

(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

6. Februar 2014 (06.02.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/019639 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/001993

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juli 2013 (05.07.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 015 208.6

3. August 2012 (03.08.2012) DE

(71) Anmelder: MERCK PATENT GMBH [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: SCHOENEFELD, Ulrich; Bahnhofstrasse 61,
64404 Bickenbach (DE). DUSCHEK, Joachim; Müller-
Guttenbrunn-Strasse 23, 64319 Pfungstadt (DE).
HENNEMANN, Alfred; Am Sonnenberg 23, 64753
Brombachtal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

BY, BZ, CA, CH, CL, 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, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: EFFECT PIGMENTS

(54) Bezeichnung : EFFEKTPIGMENTE

(57) Abstract: The present invention relates to effect pigments based on coated, platelet-shaped substrates, the substrate bearing an applied organic coating as its outer layer, this coating comprising fluoroalkyl groups and hydrophilic groups and being constructed from at least one siloxane and/or at least one silane.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente auf der Basis beschichteter, plättchenförmiger Substrate, wobei auf das Substrat eine organische Beschichtung als äußere Schicht aufgebracht ist, die Fluoralkylgruppen und hydrophile Gruppen enthält und aus mindestens einem Siloxan und/oder mindestens einem Silan aufgebaut ist.



WO 2014/019639 A1

Effektpigmente

- Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente auf der Basis beschichteter, plättchenförmiger Substrate, wobei auf das Substrat eine organische Beschichtung als äußere Schicht aufgebracht ist, die Fluoralkylgruppen und hydrophile Gruppen enthält und aus mindestens einem Siloxan und/oder mindestens einem Silan aufgebaut ist.
- Pigmente enthaltend eine oder mehrere Schichten mit einem Oxid und/oder Hydroxid einer Übergangsmetallverbindung, wie z. B. TiO_2 , Fe_2O_3 , etc. oder Mischungen der Oxide, werden als Glanz- oder Effektpigmente in vielen Bereichen der Technik, insbesondere in der dekorativen Beschichtung, in Kunststoffen, Farben, Lacken, Druckfarben sowie in kosmetischen Formulierungen, eingesetzt. Insbesondere Pigmente, die einen metallischen Glanz zeigen, finden in vielen Bereichen, wie z. B. Autolacken, Anwendung. Kunststoffteile und Lackschichten für Außenanwendungen sind aber oft über längere Zeit extremen Witterungsverhältnissen und langanhaltender intensiver Lichteinwirkung ausgesetzt, was zu einer Alterung der Materialien führt.
- Gerade die Außenanwendung stellt hohe Anforderungen an ein Pigment. Hier treten verschiedene Faktoren, wie, Lichteinwirkung, hohe Luftfeuchtigkeit, hohe und niedrige Temperaturen auf, die das Pigment belasten. Dies äußert sich in Verfärbungen, Versprödung sowie verminderter mechanischer und chemischer Stabilität. Zur Vermeidung solcher Effekte sind Pigmente oft mit einer anorganischen Nachbeschichtung versehen. Auch kann eine organische Deckschicht aufgebracht werden, z. B. hergestellt aus Kupplungsreagenzien (EP 0632109, EP 1203795, WO 2004/092284, WO 2009/077191, EP 1727864), aus Perfluoralkylphosphaten (WO 02/064682) oder aus oligomeren Kupplungsreagenzien (EP 0 888 410, EP 0141174, WO 2010/003660). Die organischen Anteile werden vorzugsweise zum Schutz gegen Feuchtigkeit verwendet.

- Die Beschichtungsverfahren von Gegenständen mit Lacken oder Farben sind von großer Bedeutung. Auch dabei spielen die farblichen Effekte und die Stabilität der aufgetragenen Lacke oder Farben eine besondere Rolle. Ein wesentliches Beschichtungsverfahren ist die Pulverlackierung. Da Pulverlacke im wesentlichen nur aus Kunststoffpulvern und Pigmenten bestehen und keine Lösemittel enthalten, entstehen bei der Pulverlackierung weder Lösemittel-
emissionen noch Lackschlämme und dieses Beschichtungsverfahren ist somit besonders umweltfreundlich.
- Ein Problem bei diesem Beschichtungsverfahren ist jedoch eine immer wieder auftretende Entmischung oder Separierung von Pigmentpartikeln und Kunststoffpulverpartikeln infolge unterschiedlicher Aufladung und Partikelparameter.
- Es besteht daher weiterhin Bedarf an verbesserten Effektpigmenten, insbesondere an Effektpigmenten mit metallischem Erscheinungsbild und guter Stabilität, die zur Verwendung in Pulverlacken geeignet sind.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Effektpigmente auf der Basis beschichteter, plättchenförmiger Substrate, wobei auf das Substrat eine organische Beschichtung als äußere Schicht aufgebracht ist, die Fluoralkylgruppen und hydrophile Gruppen enthält und aus mindestens einem Siloxan und/oder mindestens einem Silan aufgebaut ist.
- Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäßen Effektpigmente zur Herstellung von Pulverlacken mit erhöhter gerichteter Streuung bei reduziertem Glanzgrad geeignet sind. Die neuen Effektpigmente sind bevorzugt sowohl in Dryblend- als auch in Bonding-Verfahren einsetzbar und führen in beiden Verfahren zu Beschichtungen mit erhöhter gerichteter Streuung bei reduziertem Glanzgrad. Im visuellen Eindruck äußert sich dies durch einen neuartigen, matt-metallischen Effekt. Insbesondere silberweiße

Effektpigmente zeigen diesen Effekt sowohl in Dryblend- als auch in Bonding-Verfahren.

5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Pigmente im Pulverlack nicht nur in der Dryblend-Anwendung einen starken "Leafing"-Effekt (d.h. Anreicherung an der Oberfläche der Lackschicht) erzeugen, sondern auch mit Pulverlacken, die mit dem Bonding-Verfahren hergestellt werden. Durch dieses Verfahren werden die Effektpigmente mit den Pulverlackpartikeln verklebt, so dass während der Beschichtung keine
10 Separation Pigment / Pulverlack mehr stattfindet. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass das Overspray problemlos wiederverwendet werden kann. Durch das Bonding wäre zu erwarten, dass die Pigmente während des Einbrennens des Lacks weniger Möglichkeiten zum Aufschwimmen an die Oberfläche haben und keinen "Leafing"-Effekt zeigen.

15 Ein besonderer Vorteil der neuen Effektpigmente ist, dass mit ihnen Beschichtungen herstellbar sind, die eine verbesserte Abriebfestigkeit aufweisen. Dies ist überraschend, da Pigmente, die einen starken "Leafing"-Effekt zeigen, eine geringe Bindung an den Lack haben sollten.

20 Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Effektpigmente ist die Kombination von Fluoralkylgruppen und hydrophilen Gruppen in der organischen Beschichtung. Das molare Verhältnis der Fluoralkylgruppen zu den hydrophilen Gruppen beträgt dabei bevorzugt 1:2 bis 5:1, bevorzugt 2:1 bis
25 5:1, insbesondere 3:1 bis 5:1.

Die hydrophilen Gruppen der organischen Beschichtung sind bevorzugt Aminogruppen, bevorzugt Aminoalkylgruppen, sowohl primäre als auch sekundäre oder tertiäre Amine. Besonders bevorzugt sind primäre und/oder
30 sekundäre Alkylaminogruppen, bevorzugt solche mit C1-C10, bevorzugt C1-C6 Alkylgruppen, insbesondere mit C1-C4-Alkylgruppen. Besonders vorteilhaft ist es, wenn sowohl primäre als auch sekundäre Alkylaminogruppen in der

organischen Beschichtung vorliegen, insbesondere solche mit C1-C4-Alkylgruppen.

- 5 Die Fluoralkylgruppen können sowohl lineare als auch verzweigte fluorierte Alkylgruppen sein, bevorzugt C1-C20, insbesondere C1-C10 Alkylgruppen, oder auch fluorierte Arylgruppen. Besonders bevorzugt sind perfluorierte Alkylgruppen, insbesondere perfluorierte C1-C10 Alkylgruppen, vor allem C2-C6.
- 10 Ein weiteres wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Effektpigmente ist, dass die organische Beschichtung aus mindestens einem Siloxan und/oder mindestens einem Silan aufgebaut ist. Bevorzugt ist die organische Beschichtung aus mindestens einem Siloxan und/oder mindestens zwei Silanen aufgebaut. Besonders bevorzugt besteht die organische Beschichtung
- 15 aus mindestens einem Siloxan und/oder mindestens einem Silan. Insbesondere eine organische Beschichtung aus mindestens einem Siloxan ist bevorzugt. Besonders bevorzugt besteht die organische Beschichtung aus einem Siloxan, insbesondere aus einem der als bevorzugt genannten Siloxanen.
- 20 Bei den Siloxanen und Silanen kann es sich auch um organofunktionelle Siloxane und/oder Silane. Unter „organofunktionellen Siloxanen und/oder Silanen“ sind im Sinne der Erfindung solche Siloxanen und/oder Silanen zu verstehen, die mindestens eine Gruppe enthalten, die eine Anbindung an eine
- 25 bevorzugt calcinierte Metalloxidoberfläche ermöglicht. Beispiele hierfür sind Hydroxyl-, Halogen-, Alkoxy- und Aryloxy-Gruppen. Bevorzugt sind Hydroxylgruppen und Alkoxygruppen, die durch hydrolytische Reaktionsbedingungen in entsprechende Hydroxylgruppen überführt werden können. Letztere können an die bevorzugt calcinierte Metalloxidoberfläche binden und die Verankerung
- 30 über Sauerstoffbrücken bewirken. In der organischen Beschichtung können einige oder alle der organofunktionellen Gruppen zur Anbindung an die Metalloxidoberfläche abreagiert sein.

Bevorzugte erfindungsgemäße Silane enthalten mindestens eine organofunktionelle Gruppe und Fluoralkylgruppen und/oder hydrophile Gruppen. Bevorzugte Fluoralkylgruppen enthaltende Silane sind dabei Silane
 5 der Formel $R_f(CH_2)_nSiX_3$, wobei R_f eine lineare oder verzweigte C1-C12 Fluoralkylgruppe, bevorzugt eine Perfluoralkylgruppe ist, n eine ganze Zahl von 1 – 5 ist und alle X gleich oder verschieden sind und für eine Alkoxy-, Halogen oder Alkylgruppe stehen, wobei nicht alle X gleichzeitig eine Alkylgruppe sind. Geeignete Silane sind z. B. 1H,1H,2H,2H-
 10 Perfluordecyltrimethoxysilan, (3,3,3-Trifluoropropyl)methyldimethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan und die folgenden Silane:

$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
 $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_2SiCl_3$
 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2SiCl_3$
 15 $CF_3(CF_2)_2SiCl_3$
 $CF_3(CF_2)_{10}(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$
 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$
 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$
 20 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$
 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$
 $CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$

und deren Mischungen. Bevorzugt sind 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrimethoxysilan, (3,3,3-Trifluoropropyl)methyldimethoxysilan und 1H,1H,2H,2H-
 25 Perfluorooctyltriethoxysilan.

Bevorzugte hydrophile Gruppen enthaltende Silane sind dabei Aminogruppen enthaltende Silane der Formel $R(CH_2)_nSiX_3$, wobei R eine lineare oder verzweigte mindestens eine Aminogruppe enthaltende C1-C12 Alkylgruppe ist,
 30 n eine ganze Zahl von 1 – 5 ist und alle X gleich oder verschieden sind und für eine Alkoxy-, Halogen oder Alkylgruppe stehen, wobei nicht alle X gleichzeitig eine Alkylgruppe sind. Geeignete Aminogruppen enthaltende Silane sind z. B.:

5 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, γ -(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan und deren Mischungen. Bevorzugte Aminogruppen enthaltende Silane sind z. B. 3-Aminopropyltriethoxysilan und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan.

10 Die Einsatzkonzentrationen der Fluoralkylgruppen enthaltenden Silane und der hydrophile Gruppen enthaltenden Silane werden so bestimmt, dass das molare Verhältnis der Fluoralkylgruppen zu den hydrophile Gruppen in der organi-

10 schen Beschichtung bevorzugt 1:2 bis 5:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1, insbesondere 3:1 bis 5:1 beträgt. Alternativ können Silane mit Fluoralkylgruppen und hydrophilen Gruppen in entsprechendem Verhältnis verwendet werden.

15 Besonders vorteilhaft ist es, wenn die organische Beschichtung aus organofunktionellen Siloxanen aufgebaut ist oder besteht, insbesondere aus organofunktionellen Oligo- oder Polysiloxanen mit den beschriebenen und bevorzugten Fluoralkylgruppen und Aminoalkylgruppen. In der organischen Beschichtung können einige oder alle der organofunktionellen Gruppen zur

20 Anbindung an die Metalloxydoberfläche abreagiert sein. Besonders bevorzugt sind Siloxane, die sowohl primäre als auch sekundäre Aminogruppen und Fluoralkylgruppen, insbesondere die genannten bevorzugtem Amino- und Fluorgruppen, enthalten.

25 Bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane, in denen das molare Verhältnis der Fluoralkylgruppen zu den Aminoalkylgruppen in 1:2 bis 5:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1, beträgt. Besonders bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxanen mit einem molaren Verhältnis der Fluoralkylgruppen zu den Aminoalkylgruppen von 3:1 bis 5:1.

30 Bevorzugte Oligo- oder Polysiloxane enthalten C1-C20, bevorzugt C1-C10 Fluoralkylgruppen, insbesondere C2-C6 Fluoralkylgruppen.

- Ebenso bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane mit C1-C4-Aminoalkylgruppen, insbesondere mit C1-C2-Aminoalkylgruppen.
- Insbesondere bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane, die C2-C6 Fluoralkylgruppen, bevorzugt perfluorierte Gruppen, C1-C2-Aminoalkylgruppen und
- 5 Alkoxygruppen, bevorzugt Methoxy- oder Ethoxygruppen, enthalten.
- Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Oligo- oder Polysiloxanen mit den bevorzugten Fluor- und Aminogruppen und mindestens einer Hydroxygruppe zur Anbindung an die Metalloxidoberfläche.
- 10 Die erfindungswesentlichen Silane und Siloxane zur Herstellung der erfindungswesentlichen organischen Beschichtung sind z. B. unter dem Handelsnamen Dynasylan® kommerziell erhältlich. Falls dies gewünscht ist, kann eine weitere Anpassung der Pigmenteigenschaften an spezielle
- 15 Anwendungen durch Zugabe von weiteren Silanen, wie z.B. langkettigen Alkylsilanen oder funktionalisierten Silanen gefördert werden.
- In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Effektpigmente eine Oberflächenenergie von ≤ 50 mN/m, bevorzugt von ≤ 20 mN/m, auf. Insbesondere Effektpigmente mit einer Oberflächenenergie von $\leq$
- 20 10 mN/m sind bevorzugt. Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgt nach der Methode „liegender Tropfen“ unter Verwendung der Messflüssigkeiten Wasser, 1,2-Dijodmethan, Benzylalkohol und 1,2 Pentandiol mit einem Messgerät DAS 100 der Firma Krüss bei 22-24°C. Auf eine Pigmentschicht werden mittels der Steuer- und Auswerte-Software „DAS 3“, Release 1.7.1 der
- 25 Firma Krüss halbautomatisch 5 µl große Tropfen aufgesetzt und die Randwinkel zwischen Tropfen und Pigmentschicht-Oberfläche gemessen. Die Auswertung erfolgt nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble mittels der o.a. Software.
- 30 Die Menge der organischen Beschichtung kann zwischen 0.2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Effektpigment, vorzugsweise 0.5 bis 2 Gew.-%, betragen.

Die erfindungsgemäße organische Beschichtung kann sich auf einer oder mehreren Seiten der Substrate befinden. Bevorzugt umhüllt die erfindungsgemäße organische Beschichtung die Substrate.

5 Geeignete Substrate für die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind z. B. alle bekannten plättchenförmigen Substrate, vorzugsweise transparente oder semitransparente Plättchen. Geeignet sind z. B. Schichtsilikate, insbesondere synthetischer oder natürlicher Glimmer, Glasplättchen, Metallplättchen, SiO_x -
10 Plättchen ($x = \leq 2,0$, vorzugsweise ist $x = 2$), Al_2O_3 -Plättchen, TiO_2 -Plättchen, synthetische oder natürliche Eisenoxidplättchen, Graphitplättchen, Liquid Crystal Polymers (LCPs), holographische Pigmente, BiOCl -Plättchen oder Gemische der genannten Plättchen. Die Metallplättchen können unter
15 anderem aus Aluminium, Titan, Bronze, Stahl oder Silber bestehen, vorzugsweise aus Aluminium und/oder Titan. Die Metallplättchen können dabei durch entsprechende Behandlung passiviert sein. Bevorzugt sind Plättchen aus synthetischen oder natürlichen Glimmer, Glasplättchen, SiO_2 -Plättchen und Al_2O_3 -Plättchen, insbesondere synthetische oder natürliche Glimmerplättchen und Glas-Plättchen. In einer Ausführungsform der Erfindung sind synthetische oder natürliche Glimmerplättchen bevorzugt.

20 In der Regel haben die plättchenförmigen Substrate eine Dicke zwischen 0,05 und 5 μm , insbesondere zwischen 0,1 und 4,5 μm . Glasplättchen haben vorzugsweise eine Dicke von $\leq 1 \mu\text{m}$, insbesondere von $\leq 900 \text{ nm}$ und ganz besonders bevorzugt von $\leq 500 \text{ nm}$. Die Größe der Substrate ist an sich nicht
25 kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. Üblicherweise beträgt die Partikelgröße 1 - 350 μm , vorzugsweise 2 - 200 μm , und insbesondere zwischen 5 - 150 μm . In der Regel können sowohl grobe Plättchen mit Partikelgrößen von 10 - 200 μm , vorzugsweise von 40 - 200 μm , insbesondere von 10 - 130 μm , als auch feinen Plättchen mit Partikelgrößen
30 von 1 - 60 μm , vorzugsweise von 5 - 60 μm , insbesondere von 10 - 40 μm , verwendet werden. Bevorzugt können auch Substratgemische bestehen aus

Plättchen mit unterschiedlichen Partikelgrößen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Substratgemische bestehen aus groben und feine Plättchen, insbesondere aus S-Glimmer ($> 125 \mu\text{m}$) und F-Glimmer ($< 25 \mu\text{m}$). Die Partikelgrößen werden mit dem Fachmann bekannten und handelsüblichen
5 Geräten (z. B. von der Fa. Malvern, Fa. Horiba) mittels Laserbeugung am Pulver oder an Pigmentsuspensionen bestimmt. Die Substrate besitzen vorzugsweise einen Formfaktor (aspect ratio: Durchmesser / Dicke-Verhältnis) von 5 - 750, insbesondere von 10 - 300 und ganz besonders bevorzugt von 20 - 200. Darüber hinaus ist auch die Verwendung anderer Substrate, wie z. B.
10 sphärischer Partikel oder nadelförmiger Substrate, die mit den oben genannten Schichten belegt sein können, möglich.

Das plättchenförmige Substrat ist auf einer oder mehreren Seiten mit einer oder mehreren transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten
15 enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride oder Mischungen dieser Materialien beschichtet. Bevorzugt ist das Substrat von diesen Schichten umhüllt.

20 Bevorzugt ist die Schicht, auf die die erfindungswesentliche organische Beschichtung aufgebracht wird, eine, bevorzugt calcinierte, Metalloxidschicht.

Die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder die Mischungen hieraus können
25 niedrig- (Brechzahl < 1.8) oder hochbrechend (Brechzahl ≥ 1.8 , bevorzugt von ≥ 2.0) sein. Als Metalloxide und Metalloxidhydrate eignen sich alle dem Fachmann bekannten Metalloxide oder Metalloxidhydrate, wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat, Eisenoxid, Zinnoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Titanoxid,
30 insbesondere Titandioxid, in der Rutil- oder Anatas-Modifikation, Titanoxidhydrat sowie Mischungen hieraus, wie z.B. Ilmenit oder

Pseudobrookit. Als Metallsboxide können beispielsweise die Titansboxide eingesetzt werden. Als Metalle eignen sich z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan, Kupfer oder Legierungen, als Metallfluorid eignet sich beispielsweise Magnesiumfluorid. Als Metallnitride oder Metalloxynitride können beispielsweise die Nitride oder Oxynitride der Metalle Titan, Zirkonium und/oder Tantal eingesetzt werden. Bevorzugt werden Metalloxid-, Metall-, Metallfluorid und/oder Metalloxidhydratschichten und ganz besonders bevorzugt Metalloxid- und/oder Metalloxidhydratschichten auf das Substrat aufgebracht. Insbesondere bevorzugt sind Oxide und/oder Oxidhydrate des Aluminiums, Siliziums, Eisens, Zinns und Titans, insbesondere Titandioxid, in der Rutil- oder Anatas-Modifikation, bevorzugt in der Rutilmodifikation, und Gemischen dieser Verbindungen. Zur Rutilisierung von Titandioxid wird üblicherweise eine Zinndioxidschicht unter einer Titandioxidschicht aufgebracht. So können die erfindungsgemäßen Effektpigmente zur Rutilisierung des in der erfindungswesentlichen äußeren Beschichtung enthaltenen Titandioxids auch eine Zinndioxidschicht zwischen Substrat und äußerer Beschichtung enthalten. Weiterhin können auch Mehrschichtaufbauten aus hoch- und niedrigbrechenden Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metall- oder Metallfluoridschichten vorliegen, wobei sich vorzugsweise hoch- und niedrigbrechende Schichten abwechseln. Insbesondere bevorzugt sind Schichtpakete aus einer hochbrechenden Schicht (Brechzahl $\geq 2,0$) und einer niedrigbrechenden Schicht (Brechzahl $< 1,8$), wobei auf dem Substrat eines oder mehrere dieser Schichtpakete aufgebracht sein können. Die Reihenfolge der hoch- und niedrigbrechenden Schichten kann dabei an das Substrat angepasst werden, um das Substrat in den Mehrschichtaufbau mit einzubeziehen. In einer weiteren Ausführungsform können die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten mit Farbmitteln oder anderen Elementen versetzt oder dotiert sein. Als Farbmittel oder andere Elemente eignen sich beispielsweise organische oder anorganische Farbpigmente wie farbige Metalloxide, z.B. Magnetit, Chromoxid oder Farbpigmente wie z.B. Berliner Blau, Ultramarin, Bismutvanadat, Thenards Blau, oder aber organische Farbpigmente wie z.B.

Indigo, Azopigmente, Phthalocyanine oder auch Karminrot oder Elemente wie z.B. Yttrium oder Antimon. Effektpigmente enthaltend diese Schichten zeigen eine hohe Farbenvielfalt in Bezug auf ihre Körperfärbung und können in vielen Fällen eine winkelabhängige Änderung der Farbe (Farbflop) durch Interferenz zeigen.

Die äußere Schicht auf dem Träger ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein hochbrechendes Metalloxid. Diese äußere Schicht kann zusätzlich auf den oben genannten Schichtpaketen oder bei hochbrechenden Trägern Teil eines Schichtpaketes sein und z.B. aus TiO_2 , Titansuboxiden, Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO , ZrO_2 , Ce_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , V_2O_5 , Cr_2O_3 und/oder Mischungen davon, wie zum Beispiel Ilmenit oder Pseudobrookit, bestehen. TiO_2 ist besonders bevorzugt, insbesondere in der Rutilmodifikation.

Bevorzugte Effektpigmente haben den folgenden Aufbau (A), (B) oder (C) der zu Grunde liegenden beschichteten Substrate, wobei $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ eine Schicht enthaltend TiO_2 und Fe_2O_3 als Mischung oder als Mischoxid, z. B. Pseudobrookit. Oxide in Klammern sind optional. Zur Rutilisierung von Titandioxid wird bevorzugt eine Zinndioxidschicht unter einer Titandioxidschicht aufgebracht.

(A):

Substratplättchen + (SiO_2) + TiO_2 (Rutil)

Substratplättchen + (SiO_2) + SiO_2 + TiO_2 (Rutil)

Substratplättchen + (SiO_2) + TiO_2 (rutile) + SiO_2 + TiO_2 (Rutil)

Substratplättchen + (SiO_2) + TiO_2 (anatase) + SiO_2 + TiO_2 (Anatas)

Substratplättchen + (SiO_2) + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + TiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Substratplättchen + (SiO_2) + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Besonders bevorzugt sind Effektpigmente mit der folgenden Struktur:

(B):

Glimmer + (SnO_2) + TiO_2

- 12 -

- Glimmer + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glimmer + $(\text{SnO}_2) + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
 Glimmer + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glimmer + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
 5 Glimmer + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glimmer + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glimmer + $(\text{SnO}_2) + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glimmer + TiFe_2O_5
 Al_2O_3 -Plättchen + TiO_2
 10 SiO_2 - Plättchen + TiO_2
 Glasplättchen + TiO_2
 Glasplättchen + $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
 Glasplättchen + $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$
 Glasplättchen + $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
 15 Glasplättchen + $(\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glasplättchen + $(\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
 Glasplättchen + $(\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glasplättchen + $(\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 Glasplättchen + $(\text{SiO}_2) + \text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$
 20 Glasplättchen + $(\text{SiO}_2) + \text{TiFe}_2\text{O}_5$

Insbesondere bevorzugt sind Effektpigmente mit der folgenden Struktur:

(C):

- Glimmer + TiO_2
 25 Glimmer + $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
 Glimmer + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$
 Glimmer + $(\text{SnO}_2) + \text{TiO}_2$ (Rutil)
 Glimmer + $(\text{SnO}_2) + \text{TiO}_2$ (Rutil) + $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ (Rutil)
 Glimmer + TiO_2 (Anatas) + $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ (Anatas)
 30

Die Schichten aus Metalloxiden, -hydroxid und/oder -oxidhydraten werden vorzugsweise nasschemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von

Effektpigmenten entwickelten nasschemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können, die zu einer Umhüllung des Substrats führen. Nach dem nass-chemischer Aufbringung der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung können die Substanzen als Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate vorliegen. Anschließend werden die beschichteten Produkte abgetrennt, gewaschen, getrocknet und bevorzugt calciniert. Die bei der nass-chemischen Aufbringung gebildeten Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate werden dadurch in die entsprechenden Oxide und/oder Mischoxide überführt. Die Trocknung kann bei Temperaturen von 50 - 150 °C für üblicherweise ≥ 10 Minuten, ggf. für 6 - 18 Stunden, erfolgen. Die Calcinierung kann bei Temperaturen von 250-1000°C, vorzugsweise bei 500-900°C, für üblicherweise 0.5 - 3 Stunden erfolgen.

Die Dicke der einzelnen Schichten auf dem Substrat ist, wie dem Fachmann geläufig ist, wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigments. Die Dicke der Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder einer Mischung daraus beträgt üblicherweise 10 bis 1000 nm, bevorzugt 15 bis 800 nm, insbesondere 20 bis 600 nm. Besonders geeignet sind Schichtdicken von 20 bis 200 nm. Die Dicke der Metallschichten beträgt vorzugsweise 4 bis 50 nm.

Derartige Verfahren zur Herstellung von Effektpigmenten sind dem Fachmann geläufig. Beispiele und Ausführungsformen der oben genannten Materialien und Pigmentaufbauten finden sich z.B. auch in den Research Disclosures RD 471001 und RD 472005. Derartige Pigmente sind auch kommerziell erhältlich z. B. unter den Handelsnamen Iridon[®], Pyrisma[®], Xirallic[®], Colorstream[®] und Phoenix[®].

Bevorzugt wird die erfindungswesentliche organische Beschichtung auf eine metalloxidhaltige, bevorzugt calcinierte Beschichtung der plättchenförmigen Substrate aufgebracht.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung umfassen die Kombination der bevorzugten, insbesondere der besonders bevorzugten, organischen Beschichtungen mit den bevorzugten, insbesondere der besonders bevorzugten, Substraten.

5

Besonders vorteilhaft ist die Erfindungsvariante A, in der Effektpigmente, die als Substrate mit Metalloxiden, bevorzugt TiO_2 , beschichtete Plättchen aus natürlichem oder synthetischem Glimmer oder Glas umfassen, mit einer organische Beschichtung aus mindestens einem Siloxan versehen sind. Die organische Beschichtung ist dabei bevorzugt durch Behandlung der beschichteten Substrate mit mindestens einem organofunktionellen Oligo- oder Polysiloxan enthaltend Fluoralkylgruppen und Aminoalkylgruppen, insbesondere die entsprechenden bevorzugten Gruppen, aufgebracht.

10

Insbesondere vorteilhaft ist die Erfindungsvariante B, in der erfindungsgemäße Effektpigmente als beschichtete Substrate die vorgehend unter (A), (B) und (C) genannten Substrate und eine organische Beschichtung, die durch Behandlung der beschichteten Substrate mit mindestens einem organofunktionellen Oligo- oder Polysiloxan enthaltend Fluoralkylgruppen und Aminoalkylgruppen aufgebracht ist, umfassen. Besonders bevorzugt sind hierbei organofunktionelle Oligo- oder Polysiloxane enthaltend die als bevorzugt beschriebenen Fluoralkyl-, Aminoalkyl- und organofunktionellen Gruppen.

20

Bevorzugt sind Effektpigmente der Erfindungsvarianten A und B, die außerdem eine Oberflächenenergie von $\leq 50 \text{ mN/m}$, bevorzugt von $\leq 20 \text{ mN/m}$, aufweisen. Insbesondere solche Effektpigmente mit einer Oberflächenenergie von $\leq 10 \text{ mN/m}$ sind bevorzugt, vor allem solche, in denen die organische Beschichtung zwischen 0.2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Effektpigment, vorzugsweise 0.5 bis 2 Gew.-% beträgt.

25

30

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Effektpigmente sind silberweiße Effektpigmente mit einem matt-metallischen Effekt, insbesondere

Effektpigmente der bevorzugten Erfindungsvarianten A und B, vor allem deren bevorzugte Varianten. Als besonders vorteilhaft hat sich die erfindungsgemäße organische Beschichtung, insbesondere ihre bevorzugten Varianten, für Effektpigmente der Variante C erwiesen.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmente, wobei ein beschichtetes, plättchenförmiges Substrat in Wasser oder in einer Flüssigkeit auf wässriger Basis suspendiert wird und zur Aufbringung einer organischen Beschichtung mit Siloxanen und/oder Silanen behandelt wird, wobei die Siloxane und Silane und organofunktionelle Gruppen und Fluoralkylgruppen und/oder Aminoalkylgruppen enthalten. Bevorzugt werden die o.g. Siloxane und/oder Silane verwendet.

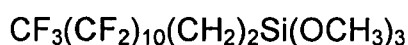
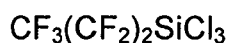
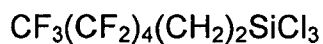
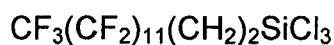
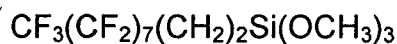
10

15

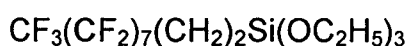
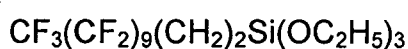
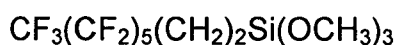
Bevorzugte erfindungsgemäße Silane enthalten mindestens eine organofunktionelle Gruppe und Fluoralkylgruppen und/oder hydrophile Gruppen. Bevorzugte Fluoralkylgruppen enthaltende Silane sind dabei Silane der Formel $R_f(CH_2)_nSiX_3$, wobei R_f eine lineare oder verzweigte C1-C12 Fluoralkylgruppe, bevorzugt eine Perfluoralkylgruppe ist, n eine ganze Zahl von 1 – 5 ist und alle X gleich oder verschieden sind und für eine Alkoxy-, Halogen oder Alkylgruppe stehen, wobei nicht alle X gleichzeitig eine Alkylgruppe sind. Geeignete Silane sind z. B. 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrimethoxysilan, (3,3,3-Trifluoropropyl)methyldimethoxysilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan und die folgenden Silane:

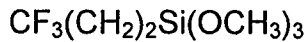
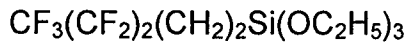
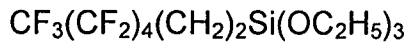
20

25



30





5 und deren Mischungen. Bevorzugt sind 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrimethoxysilan, (3,3,3-Trifluoropropyl)methyldimethoxysilan und 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan.

Bevorzugte hydrophile Gruppen enthaltende Silane sind dabei Aminogruppen enthaltende Silane der Formel $\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$, wobei R eine lineare oder
10 verzweigte mindestens eine Aminogruppe enthaltende C1-C12 Alkylgruppe ist, n eine ganze Zahl von 1 – 5 ist und alle X gleich oder verschieden sind und für eine Alkoxy-, Halogen oder Alkylgruppe stehen, wobei nicht alle X gleichzeitig eine Alkylgruppe sind. Geeignete Aminogruppen enthaltende Silane sind z. B.:
15 3-Aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, γ -(2-Aminoethyl)aminopropylmethyldimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan und deren Mischungen. Bevorzugte Aminogruppen enthaltende Silane sind z. B. 3-Aminopropyltriethoxysilan und N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan.

20 Die Einsatzkonzentrationen der Fluoralkylgruppen enthaltenden Silane und der hydrophile Gruppen enthaltenden Silane werden so bestimmt, dass das molare Verhältnis der Fluoralkylgruppen zu den hydrophile Gruppen in der organischen Beschichtung bevorzugt 1:2 bis 5:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1, insbesondere 3:1 bis 5:1 beträgt. Alternativ können auch Silane verwendet
25 werden, die Fluoralkylgruppen und hydrophile Gruppen im entsprechenden Verhältnis enthalten.

Bevorzugte Siloxane enthalten organofunktionelle Gruppen und Fluoralkylgruppen und Aminogruppen. Besonders bevorzugt sind Siloxane, die
30 sowohl primäre als auch sekundäre Aminogruppen und Fluoralkylgruppen, insbesondere die genannten bevorzugtem Amino- und Fluorgruppen, enthalten. Bevorzugt sind Oligosiloxane und Polysiloxane.

5 Bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane, in denen das molare Verhältnis der Fluoralkylgruppen zu den Aminoalkylgruppen in 1:2 bis 5:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1, beträgt. Besonders bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane mit einem molaren Verhältnis der Fluoralkylgruppen zu den Aminoalkylgruppen von 3:1 bis 5:1.

Bevorzugte Oligo- oder Polysiloxane enthalten C1-C20, bevorzugt C1-C10 Fluoralkylgruppen, insbesondere C2-C6 Fluoralkylgruppen.

10 Ebenso bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane mit C1-C4-Aminoalkylgruppen, insbesondere mit C1-C2-Aminoalkylgruppen.

Insbesondere bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane, die C2-C6 Fluoralkylgruppen, bevorzugt perfluorierte Gruppen, C1-C2-Aminoalkylgruppen und Alkoxygruppen, bevorzugt Methoxy- oder Ethoxygruppen, enthalten.

15 Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Oligo- oder Polysiloxane mit den bevorzugten Fluor- und Aminogruppen und mindestens einer Hydroxygruppe zur Anbindung an die Metalloxidoberfläche.

20 Die erfindungswesentlichen Silane und Siloxane zur Herstellung der erfindungswesentlichen organischen Beschichtung sind z. B. unter dem Handelsnamen Dynasylan® kommerziell erhältlich. Falls dies gewünscht ist, kann eine weitere Anpassung der Pigmenteigenschaften an spezielle Anwendungen durch Zugabe von weiteren Silanen, wie z.B. langkettigen Alkylsilanen oder funktionalisierten Silanen gefördert werden.

25 Die Aufbringung der Siloxane und/oder Silane erfolgt in Lösung bei Temperaturen oberhalb von 60°C, vorzugsweise oberhalb von 70°C. Als Lösemittel eignen sich organische Lösemittel, Wasser oder Mischungen hieraus, bevorzugt wird Wasser verwendet. Die für die Aufbringung der organischen Beschichtung nötige Reaktionszeit liegt bei mindestens 5 Minuten, vorzugsweise erfolgt sie über einen Zeitraum von 10 bis 90 Minuten, kann aber auch beliebig verlängert werden. Das erhaltene Pigment wird nach

30

für den Fachmann gebräuchlichen Methoden aufgearbeitet und isoliert, z. B. durch Filtration, Trocknung und Siebung.

5 Falls gewünscht kann vor dem Aufbringen der erfindungsgemäßen organischen Beschichtung eine der dem Fachmann bekannten anorganischen Nachbeschichtungen auf die beschichteten anorganische Substrate aufgebracht werden, wie z. B. Nachbeschichtungen aus Oxiden und/oder Oxidhydraten von Zirkon, Cer, Aluminium, Silizium, und/oder Titan oder ihrer Mischoxide.

10

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind aufgrund ihrer koloristischen und funktionellen Eigenschaften in einer Vielzahl von Anwendungen einsetzbar. Die Anwendungsmöglichkeiten und der koloristische Effekt dieser Effektpigmente sind durch die erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierung
15 signifikant erweitert. Effektpigmente mit der neuen Oberflächenmodifizierung können Verwendung finden in Farben, Lacken, insbesondere Automobillacken, Industrielacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsanwendungen, kosmetischen Formulierungen, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektro-photographische Druckverfahren, im
20 Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, als Absorber beim Laserschweißen von Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen.

Insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Effektpigmente in
25 Lacken, insbesondere Automobillacken, und die Verwendung in Kunststoffen ist bevorzugt. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmente auch zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten, wie z. B. Granulaten, Chips, Pellets, Briketts, etc.,
30 geeignet. Die Einarbeitung der Pigmente in die jeweiligen Applikationsmedien kann nach allen, dem Fachmann bekannten Verfahren, erfolgen.

Pulverlacke, Automobillacke und Lacke für Außenanwendungen sind besonders bevorzugt, da bei diesen Anwendungen eine Erhöhung der Bewitterungsstabilität besonders vorteilhaft ist.

5 Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Partikel in Pulverlacken verwendet. Besonders bevorzugt sind Polyester-Pulverlacke, Epoxid-Pulverlacke, Polyester-Epoxid-Pulverlacke, Acrylat-Pulverlacke und Gemische dieser Pulverlacke. Besonders bevorzugt können mit den erfindungsgemäßen Effektpigmenten Pulverlack-Beschichtungen mit hoher Luminanz (Helligkeit),
10 starker gerichteter Streuung und/oder mit Mattierung erzielt werden. Da Pulverlacke im wesentlichen nur aus Kunststoffpulvern und Pigmenten bestehen und keine Lösemittel enthalten, entstehen bei der Pulverlackierung weder Lösemittlemissionen noch Lackschlämme und dieses Beschichtungsverfahren ist somit besonders umweltfreundlich.

15 In einer Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäßen Effektpigmente in Mischungen mit Pulverlacken, z. B. in so genannten DryBlends, aufgebracht. Hierbei können die erfindungsgemäßen Partikel in Konzentrationen von ≤ 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des
20 DryBlends eingesetzt werden. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Partikel in Konzentrationen von 2 bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des DryBlends eingesetzt. Aber auch die Verwendung von bis zu 10 Gew.-% ist möglich.

25 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke ist einfach und leicht zu handhaben. Die erfindungsgemäßen Partikel werden mit dem Pulverlack gemischt, z.B. mit einem Schaufel- oder Taumelmischer. Besonders geeignet ist auch das sogenannte Bonding-Verfahren, bei dem die Pulverlackgrundmasse unter Stickstoff als Schutzgas auf eine Temperatur knapp unter dem
30 Erweichungspunkt erwärmt wird, dann das Pigment zugegeben wird und nach dem Mischvorgang der so hergestellte Pulverlack gekühlt wird. Durch dieses Verfahren werden die Effektpigmente mit den Pulverlackpartikeln verklebt, so

dass während der Beschichtung keine Separation Pigment / Pulverlack mehr stattfindet. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass das Overspray problemlos wiederverwendet werden kann. Der erhaltene Pulverlack ist kreislaufstabil, d.h. es findet keine Entmischung bei der Beschichtung statt. Wird der
5 erfindungsgemäße Pulverlack auf das zu beschichtende Material appliziert, so geschieht das in der Weise, dass die Materialoberfläche vollständig mit einer homogenen Pulverlackschicht bedeckt ist.

Der erfindungsgemäße Pulverlack kann auf beliebige Materialien,
10 beispielsweise Eisen, Stahl, Aluminium, Kupfer, Bronze, Messing sowie Metallfolien aber auch leitfähige modifizierte Oberflächen von Glas, Keramik und Beton u. ä., als auch auf nicht leitende Oberflächen wie Holz, Glas, Keramik, Kunststoffen, anorganischen Baustoffen oder anderen Materialien zu dekorativen und/oder schützenden Zwecken aufgebracht werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Effektpigmente in Pulverlacken bzw. Pulverlacke enthaltend diese Effektpigmente. Vorteilhaft können die bevorzugten Effektpigmente verwendet werden, insbesondere die Effektpigmente der
20 bevorzugten Erfindungsvarianten A und B, vor allem deren bevorzugte Varianten. Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Effektpigmente ist, dass mit ihnen Pulverlack-Beschichtungen mit hoher Luminanz (Helligkeit), starker gerichteter Streuung und/oder mit Mattierung erzielt werden können. Insbesondere mit den Effektpigmenten der bevorzugten Erfindungsvarianten A
25 und B, vor allem mit deren bevorzugten Varianten, können solche Beschichtungen erzielt werden.

Die erfindungsgemäßen Partikel können auch vorteilhaft in Abmischung mit Füllstoffe und/oder organischen Farbstoffen und/oder Pigmenten, wie z.B.
30 transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers) und herkömmlichen transparenten,

bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Plättchen auf Basis von Glimmer, Glas, Fe_2O_3 , SiO_2 , etc., verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Partikel können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

5

Als Füllstoffe sind z.B. natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaminharze, Talcum, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Magnesium, Calcium, Zink, BiOCl , Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe zu nennen. Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z.B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

10

15

Die vollständigen Offenbarungen aller aufgeführten Anmeldungen und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt. Für die vorliegende Erfindung bedeutet sowohl die Pluralform eines Begriffs als auch die Singularform eines Begriffs auch die jeweils andere Form, soweit nicht ausdrücklich anderes angegeben ist. Alle Merkmale der vorliegenden Erfindung können in jeder Art miteinander kombiniert werden, es sei denn, dass sich bestimmte Merkmale ausschließen. Dies gilt vor allem für bevorzugte und besonders bevorzugte Merkmale. Weitere Merkmale, Vorteile und Varianten der Erfindung ergeben sich auch aus den Ansprüchen und Beispielen. Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung näher, ohne den Schutzbereich zu beschränken.

20

25

Beispiele

Beispiel 1

30

5 g 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (Dynasylan® F 8261, Evonik) werden mit 200 g Isopropanol gemischt. Nach Zugabe von 20 g Wasser und 10 g Eisessig wird solange (> 3 Stunden) gerührt, bis sich eine klare Lösung bildet. Diese wird in einem heizbaren Mischer mit 1000 g Iriodin® 103 (Merck) gemischt. Nach 40 Minuten wird eine Mischung von 2 g Dynasylan® AMEO

(Aminopropyltriethoxysilan, Evonik) in 100 ml Isopropanol und 5 g Wasser innerhalb 10 Minuten zugegeben und der Ansatz weitere 30 Minuten gemischt, der Ansatz durch Erhitzen auf 120°C getrocknet und mit 63 µm Maschenweite gesiebt.

5

Beispiel 2

100 g Pyrisma® M30-58 Color Space Mass-Tone Orange (Merck) werden in 1L Wasser suspendiert und unter Rühren auf 60°C erhitzt. Mit Essigsäure wird ein pH-Wert von 4 eingestellt und innerhalb 10 Minuten 3,5 g Dynasylan® F8815 (Evonik) zugetropft. Mit Ammoniaklösung wird innerhalb 20 Minuten ein pH-Wert von 8 eingestellt und 30 Minuten nachgerührt. Das Produkt wird nach Filtration bei 120° von Wasser befreit und mit 40 µm Maschenweite gesiebt.

10

Beispiel 3

0,5 g 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (Dynasylan® F 8261) werden mit 50 g Isopropanol gemischt. Nach Zugabe von 2 g Wasser und 1 g Eisessig wird solange (> 3 Stunden) gerührt, bis sich eine klare Lösung bildet. Diese wird bei 40°C zu einer Suspension von 100 g Iriodin® 307 Star Gold (Merck) in 1L Wasser, mit Essigsäure auf pH4 eingestellt, zudosiert. Anschließend werden 0,05 g Dynasylan® DAMO (N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, Evonik) langsam zugetropft und der Ansatz bei 60° 30 Minuten nachgerührt. Nach Filtration und Trocknung bei 120°C wird das Produkt mit 40 µm Maschenweite gesiebt.

15

20

25

Beispiel 4

In einem beheizbaren Mischer werden 1000 Iriodin® 4504 Lava Red (Merck) mit 100 g Wasser vorbenetzt. Dazu werden 35 g Dynasylan® F8815 (Evonik) gegeben, gefolgt von 100 g einer 2,5%igen Ammoniak-Lösung. Der Ansatz wird 30 Minuten bei 60°C gemischt und bei 120°C von Wasser befreit. Anschließend wird das Produkt mit 63 µm Maschenweite gesiebt.

30

Vergleichsbeispiel 5

5 g 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (z.B. Dynasylan® F 8261) werden mit 200 g Isopropanol gemischt. Nach Zugabe von 20 g Wasser und 10 g Eisessig wird solange (> 3 Stunden) gerührt, bis sich eine klare Lösung bildet. Diese wird in einem heizbaren Mischer mit 1000 g Iridin® 103 (Merck) gemischt. Der Ansatz wird weitere 30 Minuten gemischt, durch Erhitzen auf 120°C getrocknet und mit 63 µm Maschenweite gesiebt.

Beispiel 6

Die Bestimmung der Oberflächenenergie der gemäß den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Pigmente und der nicht-behandelten Pigmente erfolgt nach der Methode „liegender Tropfen“ unter Verwendung der Messflüssigkeiten Wasser, 1,2-Dijodmethan, Benzylalkohol und 1,2 Pentandiol mit dem Messgerät DAS 100 der Firma Krüss bei 22-24°C. Auf eine Pigmentschicht werden mittels der Steuer- und Auswerte-Software „DAS 3“, Release 1.7.1 der Firma Krüss halbautomatisch 5 µl große Tropfen aufgesetzt und die Randwinkel zwischen Tropfen und Pigmentschicht-Oberfläche gemessen. Die Auswertung erfolgt nach der Methode von Owens, Wendt, Rabel und Kaelble mittels der o.a. Software.

Die ermittelten Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Oberflächen-Energie [mN/m]	
	Basis-Pigment	modifiziert
1	55,0	6,8
2	58,3	8,9
3	57,8	11,5
4	58,4	7,0
5	55,0	4,8

Beispiel 7 bis 15

Die gemäß den Beispielen 1 bis 5 hergestellten Pigmente und als Vergleich die nicht-behandelten Pigmente werden in einer Konzentration von 5 % in einem handelsüblichen schwarzen Pulverlack (Tiger Drylac Serie 59

hochglänzend) elektrostatisch auf Aluminiumbleche beschichtet und bei 200°C für 10 Minuten eingebrannt. Die Applikation erfolgt im Dryblend- und Bonding-Verfahren. Die Dicke der Beschichtung beträgt 70 bis 90 µm. Die
5 Abriebfestigkeit der Beschichtung wird durch Reiben mit einem Baumwolltuch (100 Hübe) qualitativ bestimmt. Die Helligkeiten und die gerichtete Streuung der Pulverlackierung werden mittels eines Farbmessgerätes (BykMac von BykGardner) bestimmt, der Glanz mit einem micro-TRI-gloss Glanzmessgerät (BykGardner) gemessen.

10 Die gerichtete Streuung wird aus den Helligkeiten der Messwinkel θ 15°, 25°, 45°, 75° und 110° bestimmt:

$$L = \frac{\beta}{\theta^2 + \alpha} + \gamma$$

wobei die Parameter α , β und γ nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate über die Messwinkel $\theta = 15^\circ, 25^\circ, 45^\circ, 75^\circ$ und 110° bestimmt
15 werden. Der Quotient β/α bezeichnet dabei die gerichtete Streuung in der Normalen ($\theta = 0^\circ$). Die ermittelten Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

20

25

30

Tabelle 2

Pigment	Applikation	L*15°	ß/α	Gloss 20°
Beispiel 1	dryblend	94	170	22
Iriodin® 103	dryblend	72	119	42
Beispiel 1	bonding	65	124	43
Iriodin® 103	bonding	56	113	55
Beispiel 2	dryblend	69	129	18
Pyrisma® M30-58 Orange	dryblend	48	108	59
Beispiel 2	bonding	40	104	56
Pyrisma® M30-58 Orange	bonding	42	112	65
Beispiel 3	dryblend	104	197	22
Iriodin® 307 Star Gold	dryblend	74	126	54
Beispiel 3	bonding	48	109	66
Iriodin® 307 Star Gold	bonding	46	112	76
Beispiel 4	dryblend	73	167	11
Iriodin® 4504	dryblend	43	112	60
Beispiel 4	bonding	38	133	56
Iriodin® 4504	bonding	33	137	71

Sämtliche in der Tabelle 2 aufgeführten Panels, enthaltend die nach Beispiel 1 bis 4 hergestellten oder die zugrundeliegenden Pigmente, weisen eine gute bis sehr gute Abriebfestigkeit auf. Dagegen lassen sich nennenswerte Anteile an Pigment aus dem Vergleichsbeispiel 5 von den Panels, die in Dryblend-, aber auch in Bonding-Applikation beschichtet sind, mit wenigen Hieben abreiben.

Aus Tabelle 2 wird deutlich, dass alle erfindungsgemäß hergestellten Pigmente in Dryblend-Anwendung eine signifikant erhöhte Helligkeit (L*15°) und gerichtete Streuung (ß/α) bei gleichzeitig stark reduziertem Glanz (Gloss 20°) aufweisen. Im visuellen Eindruck äußert sich dies durch einen neuartigen, matt-metallischen Effekt. Im Fall von Beispiel 1 (silberweißes Effektpigment) bleibt der Effekt auch bei Anwendung des Bonding-Verfahrens erhalten,

während im Falle von Effektpigmenten mit ausgeprägter Körperfarbe (Beispiele 2 bis 4) im wesentlichen nur die Mattierung erhalten bleibt. Auch bei kleineren und größeren Schichtdicken der Pulverlacke lassen sich diese Effekte beobachten.

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Effektpigmente auf der Basis beschichteter, plättchenförmiger Substrate
dadurch gekennzeichnet, dass auf das Substrat eine organische
Beschichtung als äußere Schicht aufgebracht ist, die Fluoralkylgruppen
und hydrophile Gruppen enthält und aus mindestens einem Siloxan
und/oder mindestens einem Silan aufgebaut ist.
2. Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
hydrophilen Gruppen Aminogruppen sind.
3. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die organische Beschichtung aus
mindestens einem Oligosiloxan und/oder Polysiloxan mit
Fluoralkylgruppen und aminofunktionellen Gruppen besteht.
4. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der Fluoralkylreste
zu den Aminoalkylresten in der organischen Beschichtung 1:2 bis 5:1,
bevorzugt 2:1 bis 5:1, beträgt.
5. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Oberflächenenergie von ≤ 20
mN/m, bevorzugt ≤ 10 mN/m, aufweisen.
6. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5
dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Substrate
ausgewählt sind aus Plättchen aus synthetischem oder natürlichem
Glimmer, Glasplättchen, SiO₂-Plättchen und Al₂O₃-Plättchen und mit
Oxiden und/oder Oxidhydraten des Aluminiums, Siliziums, Eisens, Zinns
und Titans, insbesondere Titandioxid, in der Rutil- oder Anatas-
Modifikation, und Gemischen dieser Verbindungen beschichtet sind.

- 5
7. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Substrate eine äußere Metalloxidschicht aufweisen, auf die die organische Beschichtung aufgebracht ist.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung der Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein beschichtetes, plättchenförmiges Substrat in Wasser oder in einer Flüssigkeit auf wässriger Basis suspendiert wird und zur Aufbringung einer organische Beschichtung mit Siloxanen und/oder Silanen behandelt wird, wobei die Siloxane und Silane Fluoralkylgruppen und hydrophile Gruppen enthalten.
- 15
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Siloxane Oligosiloxane und/oder Polysiloxanen mit Fluoralkylgruppen und Aminogruppen sind.
- 20
10. Verwendung der Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in Pulverlacken.

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/001993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/00
ADD.

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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	WO 02/064682 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; UMEHARA EIJI [JP]; KUNII KOUSHIRO [JP]) 22 August 2002 (2002-08-22) cited in the application	1,2
A	page 8, line 8 - page 12, line 13 -----	3-10
A	DE 10 2006 009129 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 30 August 2007 (2007-08-30) paragraph [0032] - paragraph [0045] -----	1-10
A	DE 10 2007 061701 A1 (ECKART GMBH [DE]) 25 June 2009 (2009-06-25) paragraph [0062] - paragraph [0063]; claims 1-20 -----	1-10



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 application or patent 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

31 October 2013

Date of mailing of the international search report

06/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/001993

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02064682	A1	22-08-2002	CN 1489623 A 14-04-2004
			EP 1360243 A1 12-11-2003
			JP 2004520472 A 08-07-2004
			US 2004069187 A1 15-04-2004
			WO 02064682 A1 22-08-2002

DE 102006009129	A1	30-08-2007	AT 486912 T 15-11-2010
			DE 102006009129 A1 30-08-2007
			EP 1904587 A2 02-04-2008
			US 2009249979 A1 08-10-2009
			WO 2007098887 A2 07-09-2007

DE 102007061701	A1	25-06-2009	DE 102007061701 A1 25-06-2009
			EP 2227508 A1 15-09-2010
			US 2010269733 A1 28-10-2010
			WO 2009077191 A1 25-06-2009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09C1/00

ADD.

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/064682 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; UMEHARA EIJI [JP]; KUNII KOUSHIRO [JP]) 22. August 2002 (2002-08-22) in der Anmeldung erwähnt	1,2
A	Seite 8, Zeile 8 - Seite 12, Zeile 13 -----	3-10
A	DE 10 2006 009129 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 30. August 2007 (2007-08-30) Absatz [0032] - Absatz [0045] -----	1-10
A	DE 10 2007 061701 A1 (ECKART GMBH [DE]) 25. Juni 2009 (2009-06-25) Absatz [0062] - Absatz [0063]; Ansprüche 1-20 -----	1-10



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach
dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-
scheinen 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
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

31. Oktober 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/001993

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02064682 A1	22-08-2002	CN 1489623 A	14-04-2004
		EP 1360243 A1	12-11-2003
		JP 2004520472 A	08-07-2004
		US 2004069187 A1	15-04-2004
		WO 02064682 A1	22-08-2002

DE 102006009129 A1	30-08-2007	AT 486912 T	15-11-2010
		DE 102006009129 A1	30-08-2007
		EP 1904587 A2	02-04-2008
		US 2009249979 A1	08-10-2009
		WO 2007098887 A2	07-09-2007

DE 102007061701 A1	25-06-2009	DE 102007061701 A1	25-06-2009
		EP 2227508 A1	15-09-2010
		US 2010269733 A1	28-10-2010
		WO 2009077191 A1	25-06-2009
