

(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
15. Februar 2007 (15.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/017199 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007749

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. August 2006 (04.08.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 037 612.6 5. August 2005 (05.08.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ECHART GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiser-
strasse 30, 90763 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAUPP, Günter
[DE/DE]; Am Schönbühl 24, 91284 Neuhaus (DE).

(74) Anwälte: WALCHER, Armin usw.; Louis, Pöhlau,
Lohrentz, Postfach 30 55, 90014 Nürnberg (DE).

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

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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,
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).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

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: SURFACE-COATED PEARLESCENT PIGMENTS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: OBERFLÄCHENBELEGTE PERLGLANZPIGMENTE, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to surface-modified pearlescent pigments whose surface is provided with at least one organic phosphoric compound of general formula (I) $R^1R^2P(O)(OR^3)$ and/or general formula (II) $R^1P(O)(OR^3)(OR^4)$, wherein R^1 and R^2 independently represent hydrogen or an organic radical comprising 1 to 30 C atoms, provided that R^1 and R^2 do not simultaneously represent hydrogen, R^3 and R^4 independently represent H or alkyl comprising 1 to 10 C atoms. The invention further relates to a method for producing said pearlescent pigments and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente, wobei die Perlglanzpigmente an der Oberfläche mit wenigstens einer organischen Phosphorhaltigen Verbindung mit der allgemeinen Formel (I) $R^1R^2P(O)(OR^3)$ und/oder der allgemeinen Formel (II) $R^1P(O)(OR^3)(OR^4)$ versehen sind, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein organischer Rest mit 1 bis 30 C-Atomen sind, mit der Maßgabe, daß R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1-10 C-Atomen sind. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Perlglanzpigmente als auch deren Verwendung.

WO 2007/017199 A2

Oberflächenbelegte Perlglanzpigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

- 5 Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente, die mit organischen Phosphonsäuren, organischen phosphinigen Säuren und/oder deren Estern belegt sind. Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente als auch deren Verwendung. Seit einigen Jahren werden für die Beschichtung von Oberflächen vielfach
- 10 Pulverlacke eingesetzt. Es handelt sich dabei um feinteilige Kunststoffpulver, die nach verschiedenen Verfahren aufgebracht werden können. Beispielsweise kann der Pulverlack durch elektrostatische Aufladung auf das gegensinnig geladene zu beschichtende Teil gesprüht werden, wobei sich ein dünner Film ausbildet, der durch Erwärmen bis zum Erweichungspunkt des Pulvers gehärtet wird. Eine andere
- 15 Möglichkeit des Aufbringens ist die tribostatische Auftragung (Aufladung durch Reibung in der Sprühpistole). Gegenüber konventionellen lösungsmittelbasierenden Lacksystemen besitzen Pulverlacke den Vorteil, keinerlei Lösungsmittellemissionen zu verursachen und aufgrund ihrer Recyclierbarkeit praktisch keinen Overspray zu haben.
- 20 Pulverlacke können mit Farb- und Effektpigmenten wie Metalleffektpigmenten oder Perlglanzpigmenten pigmentiert werden, um dekorative Effekte zu erzielen.

Gewöhnliche organische oder anorganische Pigmente sowie im Pulverlack übliche Inhaltsstoffe, wie Bindemittel, Härter, Füllstoffe, Additive, etc, werden zunächst in

25 einem Mischer vorgemischt und anschließend extrudiert. Die hierbei anfallenden Chips werden in einer Stiftmühle oder Prallfuttersmühle oder ähnlichen Aggregaten gemahlen.

Werden plättchenförmige Effektpigmente, wie beispielsweise Perlglanzpigmente

30 oder Metalleffektpigmente, in Pulverlacken eingesetzt, so müssen sie in einem schonenderen Verfahren in den Pulverlack eingearbeitet werden. Andernfalls brechen die scherempfindlichen Pigmente und verlieren damit ihre charakteristischen Eigenschaften.

In der industriellen Praxis sind zwei Verfahren der Einarbeitung gängig. Bei dem ersten Verfahren, dem Dry-blend Verfahren, werden die Pulverlackpartikel und die Effektpigmente einfach miteinander vermischt. Nachteil dieses Verfahrens ist das separate Vorliegen von Pulverlack- und Effektpigmentpartikeln. Bedingt durch die unterschiedliche Form und chemische Natur von Pulverlackpartikeln und Effektpigmenten kommt es häufig bei der elektrostatischen Applikation zu Separationserscheinungen. Damit einher geht ein Verlust der Recyclierbarkeit des nicht aufgetragenen Pulverlackes, da es zu einer relativen Veränderung der Mengenanteile von Pulverlackpartikeln zu Effektpigmenten in dem Pulverlack kommt. Eine Wiederverwertung des nicht aufgetragenen Pulverlackes in einer erneuten Pulverlackierung würde zu einer Lackschicht mit veränderter Qualität führen. Zudem können sich in der Pulverlackpistole Teilchenaggregate aufbauen, die zu großen Aggregaten ("Spuckern") auf der Beschichtung und damit zu einem unakzeptablen optischen Erscheinungsbild führen.

15

Das zweite Verfahren wird als Bondingverfahren bezeichnet. Hier wird der Pulverlack in Gegenwart des Perlglanzpigmentes bis kurz unter seine Glastemperatur erhitzt und dadurch partiell aufgeschmolzen. Dadurch kommt es zu einer physikalischen Adhäsion der Perlglanzpigmente an die Pulverlackpartikel und demzufolge zur Bildung von Kompositpartikel. Hierdurch werden i.d.R. die beim Dry-blend vorhandenen Nachteile vermindert. Jedoch ist der Bondingprozeß meist nicht vollständig, d.h. es verbleiben in der Pulverlackierung einzelne, nicht mit dem Bindemittel verbundene Perlglanzpigmente. Des weiteren ist nachteilig, daß dieses Verfahren nur schlecht bei Fraktionen mit größeren Perlglanzpigmenten anwendbar ist. Hier sind die Perlglanzpigmente im Vergleich zu den Pulverlackbindemittelpartikeln so groß, dass nur ein Teil genügend fest haftet.

20

25

Die EP 0 721 005 B1 beschreibt Pigmentpräparationen, die Perlglanzpigmente, ein Phosphatderivat sowie sphärische Teilchen enthalten. Derartige Präparationen sollen vor allem im Druckbereich Vorteile bringen. Anwendungen in Pulverlacken oder Bronzierungen wurden nicht beschrieben.

30

Mit langkettigen gesättigten Fettsäuren belegte Perlglanzpigmente werden in der EP 0 285 977 B1 offenbart. Derartige Perlglanzpigmente besitzen leafing-Eigenschaften und können vorteilhaft in Bronzierungen verwendet werden.

- 5 Mit Alkylsilanen beschichtete Perlglanzpigmente mit leafing-Eigenschaften werden in der EP 0 492 223 B1 beschrieben. Diese Pigmente sollen zur Vergilbungsinhibierung von pigmentierten Kunststoffen verwendet werden.

Diese beiden bekannten oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente mit leafing-
10 Eigenschaften zeigen in Pulverlacken jedoch Nachteile. Die optischen Effekte wie Helligkeit oder Flop werden nicht wesentlich verbessert. Erst bei sehr hohen Mengen an Fettsäuren oder Alkylsilanen erhält man ein starkes leafing-Verhalten und damit einen brillanteren optischen Eindruck. Hier tritt jedoch eine mangelhafte
Abriebbeständigkeit auf. Mit Alkylsilanen beschichtete Perlglanzpigmente sind
15 zudem nicht mit genügender Reproduzierbarkeit applizierbar.

DE 197 08 167 A1 offenbart eine Pigmentpräparation, die unter anderem
oberflächenaktive Substanzen, wie Fettsäuren und Fluortenside enthält. Durch
Verwendung von oberflächenaktiven Substanzen sollen nichtstaubende homogene
20 Pigmentpräparationen erhalten werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Perlglanzpigmente bereitzustellen, die die
vorstehend genannten Nachteile der bekannten Pigmente bei der Anwendung in
Pulverlacken nicht aufweisen. Die Perlglanzpigmente sollen im Pulverlack gut
25 verarbeitbar sein, in der Pulverlackierung eine gute Orientierung besitzen und in der durch Pulverlackierung hergestellten Beschichtung eine erhöhte Brillanz, Helligkeit und Flop aufweisen.

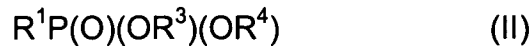
Eine weitere Aufgabe ist es, ein einfaches kostengünstiges Verfahren zur
30 Herstellung derartiger Perlglanzpigmente aufzufinden.

Die Aufgabe wurde gelöst durch Bereitstellung von oberflächenmodifizierten
Perlglanzpigmenten, deren Oberfläche mit wenigstens einer organischen Phosphor-
haltigen Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)



und/oder der allgemeinen Formel (II)

5



versehen sind,

10 wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein organischer Rest mit 1 bis 30 C-Atomen sind, mit der Maßgabe, daß R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und

R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 – 10 C-Atomen sind.

15

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind organische Derivate von phosphiniger Säure, sogenannte organische phosphinige Säure, bei der die organischen Reste R^1 und R^2 direkt an das Phosphoratom gebunden sind. Wenn der Rest R^3 Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen ist, handelt es sich das organische Derivat eines Esters von phosphiniger Säure. Wenn R^3 Wasserstoff ist, handelt es sich um ein organisches Derivat der freien phosphinigen Säure.

20

Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind organische Derivate von Phosphonsäure, sogenannte organische Phosphonsäure, bei der der organische Rest R^1 direkt an das Phosphoratom gebunden ist. Wenn die Reste R^3 und R^4 Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen sind, handelt es sich um ein organisches Derivat eines Diesters von Phosphonsäure. Wenn R^3 Wasserstoff und R^4 Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen ist, handelt es sich um ein organisches Derivat eines Monoesters von Phosphonsäure. Wenn R^3 und R^4 Wasserstoff sind, handelt es sich um ein organisches Derivat der freien Phosphonsäure.

30

Es hat sich überraschend gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente neben guten anwendungstechnischen Eigenschaften wie gutem Verlauf und guter Verarbeitbarkeit auch ein starkes Aufschwimmverhalten verbunden mit einer

ausgezeichneten parallelen Ausrichtung im Pulverlack zeigen, wodurch bei verbessertem optischem Effekt eine niedrigere Pigmentierung als gewöhnlich möglich ist. Aufgrund der niedrigeren Pigmentierung, d.h. einem geringeren Pigmentgehalt in dem Pulverlack, können bei einem vergleichbaren oder
5 verbesserten optischen Erscheinungsbild beträchtliche Kosten eingespart werden. Darüber hinaus sind die Brillanz und Helligkeit sowie der Helligkeitsflop gegenüber konventionellen Perlglanzpigmenten stark erhöht.

Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente sind oberflächlich mit 0,05 bis 10 Gew.-%
10 mit organischer phosphiniger Säure und/oder organischer Phosphonsäure und/oder deren Estern belegt. Erfindungsgemäß können auch Gemische von organischen phosphinigen Säuren und/oder organischen Phosphonsäuren und/oder deren jeweiligen Ester verwendet werden. Gemäß einer Ausführungsform erfolgt die Oberflächenmodifizierung unter Verwendung einer organischen phosphinigen Säure
15 oder einer organischen Phosphonsäure oder deren jeweiliger Esters.

Die nachstehenden Ausführungen sind somit dahingehend zu verstehen, daß anstelle einer einzelnen organischen phosphinigen Säure oder einer einzelnen organischen Phosphonsäure bzw. deren Ester jeweils auch Gemische verwendet
20 werden können und umgekehrt.

Bevorzugt beträgt der Mengenanteil an organischer phosphiniger Säure und/oder organischer Phosphonsäure und/oder deren Estern 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des gesamten
25 Perlglanzpigments. Bei Mengen von weniger als 0,1 Gew.-% kann die Wirkung der organischen phosphinigen Säure und/oder Phosphonsäure und/oder deren Estern zu gering sein, während oberhalb von 10 Gew.-% die Oberfläche der Perlglanzpigmente zu hydrophob wird, so das Enthaftungserscheinungen und eine beginnende mangelhafte Abriebbeständigkeit im Pulverlack auftritt.

30

Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente weisen eine mittlere Pigmentgröße von 1 bis 400 µm, bevorzugt von 2 bis 150 µm und besonders bevorzugt von 5 bis 50 µm auf. Mit der Pigmentgröße wird die durchschnittliche Länge der Perlglanzpigmente angegeben.

Als Perlglanzpigmente können alle gängigen kommerziell erhältlichen Pigmente eingesetzt werden.

Die Perlglanzpigmente weisen ein plättchenförmiges Substrat auf, welches
5 vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus Glimmer, Talkum, Sericit, Kaolin sowie SiO_2 -, Glas-, Graphit-, Al_2O_3 -Plättchen und deren Mischungen, ausgewählt wird. Bevorzugte Substrate sind hierbei Glimmer, SiO_2 -, Glas-, oder Al_2O_3 -Plättchen.

Auf dieses niedrig brechende plättchenförmige Substrat werden weitere, bevorzugt
10 hochbrechende, Schichten abgeschieden. Derartige Schichten werden vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus Metallchalkogeniden, insbesondere Metalloxiden, Metallhydroxiden, Metalloxidhydraten, Metallsuboxiden und Metallsulfiden, Metallfluoriden, , Metallnitriden, Metallcarbiden und deren Mischungen, ausgewählt.

Bevorzugt werden die Substrate der Perlglanzpigmente mit einem mehrschichtigen
15 Schichtaufbau mit oder aus Metalloxid, Metallhydroxid, Metallsuboxid und/oder Metalloxidhydrat beschichtet, wobei die Reihenfolge der Schichten variabel ist. Die Metalloxide, Metallhydroxide, Metallsuboxide und/oder Metalloxidhydrate können auch nebeneinander in der selben Schicht vorliegen.

Bevorzugt werden dabei die Substrate der Perlglanzpigmente mit einer oder
20 mehreren Metalloxidschichten aus der Gruppe, bestehend aus oder umfassend TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_5 , ZnO , SnO_2 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , VO_2 , V_2O_3 , $(\text{Sn},\text{Sb})\text{O}_2$ und deren Mischungen, beschichtet. Besonders bevorzugt sind TiO_2 und/oder Fe_2O_3 .

Bei einer weiteren Ausführungsform weist der mehrschichtige Schichtaufbau eine
25 Schichtenfolge auf, bei dem wenigstens eine hochbrechende Schicht und wenigstens eine niedrig brechende Schicht in alternierender Weise auf einem Substrat angeordnet sind.

Bei der alternierenden Anordnung ist es auch möglich ein oder mehrere
30 hochbrechende Schichten unmittelbar übereinander und nachfolgend ein oder mehrere niedrig brechende Schichten unmittelbar übereinander anzuordnen.

Wesentlich ist jedoch, daß in dem Schichtaufbau hoch und niedrig brechende Schichten vorkommen.

5 Bevorzugt ist, dass der mehrschichtige Schichtaufbau eine Schichtenfolge aufweist, bei dem wenigstens eine hoch brechende Schicht, wenigstens eine niedrig brechende Schicht und wenigstens eine hoch brechende Schicht auf einem Substrat nacheinander angeordnet sind.

10 Auch bei dieser Variante können ein oder mehrere niedrig bzw. hoch brechende Schichten jeweils unmittelbar übereinander angeordnet sein. Wesentlich ist jedoch, daß in dem Schichtaufbau von innen nach außen hoch und niedrig und wiederum hoch brechende Schichten angeordnet sind.

15 Vorzugsweise enthält oder besteht die wenigstens eine hochbrechende Schicht aus Metalloxid und/oder Metallhydroxid aus der Gruppe, bestehend aus TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_5 , ZnO , SnO_2 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , VO_2 , V_2O_3 , $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$ und deren Mischungen. Die niedrig brechende Schicht enthält oder besteht vorzugsweise aus Metalloxid und/oder Metallhydroxid aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 und Mischungen davon.

20

Perlglanzpigmente, die hoch und niedrig brechende Schichten aufweisen, ergeben besonders intensive Interferenzfarben. Insbesondere Perlglanzpigmente mit hoch brechenden und einer niedrig brechenden und wiederum einer hoch brechenden Schicht sind besonders bevorzugt. Eine Schichtfolge mit oder aus TiO_2 / SiO_2 / TiO_2 und optional noch einer Schicht mit Fe_2O_3 ergeben intensive Goldtöne und sind besonders bevorzugt.

25

Perlglanzpigmente mit der vorstehenden Schichtenfolge werden von der Fa. Merck hergestellt und unter dem Handelsnamen Iridin Stargold vertrieben.

30

Bei einer weiteren Ausführungsform bestehen die Perlglanzpigmente aus Glassplättchen als Substrate, welche beidseitig mit semitransparenten Metallschichten beschichtet sind.

Die Metalle der semitransparenten Metallschichten sind bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Aluminium, Chrom, Nickel, Gold, Platin, Palladium, Kupfer, Zink, deren Mischungen und deren Legierungen, ausgewählt. Die Dicken der semitransparenten Schichten liegen vorzugsweise in einem Bereich von ca. 2 bis ca. 5 30 nm, weiter bevorzugt von ca. 5 bis ca. 20 nm.

Die vorstehend genannten Perlglanzpigmente können selbstverständlich noch mit weiteren Schutzschichten beschichtet sein. Hierdurch kann die Stabilität der Perlglanzpigmente gegenüber Wiedereinflüssen weiter verbessert werden. Hier ist 10 insbesondere die photokatalytische Aktivität von Perlglanzpigmenten mit TiO₂-Schichten zu nennen, die durch geeignete Schutzschichten unterdrückt werden kann.

Gemäß einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung werden die mit einer 15 oder mehreren Schichten mit oder aus Metallchalkogenid(en), insbesondere Metalloxid(en), Metallhydroxid(en), Metalloxidhydrat(en), Metallsulfoxid(en) und Metallsulfid(en), Metallfluorid(en), Metallnitrid(en), Metallcarbid(en) oder deren Mischungen beschichteten Substrate der Perlglanzpigmente zusätzlich mit mindestens einer äußeren Schutzschicht mit oder aus Metalloxid und/oder 20 Metallhydroxid und/oder Metalloxidhydrat von Metallen aus der Gruppe, bestehend aus Silicium, Aluminium, Cer, Mangan, Zirkonium und Mischungen davon, ausgewählt wird, umhüllend beschichtet sind, wobei die wenigstens eine organische Phosphor-haltige Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) auf die äußere umhüllende Schutzschicht aufgebracht ist.

Bei einer weiteren Ausführungsform bestehen die Perlglanzpigmente aus einem 25 einzigen plättchenförmigen Material, wobei das Material aus der Gruppe, bestehend aus Bismuthoxychlorid, TiO₂ und Fe₂O₃, ausgewählt ist.

Beispielsweise können die von der Firma Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland 30 unter den Marken Iriodin[®], Florapearl[®], Solarflair[®], Lazerflair[™], Biflair[®], Minatec[®], Miraval[®], Xirallic[®] oder Colorstream[®], die von der Firma Engelhard, USA unter den Markennamen Mearlin[®] oder Exterior Mearlin[®] sowie die von der Firma Eckart unter den Marken Prestige[®] oder Phoenix[®] vertriebenen Perlglanzpigmente verwendet werden.

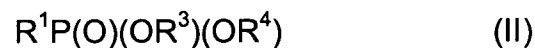
Bei weiteren Ausführungsformen können die vorstehend genannten
 Perlglanzpigmente auch mit Farbpigmenten beschichtet sein. Hierdurch sind
 intensivere Farben und insbesondere two-tone Perlglanzpigmente zugänglich.
 Beispiele hierfür sind die unter dem Handelsnamen Dynacolor von Engelhard
 5 vertriebenen Perlglanzpigmente.

Die wenigstens eine organische Phosphor-haltige Verbindung weist die allgemeine
 Formel (I)



10

und/oder der allgemeinen Formel (II)



15

auf, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein organischer
 Rest mit 1 bis 30 C-Atomen sind, mit der Maßgabe, daß R^1 und R^2 nicht gleichzeitig
 Wasserstoff sind, und R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 – 10 C-
 Atomen sind.

20

Bevorzugt ist hierbei, daß R^3 und R^4 unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl
 sind. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung sind R^3 und R^4 gleich.

Die organischen Reste R^1 und R^2 können unabhängig von einander sein ($C_1 - C_{30}$)-
 25 Alkyl-, ($C_2 - C_{30}$)-Alkenyl-, ($C_2 - C_{30}$)-Alkynyl-, ($C_6 - C_{30}$)-Aryl-, ($C_7 - C_{30}$)-Alkylaryl-,
 ($C_7 - C_{30}$)-Arylalkyl, ($C_8 - C_{30}$)-Alkenylaryl-, ($C_8 - C_{30}$)-Arylalkynyl-, ($C_8 - C_{30}$)-
 Alkynylaryl-, ($C_5 - C_{30}$)-Cycloalkyl-, ($C_5 - C_{30}$)-Alkylcycloalkyl-, ($C_5 - C_{30}$)-
 Cycloalkylalkylgruppen. Die Reste R^1 und R^2 können unabhängig voneinander
 verzweigt oder unverzweigt sein. Bevorzugt handelt es sich um Alkylreste mit 4 bis
 30 20 und besonders bevorzugt um Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atome, die vorzugsweise
 jeweils unverzweigt sind. Gemäß einer bevorzugten Variante sind R^1 und R^2 gleich.
 In den Kohlenstoffketten können Heteroatome, vorzugsweise O, S und/oder N,
 enthalten sein.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind R^3 und R^4 Wasserstoff, sowie R^1 ein Alkylrest mit 6 bis 18 C-Atomen, der vorzugsweise unverzweigt ist. Beispiele hierfür sind die kommerziell leicht erhältlichen Oktanphosphonsäure (z.B. Fa. Rhodia) oder Dodecylphosphonsäure.

5

Die Verwendung von Phosphonsäuren als Stabilisierungsmittel ist bei Metallpigmenten seit längerem bekannt. Insbesondere bei Aluminiumpigmenten können organische Phosphonsäuren und/oder deren Ester als Korrosionsschutzmittel zur Verhinderung der Gasung (Wasserstoffentwicklung) beim Kontakt mit Wasser dienen. Die Phosphonsäuregruppe ist als besonders gute Ankergruppe auf Aluminiumoberflächen, die stets von einer natürlichen Oxidschicht belegt sind, bekannt.

Es hat sich nun überraschend herausgestellt, dass auch die Oberflächen von Perlglanzpigmenten, die i.d.R. aus gänzlich anderen Materialien bestehen, gut von organischen phosphinigen Säuren und/oder organischen Phosphonsäuren und/oder deren Estern belegt werden. Dies war nicht zu erwarten, insbesondere da die organischen phosphinigen Säuren und/oder organischen Phosphonsäuren und/oder deren Ester offenbar auf unterschiedlichsten Oxiden adsorbieren müssen.

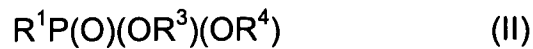
Perlglanzpigmente weisen, bedingt durch ihren Herstellprozeß, der stets Kalzinierungsschritte einschließt, häufig mit Oberflächen auf, die arm an OH-Gruppen sind. Gerade an OH-Gruppen jedoch binden organische phosphinige und/oder organische Phosphonsäuren und/oder deren Ester bevorzugt an. Insofern war es äußerst überraschend, dass organische phosphinige und/oder organische Phosphonsäuren auf derart unterschiedlichen Perlglanzpigmenten adsorbiert werden und ihnen mithin vorteilhafte Eigenschaften verleihen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird des weiteren auch durch Bereitstellen eines Verfahren zur Herstellung eines Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 15, gelöst, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt:

(a) Vermischen von Perlglanzpigmenten mit Phosphor-haltigen Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)



und/oder der allgemeinen Formel (II)



- 5 wobei
R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein organischer Rest mit
1 bis 30 C-Atomen sind, mit der Maßgabe, daß R¹ und R² nicht gleichzeitig
Wasserstoff sind,
R³ und R⁴ unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 – 10 C-Atomen sind,
10 in einer Flüssigphase,
(b) Abtrennen der Perlglanzpigmente von der Flüssigphase und ggfs.
überschüssiger organischer Phosphor-haltiger Verbindung,
(c) optional Trocknen der oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente.
- 15 Während des Vermischens von Perlglanzpigment und Phosphor-haltiger Verbindung
mit der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) bindet die Phosphor-haltige Verbindung
an die Oberfläche des Perlglanzpigmentes. Die Bindung der Phosphor-haltigen
Verbindung an die Pigmentoberfläche kann durch chemische Bindung und/oder
durch Adhäsion erfolgen.
- 20 Hierbei können die Perlglanzpigmente zunächst in einem Lösemittel angepasst oder
dispergiert und anschließend die organische phosphinige Säure und/oder die
organische Phosphonsäure und/oder deren Ester hinzugegeben werden. Es können
jedoch auch zunächst die organische phosphinige Säure und/oder die organische
25 Phosphonsäure und/oder deren Ester in einem Lösemittel gelöst oder dispergiert
werden und anschließend die Perlglanzpigmente hinzugegeben und miteinander
verrührt werden, oder es wird eine Lösung der organischen phosphinigen Säure
und/oder der organischen Phosphonsäure und/oder deren Ester einer Paste aus
Perlglanzpigment und Lösemittel zugeführt. Die Kontaktzeit von Perlglanzpigment
30 und organischen Phosphonsäuren oder deren Ester sollte bevorzugt 5 Minuten bis 5
Stunden und besonders bevorzugt 15 Minuten bis 2 Stunden betragen. Das
Lösemittel kann auf eine Temperatur aus einem Bereich von 30°C bis zu seinem
Siedepunkt erwärmt werden. Dies kann insbesondere die Lösbarkeit der

organischen phosphinigen Säure und/oder organischen Phosphonsäuren und/oder deren Ester verbessern.

Die Trennung von beschichteten Perlglanzpigmenten und Lösemittel erfolgt mittels gängiger Methoden wie Filtration, Abnutschen, Dekantierung, etc.

- 5 Die Trocknung erfolgt bevorzugt bei erhöhten Temperaturen aus einem Bereich von ca. 40 bis 100°C und optional unter reduziertem Druck.

- Das Lösemittel, in dem die organische phosphinige Säure(n) und/oder organische Phosphonsäure(n) und/oder ihre Derivate oder Salze oder Phosphorsäureester löslich oder dispergierbar ist, wird bevorzugt aus der Gruppe Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propylacetat, Ethanol, Isopropanol, Aceton und deren Mischungen ausgewählt. Selbstverständlich können auch andere Lösemittel auf Kohlenwasserstoff-Basis ausgewählt werden.

- 15 Bei einer weiteren Ausführungsform können Perlglanzpigment und organische Phosphonsäure auch ohne Gegenwart von Lösemittel miteinander vermischt werden. Eine derartige Verfahrensweise kann in Knetern, Mischern oder ähnlichen Geräten durchgeführt werden..

- 20 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird auch durch Bereitstellung einer Pulverlackzusammensetzung, die die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente enthält, gelöst.

- Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente eignen sich hervorragend zur Verwendung in Pulverlacken. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente auch in weiteren Anwendungen verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente können auch in Coatings, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen oder Bronzierungen vorteilhaft verwendet werden.

30

Im Bereich von Coatings können sie in Automobillacken ,wenn es sich um mit Schutzschichten versehene Perlglanzpigmente handelt, Coil-Coatings und insbesondere in Pulverlacken verwendet werden.

- Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente in Pulverlacken und in Bronzierungen eingesetzt. Ausserdem finden derartige Produkte Verwendung bei der Herstellung von Trockenpräparaten in der Form von Kugeln, Pellets, Briketts, Tabletten, Würstchen, Granulat, usw.. Die Trockenpräparate weisen dabei einen
- 5 Feuchtigkeitsgehalt von vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, weiter bevorzugt von weniger als 6 Gew.-% und noch weiter bevorzugt von weniger als 4 Gew.-%, jeweils bezogen das Gesamtgewicht des Perlglanzpigmentes, auf. Als sehr geeignet hat sich ein Feuchtigkeitsgehalt von 1 bis 3 Gew.-% erwiesen.
- 10 Aus den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen mit organischen phosphinigen und/oder organischen Phosphonsäure(n) und/oder deren Estern beschichteten Perlglanzpigmenten kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren ein mit Perlglanzpigmenten pigmentierter Pulverlack hergestellt werden. Die Herstellung erfolgt beispielsweise durch „dry-blending“ oder „bonding“. Es werden
- 15 vorzugsweise 0,1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% des erfindungsgemäßen Perlglanzpigmentes sowie entsprechend 88 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 99 Gew.-% bzw. 96 bis 98 Gew.-% Pulverlackbindemittel in einem Rührgefäß unter geeigneten, dem Fachmann
- 20 geläufigen Bedingungen, miteinander vermischt. Die Summe der Gewichtsanteile von erfindungsgemäßigem Perlglanzpigment und Pulverlackbindemittel ergibt jeweils 100 Gew.-%, sofern nicht weitere Additive hinzugegeben werden. Dabei kann bis zur Erweichungstemperatur des Pulverlackbindemittels vorzugsweise in einem Bereich von ca. 50 – 90 °C erwärmt werden („Bonding“). Die Angaben Gew.-% beziehen sich dabei jeweils auf das Gesamtgewicht des Pulverlacks,
- 25 Mit den erfindungsgemäßen beschichteten Perlglanzpigmenten werden Pulverlacke erhalten, in denen die Perlglanzpigmente nach Aufbringung oberflächennah lokalisiert sind, d.h. einen leafing-Effekt zeigen. Hiermit werden Pulverlacke erhalten die einen brillanten Perlglanzeffekt bei lackierten Gegenständen bei verbesserter
- 30 Helligkeit und verbessertem Flop aufweisen. Bei Verwendung farbiger Perlglanzpigmente erhält man ein höheres Chroma. Die so erhaltenen Pulverlacke lassen sich sehr gut verarbeiten und haften vor dem Einbrennen ausgezeichnet auf dem Untergrund. In der Regel können aufgrund der erhöhten Brillanz der

Pulverlacke weniger Perlglanzpigment als gewöhnlich verwendet werden, was ein großer wirtschaftlicher Vorteil ist.

Als Pulverlack-Bindemittel können beispielsweise TGIC-Polyester, non-TGIC-
5 Polyester, Polyurethane, Polyacrylate, Epoxidharze oder Epoxypolyester eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand einiger Ausführungsbeispiele erläutert, die den Umfang der Erfindung jedoch nicht beschränken.

10

Beispiel 1:

100 g wetterstabiles Perlglanzpigment PHOENIX XT 2001 (Fa. ECKART, Chromhydroxid-belegt) werden in 150 g Ethanol dispergiert. Es werden 1,5 g
Oktanphosphonsäure gelöst in 20 g Ethanol zugegeben und 30 min durch Rühren
15 homogen miteinander vermischt. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird das Pigment abfiltriert und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C 6 bis 8 Stunden getrocknet.

Beispiel 2:

20 Wie Beispiel 1, jedoch werden 2,5 g Oktanphosphonsäure verwendet.

Vergleichsbeispiel 3:

PHOENIX XT 2001 ohne weitere organische Nachbehandlung

Vergleichsbeispiel 4:

Iridin 9119 WR: Wetterstabilisiertes Perlglanzpigment (Chromhydroxid-belegt)
ohne weitere organische Nachbehandlung

Vergleichsbeispiel 5:

30 Iridin 9119 PC S WR: Wetterstabilisiertes Perlglanzpigment mit Stearinsäurebelegung

Vergleichsbeispiel 6 (in Anlehnung an EP 0 492 223 B1) :

100 g Perlglanzpigment PHOENIX XT 2001 werden in 250 g Ethanol techn. dispergiert und auf 60 °C erwärmt. Es werden zuerst 1,5 g Ethylendiamin und 5 min später 1,5 g Dynasylan 9116 gelöst in 20 g Ethanol zugegeben. Nach 2 Stunden
5 Rühren bei 60 °C wird das Pigment abfiltriert, gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C 6 bis 8 Stunden getrocknet.

Vergleichsbeispiel 7 (in Anlehnung an EP 0 492 223 B1):

Wie das Vergleichsbeispiel 6, jedoch verwendet man 2,5 g Dynasylan 9116 und gibt
10 mit der Base noch zusätzlich 10 g Wasser hinzu.

Die Perlglanzpigmente gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 und die Perglantzpigmente gemäß den der Vergleichsbeispiele 3 bis 7 wurden zu je 3 Gew.-
15 %, bezogen auf das Gewicht des gesamten Pulverlacks, in einen kommerziell erhältlichen TGIC-freien Polyester-Pulverlack mit dem Farbton RAL 9005 (Fa. Tiger, Wels, Österreich) mittels des Bonding-Verfahrens eingearbeitet.

Die Pulverlack wurden mittels des Corona-Verfahrens bei einer Spannung von 70 –
20 80 kV mit der ITWGema PG1 auf Stahl-Prüfbleche appliziert und anschließend bei 200 °C für 10 min eingebrannt.

Die Helligkeit und der Flop von Pulverlackierungen lassen sich nicht mit den bei Naßlackierungen gewohnten farbmtrischen Messungen reproduzierbar
25 charakterisieren, da bei Pulverlacken die Reproduzierbarkeit nicht in diesem Maße gegeben ist. Daher wurde die Helligkeit und der Flop der Prüfbleche visuell beurteilt. Hierbei wurde in Anlehnung an die DIN 53230 die Prüfbleche mittels eines Notensystems charakterisiert. Es bedeuten:

30 Note 0: sehr gut
Note 1: gut
Note 2: befriedigend
Note 3. akzeptabel
Note 4: nicht mehr akzeptabel
Note 5: völlig unakzeptabel

Ferner wurde die Helligkeit mittels eines Farbmeßgerätes (Minolta CM-508E) vermessen. Hierbei wird die diffuse Reflektion erfasst, die den visuellen Eindruck der Helligkeit realitätsnah und reproduzierbar widerspiegelt.

5

Ferner wurden analytisch der C-Gehalt der Proben mittels Elementanalyse ermittelt und mit dem theoretisch möglichen Wert verglichen. Unter der Annahme, das der gemessene C-Gehalt ausschließlich von der organischen Oberflächenmodifizierung stammt, kann auf diese Weise anhand der Mengen und Molekulargewichte der
10 eingesetzten Modifizierungsmittel sowie des theoretisch vorhandenen C-Gehaltes auf den tatsächlichen Gehalt derselbigen zurückgerechnet werden.

Die C-Gehalte, die berechnete Menge an Oberflächenmodifizierungsmittel und die Daten der farbmtrischen und visuellen Beurteilung von lackierten Prüfblechen sind
15 in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab.1: Beispiele mit C-Gehalten und optischen Eigenschaften von mit nach Bonding-Verfahren hergestelltem Pulverlack beschichteten Prüfblechen

Proben	C- Gehalt _{theo} [Gew.-%]	C- Gehalt _{prakt} [Gew.-%]	Gehalt Oberflächen- modifizierung [Gew.-%]	L*- Wert	Visuelle Beurteilung	
					Helligkeit	Flop
Beispiel 1	0,75	0,67	1,3	55,6	1	1
Beispiel 2	1,25	0,85	1,8	54,0	2	1
Vergl.- Beispiel. 3			--	49,7	2	3
Vergl.- Beispiel 4			--	48,8	3	3
Vergl.- Beispiel 5			--	49,2	3	2
Vergl.- Beispiel 6	0,83	0,63	1,1	50,9	3	2
Vergl.- Beispiel 7	1,38	1,04	1,9	52,3	2	1

- Die ermittelten Helligkeitswerte von lackierten Prüfblechen sind bei Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten Perlglanzpigmente im Pulverlack die höchsten. Dies stimmt mit dem visuellen Eindruck einer erhöhten Helligkeit überein. In der Kombination von visuell beurteilter Helligkeit und Flop schneiden die erfindungsgemäßen Beispiele ebenfalls am besten ab.
- Am schlechtesten sind in den Probelackierungen auf den Prüfblechen die kommerziell erhältlichen Perlglanzpigmente gemäß den Vergleichsbeispielen 4 und 5. Eine Stearinsäurebelegung scheint demnach keine wesentlichen Vorteile für

Perlglanzpigmente im Pulverlack gegenüber einem unbehandelten Perlglanzpigment zu bringen.

Eine Behandlung mit von Perlglanzpigmenten mit Alkylsilanen (siehe
5 Vergleichsbeispiele 6 und 7) verbessert das optische Erscheinungsbild im Hinblick
auf Helligkeit und Flop gegenüber einem unbehandelten Perlglanzpigment (siehe
Vergleichsbeispiel 3) bei den Probelackierungen auf Prüfblechen deutlich. Jedoch
sind Helligkeit und Flopverhalten der Perlglanzpigmente gemäß den
erfindungsgemäßen Beispiele noch deutlich intensiver und bewirken somit
10 gegenüber den Vergleichsbeispielen signifikant vorteilhaftes Erscheinungsbild.

Beispiel 8:

Wie Beispiel 1, jedoch wird als Perlglanzpigment Exterior Mearlin Mayan Gold 233 X
(Fa. Engelhard) eingesetzt und mit 1,0 Gew.-% Oktanphosphonsäure beschichtet.
15

Vergleichsbeispiel 9:

Das Perlglanzpigment Exterior Mearlin Mayan Gold 233 X ohne weitere
Nachbehandlung.

20 **Beispiel 10:**

Wie Beispiel 1, jedoch wird als Perlglanzpigment Exterior Mearlin Super Blue 639Z
(Fa. Engelhard) eingesetzt und mit 1,0 Gew.-% Oktanphosphonsäure beschichtet

Vergleichsbeispiel 11:

25 Das Perlglanzpigment Exterior Mearlin Super Red 439 Z (Fa. Engelhard) eingesetzt.

Beispiel 12:

Wie Beispiel 1, jedoch wird als Perlglanzpigment Exterior Mearlin Super Red 439 Z
(Fa. Engelhard) eingesetzt und mit 1,0 Gew.-% Oktanphosphonsäure beschichtet.
30

Vergleichsbeispiel 13:

Wie Beispiel 1, jedoch wird als Perlglanzpigment Exterior Mearlin Super Red 439 Z
(Fa. Engelhard) eingesetzt.

Die gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen 8, 10 und 12 hergestellten
 Perlglanzpigmente und die gemäß den Vergleichsbeispielen 9, 11 und 13
 hergestellten Perlglanzpigmente wurden jeweils, wie oben beschrieben, im
 5 Pulverlack eingesetzt und auf Prüfbleche appliziert. Anschließend wurde mittels des
 Farbmessgerätes die Helligkeit und das Chroma bei den Probelackierungen
 bestimmt. In Tab. 2 sind die Ergebnisse dargestellt.

10 Tab. 2: Helligkeit und Chroma verschiedener farbiger unter Verwendung von
 erfindungsgemäßen Perlglanzpigmenten und nicht-erfindungsgemäßen
 Perlglanzpigmenten auf Prüfblechen hergestellten Pulverlackbeschichtungen.

Probe	Helligkeit L*	Chroma C*
Beispiel 8	32,2	6,5
Vergleichs- beispiel 9	27,5	0,4
Beispiel 10	30,0	6,8
Vergleichs- beispiel 11	27,5	2,7
Beispiel 12	27,9	5,0
Vergleichs- beispiel 13	27,4	2,0

15 Ein Vergleich zeigt das die unter Verwendung der erfindungsgemäß beschichteten
 Perlglanzpigmente hergestellten Probelackierungen auf Prüfblechen ein deutlich
 höheres Chroma und höhere Helligkeiten aufweisen als die unter Verwendung der
 nicht erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente. Das höhere Chroma und die höhere
 Helligkeit ist auf das stärkere Aufschwimmen der erfindungsgemäßen
 20 Perlglanzpigmente in dem durch Pulverlackierung erzeugten Lackfilm, d.h. einer
 Anordnung der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente an oder in der Nähe der
 Oberfläche (leafing-Effekt) des Lackfilms zurückzuführen. Durch die Anordnung der

Perlglanzpigmente an oder in der Nähe der Oberfläche des Lackfilms wird eine bessere Orientierung parallel zur Oberfläche bewirkt.

Patentansprüche

5

1. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente,
dadurch gekennzeichnet,

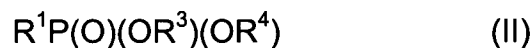
dass die Perlglanzpigmente an der Oberfläche mit wenigstens einer organischen Phosphor-haltigen Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)

10



und/oder der allgemeinen Formel (II)

15



versehen sind,

wobei

20

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein organischer Rest mit 1 bis 30 C-Atomen sind, mit der Maßgabe, daß R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 – 10 C-Atomen sind.

25

2. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Perlglanzpigmente 0,05 bis 10 Gew.-% der wenigstens einen organische Phosphor-haltigen Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) aufweisen, wobei sich die Angabe Gew.-% auf das

30

Gesamtgewicht des Perlglanzpigmentes bezieht.

3. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Perlglanzpigmente eine Pigmentgröße von 1 bis 400 µm aufweisen.

5

4. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Perlglanzpigmente ein Substrat aufweisen, welches aus der Gruppe, bestehend aus Glimmer, Talkum, Sericit, Kaolin sowie SiO₂-, Glas-, Graphit-, Al₂O₃-Plättchen und deren Mischungen, ausgewählt wird.

10

5. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Substrate der Perlglanzpigmente mit einer oder mehreren Schichten aus der Gruppe, bestehend aus Metallchalkogeniden, insbesondere Metalloxiden, Metallhydroxiden, Metalloxyhydraten, Metallsuboxiden und Metallsulfiden, Metallfluoriden, Metallnitriden, Metallcarbiden und deren Mischungen, beschichtet sind.

15

20

6. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Substrate der Perlglanzpigmente mit einem mehrschichtigen Schichtaufbau mit oder aus Metalloxid, Metallhydroxid, Metallsuboxid, und/oder Metalloxyhydrat- beschichtet sind, wobei die Reihenfolge der Schichten variabel ist.

25

7. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Substrate der Perlglanzpigmente mit einer oder mehreren Metalloxidschichten aus der Gruppe, bestehend aus TiO₂, Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiFe₂O₅, ZnO, SnO₂, CoO, Co₃O₄, ZrO₂, Cr₂O₃, VO₂, V₂O₃, (Sn,Sb)O₂ und

30

deren Mischungen, beschichtet sind.

8. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,

5 dass der mehrschichtige Schichtaufbau eine Schichtenfolge aufweist, bei dem wenigstens eine hochbrechende Schicht und wenigstens eine niedrig brechende Schicht in alternierender Weise auf einem Substrat angeordnet sind. .

- 10 9. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass der mehrschichtige Schichtaufbau eine Schichtenfolge aufweist, bei dem wenigstens eine hochbrechende Schicht, wenigstens eine niedrig brechende Schicht und wenigstens eine hochbrechende Schicht auf einem Substrat
15 nacheinander angeordnet sind.

10. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet,

20 dass die wenigstens eine hochbrechende Schicht wenigstens ein Metalloxid und/oder wenigstens ein Metallhydroxid aus der Gruppe, bestehend aus TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiFe_2O_5 , ZnO , SnO_2 , CoO , Co_3O_4 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , VO_2 , V_2O_3 , $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$ und Mischungen davon, aufweist oder daraus besteht und die niedrig brechende Schicht wenigstens ein Metalloxid und/oder wenigstens ein Metallhydroxid, vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 und
25 Mischungen davon, aufweist oder daraus besteht.

11. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,

30 dass die Perlglanzpigmente beidseitig mit semitransparenten Metallschichten beschichtete Glasplättchen sind.

12. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Metalle der semitransparenten Metallschichten aus der Gruppe,
bestehend aus Silber, Aluminium, Chrom, Nickel, Gold, Platin, Palladium,
5 Kupfer, Zink, deren Mischungen und deren Legierungen, ausgewählt sind.
13. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 5 bis
12,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die mit einer oder mehreren Schichten mit oder aus
Metallchalkogenid(en), insbesondere Metalloxid(en), Metallhydroxid(en),
Metalloxidhydrat(en), Metallsuboxid(en) und Metallsulfid(en), Metallfluorid(en),
Metallnitrid(en), Metallcarbid(en) oder deren Mischungen beschichteten
Substrate der Perlglanzpigmente zusätzlich mit mindestens einer äußeren
15 Schutzschicht mit oder aus Metalloxid und/oder Metallhydroxid und/oder
Metalloxidhydrat von Metallen aus der Gruppe, bestehend aus Silicium,
Aluminium, Cer, Mangan, Zirkonium und Mischungen davon, ausgewählt wird,
umhüllend beschichtet sind, wobei die wenigstens eine organische Phosphor-
haltige Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) auf die
20 äußere umhüllende Schutzschicht aufgebracht ist.
14. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis
3,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Perlglanzpigmente aus einem einzigen plättchenförmigen Material
bestehen, wobei das Material aus der Gruppe, bestehend aus
Bismuthoxychlorid, TiO_2 , Fe_2O_3 und Mischungen davon, ausgewählt ist.
15. Oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach einem der vorstehenden
30 Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Perlglanzpigmente eine oder mehrere Schichten mit Farbpigmenten

aufweisen.

16. Verfahren zur Herstellung eines Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 15,

5 **dadurch gekennzeichnet,**

dass das Verfahren folgende Schritte umfaßt:

(a) Vermischen von Perlglanzpigmenten mit wenigstens einer organischen Phosphor-haltigen Verbindung mit der allgemeinen Formel (I)



und/oder der allgemeinen Formel (II)



wobei

R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein organischer Rest mit 1 bis 30 C-Atomen sind, mit der Maßgabe, daß R^1 und R^2 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,

20 R^3 und R^4 unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 – 10 C-Atomen sind, in einer Flüssigphase,

(b) Abtrennen der Perlglanzpigmente von der Flüssigphase und ggfs. überschüssiger organischer Phosphor-haltiger Verbindung,

(c) optional Trocknen der oberflächenmodifizierten Perlglanzpigmente.

25

17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Trennung von beschichtetem Perlglanzpigment und Lösemittel mittels Filtration, Abnutschen, Dekantierung erfolgt.

30

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Trocknung bevorzugt bei erhöhten Temperaturen von ca. 40 bis

100°C und gegebenenfalls unter reduziertem Druck erfolgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass das Lösungsmittel ein solches ist, in dem die Phosphonsäure/n oder ihre Ester löslich oder dispergierbar sind und welches wird bevorzugt aus der Gruppe, die aus Ethylacetat, Isopropylacetat, n-Propylacetat, Ethanol, Isopropanol, Aceton und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.
- 10 20. Verwendung eines beschichteten Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Coatings, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Pulverlacken oder Bronzierungen.
- 15 21. Verwendung eines beschichteten Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie Kugeln, Pellets, Briketts, Tabletten oder Würstchen.
22. Pulverlackzusammensetzung,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Pulverlack oberflächenmodifizierte Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 15 enthält.