(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
20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/095564 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C09C 1/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04798

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Mai 2003 (08.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 21 497.2 14. Mai 2002 (14.05.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **SEEGER, Oliver** [DE/DE]; Otto-Beck-Str. 28, 68165 Mannheim (DE). **MRONGA, Norbert** [DE/DE]; Ringstr.2, 69221 Dossenheim (DE). **HENNING, Rainer** [DE/DE]; Dr. Kausch-Str. 27, 67251 Freinsheim (DE). **SCHMID, Raimund** [DE/DE]; Am Stecken 14b, 67435 Neustadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (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, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

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.

WO 03/095564 A1

(54) **Title:** GONIOCHROMATIC BRIGHT PIGMENTS

(54) **Bezeichnung:** GONIOCHROMATISCHE GLANZPIGMENTE

(57) **Abstract:** Disclosed are goniochromatic bright pigments comprising at least one dielectric, low-refractive layer which shows interference colors and in which a polar organic solvent that can interact with the layer material via functional groups is inserted.

(57) **Zusammenfassung:** Goniochromatische Glanzpigmente, die mindestens eine dielektrische, niedrigbrechende, Interferenzfarben zeigende Schicht aufweisen, in die ein polares organisches Lösungsmittel eingelagert ist, das über funktionelle Gruppen mit dem Schichtmaterial wechselwirken kann.

Goniochromatische Glanzpigmente

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft goniochromatische Glanzpigmente, die mindestens eine dielektrische, niedrigbrechende, Interferenzfarben zeigende Schicht aufweisen, in die ein polares organisches Lösungsmittel eingelagert ist, das über funktionelle Gruppen mit dem Schichtmaterial wechselwirken kann.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Glanzpigmente sowie ihre Verwendung zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobillacken, in dekorativen Beschichtungen, in der Kunststoffeinfärbung, in Anstrichfarben, Druckfarben, insbesondere Sicherheitsdruckfarben, sowie in der Kosmetik.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach der Zusammensetzung der Pigmentplättchen erzeugen Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomene winkelabhängige Farb- und Helligkeitseindrücke.

Von besonderem Interesse sind goniochromatische Glanzpigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren intensiven Interferenzfarben und damit ein attraktives Farbenspiel zeigen.

Die Mehrzahl der bekannten goniochromatischen Glanzpigmente weist einen lichtreflektierenden, metallischen oder für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, nichtmetallischen, plättchenförmigen Kern auf, der im Wechsel mit niedrigbrechenden und hochbrechenden bzw. reflektierenden Schichten belegt ist. Dieser Pigmenttyp ist z.B. in den EP-A-668 329, WO-A-96/34917, EP-A-708 154, EP-A-753 545, EP-A-940 451, EP-A-959 109, DE-A-197 46 067 und US-A-5 135 812 beschrieben.

Daneben sind aus der WO-A-93/08237 goniochromatische Glanzpigmente auf Basis von Siliciumdioxidplättchen bekannt, die mit einer Schicht aus hochbrechenden Metalloxiden belegt sind.

Alle kommerziell erhältlichen goniochromatischen Glanzpigmente weisen mindestens eine dielektrische, niedrigbrechende, insbesondere aus Siliciumdioxid oder Magnesiumfluorid bestehende Schicht auf, die für den winkelabhängigen Farbeindruck der Pigmente verantwortlich ist und deren zarte Interferenzfarben durch die Kombination mit reflektierenden (hochbrechenden oder stark absorbierenden) Schichten verstärkt werden.

Diese Glanzpigmente neigen dazu, bis zur Sättigung Wasser/Feuchtigkeit aus der Luft/Umgebung aufzunehmen, das/die insbesondere in die den Hauptbestandteil der Beschichtung bzw. des optischen Systems bildende, dielektrische, niedrigbrechende Schicht eingelagert wird. Abhängig vom Wassergehalt ändert sich auch die Koloristik der Glanzpigmente. Werden die Glanzpigmente bei der Anwendung einer thermischen Behandlung unterzogen, was z.B. bei der Automobillackierung mit Einbrennlacken der Fall ist, so zeigen sie nach dem Einbrennen aufgrund des Wasserentzugs eine unerwünschte Änderung der Koloristik, konstante koloristische Eigenschaften werden erst nach einigen Stunden oder Tagen durch erneute Wasseraufnahme aus der Umgebung erreicht. Die Qualitätskontrolle bei einer Automobilserienlackierung wird hierdurch erheblich erschwert.

Es ist aus den EP-A-634 459, DE-A-197 08 167, EP-A-832 943 und WO-A-99/57204 bekannt, Glanzpigmente mit Silanen zu beschichten, um deren Ausrichtung und Dispergierung im Anwendungsmedium bzw. deren Schwitzwasserbeständigkeit zu verbessern.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, goniochromatische Glanzpigmente bereitzustellen, deren koloristische Eigenschaften sich bei der Anwendung in Einbrennlacken weniger ändern und schneller stabilisieren.

Demgemäß wurden goniochromatische Glanzpigmente gefunden, die mindestens eine dielektrische, niedrigbrechende, Interferenzfarben zeigende Schicht aufweisen, in die ein polares organisches Lösungsmittel eingelagert ist, das über funktionelle Gruppen mit dem Schichtmaterial wechselwirken kann.

Außerdem wurden bevorzugte goniochromatische Glanzpigmente gefunden, die zusätzlich mit einem Silan behandelt worden sind.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Glanzpigmente gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Pigmentteilchen in dem organischen Lösungsmittel auf eine Temperatur ≥ 100°C erhitzt.

Schließlich wurde die Verwendung dieser Glanzpigmente zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden.

Die erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente weisen mindestens eine dielektrische, niedrigbrechende, Interferenzfarben zeigende Schicht auf. Diese Schicht kann als Beschichtung auf ein Substratplättchen aufgebracht sein oder selbst den Kern der Glanzpigmente bilden.

In der Regel beträgt der Brechungsindex n dieser Schicht < 2, bevorzugt $\leq 1,8$, besonders bevorzugt $\leq 1,6$.

Als Schichtmaterial sind vor allem niedrigbrechende Metalloxide, Metalloxidhydrate und Metallfluoride, wie Siliciumdioxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat und Magnesiumfluorid, geeignet.

Typischerweise liegen die geometrische Schichtdicken der niedrigbrechenden Schicht bei 80 bis 800 nm, insbesondere bei 150 bis 500 nm.

Hinsichtlich des weiteren Aufbaus sind die erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente in keiner Weise eingeschränkt, alle bekannten Pigmenttypen sind geeignet.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können dementsprechend beispielsweise auf einfach mit hochbrechendem Material beschichteten, niedrigbrechenden Substratplättchen, z.B. mit Metalloxiden, wie Titandioxid oder Eisen(III)oxid, beschichteten Siliciumdioxidplättchen, basieren oder mehrschichtig aufgebaut sein, wobei dieses Substratmaterial alternierend mit niedrigbrechenden und hochbrechenden bzw. reflektierenden Schichten belegt ist.

Die mehrschichtig aufgebauten Glanzpigmente können durch aufeinanderfolgendes Aufdampfen der gewünschten Schichtmaterialien im Hochvakuum auf eine Trägerfolie (Physical Vapor Deposition), anschließendes Entfernen der Trägerfolie von dem mehrschichtigen Film und dessen Zerkleinerung auf Pigmentteilchengröße hergestellt werden. Üblicherweise bestehen diese Glanzpigmente aus einer zentralen reflektierenden Schicht insbesondere aus Metall, z.B. Aluminium, die an der Ober- und Unterseite zunächst mit niedrigbrechendem Material, z.B. Magnesiumfluorid, und dann mit Metall, z.B. Chrom, beschichtet ist.

Bevorzugt basieren die erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente jedoch auf plättchenförmigen Substratteilchen, die mehrfach, insbesondere naßchemisch oder durch Gasphasenzersetzung (Chemical Vapor Deposition), beschichtet werden.

Als Substratmaterial eignen sich dabei alle plättchenförmigen Materialien, die senkrecht auftreffendes Licht ganz oder teilweise (üblicherweise zu mindestens 10%) reflektieren. In der Regel sind diese Materialien hochbrechend und haben üblicherweise einen Brechungsindex von in der Regel ≥ 2, vorzugsweise ≥ 2,4, sie können opak, semiopak oder transparent und in Reflexion bzw. Transmission auch farbig sein.

Eine Gruppe geeigneter Substratmaterialien sind Metallplättchen. Es kommen alle für Metalleffektpigmente bekannten Metalle und Legierungen, z.B. Stahl, Kupfer und seine Legierungen wie Messing und Bronzen und insbesondere Aluminium und seine Legierungen wie Aluminiumbronze, in Betracht. Bevorzugt sind Aluminiumflakes, die in einfacher Weise durch Herausstanzen aus Aluminiumfolie oder nach gängigen Verdüsungs- und Mahltechniken herzustellen sind, wobei handelsübliche Produkte eingesetzt werden können, deren Oberfläche jedoch weitgehend frei von Fetten oder ähnlichen Belegmitteln sein sollte und passiviert, d.h. insbesondere gegenüber Wasser stabilisiert, sein kann.

Die metallischen Substratteilchen können gewünschtenfalls bereits mit hochbrechenden Metallverbindungen, wie hochbrechendem Metalloxid, Metallnitrid oder Metallsulfid, insbesondere z.B. Eisen- oder Titanoxid, belegt sein und daher durch Interferenzeffekte und gegebenenfalls Absorption bereits eine (schwache) Eigenfarbe besitzen. Diese Beschichtung sollte jedoch nicht zu dick sein (etwa 5 bis 150 nm), damit die Substratteilchen ihre metallische Koloristik behalten. Weiterhin können die metallischen Substratteilchen auch mit magnetischen Materialien wie Eisen, Kobalt, Nickel oder γ-Eisen(III)oxid belegt und damit magnetisierbar sein.

Eine weitere Gruppe geeigneter Substratmaterialien sind nichtmetallische Plättchen, die "von sich aus" hochbrechend sind oder die "von sich aus" nur niedrigbrechend und deshalb mit einer hochbrechenden Beschichtung versehen sind.

Beispiele für besonders geeignete von sich aus hochbrechende Materialien sind selektiv oder nichtselektiv absorbierende Materialien, z.B. plättchenförmige Metalloxide, -sulfide und -nitride, wie vor allem plättchenförmiges (semiopakes) α-Eisen(III)-oxid (α-Fe_2O_3, Hämatit), das mit Silicium, Aluminium oder Aluminium und Mangan dotiert sein kann, plättchenförmiges (opa-

kes) Eisen(II/III)oxid (Fe_3O_4, Magnetit), Molybdänsulfid-, Bornitrid- und Graphitplättchen. Ebenfalls geeignet sind nichtabsorbierende (farblose), transparente Materialien wie plättchenförmiges Bismutoxychlorid, Titandioxid- und Zirkondioxidplättchen.

Beispiele für besonders geeignete von sich aus nur niedrigbrechende Materialien sind vor allem silikatische Plättchen, wie insbesondere helle bzw. weiße Glimmer, vorzugsweise naß vermahlener Muskovit, aber auch andere natürliche Glimmer, z.B. Phlogopit und Biotit, künstliche Glimmer, Talk- und Glasschuppen.

Als hochbrechende Beschichtung für diese niedrigbrechenden Materialien eignen sich insbesondere hochbrechende Metalloxide, Metallnitride und Metallsulfide wie Titan-, Zirkon-, Zink- und Zinnoxid, Bismutoxychlorid, Eisenoxide, Chromoxid und Ilmenit sowie reduzierte, Titan mit Oxidationszahlen von < 4 bis 2 enthaltende Titanverbindungen, wie Ti_3O_5, Ti_2O_3, TiO, Titanoxynitride und TiN, die bei Reduktion titandioxidbeschichteter Substrate mit Ammoniak, Wasserstoff und/oder Kohlenwasserstoffen entstehen. Bevorzugt sind hierbei neben Ilmenit insbesondere Titandioxid und seine Reduktionsprodukte sowie Eisen(III)oxid.

Übliche geometrische Schichtdicken für diese hochbrechenden Beschichtungen liegen im Bereich von etwa 10 bis 300 nm, insbesondere von 20 bis 200 nm.

In der Regel haben die Substratplättchen mittlere größte Durchmesser von etwa 1 bis 200 µm, insbesondere 5 bis 100 µm, und Dicken von etwa 0,1 bis 1 µm, insbesondere um etwa 0,5 µm bei metallischen und um etwa 0,3 µm bei nichtmetallischen Substraten. Ihre spezifische freie Oberfläche (BET) beträgt üblicherweise 1 bis 15 m^2/g, insbesondere 0,1 bis 5 m^2/g bei metallischen und 1 bis 12 m^2/g bei nichtmetallischen Substraten.

Typischerweise werden diese Substratplättchen zunächst mit der dielektrischen, niedrigbrechenden Schicht, die farblos sein oder sichtbares Licht selektiv absorbieren kann, und dann mit einer reflektierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen Schicht belegt. Selbstverständlich ist eine Belegung mit mehreren gleichen oder verschiedenen derartigen Schichtpaketen möglich, bevorzugt ist aber die Belegung mit nur einem Schichtpaket.

Übliche Materialien für die niedrigbrechende Schicht sind auch hier z.B. Metalloxide und Metalloxidhydrate, wie Siliciumoxid, Siliciumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat,

Aluminiumhydroxid und deren Mischungen, wobei Siliciumoxid(hydrat) bevorzugt ist. Durch den Einbau von Farbmitteln in diese Oxidschichten können auch selektiv absorbierende Beschichtungen erhalten werden.

Für die das optische System vervollständigende reflektierende Schicht eignen sich eine Fülle von Materialien, die sowohl hochbrechend sein und sichtbares Licht nicht absorbieren, selektiv absorbieren oder nichtselektiv absorbieren können als auch niedrigbrechend sein können, dann jedoch im sichtbaren Wellenlängenbereich eine hohe Absorptionskonstante (in der Regel ≥ 4) aufweisen.

Im einzelnen seien folgende Beispiele für besonders geeignete hochbrechende Materialien genannt:

- nichtabsorbierende Materialien:

  Metalloxide, wie Titandioxid, Titanoxidhydrat, Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxidhydrat, Zinndioxid, Zinnoxidhydrat, Zinkoxid, Zinkoxidhydrat und deren Mischungen, wobei Titandioxid und Titanoxidhydrat und deren Mischungen mit bis zu etwa 5 Gew.-% der anderen Metalloxide, insbesondere Zinndioxid, aber auch Siliciumdioxid, bevorzugt sind; Bismutoxychlorid; Metallsulfide wie Zinksulfid;

- selektiv absorbierende Materialien:

  Metalloxide und -nitride, wie besonders bevorzugt Eisen(III)-oxide (α- und γ-Fe_2O_3), Chrom(III)oxid, Titan(III)oxid und Titannitride (TiN und Titanoxynitride TiO_xN_y), wobei die niederen Titanoxide und -nitride in der Regel im Gemisch mit Titandioxid vorliegen, auch Bismutvanadat und Molybdänsuboxide (Molybdänblau) sowie mit selektiv absorbierenden Farbmitteln "eingefärbte" farblose Metalloxidschichten, z.B. aus Titandioxid und Zirkondioxid, die mit selektiv absorbierenden Metallkationen dotiert oder mit einem Farbmittel enthaltenden Film überzogen sind;

- nichtselektiv absorbierende Materialien:

  Metalle, die durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen abgeschieden werden können, wie besonders bevorzugt Molybdän, bevorzugt Eisen, Wolfram und Chrom, auch Cobalt und Nickel sowie Gemische dieser Metalle, sowie Metalle, die naßchemisch durch Reduktion aus Metallsalzlösungen abgeschieden werden können, wie Silber, Kupfer, Gold,

Palladium, Platin und Legierungen, z.B. NiP, NiB, NiCo, NiWP, CoP und AgAu; Metalloxide wie bevorzugt Magnetit (Fe_3O_4), auch Cobaltoxid (CoO, Co_3O_4) und Vanadiumoxid (VO_2, V_2O_3) sowie auch Mischungen dieser Oxide mit den Metallen, z.B. Magnetit/ Eisen; Metallsulfide wie besonders bevorzugt Molybdänsulfid, bevorzugt Eisensulfid, Wolframsulfid und Chromsulfid, auch Cobaltsulfid und Nickelsulfid sowie Gemische dieser Sulfide wie MoS_2/WS_2 und vor allem auch Gemische dieser Sulfide mit dem jeweiligen Metall, z.B. MoS_2/Molybdän, und Gemische mit Oxiden des jeweiligen Metalls, z.B. MoS_2/Molybdänoxide; Kohlenstoff.

Als Beispiel für niedrigbrechende, jedoch stark absorbierende Materialien seien Metalle, wie Aluminium, genannt.

Die geometrische Schichtdicke dieser Beschichtung variiert in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften des ausgewählten Schichtmaterials und kann 1 bis etwa 500 nm betragen. Bevorzugte geometrischen Schichtdicken betragen bei hochbrechenden, nicht absorbierenden Materialien 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 40 nm, und bei hochbrechenden, selektiv absorbierenden Materialien 1 bis 500 nm, insbesondere 10 bis 150 nm. Für hochbrechende, nichtselektiv absorbierende Materialien liegt die geometrische Schichtdicke vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100 nm, wobei für stark absorbierende Metalle, wie Molybdän und Chrom, Schichtdicken von 1 bis 25 nm, für schwächer absorbierende Materialien, wie Magnetit, Schichtdicken von 10 bis 50 nm und für metallsulfidhaltige Materialien, wie MoS_2-enthaltende Schichten, Schichtdicken von 5 bis 20 nm besonders bevorzugt sind. Bei niedrigbrechenden, stark absorbierenden Materialien beträgt die geometrische Schichtdicke schließlich bevorzugt 1 bis 25 nm, besonders bevorzugt 5 bis 20 nm.

Goniochromatische Glanzpigmente sind unter dem Namen Variocrom® (BASF), (Colorstream®, Merck) und Chromaflair® (Flex Products) im Handel erhältlich.

In die niedrigbrechende Schicht der erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente ist ein polares organisches Lösungsmittel eingelagert, dessen Moleküle klein genug sind, um in das molekulare Gitter dieser Schicht zu passen, und das funktionelle Gruppen enthält, die mit dem Molekülgitter wechselwirken und das Lösungsmittel so dauerhaft im Gitter fixieren können.

Dieses Lösungsmittel ist deshalb in der Lage, die bereits in diese Schicht eingebauten Wassermoleküle weitgehend zu verdrängen und einen erneuten Einbau von Wassermolekülen in diese Schicht

weitgehend zu verhindern. Dadurch wird die Schichtdicke dieser Schicht und damit auch ihre Koloristik im wesentlichen konstant gehalten.

Das Molekülvolumen dieses Lösungsmittels beträgt dementsprechend in der Regel 60 bis 500 $Å^3$.

Geeignete funktionelle Gruppen sind z.B. Hydroxylgruppen und Amidgruppen. Hydroxylgruppen sind dabei bevorzugt und fixieren die Lösungsmittelmoleküle unter Veretherung in einem SiO_2-Gitter. Amidgruppen müssen dabei zunächst verseift werden und binden die Lösungsmittelmoleküle dann ebenfalls über Etherbrücken.

Als Beispiele für besonders bevorzugte Lösungsmittel seien Ethylenglykol, Glycerin und Formamid genannt, wobei Ethylenglykol ganz besonders bevorzugt ist.

Die erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente sind durch thermische Behandlung mit dem polaren organischen Lösungsmittel erhältlich.

Üblicherweise wird dabei eine Supension der Pigmentteilchen in dem Lösungsmittel vorzugsweise unter Rühren auf 100°C bis zur jeweiligen Rückflußtemperatur erhitzt. Wird Ethylenglykol als Lösungsmittel verwendet, wird bevorzugt mindestens auf 150°C und besonders bevorzugt mindestens auf 180°C erhitzt.

In der Regel hat die Suspension einen Pigmentgehalt von etwa 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-%.

Im allgemeinen dauert die thermische Behandlung mit dem Lösungsmittel 0,5 bis 120 h, vorzugsweise 2 bis 12 h.

Besonders vorteilhafte Glanzpigmente werden durch zusätzliche Behandlung mit einem Silan erhalten. Selbstverständlich kann dabei auch eine Mischung verschiedener Silane verwendet werden.

Hierfür geeignet sind vor allem Silane, die 1 bis 3 hydrolysierbare Alkoxygruppen aufweisen und 1 bis 3 über ein Kohlenstoffatom an das Siliciumatom gebundene organische Reste, die funktionalisiert sein können, tragen.

Besonders geeignet sind daher Silane der allgemeinen Formel I

$$R_aSiX_b \qquad I$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C_1-C_{18}-Alkylreste, die ein- oder mehrfach ungesättigt und/oder durch C_1-C_6-Alkanoloxy, Halogen, Amino und/oder gesättigtes oder ungesättigtes C_1-C_6-Alkoxy, das eine Epoxygruppe enthalten kann, substituiert sein können, wobei die Reste R für a > 1 gleich oder verschieden sein können;

X C_1-C_4-Alkoxy, wobei die Reste X für b > 1 gleich oder verschieden sein können;

a 1, 2 oder 3;

b 1, 2 oder 3, wobei die Summe a + b = 4 ist.

Ganz besonders geeignet sind Silane der allgemeinen Formel Ia

$$R'SiX'_3 \qquad \text{Ia}$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R' Vinyl oder Propyl, das endständig durch gesättigtes oder ungesättigtes C_2-C_4-Alkoxy, das eine Epoxygruppe enthalten kann, substituiert sein kann;

X' Methoxy oder Ethoxy.

Als Beispiele für geeignete Silane seien im einzelnen genannt: Dimethyldiethoxysilan, Trimethylethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hexadecyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Vinyldimethylethoxysilan, Acetoxypropyltriethoxysilan, Trifluorpropyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldiethoxysilan und 3-Glycidyloxypropyldimethylethoxysilan, wobei 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Propyltriethoxysilan bevorzugt sind.

Werden die erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente mit einem Silan behandelt, so werden im allgemeinen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, Silan eingesetzt.

Das Silan kann dabei vor, während oder nach dem Erhitzen in dem polaren organischen Lösungsmittel zugegeben werden. Selbstverständlich kann das Silan auch portionsweise zu verschiedenen Zeiten zugesetzt werden.

Vorzugsweise unterzieht man die Pigmentteilchen zunächst einer thermischen Behandlung nur mit dem Lösungsmittel, gibt dann das Silan zu und erhitzt weitere 0,5 bis 12 h, insbesondere 1 bis 4 h, auf 50°C bis zur Rückflußtemperatur, bevorzugt auf mindestens 100°C und bei Verwendung von Ethylenglykol besonders bevorzugt auf mindestens 180°C.

Es kann vorteilhaft sein, vorhydrolysiertes Silan zu verwenden. Dazu wird das Silan vorab mit Wasser, einer wäßrigen anorganischen oder organischen Säure (z.B. Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure) oder einer wäßrigen anorganischen Base (z.B. Ammoniak, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat) versetzt.

Es ist jedoch auch möglich, Silan und wäßrige Säure oder Base nacheinander zu der Pigmentsuspension zu geben.

Die Isolierung der entweder nur mit dem polaren organischen Lösungsmittel oder auch mit Silan behandelten Glanzpigmente erfolgt zweckmäßigerweise durch Filtration, wobei zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt oder heiß, vorzugsweise bei 60 bis 130°C, filtriert werden kann. Üblicherweise wird das Pigment noch mit weiterem Lösungsmittel (z.B. Ethylenglykol) oder mit einem mit diesem Lösungsmittel mischbaren Lösungsmittel (z.B. Butylacetat, Propoxypropanol, Methylethylketon, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether) gewaschen. Wird ein Lösungsmittel gewählt, in dem die Glanzpigmente später zum Einsatz kommen sollen, kann die erhaltene Pigmentpaste direkt oder nach Trocknung bei etwa 60 bis 150°C verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente eignen sich hervorragend zur Einfärbung der verschiedensten Anwendungsmedien, insbesondere von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Besondere Bedeutung haben sie für die Einfärbung von Pulverlacken und vor allem von Einbrennlacken, wie lösungsmittelhaltigen low-solid-, medium-solid- und high-solid-Systemen und entsprechenden wasserbasierenden Systemen,die typischerweise bei 100 bis 200°C eingebrannt werden.

Sie zeichnen sich dabei durch eine gegenüber dem unbehandelten Pigment deutlich konstantere Koloristik, nämlich durch eine deutlich reduzierte Änderung der Koloristik und wesentlich schnelleres Erreichen eines stabilen Endzustands, aus.

Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen goniochromatischen Glanzpigmente zusätzlich noch mit üblichen Pigmentadditiven belegt werden, um z.B. Dispergierung oder Ausrichtung im Anwendungsmedium, zu verbessern.

Beispiele

A) Herstellung von erfindungsgemäßen Glanzpigmenten

Beispiel 1

Eine Suspension von 300 g eines analog Beispiel 1 der EP-A-708 154 erhaltenen, mit Siliciumdioxid und Eisen(III)oxid beschichteten Aluminiumpigments (17 µm mittlerer Teilchendurchmesser der Aluminiumplättchen, 63 Gew.-% SiO_2, 10 Gew.-% Fe_2O_3) in 1,5 l Ethylenglykol wurde 4 h unter Rückfluß (191°C) erhitzt. Nach Abkühlen auf 110°C wurde das Pigment abfiltriert und mit weiterem Ethylenglykol gewaschen. Es wurde eine 72 gew.-%ige Pigmentpaste erhalten.

Beispiel 2

Eine Suspension von 300 g des Glanzpigments aus Beispiel 1 in 1,5 l Ethylenglykol wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 16,5 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan in 10 min wurde noch weitere 2 h unter Rückfluß (191°C) erhitzt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 wurde eine 74 gew.-%ige Pigmentpaste erhalten.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden nur 8,3 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt.

Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden nur 4,1 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt.

Beispiel 5

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 17,4 g 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan eingesetzt.

Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 10,4 g Vinyltrimethoxysilan eingesetzt.

Beispiel 7

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 7,5 g Propyltriethoxysilan eingesetzt.

Beispiel 8

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurde jeweils nur auf 170°C erhitzt. Es wurde eine 72 gew.-%ige Pigmentpaste erhalten.

Beispiel 9

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurde die Pigmentpaste bei 100°C getrocknet.

Beispiel 10

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurde die Pigmentpaste bei 130°C getrocknet.

Beispiel 11

Eine Suspension von 300 g des Glanzpigments aus Beispiel 1 in 1,5 l Ethylenglykol wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Suspension auf 120°C und Zugabe von 16,5 g 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan in 10 min wurde noch weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Aufarbeitung wie in Beispiel 1 wurde eine 72 gew.-%ige Pigmentpaste erhalten.

Beispiel 12

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden nur 150 g Glanzpigment und 8,3 g durch Zugabe von 1 ml Wasser und 1 ml konz. Essigsäure 1 h vor der Verwendung vorhydrolysiertes 3-Gly-

cidyloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt. Es wurde eine 72 gew.-%ige Pigmentpaste erhalten.

Beispiel 13

Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen, jedoch wurden 300 g eines analog Beispiel 1 der EP-A-708 154 erhaltenen, mit Siliciumdioxid und Eisen(III)oxid beschichteten Aluminiumpigments (16 µm mittlerer Teilchendurchmesser der Aluminiumplättchen, 62 Gew.-% SiO_2, 14 Gew.-% Fe_2O_3) eingesetzt. Es wurde eine 70 gew.-%ige Pigmentpaste erhalten.

Beispiel 14

Es wurde analog Beispiel 13 vorgegangen, jedoch wurde zunächst 8 h und nach Zugabe des Silans weitere 6 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde eine 74 gew.-%ige Pigmentpaste erhalten.

B) Anwendung von erfindungsgemäßen Glanzpigmenten

Zur Beurteilung der Koloristik der erhaltenen Pigmente wurden jeweils 32 g Pigment in 768 g eines Wasserbasis-Einbrennlackes auf Acrylatbasis (20 Gew.-% Feststoffanteil) eingerührt und 30 min mit einem Propellerrührer bei 1700 U/min dispergiert. Die erhaltenen Lacke wurden dann in 6 Spritzgängen deckend auf ein schwarz/weiß lackiertes Aluminiumblech appliziert und nach 15minütigem Ablüften und Auftragen eines Wasserbasis-Einbrennklarlackes 30 min bei 130°C eingebrannt.

Die Messung der CIELAB-Farbwerte erfolgte mit einem Gonio-Spektralphotometer Multiflash (Fa. Optronik) bei einer Winkeldifferenz von 25° zum Glanzwinkel jeweils nach 0,5 h, nach 1 h und nach 24 h nach dem Einbrennvorgang. Dann wurde der Farbabstand dE* der Messung nach 1 h bzw. nach 24 h (Probe) gegenüber der Messung nach 0,5 h (Bezug) nach folgender Formel ermittelt:

$$dE^* = [(dL^*)^2 + (da^*)^2 + (db^*)^2]^{1/2}$$

Dabei bedeuten:

$dL^* = L^*_p - L^*_b$: Helligkeitsabstand der Probe zum Bezug
$da^* = a^*_p - a^*_b$: Rot-Grün-Abstand der Probe zum Bezug
$db^* = b^*_p - b^*_b$: Gelb-Blau-Abstand der Probe zum Bezug

Der Farbabstand dE* ist ein Maß für die Größe des Unterschieds zwischen einer Probe und einem Bezug bezüglich Buntheit, Buntton und Helligkeit. Je kleiner der dE*-Wert ist, umso mehr stimmt die Koloristik von Probe und Bezug überein.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei zum Vergleich die jeweiligen unbehandelten Pigmente (V1 und V13) mitaufgeführt sind.

Tabelle

Glanzpigment aus Beispiel	dE* nach 1 h	dE* nach 24 h
V1	0,8	6,5
1	0,4	1,8
2	0,2	0,9
3	0,2	1,5
4	0,3	1,6
5	1,4	2,6
6	0,8	1,5
7	1,8	2,7
8	1,6	2,4
9	1,3	2,2
10	1,8	2,5
11	0,6	2,1
12	0,6	2,1
V13	0,9	6,8
13	0,9	0,9
14	1,1	1,1

Patentansprüche

1. Goniochromatische Glanzpigmente, die mindestens eine dielektrische, niedrigbrechende, Interferenzfarben zeigende Schicht aufweisen, in die ein polares organisches Lösungsmittel eingelagert ist, das über funktionelle Gruppen mit dem Schichtmaterial wechselwirken kann.

2. Goniochromatische Glanzpigmente, die mindestens eine dielektrische, niedrigbrechende, Interferenzfarben zeigende Schicht aufweisen und einer thermischen Behandlung in einem polaren organischen Lösungsmittel, das über funktionelle Gruppen mit dem Schichtmaterial wechselwirken kann, unterzogen worden sind.

3. Glanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, bei denen als organisches Lösungsmittel Ethylenglykol eingesetzt worden ist.

4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, die zusätzlich mit einem Silan behandelt worden sind.

5. Glanzpigmente nach Anspruch 4, die mit einem Silan der allgemeinen Formel I

$$R_aSiX_b \qquad I$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R C_1-C_{18}-Alkylreste, die ein- oder mehrfach ungesättigt und/oder durch C_1-C_6-Alkanoloxy, Halogen, Amino und/oder gesättigtes oder ungesättigtes C_1-C_6-Alkoxy, das eine Epoxygruppe enthalten kann, substituiert sein können, wobei die Reste R für a > 1 gleich oder verschieden sein können;

X C_1-C_4-Alkoxy, wobei die Reste X für b > 1 gleich oder verschieden sein können;

a 1, 2 oder 3;

b 1, 2 oder 3, wobei die Summe a + b = 4 ist,

behandelt worden sind.

6. Glanzpigmente nach Anspruch 4 oder 5, die zusätzlich mit einem Silan der allgemeinen Formel Ia

$$R'SiX'_3 \qquad Ia$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R' Vinyl oder Propyl, das endständig durch gesättigtes oder ungesättigtes C_2-C_4-Alkoxy, das eine Epoxygruppe enthalten kann, substituiert sein kann;

X' Methoxy oder Ethoxy,

behandelt worden sind.

7. Verfahren zur Herstellung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pigmentteilchen in dem organischen Lösungsmittel auf eine Temperatur ≥ 100°C erhitzt.

8. Verfahren zur Herstellung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während und/oder nach dem Erhitzen das Silan zugibt.

9. Verwendung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

10. Verwendung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Einfärbung von Einbrennlacken und Pulverlacken.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna plication No
PCT/EP 03/04798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09C

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 234 496 A (KEISER JAMES R) 10 August 1993 (1993-08-10) column 2, line 35 -column 2, line 56; example 1 ---	1
X	EP 0 254 861 A (MITSUBISHI METAL CORP) 3 February 1988 (1988-02-03) page 3, line 3 - line 40 ---	1,2
X	WO 98 38253 A (HUSSEINI BRIGITTE ;MERCK PATENT GMBH (DE); HECHLER MANFRED (DE); H) 3 September 1998 (1998-09-03) page 3, line 1 - line 14 page 6, line 29 -page 7, line 11 page 8, line 12 - line 25 --- -/--	1,2

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

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 July 2003	08/08/2003

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, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat pplication No
PCT/EP 03/04798

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 832 943 A (BASF AG) 1 April 1998 (1998-04-01) cited in the application the whole document ---	5-10
A	WO 99 57204 A (KIEHL ALFRIED ;GREIWE KLAUS (DE); ECKART STANDARD BRONZEPULVER (DE) 11 November 1999 (1999-11-11) cited in the application the whole document -----	5-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tion on patent family members

Internat Application No
PCT/EP 03/04798

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5234496 A	10-08-1993	WO 9421732 A1	29-09-1994
		AU 3814293 A	11-10-1994
		AU 673999 B2	05-12-1996
		BR 9307764 A	24-10-1995
		DE 69320066 D1	03-09-1998
		DE 69320066 T2	01-04-1999
		EP 0690893 A1	10-01-1996
		ES 2119895 T3	16-10-1998
		JP 8508061 T	27-08-1996
EP 0254861 A	03-02-1988	DE 3771955 D1	12-09-1991
		EP 0254861 A1	03-02-1988
		JP 63113080 A	18-05-1988
		KR 9003423 B1	18-05-1990
		US 5017231 A	21-05-1991
WO 9838253 A	03-09-1998	DE 19708167 A1	03-09-1998
		AU 6497498 A	18-09-1998
		CN 1247555 T	15-03-2000
		WO 9838253 A1	03-09-1998
		EP 0964895 A1	22-12-1999
		JP 2001513130 T	28-08-2001
		US 6398862 B1	04-06-2002
EP 0832943 A	01-04-1998	DE 19640188 A1	02-07-1998
		CA 2215215 A1	30-03-1998
		EP 0832943 A2	01-04-1998
		JP 10110116 A	28-04-1998
WO 9957204 A	11-11-1999	DE 19820112 A1	11-11-1999
		AU 753298 B2	17-10-2002
		AU 4895699 A	23-11-1999
		CA 2329976 A1	11-11-1999
		WO 9957204 A1	11-11-1999
		DE 59902130 D1	29-08-2002
		EP 1084198 A1	21-03-2001
		ES 2178450 T3	16-12-2002
		JP 2002513838 T	14-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ; Aktenzeichen
PCT/EP 03/04798

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 234 496 A (KEISER JAMES R) 10. August 1993 (1993-08-10) Spalte 2, Zeile 35 -Spalte 2, Zeile 56; Beispiel 1 ---	1
X	EP 0 254 861 A (MITSUBISHI METAL CORP) 3. Februar 1988 (1988-02-03) Seite 3, Zeile 3 - Zeile 40 ---	1,2
X	WO 98 38253 A (HUSSEINI BRIGITTE ;MERCK PATENT GMBH (DE); HECHLER MANFRED (DE); H) 3. September 1998 (1998-09-03) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 14 Seite 6, Zeile 29 -Seite 7, Zeile 11 Seite 8, Zeile 12 - Zeile 25 --- -/--	1,2

[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
31. Juli 2003	08/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Siebel, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 832 943 A (BASF AG) 1. April 1998 (1998-04-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	5-10
A	WO 99 57204 A (KIEHL ALFRIED ;GREIWE KLAUS (DE); ECKART STANDARD BRONZEPULVER (DE) 11. November 1999 (1999-11-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	5-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat Aktenzeichen
PCT/EP 03/04798

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5234496 A	10-08-1993	WO 9421732 A1	29-09-1994
		AU 3814293 A	11-10-1994
		AU 673999 B2	05-12-1996
		BR 9307764 A	24-10-1995
		DE 69320066 D1	03-09-1998
		DE 69320066 T2	01-04-1999
		EP 0690893 A1	10-01-1996
		ES 2119895 T3	16-10-1998
		JP 8508061 T	27-08-1996
EP 0254861 A	03-02-1988	DE 3771955 D1	12-09-1991
		EP 0254861 A1	03-02-1988
		JP 63113080 A	18-05-1988
		KR 9003423 B1	18-05-1990
		US 5017231 A	21-05-1991
WO 9838253 A	03-09-1998	DE 19708167 A1	03-09-1998
		AU 6497498 A	18-09-1998
		CN 1247555 T	15-03-2000
		WO 9838253 A1	03-09-1998
		EP 0964895 A1	22-12-1999
		JP 2001513130 T	28-08-2001
		US 6398862 B1	04-06-2002
EP 0832943 A	01-04-1998	DE 19640188 A1	02-07-1998
		CA 2215215 A1	30-03-1998
		EP 0832943 A2	01-04-1998
		JP 10110116 A	28-04-1998
WO 9957204 A	11-11-1999	DE 19820112 A1	11-11-1999
		AU 753298 B2	17-10-2002
		AU 4895699 A	23-11-1999
		CA 2329976 A1	11-11-1999
		WO 9957204 A1	11-11-1999
		DE 59902130 D1	29-08-2002
		EP 1084198 A1	21-03-2001
		ES 2178450 T3	16-12-2002
		JP 2002513838 T	14-05-2002