

(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  
13. Dezember 2007 (13.12.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/141342 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C09C 1/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/055695

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Juni 2007 (11.06.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2006 027 249.8 9. Juni 2006 (09.06.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SACHTLEBEN CHEMIE GMBH [DE/DE]; Dr.-  
Rudolf-Sachtleben-Strasse 4, 47198 Duisburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KASTNER, Jürgen  
[DE/DE]; Am Dornbusch 12, 44803 Bochum (DE). WAG-  
NER, Hartmut [DE/DE]; Höhenweg 1, 47441 Moers  
(DE). BECKER, Bernhard [DE/DE]; Giesenweg 88,  
47809 Krefeld (DE).

(74) Anwalt: UPPENA, Franz; c/o Chemetall GmbH, Patente,  
Marken & Lizenzen, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt am  
Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, 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, 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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

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

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

(54) Title: PIGMENT AND POLYMERIC MATERIALS MATTED THEREWITH

(54) Bezeichnung: PIGMENT UND DAMIT MATTIERTE POLYMERE WERKSTOFFE

(57) Abstract: The invention provides a pigment, its preparation and use, and also a polymeric material matted with pigments, and processes for the production, and the use, of said polymeric material.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Pigment, dessen Herstellung und Verwendung, weiterhin ein polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieses polymeren Werkstoffs.

WO 2007/141342 A1

### **Pigment und damit mattierte polymere Werkstoffe**

Gegenstand der Erfindung ist ein Pigment, dessen Herstellung und Verwendung, weiterhin ein polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff, Verfahren zur Herstellung und die Verwendung dieses polymeren Werkstoffs.

- 5 Mattierte Synthesefasern sind polymere Werkstoffe, die zur Erzielung einer gewünschten Mattierungswirkung zwischen 0,03 und 3 Gew.-% eines anorganischen Feststoffes, vorzugsweise  $\text{TiO}_2$  (Titandioxid), enthalten. Ein Grund ist, dass Polymerschmelzen mehr oder weniger transparent sind, weil der homogene Aufbau der synthetischen Polymere dem Licht keine Möglichkeit zur Brechung oder diffusen
- 10 Reflexion bietet. Der Zusatz von  $\text{TiO}_2$  führt bekanntlich zu einer Minderung des speckigen Glanzes bzw. der Transparenz der Synthesefasern sowie zu einer Oberflächenstruktur, die eine Verbesserung der Laufeigenschaften der Synthesefasern im weiteren Verarbeitungsprozess ermöglicht.

- Hohe  $\text{TiO}_2$ -Gehalte (1,5 bis 3 Gew.-%  $\text{TiO}_2$ ) in Synthesefasern führen zu einer
- 15 besonders ausgeprägten Mattierungswirkung, die sich sowohl visuell als auch haptisch (textiler Griff) wahrnehmen lässt. Diese Gestaltung von Synthesefasern ist oftmals erwünscht, um den Synthesefasern ein stark baumwollähnliches Erscheinungsbild (cotton-like) zu verleihen. Zudem weisen aus derart gestalteten Full Dull-Fasern hergestellte textile Flächen eine besonders hohe Undurchlässigkeit für UV-Strahlung
- 20 auf.

- Neben ihrem Einfluss auf Glanz und Transparenz von Synthesefasern beeinflussen  $\text{TiO}_2$ -Pigmente auch andere Herstellungs- und Produkteigenschaften von Synthesefasern in mannigfacher Art. Die Anforderungen an die Pigmente variieren mit den verschiedenen Polymertypen, Verfahren und Faserqualitäten. Die Oberflächen- und
- 25 Pigmenteigenschaften können durch Maßnahmen wie den Einbau von Fremdionen ins  $\text{TiO}_2$ -Gitter, Aufbringen einer anorganischen und/oder organischen Nachbehandlung verändert werden. Durch die richtige Kombination der Maßnahmen lässt sich ein

- 2 -

spezielles Pigment für jedes Polymer optimieren. Insbesondere die Dispergierbarkeit in Anwendungsmedien wie beispielsweise Ethandiol, Wasser oder auch Polymerschmelzen und die nachfolgende Pigmentverteilung in der Faser ist auf diese Weise positiv beeinflussbar.

- 5 Neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Synthesefasern spielen bei der Qualitätsbewertung der Synthesefasern auch die optischen Eigenschaften eine bedeutende Rolle. Insbesondere sind hier die Eigenschaften Opazität und Farbeindruck bezüglich der Farbe Weiß zu nennen. Die meisten Hersteller von Synthesefasern bevorzugen heute ein blautichiges Weiß als Farbton für ihre Produkte. Dieser Farbton
- 10 der Fasern wird von den farbmtrischen Eigenschaften des Pigmentes, von der Verteilung des Pigmentes in der Faser und von den chemischen Wechselwirkungen der Pigmentoberflächen mit dem umgebenden Polymer unter den jeweiligen Bedingungen zur Herstellung der entsprechenden Synthesefaser (beispielsweise Temperatur und Druck) beeinflusst.
- 15 Das von der Mehrzahl der Faserhersteller bevorzugte blautichige Weiß als Farbton wird nach dem heutigen Stand der Technik nur bedingt bzw. unzureichend erfüllt. So treten trotz Verwendung von farbmtrisch geeigneten  $\text{TiO}_2$ -Pigmenten (mit blautichigem Weiß) während des Einsatzes bei der Herstellung und Verarbeitung der Polymere unerwünschte Reaktionen statt, die den Farbton der Synthesefaser in den gelbstichigen
- 20 Bereich verschieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden. Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, geeignete  $\text{TiO}_2$ -Pigmente bereitzustellen, die bei ihrem Einsatz bei der Herstellung und Verarbeitung von Polymeren keine oder nur wenige unerwünschte Reaktionen auslösen, die die

25 üblicherweise durch die für die Mattierung notwendigen hohen  $\text{TiO}_2$ -Gehalte bewirkten, unerwünschte Reaktionen, die die unerwünschten Farbtonverschiebungen bei der Herstellung der polymeren Werkstoffe verursachen, es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung,  $\text{TiO}_2$ -Pigmente, die bei der Herstellung und Verarbeitung von Polymeren den

gewünschten bläustichigen Farbton und/oder vorzugsweise eine hohe Lichtbeständigkeit erzeugen, bereitzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es weiterhin, polymere, mit Pigmenten mattierte  
5 Werkstoffe bereitzustellen, die die, bei der Herstellung der polymeren Werkstoffe, üblicherweise durch die für die Mattierung notwendigen  $\text{TiO}_2$ -Gehalte bewirkten unerwünschten Farbtonverschiebungen nicht bzw. verringert aufweisen, polymere, mit Pigmenten mattierte Werkstoffe, die durch den gewünschten bläustichigen Farbton gekennzeichnet sind und vorzugsweise eine hohe Lichtbeständigkeit aufweisen.

10 Erfindungsgemäß werden die Aufgaben im Hinblick auf die geeigneten  $\text{TiO}_2$ -Pigmente überraschenderweise durch  $\text{TiO}_2$ -Pigmente mit den Merkmalen des Hauptanspruchs gelöst. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den vom Hauptanspruch abhängigen Unteransprüchen charakterisiert.

Im Hinblick auf die polymeren, mit Pigmenten mattierte Werkstoffe werden die  
15 Aufgaben erfindungsgemäß überraschenderweise durch polymere, mit Pigmenten mattierte Werkstoffe mit den Merkmalen des Nebenanspruchs 22 gelöst. Vorzugsweise Ausgestaltungen sind in den vom Nebenanspruch abhängigen Unteransprüchen charakterisiert.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass zum Erzielen der charakteristischen  
20 optischen Eigenschaften in Bezug auf Bläustichigkeit des polymeren, mit Pigmenten mattierte Werkstoffs nicht nur die farbmetrischen Eigenschaften des Pigmentes eingestellt werden müssen, sondern dass gleichzeitig Gegenmaßnahmen getroffen werden müssen, um eine Farbtonverschiebung während der Polymerherstellung zu vermeiden.

25 Bei einem reinweißen Stoff wird praktisch die gesamte einfallende Strahlung zu 100% direkt oder diffus reflektiert, das heißt remittiert. Dieser Idealzustand (ideales Weiß mit

Remissionsgrad 100%) ist aber in der Praxis nicht zu erreichen, denn das erreichbare Weiß hat eine, wenn auch sehr geringe, Absorption über das gesamte Spektrum. Bei  $\text{TiO}_2$  wird die Remission auch durch die Lage der Absorptionskante beeinflusst. Diese Absorptionskante liegt im UV-Bereich, beginnt aber schon im sichtbaren Bereich.  $\text{TiO}_2$ -Rutile sind dabei gegenüber  $\text{TiO}_2$ -Anatas-Pigmenten gelbstichiger, da sie im „blauen“ Wellenlängenbereich stärker absorbieren und dadurch ihr remittiertes Licht einen höheren Anteil Gelb enthält, das heißt die Absorptionskante von Anatas liegt gegenüber der von Rutil in den kürzerwelligen Bereich verschoben. Zusätzlich dazu zeigen Weißpigmente auch selektive Absorptionen im kurzwelligen sichtbaren Wellenlängenbereich, was in einem mehr oder weniger leichten Farbstich (Gelbstich) resultiert. Diese selektiven Absorptionen können ihre Ursache in Verunreinigungen der Weißpigmente durch Fremdionen wie beispielsweise Eisen-, Chrom-, Kupfer- bzw. Vanadium-Ionen haben. Zur Einstellung der erfindungsgemäß gewünschten optischen Eigenschaften der Pigmente wird daher bevorzugt  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation eingesetzt. Dieses ist besonders arm an Fremdionen, die sonst zu den beschriebenen selektiven Absorptionen im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums führen würden.

Des Weiteren führt insbesondere der Anteil an Feinstpartikeln im  $\text{TiO}_2$  auf Grund von höherer Remission im kurzwelligen sichtbaren Bereich zu einem verstärkten Blaustich. Je höher dieser Anteil wird, desto höher ist auch die gemessene Extinktion (Filter Hg 492 nm, 20 mm Küvette) einer wässrigen  $\text{TiO}_2$ -Suspension (25 mg/l). Die erfindungsgemäß einsetzbaren  $\text{TiO}_2$ -Pigmente sind daher durch eine spezielle Kornverteilung zur Einstellung der farbmetrischen Eigenschaften des Pigmentes gekennzeichnet, ausgedrückt durch den Extinktionswert. Zur Einstellung der geeigneten farbmetrischen Eigenschaften des Pigmentes wird erfindungsgemäß eine Extinktion im Bereich von 0,9 bis 1,2, bevorzugt im Bereich von 0,95 bis 1,1, besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 1,05 eingestellt. Ein derartig erfindungsgemäß aufbereitetes Pigment beeinflusst überraschenderweise andere Pulvereigenschaften, beispielsweise Opazität und Streuvermögen nicht negativ. Die geeignete Extinktion des  $\text{TiO}_2$  kann erfindungsgemäß beispielsweise durch optimierte Kristallwachstumsprozesse

- 5 -

(beeinflusst und eingestellt durch die Verfahrensschritte Hydrolyse, Glühsalzbehandlung und/oder Kalzination), durch Mahlung (Trocken- oder Nassmahlung) und/oder durch Klassierung (beispielsweise Siebung oder Sichtung) erreicht werden.

Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäß gewünschte Eignung des erfindungsgemäßen  $\text{TiO}_2$ -Pigments zur Erzielung der gewünschten Blaustichigkeit im mattierten polymeren Werkstoff durch die Zugabe von Antimonionen weiter verbessert werden kann. Erfindungsgemäß bevorzugt ist ein Gehalt an Antimonionen von 0,05 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,25 bis 0,4 Gew.-%. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, wenn im Pigment mindestens 50%, bevorzugt mehr als 70%, besonders bevorzugt mehr als 90% der Antimonionen in der fünfwertigen Oxidationsstufe vorliegen.

Mit Hilfe dieses erfindungsgemäß aufbereiteten  $\text{TiO}_2$ -Pigments lässt sich im mattierten polymeren Werkstoff die gewünschte Blaustichigkeit erzielen, wobei durch den Gehalt an Antimonionen erreicht wird, dass die optischen Pulverdaten (Farbstich) des Pigmentes auch im fertigen polymeren Werkstoff erhalten bleiben und nicht durch farbschädigende Reaktionen in der Polymerherstellung verändert werden; die Antimonionen dienen quasi als „Konservierung“. Die Zugabe des Antimons kann in Form eines Antimonsalzes bzw. einer oxidischen Antimonverbindung in allen Verfahrensstufen der  $\text{TiO}_2$ -Herstellung erfolgen.

Zur Verbesserung der Einarbeitbarkeit in die verschiedenen Polymersysteme und/oder zur Steigerung der Lichtbeständigkeit der  $\text{TiO}_2$ -enthaltenden polymeren Werkstoffe können die erfindungsgemäßen  $\text{TiO}_2$ -Pigmente weiterhin durch eine anorganische und/oder organische Oberflächenbehandlung modifiziert sein. Zur anorganischen Oberflächenbehandlung des  $\text{TiO}_2$  finden erfindungsgemäß die Oxide und/oder Hydroxide des Aluminiums (Al), des Siliziums (Si), des Zirkons (Zr), des Mangans (Mn), aber auch des Titans (Ti) Verwendung. Anorganische Nachbehandlungen müssen erfindungsgemäß nicht unbedingt nur oxidischer Natur sein, sondern können auch andere Anionen enthalten. Beispielsweise bilden Aluminium, Titan und Mangan schwer

lösliche Phosphate, die sich ebenfalls an die Pigmentoberfläche anlagern. Der erfindungsgemäßen Oberflächenbehandlung liegt das Prinzip zu Grunde, dass eine wässrige Dispersion eines aufgemahlten  $\text{TiO}_2$ -Materials vorgelegt und die aufzufällende Verbindung in zunächst gelöster Form zugegeben wird. Durch gezielte  
5 Änderung des pH-Wertes (beispielsweise durch Zugabe von Natronlauge, Schwefelsäure oder Phosphorsäure) wird die gewünschte anorganische Substanz auf dem  $\text{TiO}_2$ -Grundmaterial aufgefällt. So lassen sich erfindungsgemäß die  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit einer Schicht oder mehreren Schichten anorganischer Substanzen belegen. Die Oberflächenbehandlung kann erfindungsgemäß dabei nacheinander aber auch  
10 gleichzeitig erfolgen. Zur Erzielung der erfindungsgemäß gewünschten Lichtbeständigkeit enthält die anorganische Nachbehandlung bevorzugt eine Kombination aus Verbindungen des Aluminiums, des Siliziums und des Mangans, besonders bevorzugt 0,2 bis 1,0% Al, 0 bis 1,0% Si und 0,05 bis 0,8% Mn. Die Nachbehandlungsmengen werden üblicherweise als Gewichtsprozent des Kations,  
15 bezogen auf das eingesetzte  $\text{TiO}_2$ -Grundmaterial, angegeben, beispielsweise 0,5% Aluminium. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist es, wenn das Mangan zu mehr als 5% in der Oxidationsstufe +2, besonders bevorzugt zu mehr als 10% in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.

Um die anorganisch oberflächenbehandelten  $\text{TiO}_2$ -Pigmente noch besser in die  
20 verschiedenen Anwendungsmedien (beispielsweise Wasser, Ethandiol, Propandiol, Polyamidschmelzen oder Polyesterschmelzen) einarbeiten zu können, können erfindungsgemäß die  $\text{TiO}_2$ -Pigmente zusätzlich mit mindestens einer organischen Substanz modifiziert werden (organische Oberflächenbehandlung). Bevorzugt enthält die organische Oberflächenbehandlung einen oder mehreren der folgenden Substanzen:  
25 Polyglykole (beispielsweise Polyethylenglykole bzw. Polypropylenglykole oder auch Copolymere daraus), Carbonsäuren, Alkalisalze von Carbonsäuren, mehrwertige Alkohole (beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Neopentylglykol), Silane, Siloxane und Siloxan-Derivate, Siliconöle, Alkalisalze von Polyphosphaten, Aminoalkohole, Salze von Poly(meth)acrylsäure oder  
30 Poly(meth)acrylatcopolymere (beispielsweise Natrium-, Kalium- oder

- 7 -

Ammoniumpolyacrylate). Die Zugabemenge der organischen Oberflächenbehandlungsmittel (Gesamtmenge) liegt bevorzugt zwischen 0,01 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,05 bis 4 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 bis 1,5°Gew.-%.

- 5 Die Zugabe der organischen Oberflächenbehandlungsmittel kann erfindungsgemäß in allen Verfahrensstufen nach Aufbringung der anorganischen Oberflächenbehandlung bzw. bei anorganisch nicht oberflächenbehandelten  $\text{TiO}_2$ -Pigmente in allen Verfahrensstufen nach der Kalzination zugegeben werden.

- Der polymere Werkstoff enthält bevorzugt Polyester (wie Polyethylterephthalat (PET),  
10 Polytrimethylterephthalat (PTT), Polylactid (PLA)), Polyamide (wie PA-6 oder PA-6,6), Polyolefine (wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP)), Polyacrylnitrile (PAN), Viskose (CV) oder Zelluloseacetat (CA).

- Die Form des erfindungsgemäßen polymeren Werkstoffes ist nicht auf eine bestimmte Ausführung beschränkt. Bevorzugt liegt der erfindungsgemäße polymere Werkstoff in  
15 Form von Synthesefasern (wie Filamente, Stapel- oder Flockfasern) vor. Der polymere Werkstoff kann erfindungsgemäß auch in Form von Filmen, Folien oder Formteilen vorliegen.

- Erfindungsgemäß bevorzugt liegt der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt im polymeren Werkstoff im Bereich von 0,02 bis 10 Gew.-%. Beim Anwendungsgebiet Synthesefasern liegt der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt  
20 erfindungsgemäß bevorzugt bei 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 1,5 bis 2,7°Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 0,15 bis 0,4 Gew.-%. Beim Anwendungsgebiet polymerer Film liegt der  $\text{TiO}_2$ -Gehalt erfindungsgemäß besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt bei 0,4 bis 5 Gew.-%.

- 25 Hergestellt werden können die erfindungsgemäßen polymeren Werkstoffe, indem anstatt des bisher gebräuchlichen Additivs  $\text{TiO}_2$  das erfindungsgemäße  $\text{TiO}_2$ -Pigment

eingesetzt wird. Die Zugabe dieses TiO<sub>2</sub>-Pigments kann erfindungsgemäß in bekannter Weise vor, während und/oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Das erfindungsgemäße TiO<sub>2</sub>-Pigment wird dem Polymerherstellprozess bevorzugt als ausdispergierte Suspension in Wasser (für PA) oder in Ethandiol (für PET) zugegeben.

- 5 Die Zugabe zum Polymerstrom als so genannter Masterbatch oder als in der Schmelze leicht zu verteilende Präparation erfolgt zweckmäßigerweise dann, wenn der Polymerprozess keine Zugabe während der Polymerisation erlaubt (beispielsweise bei PE oder PP) oder gezielt erwünscht ist, wie z.B. beim Melt Conditioning Verfahren bzw. Direktmattierungsverfahren (beispielsweise bei PET oder PA-6).
  
- 10 Verwendung findet der erfindungsgemäße polymere Werkstoff beispielsweise bei der Herstellung von textilen Flächen, wie beispielsweise für Bekleidungs- oder Heimtextilien. Eine weitere Verwendung findet der erfindungsgemäße polymere Werkstoff beispielsweise bei der Herstellung von polymeren Filmen und Folien (beispielsweise für Verpackungs- oder Druckenwendungen).
  
- 15 Gegenstand der Erfindung ist im Einzelnen:
  - ein TiO<sub>2</sub>-Pigment;
  - ein TiO<sub>2</sub>-Pigment, das in der Anatas-Modifikation vorliegt;
  - ein TiO<sub>2</sub>-Pigment, das in der Anatas-Modifikation vorliegt und durch eine spezielle Kornverteilung zur Einstellung der farbmetrischen Eigenschaften des Pigmentes
- 20 gekennzeichnet ist, ausgedrückt durch den Extinktionswert, wobei
  - der Extinktionswert im Bereich von 0,9 bis 1,2, bevorzugt im Bereich von 0,95 bis 1,1, besonders bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 1,05 liegt;
- ein wie oben beschriebenes TiO<sub>2</sub>-Pigment, das weiterhin Antimonionen enthält, wobei

- 9 -

- der Gehalt an Antimonionen 0,05 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,4 Gew.-% beträgt
  - die Antimonionen zu mindestens 50%, bevorzugt zu mehr als 70%, besonders bevorzugt zu mehr als 90% in der fünfwertigen Oxidationsstufe vorliegen
- 5 • ein wie oben beschriebenes  $\text{TiO}_2$ -Pigment, das weiterhin einer anorganischen Oberflächenbehandlung unterzogen wurde, wobei
- die  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit einer Schicht oder mehreren Schichten anorganischer und/oder organischer Substanzen belegt werden, wobei
  - als anorganische Substanzen Verbindungen des Aluminiums (Al), des Siliziums  
10 (Si), des Zirkons (Zr), des Mangans (Mn) oder des Titans (Ti) verwendet werden, wobei bevorzugt
  - eine Kombination aus Verbindungen des Aluminiums (Al), des Siliziums (Si) und des Mangans (Mn) verwendet wird, bevorzugt
  - in Mengen von 0,2 bis 1,0% Al, 0 bis 1,0% Si und 0,05 bis 0,8% Mn (angegeben  
15 in Gewichtsprozent des Kations, bezogen auf das eingesetzte  $\text{TiO}_2$ -Grundmaterial), wobei
  - das Mangan bevorzugt zu mehr als 5% in der Oxidationsstufe +2, besonders bevorzugt zu mehr als 10% in der Oxidationsstufe +2 vorliegt
  - als organische Substanzen Polyglykole (beispielsweise Polyethylenglykole bzw.  
20 Polypropylenglykole oder auch Copolymere daraus), Carbonsäuren, Alkalisalze von Carbonsäuren, mehrwertige Alkohole (beispielsweise Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Neopentylglykol), Silane, Siloxane und Siloxan-Derivate, Siliconöle, Alkalisalze von Polyphosphaten, Aminoalkohole, Salze von Poly(meth)acrylsäure oder Poly(meth)acrylatcopolymere

- 10 -

(beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpolyacrylate) oder deren Mischungen verwendet werden, bevorzugt

- in Mengen von 0,01 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5°Gew.-%.
- 5
- ein Verfahren zur Herstellung des TiO<sub>2</sub>-Pigments;
  - die Verwendung des TiO<sub>2</sub>-Pigments;
  - die Verwendung des TiO<sub>2</sub>-Pigments zur Herstellung polymerer Werkstoffe;
  - ein polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff;
- 10
- ein polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff, der einen oder mehrere Stoffe enthält ausgewählt aus der Gruppe: Polyester, Polytrimethylenterephthalat, Polylactid, Polyamide, Polyolefine, Polyacrylnitrile, Viskose oder Zelluloseacetat;
  - ein polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff, der 0,02 bis 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen TiO<sub>2</sub>-Pigments enthält;
- 15
- ein polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff, der auf dem Anwendungsgebiet Synthesefaser 0,02 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,4 Gew.-% oder 1,5 bis 2,7°Gew.-% des erfindungsgemäßen TiO<sub>2</sub>-Pigments enthält;
  - ein polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff, der auf dem Anwendungsgebiet Film oder Folie 0,02 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 8, besonders bevorzugt 0,4 bis 5 Gew.-% des erfindungsgemäßen TiO<sub>2</sub>-Pigments enthält;
- 20
- ein Verfahren zur Herstellung des polymeren,, mit Pigmenten matten Werkstoffes;

- 11 -

- ein Verfahren zur Herstellung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffes, wobei die Zugabe des erfindungsgemäßen TiO<sub>2</sub>-Pigments vor, während und/oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen kann;
- ein Verfahren zur Herstellung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffes, wobei die Zugabe des erfindungsgemäßen TiO<sub>2</sub>-Pigments als Masterbatch erfolgen kann;
- ein Verfahren zur Herstellung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffes, wobei die Zugabe des erfindungsgemäßen TiO<sub>2</sub>-Pigments als leicht in der jeweiligen Polymerschmelze zu verteilende Präparation erfolgen kann;
- 10 • die Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffes zur Herstellung von Synthefasern;
- die Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffes zur Herstellung von textilen Flächen;
- die Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffes zur Herstellung von Filmen und/oder Folien;
- 15 • die Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffes zur Herstellung von Formteilen.

**Patentansprüche**

1. TiO<sub>2</sub>-Pigment, dadurch gekennzeichnet, dass es in der Anatas-Modifikation vorliegt und einen Extinktionswert im Bereich von 0,9 bis 1,2 aufweist.
2. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der  
5 Extinktionswert im Bereich von 0,95 bis 1,1, bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 1,05 liegt.
3. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es Antimonionen enthält.
4. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
10 gekennzeichnet, dass der Gehalt an Antimonionen 0,05 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,4 Gew.-% beträgt.
5. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Antimonionen zu mindestens 50%, bevorzugt zu mehr als 70%, besonders bevorzugt zu mehr als 90% in der fünfwertigen Oxidationsstufe  
15 vorliegen.
6. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einer Oberflächenbehandlung unterzogen wurde.
7. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
20 gekennzeichnet, dass es mit einer Schicht oder mehreren Schichten anorganischer und/oder organischer Substanzen belegt ist.
8. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganische Substanzen Verbindungen des Aluminiums

- 13 -

(Al), des Siliziums (Si), des Zirkons (Zr), des Mangans (Mn) und/oder des Titans (Ti) verwendet werden.

9. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kombination aus Verbindungen des Aluminiums (Al),  
5 des Siliziums (Si) und des Mangans (Mn) verwendet wird.
10. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Mengen von 0,2 bis 1,0% Al, 0 bis 1,0% Si und 0,05 bis 0,8% Mn (angegeben in Gewichtsprozent des Kations, bezogen auf das eingesetzte TiO<sub>2</sub>-Grundmaterial) verwendet werden.
- 10 11. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Mangan bevorzugt zu mehr als 5% in der Oxidationsstufe +2, besonders bevorzugt zu mehr als 10% in der Oxidationsstufe +2 vorliegt.
12. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Schicht oder mehreren Schichten organischer  
15 Substanzen belegt sind.
13. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Substanzen Polyglykole (beispielsweise Polyethylenglykole bzw. Polypropylenglykole oder auch Copolymere daraus), Carbonsäuren, Alkalisalze von Carbonsäuren, mehrwertige Alkohole (beispielsweise  
20 Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit oder Neopentylglykol), Silane, Siloxane und Siloxan-Derivate, Siliconöle, Alkalisalze von Polyphosphaten, Aminoalkohole, Salze von Poly(meth)acrylsäure oder Poly(meth)acrylatcopolymere (beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpolyacrylate) oder deren Mischungen verwendet werden.
- 25 14. TiO<sub>2</sub>-Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Substanzen in Mengen von 0,01 bis 8 Gew.-

- 14 -

%, besonders bevorzugt von 0,05 bis 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5°Gew.-% eingesetzt werden.

15. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigments gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet,

- 5           a) dass ein  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Modifikation auf die gewünschte Extinktion eingestellt wird, wobei der Kristallwachstumsprozess (die Verfahrensschritte Hydrolyse, Glühsalzbehandlung und/oder Kalzination), die Mahlung (Trocken- oder Nassmahlung) und/oder die Klassierung (Siebung und/oder Sichtung) in entsprechender Weise optimiert wird,
- 10           b) dass gegebenenfalls Antimonionen zugegeben werden und/oder
- c) dass gegebenenfalls das  $\text{TiO}_2$ -Pigment oberflächenbehandelt wird.

16. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigments gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass in Stufe c) eine wässrige Dispersion eines aufgemahlten  $\text{TiO}_2$ -Materials vorgelegt und die aufzufällende Verbindung in zunächst gelöster

15           Form zugegeben wird und dass dann durch gezielte Änderung des pH-Wertes, beispielsweise durch Zugabe von Natronlauge, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, die gewünschte Substanz aufgefällt wird.

17. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigments gemäß Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit einer Schicht oder mehreren

20           Schichten anorganischer und/oder organischer Substanzen belegt werden.

18. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigments gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichten nacheinander oder gleichzeitig erzeugt werden.

19. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigments gemäß einem oder mehreren der

25           Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Oberflächenbehandlungsmittel nach der Kalzination zugegeben werden.

- 15 -

20. Verfahren zur Herstellung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigments gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Oberflächenbehandlungsmittel nach Aufbringung der anorganischen Oberflächenbehandlungsmittel zugegeben werden.
- 5 21. Verwendung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigments gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung polymerer Werkstoffe.
22. Polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, dass er einen oder mehrere Stoffe, ausgewählt aus den Gruppen Polyester, Polytrimethylenterephthalat, Polylactid, Polyamide, Polyolefine, Polyacrylnitrile,  
10 Viskose und/oder Zelluloseacetat und ein  $\text{TiO}_2$ -Pigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 enthält.
23. Polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass er 0,02 bis 10 Gew.-% des  $\text{TiO}_2$ -Pigments enthält.
24. Polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff gemäß Anspruch 22 oder 23,  
15 dadurch gekennzeichnet, dass er auf dem Anwendungsgebiet Synthefaser 0,02 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 3, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,4 Gew.-% des  $\text{TiO}_2$ -Pigments enthält.
25. Polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass er 1,5 bis 2,7 Gew.-% des  $\text{TiO}_2$ -Pigments enthält.
- 20 26. Polymerer, mit Pigmenten mattierter Werkstoff gemäß Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass er auf dem Anwendungsgebiet polymerer Film oder Folie 0,02 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 8, besonders bevorzugt 0,4 bis 5 Gew.-% des  $\text{TiO}_2$ -Pigments enthält.
- 25 27. Verfahren zur Herstellung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet,

- 16 -

dass in einem an sich bekannten Verfahren zur Herstellung von polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffen die Zugabe des TiO<sub>2</sub>-Pigments gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 vor, während und/oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgt.

- 5 28. Verfahren zur Herstellung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffs gemäß Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des TiO<sub>2</sub>-Pigments als Masterbatch erfolgt.
29. Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26 zur Herstellung von Synthesefasern.
- 10 30. Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26 zur Herstellung von textilen Flächen.
31. Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26 zur Herstellung von Filmen und/oder Folien.
- 15 32. Verwendung des polymeren, mit Pigmenten matten Werkstoffs gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 22 bis 26 zur Herstellung von Formteilen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/055695

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/36

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 437 088 B1 (DUAN JIWEN F [US]) 20 August 2002 (2002-08-20)  column 2, line 4 - line 57 column 12, line 3 tables 1,2	1,2, 6-14, 21-25, 27,29
X	US 3 505 088 A (LUGINSLAND HANS-HERMANN ET AL) 7 April 1970 (1970-04-07)  column 1, line 16 - line 69 column 3, line 44 - line 66 column 5, line 4 - line 53 examples	1,2, 6-11, 21-23,27
	----- -/--	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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

17 October 2007

Date of mailing of the international search report

05/11/2007

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Nobis, Barbara

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/055695

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/22962 A (DU PONT [US]) 13 October 1994 (1994-10-13)  page 1, line 8 - line 22 page 2, line 29 - page 3, line 11 examples 1,4,5 -----	1,2, 6-14, 21-24, 27,29
X	US 4 710 535 A (PERROT PIERRE [FR] ET AL) 1 December 1987 (1987-12-01)  column 2, line 13 - line 27 column 3, line 64 - column 4, line 42 -----	1,2, 6-14, 21-32
X	WO 03/055949 A (ICI PLC [GB]; KESSELL LORNA MARGARET [GB]) 10 July 2003 (2003-07-10) page 2, line 22 page 3, line 1 - page 4, line 1 page 6, line 13 - line 31 -----	1,2,6-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/055695

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6437088	B1	20-08-2002	BR 0211020 A	10-08-2004
			CA 2454497 A1	27-02-2003
			CN 1516712 A	28-07-2004
			CZ 20033440 A3	14-07-2004
			EA 5861 B1	30-06-2005
			EG 23188 A	31-07-2004
			EP 1423451 A1	02-06-2004
			JP 2005500419 T	06-01-2005
			MX PA03011512 A	18-03-2004
			PL 366871 A1	07-02-2005
			TW 230714 B	11-04-2005
			WO 03016378 A1	27-02-2003
			ZA 200309311 A	29-11-2004
US 3505088	A	07-04-1970	BE 684574 A	03-01-1967
			DE 1241923 B	08-06-1967
			FI 45335 B	31-01-1972
			GB 1097569 A	03-01-1968
			JP 48041251 B	05-12-1973
			NL 6610998 A	06-02-1967
			NO 118568 B	12-01-1970
WO 9422962	A	13-10-1994	AU 674072 B2	05-12-1996
			AU 6529794 A	24-10-1994
			BR 9406056 A	26-12-1995
			CN 1095083 A	16-11-1994
			DE 69404642 D1	04-09-1997
			DE 69404642 T2	05-03-1998
			EP 0693096 A1	24-01-1996
			ES 2105687 T3	16-10-1997
			JP 3507900 B2	15-03-2004
			JP 8508537 T	10-09-1996
US 4710535	A	01-12-1987	AR 242413 A1	31-03-1993
			BE 904912 A1	12-12-1986
			BR 8603013 A	17-03-1987
			CA 1276345 C	13-11-1990
			CH 667878 A5	15-11-1988
			CN 86103842 A	31-12-1986
			DE 3619884 A1	18-12-1986
			ES 8801344 A1	01-03-1988
			FR 2583424 A1	19-12-1986
			GB 2176492 A	31-12-1986
			IE 58476 B1	22-09-1993
			IN 167715 A1	08-12-1990
			IT 1191807 B	23-03-1988
			JP 7094603 B	11-10-1995
			JP 62043457 A	25-02-1987
			LU 86466 A1	13-01-1987
NL 8601479 A	02-01-1987			
WO 03055949	A	10-07-2003	AU 2002353192 A1	15-07-2003
			CN 1606601 A	13-04-2005
			EP 1456305 A1	15-09-2004
			JP 2005512938 T	12-05-2005
			US 2005069706 A1	31-03-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C09C1/36

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
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, WPI Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 437 088 B1 (DUAN JIWEN F [US]) 20. August 2002 (2002-08-20)  Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 57 Spalte 12, Zeile 3 Tabellen 1,2  -----	1,2, 6-14, 21-25, 27,29
X	US 3 505 088 A (LUGINSLAND HANS-HERMANN ET AL) 7. April 1970 (1970-04-07)  Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 69 Spalte 3, Zeile 44 - Zeile 66 Spalte 5, Zeile 4 - Zeile 53 Beispiele  -----  -/--	1,2, 6-11, 21-23,27



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2007

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Nobis, Barbara

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 94/22962 A (DU PONT [US]) 13. Oktober 1994 (1994-10-13)  Seite 1, Zeile 8 - Zeile 22 Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 11 Beispiele 1,4,5 -----	1,2, 6-14, 21-24, 27,29
X	US 4 710 535 A (PERROT PIERRE [FR] ET AL) 1. Dezember 1987 (1987-12-01)  Spalte 2, Zeile 13 - Zeile 27 Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 42 -----	1,2, 6-14, 21-32
X	WO 03/055949 A (ICI PLC [GB]; KESSELL LORNA MARGARET [GB]) 10. Juli 2003 (2003-07-10) Seite 2, Zeile 22 Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 1 Seite 6, Zeile 13 - Zeile 31 -----	1,2,6-8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2007/055695**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6437088	B1	20-08-2002	BR 0211020 A 10-08-2004
			CA 2454497 A1 27-02-2003
			CN 1516712 A 28-07-2004
			CZ 20033440 A3 14-07-2004
			EA 5861 B1 30-06-2005
			EG 23188 A 31-07-2004
			EP 1423451 A1 02-06-2004
			JP 2005500419 T 06-01-2005
			MX PA03011512 A 18-03-2004
			PL 366871 A1 07-02-2005
			TW 230714 B 11-04-2005
			WO 03016378 A1 27-02-2003
			ZA 200309311 A 29-11-2004
US 3505088	A	07-04-1970	BE 684574 A 03-01-1967
			DE 1241923 B 08-06-1967
			FI 45335 B 31-01-1972
			GB 1097569 A 03-01-1968
			JP 48041251 B 05-12-1973
			NL 6610998 A 06-02-1967
			NO 118568 B 12-01-1970
WO 9422962	A	13-10-1994	AU 674072 B2 05-12-1996
			AU 6529794 A 24-10-1994
			BR 9406056 A 26-12-1995
			CN 1095083 A 16-11-1994
			DE 69404642 D1 04-09-1997
			DE 69404642 T2 05-03-1998
			EP 0693096 A1 24-01-1996
			ES 2105687 T3 16-10-1997
			JP 3507900 B2 15-03-2004
			JP 8508537 T 10-09-1996
US 4710535	A	01-12-1987	AR 242413 A1 31-03-1993
			BE 904912 A1 12-12-1986
			BR 8603013 A 17-03-1987
			CA 1276345 C 13-11-1990
			CH 667878 A5 15-11-1988
			CN 86103842 A 31-12-1986
			DE 3619884 A1 18-12-1986
			ES 8801344 A1 01-03-1988
			FR 2583424 A1 19-12-1986
			GB 2176492 A 31-12-1986
			IE 58476 B1 22-09-1993
			IN 167715 A1 08-12-1990
			IT 1191807 B 23-03-1988
			JP 7094603 B 11-10-1995
			JP 62043457 A 25-02-1987
			LU 86466 A1 13-01-1987
			NL 8601479 A 02-01-1987
WO 03055949	A	10-07-2003	AU 2002353192 A1 15-07-2003
			CN 1606601 A 13-04-2005
			EP 1456305 A1 15-09-2004
			JP 2005512938 T 12-05-2005
			US 2005069706 A1 31-03-2005