

(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 03/037992 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C09C 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10863

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 53 197.4 27. Oktober 2001 (27.10.2001) 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): **PFAFF, Gerhard**
[DE/DE]; Tannenstrasse 2d, 64839 Münster (DE).
ANDES, Stephanie [DE/DE]; Gustav-Hoch-Strasse
21, 63452 Hanau (DE). **UHLIG, Michael** [DE/DE];
Friedrich-Naumann-Strasse 29, 64297 Darmstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (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,
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, TJ,
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 Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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

(54) Title: PIGMENT WITH A METALLIC LUSTRE

(54) Bezeichnung: PIGMENT MIT METALLGLANZ

(57) Abstract: The invention relates to a pigment with a metallic lustre, comprising a plate-like non-metallic substrate having a thickness lower than 200 nm, which is entirely coated with a metallic layer.

(57) Zusammenfassung: Pigment mit Metallglanz, umfassend ein plättchenförmiges, nichtmetallisches Substrat mit einer Dicke von kleiner als 200 nm, das mit einer Metallschicht vollständig umhüllt ist.



WO 03/037992 A1

Pigment mit Metallglanz

Die Erfindung betrifft ein Effektpigment, das aus einem plättchenförmigen, nichtmetallischen Substrat 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 Jahrzehnten in Beschichtungen zur Erzeugung des Metalleffektes eingesetzt. Sie bestehen aus plättchen-
10 förmigen Metallpartikeln, deren optische Wirkung auf der gerichteten Reflexion an den überwiegend flächig ausgebildeten und im jeweiligen Anwendungsmedium parallel ausgerichteten Metallteilchen beruht.

Aus historischen Gründen werden Metalleffektpigmente häufig noch als
15 "Bronzen" bezeichnet. Es handelt sich jedoch nicht um Bronzen im metallurgischen Sinn, sondern um Aluminiumpigmente (Silberbronze), Kupfer- und Kupfer/Zink-Pigmente (Goldbronzen) und Zinkpigmente (Roempp Lexikon – Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag 1998, S. 378).

20 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
25 allem für die Erzeugung des Metallic-Effektes verwendet, wobei sie zumeist gemeinsam mit anderen Pigmenten wie Perlglanzpigmenten, Titandioxid, Ruß oder organischen Pigmenten im Lack appliziert werden.

30 Mit Metallic- oder Metall-Effekt wird ein Effekt bezeichnet, der zum Beispiel in Lacken, Druckfarben und Kunststoffen durch Reflexion des Lichtes an plättchenförmigen Metallpartikeln hervorgerufen wird. Kriterien für diesen

- Effekt sind die Brillanz (Sparkle-Effekt), der Flop (Helligkeitsflop), die Abbildeschärfe (DOI), das metallische Färbevermögen und das Deckvermögen. Der Metalleffekt ist abhängig vom Formfaktor (Verhältnis mittlerer Teilchendurchmesser zu mittlerer Teilchendicke) der Pigmente sowie von der Qualität der Pigmentoberfläche, der Partikelgröße, der Teilchengrößenverteilung und insbesondere von der Pigmentorientierung parallel zur Oberfläche im Lack bzw. Druckfarbenfilm. Größere Teilchen führen durch erhöhte Lichtreflexion zu einem erhöhten Glitzereffekt, während kleinere Teilchen ein höheres Deckvermögen bewirken.
- Darüber hinaus besteht ein Bedarf an Pigmenten, die Anwendungssystemen, wie Lacken, Kunststoffen und Druckerzeugnissen, ein Aussehen verleihen, das mit der Oberfläche von flüssigen Metallen vergleichbar ist. Dieser gewünschte Effekt wird auch mit "Liquid Metal Effect" bezeichnet.
- Traditionelle Aluminium-Pigmente, die durch mechanische Verfahren ausgehend von Aluminium-Grieß hergestellt werden, erfüllen diese Anforderungen nicht. Je nach Ausgangsmaterial und Mahltechnik werden ungleichförmige Aluminiumplättchen mit einem hohen Streuanteil oder eher runde Aluminiumplättchen erhalten. Die runden Plättchen (sog. Silberdollars) können wegen ihres geringen Streuanteils zur Erzielung verbesserter metallischer Glanzeffekte eingesetzt werden. Silberdollars werden zum Beispiel unter der Bezeichnung Stapa® Metallux 2000 von der Firma Eckart angeboten.
- Eine Weiterentwicklung stellen die über PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) hergestellten besonders dünnen Aluminiumplättchen dar, die in US 3 949 139 und US 4 321 087 näher beschrieben werden. Während übliche Aluminium-Pigmente Plättchendicken über 100 nm besitzen, weisen PVD-Pigmente, beispielsweise die Type Metallure® der Firma Eckart, Dicken von deutlich unter 100 nm auf. Mit den PVD-Aluminium-Pigmenten sind im Vergleich zu den herkömmlichen Aluminiumpigmenten

verbesserte Glanzeffekte erzielbar (J. Seubert, High Performance Pigments Conference, Miami Beach, 1999).

5 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, nur geringen Scherkräften ausgesetzt werden. Zudem ist ihre Verwendung
10 in wasserbasierenden Anwendungssystemen wegen der herstellungsbedingten großen reaktiven Oberfläche problematisch. Für bestimmte Anwendungen sind sie darüber hinaus überhaupt nicht geeignet, beispielsweise für die Pulverlackierung.

15 Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein Pigment bereitzustellen, das in allen Anwendungssystemen, wie Lacken, Kunststoffen und Druckerzeugnissen einsetzbar ist und diesen das Aussehen von flüssigen Metallen verleiht, ohne die oben angeführten Nachteile der PVD-Aluminium-Pigmente zu besitzen.

20 Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch ein Pigment, umfassend ein plättchenförmiges, nichtmetallisches Substrat mit einer Dicke von kleiner als 200 nm, das mit einer Metallschicht vollständig umhüllt ist.

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

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

5

Schließlich wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung des 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.

10

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.

15

Als Substrat für die erfindungsgemäßen Pigmente werden plättchenförmige, nichtmetallische Materialien eingesetzt, die eine besonders glatte Oberfläche besitzen und deren Dicke kleiner als 200 nm, bevorzugt kleiner 150 nm ist. Dabei werden Einkristalle aus Aluminiumoxid, Bismutoxidchlorid und basischem Bleicarbonat sowie SiO₂-Flakes und TiO₂-Flakes, aber auch Glasflakes, bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Aluminiumoxid und Bismutoxidchlorid, da beide über äußerst glatte Oberflächen verfügen und kostengünstig hergestellt werden können.

20

25

Die SiO₂-Flakes werden zum Beispiel gemäß der internationalen Anmeldung WO 93/08237 auf einem endlosen Band durch Hydrolyse einer Wasserglaslösung hergestellt. Die TiO₂-Flakes können beispielsweise nach dem in WO 97/43346 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

30

Die Herstellung von monokristallinen Bismutoxidchloridsubstraten erfolgt durch kontrollierte Fällungsreaktion aus wässrigen Bismutsalzlösungen. Größe, Dicke und Kristallform lassen sich durch die Fällungsbedingungen und die Zugabe spezieller Additive beeinflussen. Bismutoxidchlorid ist
5 selbst ein Pigment und seit längerer Zeit im Handel erhältlich.

Substrate aus Aluminiumoxid sind ebenfalls über verschiedene bekannte Verfahren herstellbar, wie sie zum Beispiel in JP-A-57-111239, JP-A-04-39362 oder JP-B-03-72527 beschrieben sind.
10 Bevorzugt werden die in US 5,702,519 offenbarten Aluminiumoxidsubstrate eingesetzt, welche neben einem Hauptanteil an Al_2O_3 auch einen geringen Anteil Titanoxid enthalten. Besonders bevorzugt sind jedoch die als Alumina-Flakes bezeichneten Substrate, deren Herstellung in Eur. Coat. J., 04/99, S.90-96, beschrieben ist.

15 Als Glasflakes sind alle nach den üblichen Verfahren hergestellten Glasflakes verschiedener Zusammensetzung geeignet, so lange sie die erforderliche Dicke aufweisen.

20 Die Größe der Substratteilchen ist an sich nicht kritisch. Üblicherweise liegt der mittlere Durchmesser im Bereich von 1 bis 250 μm , vorzugsweise 2 bis 200 μm und insbesondere 5 bis 50 μm .

Der Formfaktor der Substratteilchen ist größer als 20 und bevorzugt
25 zwischen 50 und 300.

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,
30 Palladium, Kupfer, Gold, Platin oder diese enthaltende Legierungen, beispielsweise Hastelloy verwendet. Besonders bevorzugt sind Aluminium und Silber.

Die Dicke der Metallschicht liegt zwischen 10 und 100 nm. Sie wird bevorzugt auf 20 bis 50 nm eingestellt.

5 Die Metallschicht kann nasschemisch nach bekannten Verfahren durch Reduktion anorganischer oder organischer Metallverbindungen 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, abgeschieden werden.

10 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 Metallverbin-
15 dung 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.

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, Triosereducton, Reduktinsäure) und reduzierende Zucker (Glucose)
30 genannt. Aber auch reduzierende Alkohole (Allylalkohol), Polyole und Polyphenole, Sulfite, Hydrogensulfite, Dithionite, Hypophosphite, Hydrazin,

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

5 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
10 Metallcarbonyle 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.

15 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.

20 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Glanzpigmente ist eine Anpassung des Hochvakuumbedampfungsverfahrens an das in Pulverform vorliegende Substrat unbedingt erforderlich. Dazu ist es notwendig, das Substrat während des Bedampfungsverfahrens im Vakuumkessel gleichmäßig in Bewegung zu halten, um eine homogene Beschichtung aller
25 Partikeloberflächen zu gewährleisten.

Dies gelingt zum Beispiel durch den Einsatz von rotierenden Behältern oder die Verwendung von Vibrationsvorrichtungen.

30 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.

10

Letzteres wird in der vorliegenden Erfindung für das Aufbringen der Metallschicht auf den Substratpartikeln besonders bevorzugt.

Das Sputterverfahren ist beschrieben in Vakuum-Beschichtung, Bände 1-5; Herausgeber Frey, Kienel und Löbl, VDI-Verlag 1995.

15

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

20 Adaption an das Bindemittelsystem bewirkt. Derartige Nachbeschichtungen sind beispielsweise in EP 0 268 918 und EP 0 632 109 beschrieben worden.

25

Gegenüber den PVD-Aluminium-Pigmenten haben die erfindungsgemäßen Pigmente eine Reihe von Vorteilen, die in erheblichem Maße auf die verwendeten Substrate zurückzuführen sind. Diese bewirken eine deutlich bessere mechanische Stabilität, was sowohl in einer geringen Biegsamkeit als auch in einer geringen Brüchigkeit der Pigmente zum Ausdruck kommt. Außerdem können sich die erfindungsgemäßen Pigmente im Anwendungssystem besser orientieren.

30

Darüber hinaus bleibt die ideal glatte Oberfläche der Substratteilchen auch nach deren Metallisierung erhalten, so dass die entstehenden Pigmente

- perfekte Oberflächen aufweisen. Außerdem sind sie so dünn, dass sie als Einzelpartikel im Anwendungssystem nicht mehr wahrgenommen werden, da an den Kanten keine unerwünschten Streuzentren mehr auftreten. Diese vorteilhaften Eigenschaften führen in ihrer Gesamtheit dazu, dass
- 5 der gewünschte „Liquid Metal Effect“ beobachtet werden kann. 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 Agrarbereich einsetzbar. Aufgrund ihrer besonderen Effekte sind sie jedoch
- 15 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 bevorzugtes Einsatzgebiet ist auch der Sicherheitsbereich mit verschiedenen
- 20 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
- 25 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 (Liquid Crystal Polymers) oder herkömmlichen Metallpigmenten verwendet
- 30 werden. Außerdem können sie in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen und/oder Bindemitteln gemischt werden.

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

- 100g Bismutoxidchloridplättchen (Schichtdicke ca. 50-70 nm) werden 30min mit 150ml einer Aktivierungslösung behandelt, die 1,7g Sn(II)chlorid und 10ml konzentrierte Salzsäure enthält. Danach wird das Material
- 15 abgesaugt und mit voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) gewaschen. Eine Silbernitratlösung wird hergestellt, indem 15g Silbernitrat in 500ml VE-Wasser gelöst werden. Dann gibt man 3ml konzentrierten Ammoniak hinzu und löst in dieser Lösung 0,6g NaOH auf.
- Eine Reduktionslösung wird hergestellt, indem 10g Glucose in 300 ml VE-
- 20 Wasser gelöst werden. Dazu gibt man 1ml verdünnte Salpetersäure und füllt mit VE-Wasser auf 500ml auf.
- Zur Beschichtung werden die aktivierten Bismutoxidchloridplättchen in 100ml VE-Wasser aufgeschlämmt. Silberlösung und Reduktionslösung werden nacheinander zugegeben und die Reaktionsmischung wird unter
- 25 Rühren auf 50°C erwärmt.
- Nach einer Stunde Reaktionszeit lässt man das Material absitzen und filtriert dann ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Ethanol werden die silberbeschichteten Bismutoxidchloridplättchen bei 110°C getrocknet.

Beispiel 2

In einer Hochvakuumverdampfungsanlage mit Magnetronkathode werden
200g Siliciumdioxidplättchen (Schichtdicke ca. 100nm) in die Substrat-
5 vorrichtung 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
Ionenbeschuss gereinigt, wobei eine Blende das Pulver abdeckt.
Anschließend wird bei ständiger Bewegung des Pulvers bei herausge-
10 schwenkter Blende die Beschichtung mit Aluminium bei einem Arbeitsdruck
von 10^{-3} Torr für die Dauer von ca. 120min, in Abhängigkeit von der
gewünschten Schichtdicke, vorgenommen.

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Pigment mit Metallglanz, umfassend ein plättchenförmiges, nichtmetallisches Substrat mit einer Dicke von kleiner als 200 nm, das mit einer Metallschicht vollständig umhüllt ist.
2. Pigment gemäß Anspruch 1, wobei die Dicke des Substrates kleiner als 150 nm ist.
3. Pigment gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Substrat aus Einkristallen von Aluminiumoxid, Bismutoxidchlorid oder basischem Bleicarbonat besteht.
4. Pigment gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Substrat aus SiO₂-Flakes, TiO₂-Flakes oder Glasflakes besteht.
5. Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Metallschicht aus Aluminium, Titan, Chrom, Nickel, Silber, Zink, Molybdän, Tantal, Wolfram, Palladium, Kupfer, Gold, Platin oder diese enthaltenden Legierungen besteht.
6. Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Dicke der Metallschicht 10 bis 100 nm beträgt.
7. 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 Zugabe eines Reduktionsmittels die Metallschicht auf dem Substrat abgeschieden wird.

- 5
8. 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
9. 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.
- 15
10. Verwendung des Pigmentes gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, kosmetischen Formulierungen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, in Sicherheitsanwendungen sowie in Trockenpräparaten und Pigmentpräparationen.
- 20
11. 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 6.
- 25
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10863

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)

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 353 544 A (HUBER FA MICHAEL MUENCHEN ;DEGUSSA (DE)) 7 February 1990 (1990-02-07) cited in the application page 2, line 45 -page 3, line 7 page 3, line 28 -page 5, line 16 ---	1-11
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WATANABE, AKIRA ET AL: "Pigment composition having metal luster" retrieved from STN Database accession no. 84:46195 CA XP002227100 abstract & JP 50 019127 B (NIHON KOKEN KOGYO K. K., JAPAN) 4 July 1975 (1975-07-04) --- -/--	1-5,7-11

☒ 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.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2003

Date of mailing of the international search report

24/02/2003

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 02/10863

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 960 915 A (MERCK PATENT GMBH) 1 December 1999 (1999-12-01) paragraphs '0010!', '0011!', '0031!' -----	1-11
A	ITO S ET AL: "NICKEL COATING ON TO GLASS FLAKES" WORLD SURFACE COATINGS ABSTRACTS, (PAINT RESEARCH ASS.) PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, vol. 69, no. 654, 1 December 1996 (1996-12-01), page 2104 XP000682401 ISSN: 0043-9088 abstract -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10863

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0353544	A	07-02-1990	DE 3825702 A1	01-02-1990
			EP 0353544 A1	07-02-1990
JP 50019127	B	04-07-1975	NONE	
EP 0960915	A	01-12-1999	DE 19823865 A1	02-12-1999
			CN 1237604 A	08-12-1999
			EP 0960915 A1	01-12-1999
			JP 2000026754 A	25-01-2000
			US 2002056399 A1	16-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10863

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C1/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09C

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)

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 353 544 A (HUBER FA MICHAEL MUENCHEN ;DEGUSSA (DE)) 7. Februar 1990 (1990-02-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 45 -Seite 3, Zeile 7 Seite 3, Zeile 28 -Seite 5, Zeile 16 ---	1-11
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; WATANABE, AKIRA ET AL: "Pigment composition having metal luster" retrieved from STN Database accession no. 84:46195 CA XP002227100 Zusammenfassung & JP 50 019127 B (NIHON KOKEN KOGYO K. K., JAPAN) 4. Juli 1975 (1975-07-04) --- -/-	1-5,7-11

☒ 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

6. Februar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/02/2003

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10863

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 960 915 A (MERCK PATENT GMBH) 1. Dezember 1999 (1999-12-01) Absätze '0010!, '0011!, '0031! ---	1-11
A	ITO S ET AL: "NICKEL COATING ON TO GLASS FLAKES" WORLD SURFACE COATINGS ABSTRACTS, (PAINT RESEARCH ASS.) PERGAMON PRESS LTD. OXFORD, GB, Bd. 69, Nr. 654, 1. Dezember 1996 (1996-12-01), Seite 2104 XP000682401 ISSN: 0043-9088 Zusammenfassung -----	1-7

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10863

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0353544 A	07-02-1990	DE 3825702 A1	01-02-1990
		EP 0353544 A1	07-02-1990
JP 50019127 B	04-07-1975	KEINE	
EP 0960915 A	01-12-1999	DE 19823865 A1	02-12-1999
		CN 1237604 A	08-12-1999
		EP 0960915 A1	01-12-1999
		JP 2000026754 A	25-01-2000
		US 2002056399 A1	16-05-2002