C	25-10-1995
			JP	7011004 B	08-02-1995
JP 09165544	A	24-06-1997	KEINE		
US 4321087	A	23-03-1982	JP	1437558 C	25-04-1988
			JP	58109562 A	29-06-1983
			JP	62045905 B	29-09-1987