(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
25. Juni 2009 (25.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/077191 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/00 (2006.01) *C09C 1/34* (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01) *C09C 1/22* (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01) *C09C 1/04* (2006.01)
C09C 1/36 (2006.01) *C01P 4/61* (2006.01)
C09C 1/64 (2006.01) *C01P 4/20* (2006.01)
C09D 5/36 (2006.01) *C01P 4/62* (2006.01)
C09C 1/66 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/010840

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 061 701.3
19. Dezember 2007 (19.12.2007) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **ECKART GMBH** [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, 90763 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KREMITZL, Hans-Jörg** [AT/DE]; Blumenstrasse 37, 90542 Eckental (DE).

(74) Anwälte: **WALCHER, Armin** usw.; Louis . Pöhlau . Lohrentz, P.O. Box 30 55, 90014 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

(54) **Title:** METALLIC PIGMENTS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF AND COATING POWDER

(54) **Bezeichnung:** METALLEFFEKTPIGMENTE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG DERSELBEN UND PULVERLACK

(57) **Abstract:** The invention relates to metallic pigments with a plate-shaped metal substrate, wherein the metallic pigments comprise at least one metal oxide layer. The surface of the metal oxide layer comprises at least one surface modifying agent with fluoro alkyl and/or fluoro aryl groups. The invention further relates to a method for the production of the metallic pigments according to the invention and to the use thereof in coating powders, particularly to coating powders produced by mixing methods, and to the use of said coating powders. The invention also relates to coating powders.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Metalleffektpigmente mit plättchenförmigem metallischen Substrat, wobei die Metalleffektpigmente mindestens eine Metalloxidschicht aufweisen, und die Oberfläche der Metalloxidschicht mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthält, aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente und deren Verwendung in Pulverlacken, insbesondere in durch Mischverfahren hergestellten Pulverlacken, sowie die Verwendung dieser Pulverlacke. Schließlich betrifft die Erfindung auch Pulverlacke.

WO 2009/077191 A1

Metalleffektpigmente, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung derselben und Pulverlack

Die Erfindung betrifft Metalleffektpigmente zur bevorzugten Verwendung in Pulverlacken. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Metalleffektpigmente und deren Verwendung in Pulverlacken, einen Pulverlack sowie die Verwendung dieser Pulverlacke.

Metalleffektpigmente geben Anwendungen, wie beispielsweise Lacken und Beschichtungen, glanzvolle, brillante Effekte und erfüllen funktionelle Aufgaben.

Wesentliche Aufgabe von Metalleffektpigmenten ist die gerichtete Reflexion von Licht an parallel ausgerichteten Pigmentplättchen. Die Besonderheit von derart pigmentierten Anwendungen ist deren ausgeprägte Winkelabhängigkeit des optischen Eindrucks, d.h. mit dem Betrachtungswinkel ändern sich auch die Helligkeit und gelegentlich auch der Farbton der Anwendung.

Pulverlacke finden als feste und lösungsmittelfreie Beschichtungsstoffe in der industriellen Serienfertigung zur Beschichtung von elektrisch leitfähigen und temperaturbeständigen Werkstoffen ständig zunehmende Verwendung. Die als Grundierung oder Einschichtdecklack eingesetzten Pulverlacke sind fast vollständig recyclebar.

Die umweltfreundlichen und vielseitig einsetzbaren Pulverlacke enthalten Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe und Vernetzer sowie optional Additive.

Pulverlacke liegen in feinteiliger Form vor und werden in der Regel elektrostatisch auf unterschiedliche Substrate aufgebracht und durch Einbrennen oder durch Strahlungsenergie gehärtet.

Zur Herstellung von Pulverlacken werden im konventionellen Mischverfahren die, optional in einem Feststoffmischer vorgemischten, Lackrohstoffe in einen Extruder eingebracht und in der Schmelze bei 80 bis 140 °C homogenisiert. Das aus dem Extruder ausgetragene, gekühlte und zerkleinerte Extrudat wird einem intensiven Mahlprozess unterzogen bis die gewünschte Teilchengröße vorliegt.

Zur Pigmentierung von Pulverlacken finden neben handelsüblichen Buntpigmenten auch durch konventionelle Kugelmühlenvermahlung oder durch chemisch-physikalische Verfahren (PVD- oder CVD-Verfahren) hergestellte Effektpigmente, wie beispielsweise plättchenförmige Metalleffektpigmente aus Aluminium, Kupfer, Kupfer-Zink-Legierungen oder Zink, Verwendung.

Die Verwendung von handelsüblichen, plättchenförmigen Metalleffektpigmenten in durch Mischverfahren hergestellten Pulverlacken ist insofern problematisch, da es durch die beim Extrusions- und Vermahlungsprozess auf die Pigmentplättchen einwirkenden Scherkräfte zu einer Beschädigung oder Zerstörung der Pigmentplättchen kommen kann, wodurch insbesondere der Glanz und somit auch die Optik der mit diesen Pigmenten pigmentierten Anwendungen negativ beeinträchtigt werden kann.

Um dies zu verhindern, werden beispielsweise die zur Pigmentierung von Pulverlacken eingesetzten Effektpigmente dem Basispulverlack erst nach der Vermahlung zugemischt. Ein wesentlicher Nachteil dieser als Dry-blend-Verfahren bekannten Pulverlackherstellung ist die während der Lackapplikation mögliche Separation von Pigment und Pulverlack durch das unterschiedliche Aufladeverhalten der einzelnen Lackbestandteile. Die Folge dieser Ab- oder Anreicherung von Pigment während der Pulverlackapplikation ist ein unregelmäßiger optischer Effekt bei dem lackierten Gegenstand. Zudem ist die vollständige Wiedergewinnung und Wiederverwendung des umweltschädlichen, sogenannten "Overspray" nicht möglich aufgrund der Separierung von Pigment und Bindemittel.

Ein weiteres Verfahren zur Pulverlackherstellung ist das sogenannte Bonding-Verfahren, bei dem das Pigment unter Erwärmen an den Partikeln des Basislackes

fixiert wird. Die Herstellung von derartigen, für optisch hochwertige Beschichtungen einsetzbaren Bonding-Pulverlacken, ist aber relativ kostenaufwendig.

Die derzeit kostengünstigsten Pulverlacke werden mittels Mischverfahren hergestellt. Hierzu werden die Pigmente zusammen mit allen anderen Rohstoffen vermischt, extrudiert und vermahlen. Bei dieser Pulverlackherstellung entfallen die ansonsten erforderlichen Arbeitsschritte "Dry-Blending" bzw. "Bonding".

Zur Pigmentierung mit Metalleffektpigmenten von durch Mischverfahren hergestellten Pulverlacken werden beispielsweise staubfreie Goldbronze- und Aluminiumpigment-Präparationen eingesetzt, welche unter der Bezeichnung "PowderSafe®" von der Firma ECKART GmbH 91235 Velden, kommerziell gehandelt werden. Die mit diesen plättchenförmigen Metalleffektpigmenten pigmentierten Einschichtlackierungen weisen zwar eine sehr gute metallische Optik auf, sind aber für spezielle Einsatzzwecke nicht ausreichend abriebstabil, sodass die mit diesen handelsüblichen Metalleffektpigmenten pigmentierten Anwendungen zusätzlich mit einer Klarlackbeschichtung vor mechanischen und/oder chemischen Einflüssen geschützt werden müssen. Der Grund dafür ist, dass die im Pulverlack eingebrachten Metalleffektpigmente leafing-Eigenschaften aufweisen, d.h. die Pigmentplättchen während des Einbrennvorgangs im Lackfilm aufschwimmen und sich im Bereich der Filmoberfläche ausrichten. Jedoch verhindern diese Pigmente eine effektive Anbindung des Klarlackes an den Basislack, d.h. die Abriebbeständigkeit des Pulverlackes ist nicht mehr gegeben.

Zur Pulverlackherstellung nach dem Bonding- oder Dry Blend-Verfahren werden weiterhin eine Vielzahl von oberflächenbeschichteten/-modifizierten Effektpigmenten eingesetzt. Diese handelsüblichen Pigmente sind jedoch nicht beständig gegenüber einer Beschädigung bzw. Zerstörung durch die bei der Extrusion/Vermahlung auftretenden Scherkräfte.

Solche Effektpigmente werden beispielsweise von der Firma Merck unter der Bezeichnung Iriodin® gehandelt. Diese Perlglanzpigmente enthalten mit Metalloxiden beschichtete Glimmerplättchen.

Weiterhin sind von der Firma Merck oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente, die mit einer Polymerverbindung beschichtet und beispielsweise in der DE-A 43 17 019 beschrieben sind, auf dem Markt.

Zur Pigmentierung von Pulverlacken kommen auch beschichtete Al_2O_3-Plättchen, Wismutoxidchlorid (BiOCl). Aluminiumplättchen, Variochrom®- oder Paliochrom®-Pigmente von der Firma BASF, LCP-Pigmente (liquid crystal polymer-Pigmente) und beschichtete Glasplättchen oder Mehrschichtpigmente zum Einsatz.

Auch ist aus EP 1 174 474 B1 die Verwendung von niedermolekularen Polyethylen oder Polypropylen beschichteten SiO_2- oder Aluminium-Plättchen bekannt.

Dagegen betrifft die EP 1 558 684 B1 eine mit Silan modifizierte Pigmentzusammensetzung zur Verwendung in metallisierten Anstrichfarben, Drucktinten und Kunststoffmaterial. Zu deren Herstellung wird Aluminiumgrieß nach dem bekannten Hall-Verfahren in Gegenwart von Silan anstelle der üblicherweise bei diesem Mahlverfahren eingesetzten Fettsäuren vermahlen. Diese Aluminiumpigmente sind aufgrund ihrer verbesserten Korrosionsbeständigkeit sowohl in wässrigen als auch in lösungsmittelhaltigen Beschichtungssystemen einsetzbar. Die optischen Pigmenteigenschaften sind vergleichbar mit denen von im konventionellen Nassmahlverfahren hergestellten Aluminiumpigmenten.

JP 2003012964 A betrifft eine Silanmodifizierung polymerbeschichteter Aluminiumpigmente mit Leafing-Eigenschaften.

Ausgezeichnete Leafing-Eigenschaften sollen die in US 7 160 374 B2 beschriebenen Effektpigmente aufweisen, bei denen auf einem Haftvermittler eine Perfluoralkylphosphat- oder Silanschicht aufgebracht wurde. Diese Effektpigmente finden aufgrund ihres Glanzes für Beschichtungen oder Druckfarben Verwendung.

Des Weiteren sind aus DE 10 054 981 A1 hydrophob nachbeschichtete Perlglanzpigmente auf der Basis eines mit Metalloxiden beschichteten, plättchenförmigen Substrats bekannt. Durch die auf der Pigmentoberfläche

aufgebrachte Silanschicht sollen die Pigmenteigenschaften, beispielsweise hinsichtlich einer Verringerung der Quellung und Blasenbildung von schwitzwasserbelasteten Wasserlackapplikationen, verbessert werden.

Weiterhin sind in der EP 1 084 198 B1 Effektpigmente mit Orientierungshilfsmitteln modifizierter Oberfläche beschrieben. Das in monomerer oder polymerer Form vorliegende Orientierungshilfsmittel trägt mindestens zwei verschiedene funktionelle Gruppen, die durch einen Spacer voneinander getrennt sind. Eine der funktionellen Gruppen ist chemisch an das Pigment gebunden, die andere kann z.B. mit dem Bindemittel des das Pigment umgebenden Lackes in einer Art Vernetzungsreaktion reagieren und somit zur Stabilisierung des Pigments mit non-leafing-Eigenschaft beitragen.

Dagegen offenbart DE 10 2005 037 611 A1 Metalleffektpigmente mit anorganisch/ organischer Mischschicht, welche sowohl eine hohe mechanische als auch eine gute Gasungsstabilität aufweisen. Hierzu sind organische Oligomere und/ oder Polymere mit einem anorganischen Netzwerk, bestehend aus anorganischen Oxidkomponenten, zumindest teilweise kovalent über Netzwerkbildner, verbunden. Die Netzwerkbildner können auch organofunktionelle Silane sein. Die anorganische Oxidkomponente wird - bei Vorhandensein von SiO_2 - beispielsweise aus Tetraalkoxysilanen aufgebaut.

Aus der EP 1 619 222 A1 sind Aluminiumpigmente mit einer mit Silanen modifizierten Molybdän- und Siliziumoxidbeschichtung für wasserbasierende Lacksysteme bekannt.

EP 1 655 349 A1 betrifft überlackierbare Effektpulverlacke für eine gute Anhaftung des Klarlacks. Diese Effektpulverlacke enthalten Effektpigmente, die mit einer Fluor-haltigen Polymerbeschichtung umhüllt sind, die allerdings keinen ausreichenden Schutz vor einer Zerstörung der Pigmente bei Scherbelastung bietet. Deshalb können diese Pigmente nur im Dry Blend- oder Bonding-Verfahren bei der Pulverlackherstellung eingearbeitet werden.

Aus DE 69927283 T2 ist eine Pulverlack-Zusammensetzung mit Metalliceffekt aufweisenden Effektpigmenten, beispielsweise aus Aluminium oder Messing, bekannt. Diese mit plättchenförmigen Metalleffektpigmenten pigmentierte Pulverlack-Zusammensetzung enthält zudem ein filmbildendes Polymer und ein aus Metallphosphat oder Metallborat bestehendes Additiv, welches während der Homogenisierungsphase und/oder durch Nachmischen in die Zusammensetzung zugegeben wird, um den - durch Einwirken von Sauerstoff und Wasser hervorgerufenen - Pigmentzerfall zu hemmen.

Dagegen betrifft JP62250074A ein wasser- und ölabweisendes Pigment für Kosmetikanwendungen mit einer Fluoralkydaminphosphate enthaltenden Oberflächenbeschichtung.

JP2003213157A offenbart ein Metallic-Pigment für eine Pulverlackzusammensetzung mit hohem metallischen Glanz. Dieses in einschichtigen oder mehrschichtigen Pulverlackbeschichtungen einsetzbare Aluminiumpigment ist mit wenigstens einer eine fluorierte Alkylgruppe enthaltenden Harzkomponente beschichtet. Die hier offenbarten beschichteten Aluminiumeffektpigmente werden im Pulverlack mittels Dry-blending oder durch Bonding eingesetzt.

Aus JP2005187543A ist eine wärmehärtende Pulverzusammensetzung bekannt. Diese Zusammensetzung enthält Titandioxid-Pulver und plättchenförmige, mit Fluorharz beschichtete und gebondete Aluminiumpigmente.

Weitere Pigmentpräparationen, die - außer Effektpigmenten und anderen Inhaltsstoffen - zusätzlich oberflächenaktive Substanzen, wie z.B. Alkylsilane, enthalten, sind in DE 10 046 152A1, EP 1 104 447 B1 und EP 1 200 527 B1 ausführlich beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Metalleffektpigmente für Pulverlacke zur Verfügung zu stellen. Diese Metalleffektpigmente sollen insbesondere in durch Mischverfahren hergestellten Pulverlacken mit hoher

Abriebstabilität und hochwertigen optischen Eigenschaften, insbesondere in kostengünstigen Einschichtlackierungen, einsetzbar sein.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Bereitstellung von Metalleffektpigmenten mit plättchenförmigem metallischen Substrat, wobei die Metalleffektpigmente mindestens eine Metalloxidschicht aufweisen, wobei die Oberfläche der Metalloxidschicht mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthält, aufweist.

Bevorzugte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente sind in den Unteransprüchen 2 bis 12 angegeben.

Die Aufgabe wurde ferner gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente, welches sich dadurch auszeichnet, dass die Oberfläche der Metalloxidschichtmit mindestens einem Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthält, beschichtet oder modifiziert wird.

Die Aufgabe wurde ferner gelöst durch Bereitstellung eines Pulverlacks enthaltend mindestens ein Bindemittel sowie ein erfindungsgemäßes Metalleffektpigment.

Die Aufgabe wurde ferner gelöst durch Bereitstellung eines Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes,
welches folgende Schritte umfasst:
a) Beschichten oder Modifizieren eines mit einer Metalloxidschicht versehenen plättchenförmigen Substrates mit mindestens einem Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthält,
b) Mischen, vorzugsweise Extrudieren, des in Schritt a) erhaltenen Metalleffektpigmentes zusammen mit Bindemittel und optional weiteren Bestandteilen eines Pulverlacks,
c) Vermahlen des in Schritt c) erhaltenen Extrudats.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird ferner durch Verwendung von Metalleffektpigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Lacken, Druckfarben,

kosmetischen Formulierungen, Kunststoffen oder in Pulverlack gelöst.

Weiterhin wird die Aufgabe der Erfindung durch die Verwendung von Metalleffektpigmenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Pulverlacken mittels Mischverfahren, vorzugsweise durch Extrusion einer Mischung von Metalleffektpigmenten und Pulverlack-Bindemittel und anschließender Vermahlung des erhaltenen Extrudats, gelöst.

Im Rahmen dieser Erfindung werden Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes, die das Mischen, vorzugsweise die Extrusion, aller Komponenten des Pulverlackes, einschließlich der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente, sowie die anschließende Vermahlung des Extrudats umfassen, "Mischverfahren" genannt.

Die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente enthalten ein plättchenförmiges metallisches Substrat, welches aus der Gruppe, die aus Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn, Messing (Goldbronze), Eisen, Titan, Chrom, Nickel, Silber, Gold, Stahl sowie deren Legierungen und/oder Gemische besteht, ausgewählt wird. Hierbei sind Aluminium, Eisen und/oder Messing bevorzugt.

Diese mittels herkömmlicher Kugelmühlenvermahlung von Metallgrieß erzeugten Metalleffektpigmente weisen einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 200 µm, bevorzugt 6 bis 100 µm und besonders bevorzugt 8 bis 75 µm sowie vorzugsweise eine mittlere Teilchendicke von 0,01 bis 5 µm, bevorzugt 0,02 bis 2,0 µm, besonders bevorzugt 0,05 bis 1,0 µm, auf.

Oberhalb einer mittleren Größe von 200 µm sind die Metalleffektpigmente für den Pulverlack nicht mehr gut verwendbar. Unterhalb von 1 µm mittlerer Größe ist in der Regel kein befriedigender metallischer Effekt mehr erreichbar.

Das Verhältnis von mittlerem Teilchendurchmesser zur mittleren Teilchendicke (Formfaktor) ist vorzugsweise größer 5, bevorzugt größer 20, besonders bevorzugt größer 50.

Die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente sind mit einer die Metallplättchen, vorzugsweise umhüllenden, Metalloxidbeschichtung versehen. Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung ist die mindestens eine Metalloxidschicht auf das plättchenförmige Substrat durch Beschichtung, d.h. in einem separaten Schritt, aufgebracht. Die Beschichtung mit Metalloxiden und/oder Metalloxidhydraten erfolgt vorzugsweise durch Auffällung oder durch Sol-Gel-Verfahren oder durch naßchemische Oxidation der Metalloberfläche.

Bevorzugt werden für die Metalloxidbeschichtung Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate von Silizium, Titan, Zirkon, Eisen, Aluminium, Cer, Chrom und/oder Mischungen davon verwendet. Diese Metalloxidbeschichtungen bewirken im Fall hochbrechender und/oder farbiger Oxide, wiez.B. TiO_2, Fe_2O_3, ZrO_2, Cr_2O_3, eine Farbgebung des Metalleffektpigmentes.

Gelbliche bis bräunliche Metallpigmente werden auch erhalten durch naßchemische Oxidation von Aluminiumpigmenten (DE 195 20 312 A1).

Im Fall von Siliziumoxiden, -hydroxiden oder –oxidhydraten sowie im Fall von Aluminiumoxiden, -hydroxiden oder –oxidhydraten werden die beschichteten Metalleffektpigmente vor korrosiven Einflüssen geschützt. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die Metalleffektpigmente als leafing-Pigmente im Fall einer Einschichtlackierung an der Oberfläche des Lackes angeordnet sind und daher korrosiven Einflüssen besonders stark ausgesetzt sind. Daher sind Beschichtungen aus oder mit den Oxiden, Hydroxiden oder Oxidhydraten von Silizium und Aluminium besonders bevorzugt und jene von Silizium sind ganz besonders bevorzugt.

Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente kein Molybdän und/oder kein Molybdänoxid.

Weiterhin können die Metalleffektpigmente auch anorganisch/organische Mischschichten aufweisen, wie sie in der EP 1 812 519 A2 beschrieben sind.

Derartige Beschichtungen stabilisieren die duktilen Metalleffektpigmente auch vor mechanischen Einflüssen. So wird die mechanische Stabilität der

Metalleffektpigmente derart erhöht, dass die Pigmente durch die bei der Pulverlackherstellung durch direkte Extrusion auftretenden Scherkräfte nicht beschädigt bzw. zerstört werden.

Die Schichtdicken der Metalloxidschichten, insbesondere der schützenden Siliziumoxid-, Aluminiumoxid- und/oder anorganisch/organischen Mischschichten, liegen im Bereich von vorzugsweise 5 bis 60 nm und bevorzugt von 10 bis 50 nm.

Die Oberfläche der mindestens eine Metalloxidschicht aufweisenden Metalleffektpigmente werden mit mindestens einem Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthaltenen Oberflächenmodifizierungsmittel beschichtet oder modifiziert.

Dieses Oberflächenmodifizierungsmittel enthält oder besteht aus Silanen, Siloxanen, Titanaten, Zirkonaten, Aluminaten, organischen Phosphorsäuren oder deren Ester oder aus Phosphonsäuren oder deren Ester.

Unter Silanen, Siloxanen, Titanaten, Zirkonaten sowie Aluminaten werden im Sinne der Erfindung metallorganisches Verbindungen verstanden, die wenigstens eine Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppe aufweisen.

Ebenfalls weisen die organischen Phosphorsäuren oder deren Ester- bzw. Phosphonsäuren oder deren Ester wenigstens eine Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppe auf.

Besonders bevorzugt umfasst das Oberflächenmodifizierungsmittel Fluoralkylsilane und/oder Fluoralkylsiloxane und ganz besonders bevorzugt Fluoralkylalkoxysilane und/oder Fluoralkylalkoxysiloxane oder besteht daraus.

Derartige Verbindungen können mit dem Alkoxysilanrest durch die bekannten Prozesse der Hydrolyse und Kondensation sehr gut an die Metalloxidoberfläche des beschichteten Metalleffektpigmentes anbinden. Die organischen Fluor-enthaltenden Gruppen weisen von der Oberfläche des Metalleffektpigmentes weg zur äußeren

Umgebung, d.h. zu dem Applikationsmedium. Die hydrophoben Fluorgruppen bewirken die leafing-Eigenschaften des Metalleffektpigmentes. Überraschenderweise weisen derartig modifizierte oder beschichtete Metalleffektpigmente jedoch offenbar noch genügend Wechselwirkungen mit dem Bindemittel das Applikationsmediums auf, um eine gute Abriebfestigkeit der Metalleffektpigmente im ausgehärteten Lack zu gewährleisten.

Vorteilhaft enthält oder besteht das Oberflächenmodifizierungsmittel der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthaltendes Silan der allgemeinen Formel $Si(Cl)_x(R_C)_y(R_f)_{4-x-y}$ oder $Si(OR)_x(R_C)_y(R_f)_{4-x-y}$, wobei R = Alkylrest, Rc = Alkyl- und/oder Arylrest und R_f = vollständig oder teilfluorierter Alkyl- und/oder Arylrest ist und x = 1, 2 oder 3 und y = 0, 1, oder 2 sind. Bei einer bevorzugten Ausführungsform ist x = 3 und y = 0.

Die Alkylgruppe R enthält bevorzugt 1 bis 6 C-Atome, weiter bevorzugt 1 bis 4 C-Atome und besonders bevorzugt handelt es sich um Methyl oder Ethyl. Der Alkyl- und/oder Arylrest R_C enthält vorzugsweise 1 bis 24 C-Atome, weiter bevorzugt 1 bis 18 C-Atome, wobei der Alkyl- und/oder Arylrest Heteroatome, wie O, S, N, enthalten kann. Der Alkylrest enthält bevorzugt 1 bis 6 C-Atome und besonders bevorzugt 1 bis 2 C-Atome. Im Fall von Aryl ist R_C bevorzugt Phenyl oder ein Phenylderivat.

Der vollständig oder teilfluorierte Alkylrest R_f enthält bevorzugt 1 bis 28 C-Atome, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome, wobei der vollständig oder teilfluorierte Alkylrest R_f Heteroatome, wie O, S, N, enthalten kann.

Besonders vorteilhaft finden folgende, kommerziell gehandelte Fluorsilane Verwendung:
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrimethoxysilan
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltriethoxysilan
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorsilan
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrimethoxysilan
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethyldimethoxysilan

1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethyldiethoxysilan
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylmethyldichlorsilan
(Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrooctyl)trimethoxysilan
(Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrooctyl)triethoxysilan
(Tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrooctyl)trichlorsilan
(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trimethoxysilan
(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan
(Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorsilan

(3,3,3-Trifluoropropyl)trimethoxysilan
Pentafluorophenylpropyltrimethoxysilan

Diesbezügliche Handelsprodukte sind beispielsweise Handelsprodukte mit der Bezeichnung Dynasylan™ F-8061-E, Dynasylan™ F-8261, Dynasylan™ F-8263, Dynasylan™ F-8815 der Fa. Degussa.

Weiterhin werden mit der Bezeichnung Zonyl™ UR von der Fa. DuPont perfluorierte Phosphorsäureester enthaltende Produkte gehandelt.

Diese organofunktionellen Silane und/oder Siloxane und/oder Phosphorsäureester können als Monomere, Oligomere oder auch als Polymere zur Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung bildet das aufgebrachte Oberflächenmodifizierungsmittel keine umhüllende Polymer-Beschichtung aus. Es hat sich überraschend gezeigt, dass bereits sehr geringe Mengen an Oberflächenmodifizierungsmittel ausreichend sind. Das Oberflächenmodifizierungsmittel wird dabei vorzugsweise direkt auf die Metalloxidoberfläche aufgebracht ohne Verwendung einer Haft- oder Kopplungsschicht zwischen Metalloxidoberfläche und Oberflächenmodifizierungsmittel.

Die Oberflächenmodifizierung ist bevorzugt als separate Schicht auf der Oberfläche der Metalloxidbeschichtung ausgebildet, kann aber auch in die

Metalloxidbeschichtung - zumindest teilweise - einpolymerisiert sein oder mit der Metalloxidbeschichtung eine Mischschicht bilden.

Die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente weisen einen Metalloxidgehalt von 0,1 bis 50 Gew. -%, bevorzugt von 1 bis 25 Gew. -%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%auf. Der Gehalt des Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthaltenden Additivs liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Pigmentgesamtgewicht.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die Oberflächenmodifizierung der metalloxidbeschichteten Metalleffektpigmente weitere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise organische und/oder anorganische Buntpigmente, Farbstoffe, Korrosionsinhibitoren und/oder UV-Stabilisatoren.

Die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente mit einer oberflächenmodifizierten Metalloxidbeschichtung mit vorzugsweise geringer Schichtdicke sind kostengünstig herstellbar.

Die Oberflächenmodifizierung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Beispielsweise wird das handelsübliche Oberflächenmodifizierungsmittel in einem handelsüblichen Lösemittel gelöst, ggf. auch unter hydrolytischen Bedingungen, beispielsweise in Wasser in Gegenwart von saurerem oder basischem Katalysator, und nachfolgend auf das metalloxidbeschichtete plättchenförmige Substrat aufgebracht und aufgetrocknet. Alternativ kann die Beschichtung mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel unmittelbar nach der Belegung des plättchenförmigen, metallischen Substrates mit wenigstens einer Metalloxidschicht in einem Eintopfverfahren erfolgen.

Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass das Oberflächenmodifizierungsmittel äußerst zuverlässig auf der Oberfläche der Metalloxidbeschichtung der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente haftet und auch gegenüber den bei der Pulverlackherstellung durch direkte Extrusion auf die Pigmente einwirkenden mechanischen Scherkräften stabil ist. Zu einer

mechanischen Zerkleinerung der Pigmente kommt es frühestens im Mahlprozess, jedoch sind die dabei gegebenenfalls entstehenden Fragmente nach wie vor mit Metalloxidschicht und Oberflächenmodifizierungsmittel belegt und tragen somit zum hochwertigen optischen Erscheinungsbild bei. Diese Pigmente und die mit diesen erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente pigmentierten Pulverlackanwendungen weisen gegenüber den mit handelsüblichen Metalleffektpigmenten pigmentierten Pulverlackanwendungen auch bessere funktionale Eigenschaften auf.

Durch die Oberflächenmodifizierung der erfindungsgemäßen Pulverlackpigmente mit Fluorgruppen enthaltenden Oberflächenmodifizierungsmittel weisen diese Pigmente eine im Vergleich zu kommerziell gehandelten Pigmenten, z. B. PowderSafe-Produkten der Fa. Eckart, überraschenderweise eine deutlich höhere Abriebbeständigkeit und bessere Applizierstabilität als auch bessere optische Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich metallischem Glanz und metallischer Brillanz sowie Helligkeit, auf.

Die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente finden bevorzugt in Pulverlacken mit einem Pigmentgehalt von 0,1 bis 50 Gew. -%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew. -%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Gew. -%, bezogen auf das Pulverlackgesamtgewicht, Verwendung.

Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Metalleffektpigmenten gemäß Anspruch 12, bei dem die Oberfläche der das plättchenförmige metallische Substrat umhüllenden Metalloxidbeschichtung oder eines metalloxidbeschichteten Metalleffektpigmentes mit mindestens einem Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthaltenden Oberflächenmodifizierungsmittel, vorzugsweise mit Fluoralkylsilan und/oder Fluoralkylsiloxan und besonders bevorzugt mit Fluoralkylalkoxysilan und/oder Fluoralkylalkoxysiloxan, modifiziert oder beschichtet wird.

Die Fluoralkylalkoxysilane und/oder Fluoralkylalkoxysiloxane werden durch Hydrolyse und Kondensationsschritte zur Reaktion mit der Metalloxidoberfläche der Metalleffektpigmente gebracht.

Der Erfindungsgegenstand betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente in Lacken, Druckfarben, kosmetischen Formulierungen, Kunststoffen und Pulverlacken, insbesondere in durch direkte Extrusion hergestellten Pulverlacken.

Weiterhin finden die erfindungsgemäßen Pulverlacke, die die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente enthalten, Verwendung zur Lackierung von Substraten, welche Metall, Metallfolien, Kunststoff, Glas, Glasfaser, Verbundwerkstoffe, Keramik, Holz, Beton, Textilmaterial und Holzwerkstoffe, wie beispielsweise MDF-Platten oder andere zu dekorativen und/oder schützenden Zwecken geeignete Werkstoffe, enthalten.

Die Erfindung betrifft ferner auch ein lackiertes Substrat, das mit dem erfindungsgemäßen Pulverlack oder den erfindungsgemäßen Metalleffektpigmenten lackiert ist.

Die erfindungsgemäße Pulverlackapplikation kann mit einem einschichtigen oder mehrschichtigen Klarlack beschichtet werden.

Ein mit erfindungsgemäßen Metalleffektpigmenten pigmentierter, durch direkte Extrusion kostengünstig herstellbarer Pulverlack ermöglicht abriebstabile, ein- und mehrschichtige Pulverlackapplikationen mit einer ausgezeichneten metallischen Optik, insbesondere hinsichtlich Glanz, Brillanz und Helligkeit, welche mit handelsüblichen Metalleffektpigmenten pigmentierten Pulverlackapplikationen bisher nicht realisiert werden konnten. Zudem weist ein derartiger erfindungsgemäßer Pulverlack eine bisher bei mit Metalleffektpigmenten pigmentierten Pulverlacken unerreichte Applizierstabilität auf, d. h. es erfolgt während des Applizierens keine die Oberflächenoptik der Pulverlackbeschichtung negativ beeinträchtigende Entmischung der Pulverlackbestandteile.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes, welches folgende Schritte umfasst:
a) Beschichten eines mit wenigstens einer Metalloxidschicht versehenen plättchenförmigen metallischen Substrates mit mindestens einem Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen

enthält,
b) Mischen, vorzugsweise Extrudieren, des in Schritt a) erhaltenen beschichteten Metalleffektpigmentes zusammen mit Bindemittel und optional weiteren Bestandteilen eines Pulverlacks,
c) Vermahlen des in Schritt b) erhaltenen Extrudats.

Vor dem Schritt a) kann optional ein Beschichten des plättchenförmigen metallischen Substrates mit Metalloxid durchgeführt werden.

Die zur Pulverlackherstellung mittels Mischverfahren eingesetzten Rohstoffe werden einschließlich der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente, ggf. nach einer separaten Vormischung, in einem Extruder in der Schmelze zu einem homogenen Extrudat auf bekannte Weise verarbeitet. Das aus dem Extruder entnommene, gekühlte und zerkleinerte Extrudat wird auf herkömmliche Weise vermahlen. Eine derartige Pulverlackherstellung ist beispielsweise in Pietschmann, J., Industrielle Pulverbeschichtung, 1. Aufl., Okt. 2002 ausführlich beschrieben.

Die besonders kostengünstig durch Mischverfahren herstellbaren und mit den erfindungsgemäßen Metalleffektpigmenten pigmentierten Pulverlacke können zudem weitere Komponenten wie Füllstoffe, Additive, Vernetzer, Pigmente und ggf. weitere Zusatzstoffe enthalten.

Die mit den erfindungsgemäßen Metalleffektpigmenten pigmentierten Pulverlacke sind besonders vorteilhaft in lösungsmittelfreien Anwendungen in Form von umweltfreundlichen Grundierungen oder Einschichtdecklacken in vielen Bereichen der Metallverarbeitenden Industrie, insbesondere der Automobil- und Automobilzuliefererindustrie, mit einem nahezu vollständigen Nutzungsgrad einsetzbar.

Insbesondere ermöglicht der erfindungsgemäße Pulverlack eine Rückführung und Wiederverwendung des Oversprays, ohne dass es bei der Wiederverwendung des Oversprays als Pulverlack zu einer Beeinträchtigung der Optik des lackierten Gegenstandes kommt. Somit ermöglichen die erfindungsgemäßen

Metalleffektpigmente bzw. der erfindungsgemäße Pulverlack eine bislang nicht erreichte Ausbeute bei der Pulverlackierung.

Anhand der nachstehend aufgeführten Beispiele wird die Erfindung näher erläutert:

Beispiel 1:
Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen, mit Fluorsilan oberflächenmodifizierten Goldbronzepigmentes werden 100 g eines silikatbeschichteten Goldbronzepigments (Dorolan 17/0 Reichgold der Fa. ECKART) in 200 ml Aceton dispergiert und zur Oberflächenmodifizierung mit 2 g Dynasylan F-8261 (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan) (Fa. Degussa) versetzt und 4 h bei 40°C gerührt, anschließend abfiltriert und getrocknet. Das erfindungsgemäße Pulverlackpigment unterscheidet sich nicht hinsichtlich Optik und Teilchengröße von dem als Ausgangsmaterial eingesetzten Goldbronzepigment.

Vergleichsbeispiel 2:
Die Herstellung eines herkömmlichen, metalloxidbeschichteten und mit Alkylsilan oberflächenmodifizierten Goldbronzepigmentes erfolgt gemäß Beispiel 1. Zur Oberflächenmodifizierung des Pigments wird lediglich anstelle des Handelsproduktes Dynasylan F-8261 das Handelsprodukt Dynasylan 9116 (Hexadecyltrimethoxysilan) (Fa. Degussa) verwendet.

Vergleichsbeispiel 3:
Dorolan 17/0 Bleichgold: Silikat beschichtetes Goldbronze Effektpigment ohne Silannachbehandlung. Kommerziell erhältlich bei Fa. Eckart GmbH, Deutschland.

Beispiel 4:
Zur Herstellung eines weiteren erfindungsgemäßen, mit SiO_2-beschichteten und mit Fluorsilan oberflächenmodifizierten Aluminiumpigmentes werden in einem mit Rückflusskühler und Rührapparatur versehenen 1-Liter-Rundkolben 154 g einer handelsüblichen Aluminiumpigment-Paste (STAPA Metallic R 507 der Fa. ECKART) in 500 ml Ethanol dispergiert. Die vorliegende Mischung wird auf 75°C erwärmt und mit 5 g Triethanolamin versetzt. Innerhalb von 8 Stunden wird eine Lösung von 34,7 g Tetraethoxysilan in 34,7 g Ethanol zudosiert. Nach beendeter Zugabe werden

innerhalb von 2 Stunden 4 g Dynasylan™ F-8061-E (Fa. Degussa) zur Oberflächenmodifizierung zudosiert. Der Reaktionsansatz wird langsam abgekühlt und das Pigment mittels Filtration abgetrennt, mit Ethanol nachgewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 100 C ausgetrocknet.

Beispiel 5:

Zur Herstellung eines weiteren erfindungsgemäßen, mit SiO_2-beschichteten und mit Fluorsilan oberflächenmodifiziertes Aluminiumpigmentes werden 100 g eines handelsüblichen, silikatbeschichteten Aluminiumpigmentes (PCS 2000 der Fa. ECKART, mittlere Partikelgröße ca. 20 µm) in 500 ml Aceton dispergiert und zur Oberflächenmodifizierung mit 2 g Dynasylan F-8261 (Fa. Degussa) versetzt und 4 h lang bei einer Temperatur von 40°C gerührt, anschließend abfiltriert und getrocknet.

Vergleichsbeispiel 6:

Die Herstellung eines herkömmlichen Aluminiumpigmentes mit Alkylsilan oberflächenmodifizierter SiO_2-Beschichtung erfolgt gemäß Beispiel 5. Es wird lediglich anstelle des zur Oberflächenmodifizierung eingesetzten Dynasylan™ F-8061-E (Fa. Degussa) das Handelsprodukt Dynasylan 9116 (Fa. Degussa) verwendet.

Vergleichsbeispiel 7:

Die Herstellung eines weiteren herkömmlichen, nur mit Fluorsilan oberflächen-modifizierten Aluminiumpigmentes erfolgt gemäß Beispiel 5. Es wird lediglich anstelle des handelsüblichen, silikatbeschichteten Aluminiumpigmentes (PCS 2000 der Fa. Eckart) ein handelsübliches, unbeschichtetes Aluminiumpigment (Stapa Metallic 501 der Fa. Eckart) mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 20 µm verwendet.

Beispiel 8:

Die Herstellung eines weiteren erfindungsgemäßen Aluminiumpigmentes mit Fluoralkylsilan oberflächenmodifizierter SiO_2-Beschichtung erfolgt gemäß Beispiel 5. Es wird lediglich anstelle des handelsüblichen, silikatbeschichteten Aluminiumpigmentes (PCS 2000 der Fa. Eckart) ein handelsübliches, silikatbeschichtetes Aluminiumpigment (PCS 5000 der Fa. ECKART) mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 50 µm eingesetzt.

Vergleichsbeispiel 9:

PCS 2000: Silikat beschichtetes Aluminium-Effektpigment ohne weitere Oberflächennachbehandlung mit einer mittleren Partikelgröße von 20 µm. Kommerziell erhältlich bei Fa. Eckart GmbH, Deutschland.

Vergleichsbeispiel 10:

PCS 5000: Silikat beschichtetes Aluminium-Effektpigment ohne weitere Oberflächennachbehandlung mit einer mittleren Partikelgröße von ca.50 µm. Kommerziell erhältlich bei Fa. Eckart GmbH, Deutschland.

Beispiele und Vergleichsbeispiele 11-13:

Zur Herstellung eines goldbronze-farbigen Pulverlackes werden 100 g eines handelsüblichen Goldbronzepigmentes gemäß nachstehender Tabelle 1 mit 900 g eines handelsüblichen Pulverklarlackes (AL96 von DuPont) gemischt und in einem Schneckenextruders bei 120°C extrudiert. Das Extrudat wird in Stücke gebrochen und mittels einer Prallfutter-Mühle zu einem Pulverlack verarbeitet. Die Applikation des Pulverlackes erfolgt auf Q-Panels (Einbrenn-Temperatur: 200 °C, Einbrenndauer: 10 min). Die farbmetrische Vermessung erfolgte mit einem Farbmessgerät CM-508i der Fa. Minolta. Die Abriebbeständigkeit wurde qualitativ durch Reiben mit einem Baumwoll-Tuch (50 Doppel-Hübe) bestimmt.

Tabelle 1:

Beispiel	**Pigment**	**Optik** (subjektiver Eindruck)	**L***	**C***	**H***	**Abrieb-Beständigkeit**
Beispiel 11	Pigment gemäß Beispiel 1	brillant, metallisch	60	30	69	hoch
Vergleichs-beispiel 12	Pigment gemäß Vergleichsbeispiel 2	brillant, metallisch	61	28	70	gering
Vergleichs-beispiel 13	Pigment gemäß Vergleichsbeispiel 3	dunkel, bräunlich	45	18	62	sehr hoch

Bei den Pulverlacken des Beispiels 11 und des Vergleichsbeispiels 13 werden hohe Abriebbeständigkeiten erhalten. Ein Vergleich der farbmetrischen Eigenschaften zeigt jedoch, das hohe Helligkeiten L* und Farbstärken C* nur bei Beispiel 11 und 12 erhalten werden. Die Pigmente des Vergleichsbeispiels 3 sind im Pulverlack nach dem Vermahlschritt des Extrudats zu einem großen Teil zerstört worden. Da diese Pigmente keine leafing-Eigenschaften aufweisen, entsteht letztendlich ein optischer Eindruck, der kaum metallisch nennen zu ist.

Demnach weisen nur die erfindungsgemäßen Pigmente mit Metalloxidbeschichtung sowie mit einer Oberflächenmodifizierung, die Fluoralkylgruppen aufweist, sowohl eine ansprechende Optik (hohe Helligkeit, hohe Brillanz) als auch eine gute Abriebbeständigkeit auf.

Beispiele und Vergleichsbeispiele 14 - 20:

Zur Herstellung eines mit Aluminiumpigmenten pigmentierten Pulverlackes werden 100 g eines Aluminiumpigmentes gemäß nachstehender Tabelle 2 mit 900 g eines handelsüblichen Pulverklarlackes (AL96 von DuPont) gemischt und mit Hilfe eines Schneckenextruders bei 120 °C extrudiert. Das Extrudat wird in Stücke gebrochen und mittels einer Prallfutter-Mühle zu einem Pulverlack verarbeitet.

Die Applikation des Pulverlackes erfolgt auf Q-Panels (Einbrenn-Temperatur: 200 °C, Einbrenndauer: 10 min). Die farbmetrische Vermessung der Pulverlackapplikation erfolgt mit einem Farbmessgerät CM-508i der Fa. Minolta. Die Abriebbeständigkeit der Pulverlackapplikation wird qualitativ durch Reiben mit einem Baumwoll-Tuch (50 Doppel-Hübe) bestimmt.

Tabelle 2:

Beispiel bzw. Vergleichs-beispiel	**Pigment-Type**	**Optik**	**L**	**Abrieb-Beständigkeit**
14	Pigment gemäß Beispiel 4	brillant, metallisch	76	hoch
15	Pigment gemäß Beispiel 5	brillant, metallisch	76	hoch
16	Pigment gemäß Vergleichs-beispiel 6	brillant, metallisch	76	gering
17	Pigment gemäß Vergleichs-beispiel 7	dunkel, grau	52	sehr hoch
18	Vergleichs-beispiel 9: PCS 2000 (ohne Silanbehandlung)	dunkel, grau	55	sehr hoch
19	Pigment gemäß Beispiel 8	brillant,metallisch,sparklig	80	hoch
20	Vergleichs-beispiel 10: PCS 5000 (ohne Silanbehandlung)	Dunkel,wenig Sparkle	61	sehr hoch

Die Werte der Tab. 2 belegen, dass die erfindungsgemäße Metalleffektpigmente enthaltenden Pulverlackapplikationen eine wesentlich bessere Optik haben hinsichtlich metallischer Brillanz und Helligkeit als auch eine bessere Abriebbeständigkeit als Pulverlacke mit herkömmlichen Metalleffektpigmenten ohne eine Fluorsilan- Oberflächenmodifizierung.

Weiterhin weist das Vergleichsbeispiel 17, das einen Pulverlack, der ein mit Fluoralkylsilan behandeltes Aluminiumpigment, welches keine Metalloxidschicht aufweist, keine guten optischen Eigenschaften auf. Hier ist das Metallpigment durch die auftretenden mechanischen Kräfte der Extrusion und nachfolgend der Vermahlung so schwer geschädigt worden, dass keine ansprechenden optischen Eigenschaften mehr erhalten werden.

Das mit Alkylsilan behandelten Aluminiumpigmente zeigt im Pulverlack zwar gute optische Eigenschaften, die durch das Aufschwimmen von mechanisch weitgehend unbeschädigten Pigmenten hervorgerufen werden. In diesem Fall ist jedoch die Abriebbeständigkeit gering (Vergleichsbeispiel 16).

Patentansprüche

1. Metalleffektpigmente mit plättchenförmigem metallischen Substrat, wobei die Metalleffektpigmente mindestens eine Metalloxidschicht aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Oberfläche der Metalloxidschicht mindestens ein Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthält, aufweist.

2. Metalleffektpigmente nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das plättchenförmige metallische Substrat Aluminium, Kupfer, Zink, Zinn, Goldbronze, Messing, Eisen, Titan, Chrom, Nickel, Silber, Gold, Stahl sowie Legierungen und/oder Gemische dieser Metalle enthält oder daraus besteht.

3. Metalleffektpigmente nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metalleffektpigmente einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 200 µm, bevorzugt 6 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 8 bis 75 µm, aufweisen.

4. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metalleffektpigmente eine mittlere Teilchendicke von 0,01 bis 5,0 µm, bevorzugt von 0,02 bis 2,0 µm, besonders bevorzugt von 0,05 bis 1,0 µm, aufweisen.

5. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Metalleffektpigmente ein Verhältnis von mittlerem Teilchendurchmesser zu mittlerer Teilchendicke von größer 5, bevorzugt größer

20, besonders bevorzugt größer 50, aufweisen.

6. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metalloxidbeschichtung das plättchenförmige Substrat umhüllt, wobei die umhüllende Metalloxidbeschichtung vorzugsweise Oxide und/oder Oxidhydrate von Silizium, Titan, Zirkon, Eisen, Aluminium, Cer, Chrom und/oder und/oder Mischungen davon enthält oder daraus besteht.

7. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die mindestens eine Metalloxidschicht auf das plättchenförmige Substrat durch Beschichtung aufgebracht ist.

8. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oberflächenmodifizierungsmittel Silan, Siloxan, Titanat, Zirkonat, Aluminat, Phosphorsäureester oder Phosphonsäure enthält oder daraus besteht.

9. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Oberflächenmodifizierungsmittel Fluoralkylsilan und/oder Fluoralkysiloxan enthält oder daraus besteht.

10. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das auf die Metalloxidoberfläche aufgebrachte Oberflächenmodifizierungsmittel Verbindungen umfasst oder daraus besteht, die die allgemeine Formel

$$Si(Cl)_x(R_C)_y(R_f)_{4-x-y}$$

oder

$$Si(OR)_x(R_C)_y(R_f)_{4-x-y},$$

wobei

R =Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist,
R_C = Alkylrest und/oder Arylrest mit 1 bis 24 C-Atomen ist, wobei der Alkyl- und/oder Arylrest Heteroatome, wie O, S, N, enthalten kann,
R_f = vollständig oder teilfluorierter Alkyl- und/oder Arylrest mit 1 bis 28 C-Atomen ist, wobei der vollständig oder teilfluorierte Alkyl- und/oder Arylrest Heteroatome, wie O, S, N, enthalten kann,
x = 1, 2 oder 3 und y = 0, 1, oder 2 sind,
aufweisen.

11. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metalleffektigmente einen Metalloxidgehalt von 0,1 bis 50 Gew. -%, bevorzugt von 1 bis 25 Gew. -%, besonders bevorzugt von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Metalleffektpigmentes, aufweisen.

12. Metalleffektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metalleffektigmente einen Gehalt an Oberflächenmodifizierungsmittel von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,75 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Metalleffektpigmentes, aufweisen.

13. Verfahren zur Herstellung von Metalleffektpigmenten gemäß einem der vorherigen Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche der Metalloxidschicht mit mindestens einem Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthält, beschichtet wird.

14. Verwendung von Metalleffektpigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Lacken, Druckfarben, kosmetischen Formulierungen oder Kunststoffen.

15. Verwendung von Metalleffektpigmenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in Pulverlacken.

16. Verwendung von Metalleffektpigmenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Pulverlacken mittels Mischverfahren, vorzugsweise durch Extrusion einer Mischung von Metalleffektpigmenten und Pulverlack-Bindemittel und anschließender Vermahlung des erhaltenen Extrudats.

17. Pulverlack enthaltend mindestens ein Bindemittel sowie wenigstens ein Metalleffektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

18. Verfahren zur Herstellung eines Pulverlackes,
welches folgende Schritte umfasst:
a) Beschichten eines mit wenigstens einer Metalloxidschicht versehenen plättchenförmigen metallischen Substrates mit mindestens einem Oberflächenmodifizierungsmittel, welches Fluoralkyl- und/oder Fluorarylgruppen enthält,
b) Mischen, vorzugsweise Extrudieren, des in Schritt a) erhaltenen beschichteten Metalleffektpigmentes zusammen mit Bindemittel und optional weiteren Bestandteilen eines Pulverlacks,
c) Vermahlen des in Schritt b) erhaltenen Extrudats.

19. Verwendung von Pulverlacken gemäß Anspruch 17 zur Lackierung von Substraten, enthaltend Metall, Metallfolien, Kunststoff, Glas, Glasfasern, Verbundwerkstoffe, Keramik, Holz, Beton, Textilmaterial, Holzwerkstoffe.

20. Lackiertes Substrat,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Substrat mit Metalleffektpigmenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 oder mit einem Pulverlack, der Metalleffektpigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 enthält, lackiert ist

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/010840

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/00 C09C3/00 C09C3/08 C09C1/36 C09C1/64
C09D5/36 C09C1/66 C09C1/34 C09C1/22 C09C1/04
ADD. C01P4/61 C01P4/20 C01P4/62
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)
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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/031304 A (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; TOYAL EUROP S A [FR]; UNIV BORDEAUX I [FR) 15 April 2004 (2004-04-15) page 8, line 24 - page 9, line 28; claims 1-23	1-20
X	WO 02/064682 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; UMEHARA EIJI [JP]; KUNII KOUSHIRO [JP]) 22 August 2002 (2002-08-22) page 1, lines 1-20 See points 4) and 5) on pages 10, 11 of the description; page 3, lines 1-11; claims 1-6; examples 1-3 page 4, line 2 - page 6, line 2 page 7, line 17 - page 9, line 12	1-20

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 Mai 2009	10/06/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fortunati, Taddiano

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/010840

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 1 837 380 A (TOYO ALUMINIUM KK [JP]) 26 September 2007 (2007-09-26) paragraphs [0017], [0027], [0042], [0043], [0062] - [0064], [0072], [0092]; claims 1-8	1-20
X	US 2006/063004 A1 (TAKANO YASUSHI [JP] ET AL) 23 March 2006 (2006-03-23) paragraphs [0001], [0011] - [0015], [0028] - [0033], [0039], [0046], [0061] - [0066], [0072], [0076], [0081], [0115], [0122]; claims 1-11; examples 1-17	1-20
X	EP 1 832 272 A (SHISEIDO CO LTD [JP]) 12 September 2007 (2007-09-12) paragraphs [0034], [0035], [0044], [0046], [0065], [0068]	1-20
X	JP 62 250074 A (DAITO KASEI KOGYO CO LTD; FUJI KASEI CO LTD) 30 October 1987 (1987-10-30) abstract	1-20
X	DE 10 2004 056330 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 1 June 2006 (2006-06-01) paragraphs [0029], [0036]	1-20
X	EP 1 203 795 A (MERCK PATENT GMBH [DE]) 8 May 2002 (2002-05-08) paragraphs [0013], [0014]	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/010840

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004031304 A	15-04-2004	AU 2003283488 A1	23-04-2004
		DE 60310985 T2	11-10-2007
		EP 1558684 A1	03-08-2005
		ES 2282698 T3	16-10-2007
		FR 2845390 A1	09-04-2004
		JP 2006501345 T	12-01-2006
		US 2006000389 A1	05-01-2006
WO 02064682 A	22-08-2002	CN 1489623 A	14-04-2004
		EP 1360243 A1	12-11-2003
		JP 2004520472 T	08-07-2004
		US 2004069187 A1	15-04-2004
EP 1837380 A	26-09-2007	CN 101133128 A	27-02-2008
		JP 2006169393 A	29-06-2006
		WO 2006064652 A1	22-06-2006
		KR 20070087019 A	27-08-2007
		US 2008081864 A1	03-04-2008
US 2006063004 A1	23-03-2006	CN 1774482 A	17-05-2006
		EP 1655349 A1	10-05-2006
		WO 2005007755 A1	27-01-2005
		KR 20050123141 A	29-12-2005
EP 1832272 A	12-09-2007	WO 2006064821 A1	22-06-2006
		KR 20070101205 A	16-10-2007
		US 2007253989 A1	01-11-2007
JP 62250074 A	30-10-1987	JP 1938549 C	09-06-1995
		JP 5086984 B	15-12-1993
DE 102004056330 A1	01-06-2006	AT 386963 T	15-03-2008
		AU 2005309022 A1	01-06-2006
		CA 2588055 A1	01-06-2006
		EP 1721220 A1	15-11-2006
		WO 2006056402 A1	01-06-2006
		JP 2008521037 T	19-06-2008
		US 2008193868 A1	14-08-2008
EP 1203795 A	08-05-2002	CN 1353147 A	12-06-2002
		DE 10054981 A1	16-05-2002
		JP 2002194247 A	10-07-2002
		KR 20020035449 A	11-05-2002
		TW 236492 B	21-07-2005
		US 2002096087 A1	25-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/010840

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09C1/00 C09C3/00 C09C3/08 C09C1/36 C09C1/64
C09D5/36 C09C1/66 C09C1/34 C09C1/22 C09C1/04
ADD. C01P4/61 C01P4/20 C01P4/62

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/031304 A (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; TOYAL EUROP S A [FR]; UNIV BORDEAUX I [FR) 15. April 2004 (2004-04-15) Seite 8, Zeile 24 - Seite 9, Zeile 28; Ansprüche 1-23 -----	1-20
X	WO 02/064682 A (MERCK PATENT GMBH [DE]; UMEHARA EIJI [JP]; KUNII KOUSHIRO [JP]) 22. August 2002 (2002-08-22) Seite 1, Zeilen 1-20 See points 4) and 5) on pages 10, 11 of the description; Seite 3, Zeilen 1-11; Ansprüche 1-6; Beispiele 1-3 Seite 4, Zeile 2 - Seite 6, Zeile 2 Seite 7, Zeile 17 - Seite 9, Zeile 12 ----- -/--	1-20

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. Mai 2009	10/06/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fortunati, Taddiano

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/010840

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 837 380 A (TOYO ALUMINIUM KK [JP]) 26. September 2007 (2007-09-26) Absätze [0017], [0027], [0042], [0043], [0062] - [0064], [0072], [0092]; Ansprüche 1-8	1-20
X	US 2006/063004 A1 (TAKANO YASUSHI [JP] ET AL) 23. März 2006 (2006-03-23) Absätze [0001], [0011] - [0015], [0028] - [0033], [0039], [0046], [0061] - [0066], [0072], [0076], [0081], [0115], [0122]; Ansprüche 1-11; Beispiele 1-17	1-20
X	EP 1 832 272 A (SHISEIDO CO LTD [JP]) 12. September 2007 (2007-09-12) Absätze [0034], [0035], [0044], [0046], [0065], [0068]	1-20
X	JP 62 250074 A (DAITO KASEI KOGYO CO LTD; FUJI KASEI CO LTD) 30. Oktober 1987 (1987-10-30) Zusammenfassung	1-20
X	DE 10 2004 056330 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 1. Juni 2006 (2006-06-01) Absätze [0029], [0036]	1-20
X	EP 1 203 795 A (MERCK PATENT GMBH [DE]) 8. Mai 2002 (2002-05-08) Absätze [0013], [0014]	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/010840

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004031304 A	15-04-2004	AU 2003283488 A1	23-04-2004
		DE 60310985 T2	11-10-2007
		EP 1558684 A1	03-08-2005
		ES 2282698 T3	16-10-2007
		FR 2845390 A1	09-04-2004
		JP 2006501345 T	12-01-2006
		US 2006000389 A1	05-01-2006
WO 02064682 A	22-08-2002	CN 1489623 A	14-04-2004
		EP 1360243 A1	12-11-2003
		JP 2004520472 T	08-07-2004
		US 2004069187 A1	15-04-2004
EP 1837380 A	26-09-2007	CN 101133128 A	27-02-2008
		JP 2006169393 A	29-06-2006
		WO 2006064652 A1	22-06-2006
		KR 20070087019 A	27-08-2007
		US 2008081864 A1	03-04-2008
US 2006063004 A1	23-03-2006	CN 1774482 A	17-05-2006
		EP 1655349 A1	10-05-2006
		WO 2005007755 A1	27-01-2005
		KR 20050123141 A	29-12-2005
EP 1832272 A	12-09-2007	WO 2006064821 A1	22-06-2006
		KR 20070101205 A	16-10-2007
		US 2007253989 A1	01-11-2007
JP 62250074 A	30-10-1987	JP 1938549 C	09-06-1995
		JP 5086984 B	15-12-1993
DE 102004056330 A1	01-06-2006	AT 386963 T	15-03-2008
		AU 2005309022 A1	01-06-2006
		CA 2588055 A1	01-06-2006
		EP 1721220 A1	15-11-2006
		WO 2006056402 A1	01-06-2006
		JP 2008521037 T	19-06-2008
		US 2008193868 A1	14-08-2008
EP 1203795 A	08-05-2002	CN 1353147 A	12-06-2002
		DE 10054981 A1	16-05-2002
		JP 2002194247 A	10-07-2002
		KR 20020035449 A	11-05-2002
		TW 236492 B	21-07-2005
		US 2002096087 A1	25-07-2002