

(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

3. April 2014 (03.04.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/048887 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/62 (2006.01) C09C 3/10 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/069762

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. September 2013 (24.09.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2012 109 055.6

25. September 2012 (25.09.2012) DE

(71) Anmelder: ECKART GMBH [DE/DE]; Günterstal 4,
91235 Hartenstein (DE).

(72) Erfinder: HÖFENER, Sebastian; Ostendstr. 196 b,
90482 Nürnberg (DE). STRUCK, Oliver; Schmiedstr. 12,
91239 Henfenfeld (DE).

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

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

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, SA, 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: COATED FERROMAGNETIC METAL PIGMENTS, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : BESCHICHTETE FERROMAGNETISCHE METALLPIGMENTE, VERFAHREN ZU DEREN
HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to coated metal pigments which comprise a metal core and a coating surrounding the metal core. At least 60 wt.% of the metal core consists of at least one ferromagnetic metal. The coating surrounding the metal core has at least one surrounding metal oxide layer and at least one surrounding chemically nonreactive plastic layer, the content of the at least one metal oxide layer being at least 9 wt.% and the content of the at least one plastic layer being at least 0.4 wt.%, in each case based on the weight of the uncoated metal pigment, and the at least one metal oxide layer surrounding the metal core is not an oxidation product of the metal core. The invention further relates to a method for producing the metal pigments and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft beschichtete Metallpigmente, wobei die Metallpigmente einen Metallkern und eine den Metallkern umhüllende Beschichtung umfassen, wobei der Metallkern zu mindestens 60 Gew.-% aus mindestens einem ferromagnetischen Metall besteht, die den Metallkern umhüllende Beschichtung mindestens eine umhüllende Metalloxidschicht und mindestens eine umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht aufweist, wobei der Gehalt der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens 9 Gew.-% und der Gehalt der mindestens einen Kunststoffschicht mindestens 0,4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigments, beträgt, wobei die mindestens eine den Metallkern umhüllende Metalloxidschicht kein Oxidationsprodukt des Metallkerns darstellt. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Metallpigmente als auch deren Verwendung.



WO 2014/048887 A1

Beschichtete ferromagnetische Metallpigmente, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft beschichtete magnetische Metallpigmente sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die Erfindung betrifft weiterhin Beschichtungsmittel umfassend beschichtete magnetische Metallpigmente sowie beschichtete Gegenstände.

Die DE 10114446 A1 beschreibt plättchenförmige Eisenpigmente, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus reduzierend behandeltem Carbonyleisenpulver hergestellt werden. Die offenbarten Eisenpigmente sind ferromagnetisch, jedoch unbeschichtet und beispielsweise korrosionsanfällig. Beim Austrocknen einer diese Eisenpigmente enthaltenden Metallpaste besteht die große Gefahr, dass die trockenen Eisenpigmente zu einer Selbstentzündung führen.

Die DE 10114445 A1 offenbart plättchenförmige, metalloxidbeschichtete Weicheisenpigmente, welche einen gewissen, für manche Anwendungen jedoch unzureichenden Korrosionsschutz aufweisen. Zudem zeigten diese Pigmente ein sehr schlechtes Applikationsverhalten im Pulverlack.

In der WO 2007/017195 A2 werden Metalleffektpigmente mit einer Beschichtung behandelt. Die Beschichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie eine anorganisch/organische Mischschicht umfasst. Die Mischschicht enthält dabei ein anorganisches Netzwerk und wenigstens eine organische Komponente, wobei die organische Komponente ein organisches Oligomer und/oder Polymer ist, das wenigstens teilweise mit dem anorganischen Netzwerk über einen oder mehrere

organische Netzwurkbildner kovalent verbunden ist. Die Herstellung von anorganisch/organischen Mischschichten ist jedoch prozesstechnisch aufwendig.

Aus der WO 2005/063897 A2 sind ebenfalls allgemein Metalleffektpigmente mit Beschichtung bekannt. Diese Metalleffektpigmente sind mit chemisch vernetzbaren und/oder unter Einwirkung von Wärme, IR-Strahlung, UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlen vernetzbarem oligomeren und/oder polymeren Bindemittel beschichtet. Diese chemisch noch reaktive Bindemittelbeschichtung erlaubt nach Applikation des Metallpigmentes mit dem Bindemittel eines Lackes oder einer Druckfarbe eine Umsetzung. Unter der Bindemittelbeschichtung kann eine Vorbeschichtung mit SiO₂ angeordnet sein.

Die EP 1 541 642 A1 offenbart magnetische Pigmente, welche ohne Beschichtung in einen Lack eingearbeitet werden. Nachfolgend erfolgt eine Aushärtung bei 82 °C. Durch das Fehlen einer Schutzschicht sind diese Pigmente oxidationslabil und verfärben sich bei höheren Aushärtetemperaturen wie sie z.B. im Pulverlack (200 °C) und im Coil coating Lack (280°C) üblich sind. Diese Verfärbung führt zu nicht reproduzierbaren Farbtönen. Ferner zeigte sich, dass derart ungeschützte Pigmente trotz des umgebenden Lacks nicht genügend vor Säure- und Baseangriffen geschützt sind.

Die DE 198 20 112 A1 offenbart mit reaktiven Orientierungshilfsmitteln beschichtete Effektpigmente. Gegenstand dieser Anmeldung sind im Wesentlichen Aluminiumeffektpigmente, die mit einer Beschichtung aus Metalloxiden oder Polymeren beschichtet sein können. Auf dieser Beschichtung sind sodann Orientierungshilfsmittel angeordnet, die eine kovalente Anbindung an das Bindemittel einer Farbe oder eines Lackes ermöglichen.

Aus der DE 40 30 727 A1 sind kunstharzbeschichtete Metalleffektpigmente, insbesondere Aluminiumeffektpigmente, bekannt.

Aus der US 2009/0117281 A1 ist eine Doppelbeschichtung von Metalleffektpigmenten aus SiO₂ und einem Kunstharz bekannt. Diese Beschichtung ermöglicht den Einsatz der Metallpigmente in wässrigen Formulierungen und bewirkt

eine verbesserte Chemikalienstabilität und Wasserbeständigkeit der damit applizierten Filme. Die US 2009/0117281 A1 betrifft die Verwendung von Aluminiumeffektpigmenten und Aluminiumlegierungseffektpigmente.

Metalleffektpigmente mit verbesserter Chemikalienbeständigkeit werden ebenfalls in der WO 2008/095697 A1 beschrieben. Gemäß der Lehre der WO 2008/095697 A1 werden die Metalleffektpigmente mit einer homogenen Kunstharzbeschichtung versehen.

Mit Ausnahme der WO 2009/149834 A2 und der WO 2008/095697 A1 betrifft der vorstehend angeführte Stand der Technik grundsätzlich die Beschichtung von Aluminiumeffektpigmenten, um korrosionsstabile Aluminiumeffektpigmente bereitzustellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Pigmente bereitzustellen, welche insbesondere in einem Pulverlack applizierbar und geeignet sind, einen besonderen optischen Effekt infolge ihrer Orientierbarkeit zu liefern. Vorzugsweise zeichnen sich derartige Pigmente durch eine gute Deckung bei einer Pulverlackbeschichtung auf. Des Weiteren sollen die Pigmente zu glanz- und farbstabil sein und einen deutlichen optischen Effekt beispielsweise in Form eines klar erkennbaren Bildes nach einer magnetischen Ausrichtung aufweisen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch Bereitstellung von beschichteten Metallpigmenten gemäß Anspruch 1 oder Aspekt 1 gelöst, wobei die Metallpigmente einen Metallkern und eine den Metallkern umhüllende Beschichtung umfassen, wobei der Metallkern zu mindestens 60 Gew.-% aus mindestens einem ferromagnetischen Metall besteht, wobei die den Metallkern umhüllende Beschichtung mindestens eine umhüllende Metalloxidschicht und mindestens eine umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht aufweist, wobei der Gehalt der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens 9 Gew.-% und der Gehalt der mindestens einen Kunststoffschicht mindestens 0,4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigments, beträgt, und

wobei die mindestens eine den Metallkern umhüllende Metalloxidschicht kein Oxidationsprodukt des Metallkerns darstellt.

Bevorzugte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Metallpigmente, vorzugsweise Metalleffektpigmente, sind in den Unteransprüchen 2 bis 10 oder den Aspekten 2 bis 18 angegeben.

Ferner wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch Bereitstellung eines Beschichtungsmittel oder Kosmetikums gelöst, das die erfindungsgemäßen Metallpigmente, vorzugsweise Metalleffektpigmente, enthält. Bevorzugte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind in dem Unteranspruch 12 oder dem Aspekt 20 angegeben.

Zudem wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch einen beschichteten Gegenstand gelöst, der die erfindungsgemäßen Metallpigmente, vorzugsweise Metalleffektpigmente, enthält oder aufweist oder der das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel aufweist.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird zudem durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallpigmenten, vorzugsweise Metalleffektpigmente, in einem Beschichtungsmittel oder Kosmetikum gelöst. Bevorzugte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Verwendungen sind in dem Anspruch 14 oder den Aspekten 24 bis 25 angegeben.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird ferner durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines der erfindungsgemäßen Metallpigmente gelöst, das die folgenden Schritte umfasst:

- (1a) Beschichten von ferromagnetischen Metallpigmenten mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht,
- (1b) Beschichten der in Schritt (1a) erhaltenen metalloxidbeschichteten ferromagnetischen Metallpigmente mit dem (den) Edukt(en) mindestens einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,

(1c) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (1b) mit dem (den) Edukt(en) einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,

oder

(2a) Beschichten der ferromagnetischen Metallpigmente mit dem (den) Edukt(en) mindestens einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,

(2b) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (2a) mit dem (den) Edukt(en) einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,

(2c) Beschichten der in Schritt (2b) erhaltenen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten Metallpigmente mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht.

Insbesondere ist es bevorzugt, dass es sich bei den vorgenannten Metallpigmenten um Metalleffektpigmente, d.h. plättchenförmige Metallpigmente, handelt. Weitere bevorzugte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Verwendungen sind in den Aspekten 27 bis 29 angegeben.

Ferromagnetische Metallpigmente werden gelegentlich in Beschichtungsmitteln eingesetzt, wie beispielsweise Druckfarben, um Metallic-Effekte hervorzurufen, wobei die Orientierung der ferromagnetischen Metallpigmente in einem Applikationsmedium, beispielsweise einer Druckfarbe, durch Anlegen eines Magnetfeldes gezielt beeinflusst werden kann. So werden beispielsweise die Ferricon-Pigmente der Eckart GmbH für den Flexo-, Tief- und Siebdruck angeboten. Problem ist jedoch beispielsweise, dass bei hohen Temperaturen, wie sie bei Beschichtungsverfahren wie der Pulverlackbeschichtung oder der Coil-Coating Beschichtung auftreten, eine Oxidation der Eisenpigmente auftreten kann, was unter anderem in Farbänderungen der Pigmente resultieren kann. Ferner können beispielsweise Eisenpigmente Eisenionen freisetzen, welche mit Bestandteilen eines Beschichtungsmittels wechselwirken können und beispielsweise als Katalysator zu unerwünschten Polymerisationen oder Gelierungen in Lacksystemen führen können. Ferner zeigen die unbeschichteten Eisenpigmente überraschenderweise ein schlechtes Deckungsvermögen.

Eine Besonderheit der magnetischen Metallpigmente ist deren Ausrichtbarkeit in einem Magnetfeld, wodurch diese Pigmente zur Erzielung besonderer, insbesondere optischer, Effekte eingesetzt werden können. Da diese Besonderheit einen Großteil des Interesses an diesen Pigmenten begründet, sind Änderungen der Pigmente, welche diese Eigenschaft beeinträchtigen, wenig erstrebenswert. So wird beispielsweise durch das Aufbringen großer Massen an Beschichtungen die Gesamtmasse der Teilchen erhöht, wodurch die Ausrichtbarkeit dieser Pigmente in einem Magnetfeld erschwert oder unmöglich gemacht wird. Die zur Ausrichtung der Pigmente zur Verfügung stehende Kraft wird durch die Menge an magnetischem Material im einzelnen Pigment und durch die Stärke des Magnetfeldes wesentlich bestimmt. Eine Erhöhung der Stärke des Magnetfeldes ist aus technischen oder wirtschaftlichen Gründen in der Regel nicht möglich.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass durch eine gezielte Kombination von Beschichtungen und insbesondere durch Wahl der Mengenverhältnisse dieser Beschichtungen eine optimierte Stabilität, beispielsweise gegenüber Oxidation, erreicht wird, während gleichzeitig die einzelnen Pigmente noch magnetisch genug sind, um eine gute Ausrichtung in einem Magnetfeld zu erreichen.

Es hat sich darüber hinaus überraschenderweise gezeigt, dass Metallpigmente mit einem erfindungsgemäßen wenigstens zweischichtigen Beschichtungsaufbau mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht und mindestens einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht sich durch eine besondere Stabilität auch gegenüber mechanischen Einflüssen, beispielsweise abrasiven Einflüssen, auszeichnen.

Ohne dass es als Einschränkung der vorliegenden Erfindung verstanden werden soll, wird vermutet, dass die mechanische Stabilität beispielsweise von erfindungsgemäßen Metallpigmente mit außenliegender chemisch nichtreaktiver Kunststoffschicht darauf zurückzuführen ist, dass die vorgenannte chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht über eine gewisse Elastizität verfügt, d.h. nicht spröde ist. Somit können mechanische Kräfte, die auf die erfindungsgemäßen Metallpigmente einwirken, durch die äußere umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht abgefedert werden.

Der Begriff "Metallpigment" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst sphärische und plättchenförmige Metallpartikel, sofern dies nicht anders spezifiziert ist. Der Begriff "Metalleffektpigment" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet plättchenförmige Metallpartikel.

Als besonders vorteilhaft haben sich die erfindungsgemäßen plättchenförmigen Metallpigmente erwiesen, welche auch als Metalleffektpigmente bezeichnet werden. Hierbei ermöglicht deren Plättchenform eine gerichtete Reflexion von elektromagnetischer Strahlung wie beispielsweise sichtbarem Licht vergleichbar einem Spiegel. Durch eine gezielt abweichende Ausrichtung entsprechender Pigmente durch ein Magnetfeld, ist es möglich, einen deutlichen optischen Effekt zu erzielen. Durch die Anlegung eines Magnetfeldes werden die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente ausgerichtet und somit in der Beschichtung ein Muster erzeugt. Ein Beispiel entsprechend beschichteter pulverlackbeschichteter Bleche findet sich in Abbildung 1.

Bei weiteren Ausführungsformen weisen die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente, insbesondere Eiseneffektpigmente, ein Aspektverhältnis in einem Bereich von 2000:1 bis 5:1, weiter bevorzugt von 1150:1 bis 15:1, noch weiter bevorzugt bis 850:1 bis 20:1, auf. Der Begriff "Aspektverhältnis" oder "Größen-Dicken-Verhältnis" im Sinne der Erfindung beschreiben das Verhältnis von Größe und Dicke dieser Pigmente und berechnet sich gemäß $\text{Aspektverhältnis} = D_{50} : h_{50}$. Mit D_{50} wird der mittlere Durchmesser und mit h_{50} die mittlere Dicke der Metalleffektpigmente angegeben. Insbesondere ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass das Aspektverhältnis der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente in einem Bereich von 700:1 bis 90:1, vorzugsweise in einem Bereich von 670:1 bis 120:1 und weiter bevorzugt in einem Bereich von 650:1 bis 150:1 liegt.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente umfassen einen Metallkern und eine den Metallkern umhüllende Beschichtung. Der Metallkern besteht hierbei zu mindestens 60 Gew.-% aus mindestens einem bei Raumtemperatur (25 °C) ferromagnetischen Metall, bezogen auf der Gewicht des unbeschichteten Metallpigments. Neben den

ferromagnetischen Metalle, welche bereits in ihrer Reinform ferromagnetische Eigenschaften zeigen, wie Eisen, Kobalt und Nickel, können auch Legierungen eingesetzt werden wie AlNiCo, SmCo, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ und NiFeCo-Legierungen. Besonders bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Eisen, Kobalt und Nickel, insbesondere von Eisen.

Bei bevorzugten Ausführungsformen besteht Metallkern zu mindestens 50 Gew.-%, weiter bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, aus Eisen, bezogen auf der Gewicht des Metallkerns. Das Eisen kann hierbei in elementarer Form oder auch beispielsweise als Oxid in Form einer oberflächlichen Oxidschicht vorliegen. Der Begriff "elementares Metall" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass das betreffende Metall im Oxidationszustand 0 vorliegt, d.h. dass es weder oxidiert noch reduziert vorliegt. Hierbei kann das elementare Metall auch als Legierungsbestandteil vorliegen. Der Begriff "Metallkern" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet das unbeschichtete Metallpigment.

Ferner kann es bevorzugt sein, dass der Metallkern zu mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 97 Gew.-%, weiter bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-% und noch weiter bevorzugt zu mindesten 99,9 Gew.-% aus ferromagnetischen Metall, insbesondere Eisen, besteht, jeweils bezogen auf der Gewicht des Metallkerns ohne Sauerstoff. Das Eisen kann hierbei in elementarer Form oder auch beispielsweise als Oxid in Form einer oberflächlichen Oxidschicht vorliegen. Durch den hohen Anteil an ferromagnetischem Metall können auch mit sehr schwachen Magneten deutliche Effekte oder mit starken Magneten extrem kontrastreiche Effekte erzielt werden. Insbesondere ist es bevorzugt, dass der Metallkern vollständig aus Eisen besteht, wobei nur Spuren Mengen weitere Bestandteile enthalten sind. Der Begriff "Spurenmenge" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet Mengen von insgesamt höchstens 0,01 Gew.-%.

Bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung ist es bevorzugt, spezifische Legierungen, insbesondere Stahllegierungen, einzusetzen, wobei durch das gezielte Zulegieren von Bestandteilen spezifische Eigenschaften erzielt werden. Beispielsweise kann unter Einsatz von Chrom die Korrosionsbeständigkeit von eisenhaltigen Pigmenten erhöht werden. Dies ermöglicht beispielsweise die

Verringerung oder gar Verhinderung einer Oxidation des Pigments vor der Aufbringung der erfindungsgemäßen Beschichtung. Infolge des geringeren Anteils an ferromagnetischen Metall sinkt jedoch die Kontraststärke bei angelegtem Magnetfeld mit identischer Magnetfeldstärke, so dass derartige Pigmente beispielsweise besonders geeignet sind für weniger kontrastreiche Motive bei denen größeren Wert auf beispielsweise einen besonders starken Glanz der einzelnen Pigmente gelegt wird. Besonders bevorzugte Beispiele entsprechender Legierungspigmente sind Stahlpigmente.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden eisenhaltige Metallkerne verwendet. Eisenhaltige Pigmente im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnen Pigmente, welche mindestens 60 Gew.-% Eisen umfassen, bezogen auf der Gewicht des Metallkerns ohne Sauerstoff. Hierbei ist es besonders bevorzugt entweder Eisenpigmente oder ferromagnetische Stahlpigmente zu verwenden. Der Begriff "Eisenpigment" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass der Metallkern zu mindestens 90 Gew.-% aus Eisen besteht. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Eisenpigmente zu mindestens 97 Gew.-%, weiter bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-%, noch weiter bevorzugt zu mindesten 99,5 Gew.-% aus Eisen bestehen. Der Begriff "Stahlpigment" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass der Metallkern zu mindestens 70 Gew.-% aus Eisen besteht, zu mindestens 80 Gew.-% aus Eisen, Kobalt und Nickel besteht und mindestens 2, vorzugsweise mindestens 3 Metalle als Legierungsbestandteile neben Eisen mit einem Anteil von mehr als 1 Gew.-% umfasst. Die vorgenannten Gewichtsprozent beziehen sich jeweils auf das Gewichts des Metallkerns ohne Sauerstoff, welcher beispielsweise in Form einer oberflächlichen Oxidationsschicht vorhanden sein kann. Beispiele von Metallen, welche als Legierungsbestandteile eingesetzt werden können sind Wolfram, Molybdän, Vanadium, Kobalt, Nickel, Niob, Chrom, Silizium und Mangan.

Der Begriff "ferromagnetisch" im Sinne der vorliegenden Erfindung entspricht dem Fachmann geläufigen Begriff. Beispiele ferromagnetischer Metalle sind Eisen, Kobalt und Nickel. In derartigen Metallen bilden sich Weissche Bezirke aus, welche Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der entsprechenden Stoffe ausüben. Sie sind ferner gekennzeichnet durch die Curie Temperatur, welche die Temperatur

beschreibt, über der die ferromagnetischen Eigenschaften verloren gehen. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen ferromagnetischen Metalle eine Curie Temperatur von mindestens 100 °C, vorzugsweise von mindestens 150 °C, noch weiter bevorzugt von mindestens 250 °C und am meisten bevorzugt von mindestens 400 °C aufweisen.

Ein weiteres Merkmal ferromagnetischer Metalle ist eine hohe relative Permeabilität ($\mu_r \gg 1$). Die relative Permeabilität ist naturgemäß der zur Messung eingesetzten Magnetfeldstärke abhängig, weshalb Bereiche dieses Wertes angegeben werden. Theoretisch wird hierbei durch ein kontinuierliches Erhöhen des angelegten Magnetfeldes eine Sättigungsmagnetisierung erreicht, was in einer Annäherung der relativen Permeabilität an 1 resultiert. Vorzugsweise liegt die Obergrenze der relativen Permeabilität des betreffenden Metalles μ_r bei > 75 , weiter bevorzugt bei > 150 , noch weiter bevorzugt bei > 250 und noch weiter bevorzugt bei > 350 , jeweils gemessen bei 20 °C. Die Messung der Permeabilität kann beispielsweise mittels der Gouy-Waage oder mittels SQUIDs erfolgen.

Insbesondere ist es bevorzugt, dass es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Metallkernen um keine Nanopartikel handelt. Unter dem Begriff "Nanopartikel" im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Partikel im Nanometerbereich, insbesondere mit einer mittleren Partikelgröße von weniger als 200 nm, verstanden.

Bei weiteren Ausführungsformen weisen die plättchenförmigen Metallkerne ein Aspektverhältnis in einem Bereich von 2000:1 bis 5:1, weiter bevorzugt von 1150:1 bis 15:1, noch weiter bevorzugt von 850:1 bis 20:1, auf. Der Begriff "Aspektverhältnis" oder "Größen-Dicken-Verhältnis" im Sinne der Erfindung beschreiben das Verhältnis von Größe und Dicke entsprechender Pigmente und berechnet sich gemäß $\text{Aspektverhältnis} = D_{50} : h_{50}$. Insbesondere ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass das Aspektverhältnis der plättchenförmigen Metallkerne in einem Bereich von 700:1 bis 90:1, vorzugsweise in einem Bereich von 670:1 bis 120:1 und weiter bevorzugt in einem Bereich von 650:1 bis 150:1 liegt.

Bei Anwendungen, in denen hohe metallische Glanzwerte ohne gravierende Farbänderungen durch Oxidation des Metallkernes gewünscht sind, ist es bevorzugt,

dass die erfindungsgemäßen Metallkerne zum Großteil in elementarer Metallform vorliegen. Bei weiteren Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass der Sauerstoffgehalt des Metallkerns höchstens 15 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 12 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 8 Gew.-%, noch weiter bevorzugt höchstens 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens 3 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Metallkerns.

Sofern jedoch eine Einfärbung der Eisenpigmente zur Erzielung spezifischer Farbtöne ohne den Einsatz von Farbpigmenten oder um in Kombination mit Farbpigmenten spezifische Farbtöne zu erzielen gewünscht ist, kann mittels einer gezielten Oxidation eine farbgebende Oxidschicht auf der Oberfläche der Metallkerne erzeugt werden.

Die erfindungsgemäßen Eisenpigmente sind gekennzeichnet durch einen sehr hohen Anteil an Eisen. Beispielsweise ist es bevorzugt sehr reines Eisen einzusetzen, welches durch die Zersetzung von dampfförmigen Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Hohlraumzersetzern hergestellt wird. Dieses weist einen Eisengehalt von ca. 97 Gew.-% auf und enthält noch ca. 1,5 Gew.-% Kohlenstoff und ca. 1 Gew.-% Sauerstoff. Durch weitere Reduktion entsprechender dieses Eisenpulvers können die Verunreinigungen weiter entfernt werden, so dass ein Eisengehalt von mindestens 99,5 Gew.-% erreicht wird. Die Verwendung derartiger Pigmente ist besonders bevorzugt, da dieses hochreine Eisen eine hohe Duktilität aufweist und daher besonders leicht zu besonders hochwertigen Eiseneffektpigmenten vermahlen bzw. verformt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Stahlpigmente sind ferner vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass sie höchstens 1,8 Gew.-%, weiter bevorzugt höchstens 1,5 Gew.-%, Kohlenstoff enthalten, bezogen auf das Gewicht des Metallkerns ohne Sauerstoff.

Die erfindungsgemäßen Stahlpigmente zeigen zwar typischerweise eine schlechtere Magnetisierung als die erfindungsgemäßen Eisenpigmente, jedoch ermöglicht das Zulegieren weiterer Legierungsbestandteile das Maßschneiden gewünschter Stoffeigenschaften, um gewünschten Anforderungen gerecht zu werden.

Insbesondere ist es bevorzugt Edelstahllegierungen zu verwenden, um eine erhöhte Stabilität des Metallkerns zu erzielen. Dies ermöglicht beispielsweise die Vereinfachung der Prozessführung, da reines Eisen in feinteiliger Form pyrophor ist und zur Selbstentzündung neigt. Aus diesen Gründen ist eine Absättigung der Oberfläche beispielsweise in Form einer definierten oberflächlichen Oxidation erforderlich und/oder es müssen bis zur Aufbringung der erfindungsgemäßen Beschichtung erhöhte sicherheitstechnische Anforderungen erfüllt werden. Der Einsatz von Edelstahlpigmenten ermöglicht daher beispielsweise die verfahrenstechnisch deutlich vereinfachte Bereitstellung von eisenhaltigen Pigmenten mit verringerter oder sogar ohne oberflächliche Oxidationsschicht. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Stahlpigmente mindestens 7 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 12 Gew.-% Chrom umfassen, jeweils bezogen auf das Gewicht des Metallkerns ohne Sauerstoff.

Die erfindungsgemäß genutzten Metallkerne können in verschiedenen Formen vorliegen. So können beispielsweise sphärische oder annähernd sphärische Pigmente genutzt werden, wenn insbesondere haptische Effekte erzielt werden sollen und optische Effekt zu vernachlässigen oder gar unverwünscht sind. Insbesondere sind jedoch plättchenförmige Metallkerne bevorzugt, welche besonders interessante optische Eigenschaften aufgrund einer gerichteten Reflexion des Lichts bieten. Die Reflexion von einfallendem Licht kann deutlich erkennbar durch eine Ausrichtung der erfindungsgemäßen beschichteten Metalleffektpigmente in einem Magnetfeld verändert werden.

Da die erfindungsgemäßen Beschichtungen gleichmäßig auf die Oberfläche der Metallkerne aufgebracht werden, ähnelt die Form des erfindungsgemäßen beschichteten Metallpigmente typischerweise stark der Form der eingesetzten Metallkerne. Mithin bleibt beispielsweise ein Plättchenform auch nach Aufbringung der erfindungsgemäßen Beschichtung erhalten.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente sind gekennzeichnet durch mindestens eine Metalloxidschicht und mindestens eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht, welche den Metallkern umhüllen. Vorzugsweise sind sowohl die Metalloxidschicht als

auch die chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht distinkte Schichten, mithin keine Mischschichten.

Überraschenderweise zeigte sich hierbei, dass beispielsweise die Applikationsfähigkeit von Metallpigmenten in einem Pulverlack mittels der erfindungsgemäß aufzubringenden Beschichtung deutlich verbessert wird. Ferner zeigte sich überraschenderweise, dass durch optimierte Wahl der Gewichtsverhältnisse von Metalloxidbeschichtung zu der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht die Beschichtung insgesamt dünner gestaltet werden kann, während gleichzeitig eine hohe Stabilität der entsprechenden Pigmente, beispielsweise gegenüber oxidierenden Bedingungen und gute Applikationseigenschaften beispielsweise als Bestandteil eines Pulverlackbeschichtungsmittels gegeben ist.

Bei weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen ist wenigstens eine der erfindungsgemäßen umhüllenden Metalloxidschichten zwischen Metallkern und wenigstens einer der erfindungsgemäß umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht angeordnet. Ein derartiger Schichtaufbau hat sich als besonders effektiv beispielsweise bei einer erhöhten Chemikalienbeständigkeit erwiesen. Auch verhindert ein Schichtaufbau mit einer umhüllenden Metalloxidschicht, wobei diese Metalloxidschicht nicht ein Oxidationsprodukt des Metallkernes ist, und einer nachfolgend angeordneten chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht den Austritt von Metallionen, beispielsweise von Eisenionen aus einem eisenhaltigen Metallkern, in das Umgebungsmedium, beispielsweise einen Pulverlack.

Bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung ist wenigstens eine erfindungsgemäß aufzubringende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht zwischen dem Metallkern und wenigstens einer erfindungsgemäß aufzubringenden umhüllenden Metalloxidschicht angeordnet. Metallpigmente mit einem derartigen Schichtaufbau sind beispielsweise durch eine besondere Härte gekennzeichnet.

Pigmente mit einer außenliegenden harten Metalloxidschicht können von Vorteil sein, wenn die Metallpigmente nach Aufbringung, beispielsweise in Form eines Pulverlacks, an der Oberfläche einer Beschichtung, beispielsweise eines Lackes,

angeordnet sind und gegenüber mechanischen, beispielsweise abrasiven, Einwirkungen ausgesetzt sind. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Pigmente einen geringeren, vorzugsweise keinen, Abrieb zeigen und mithin verschleißbeständig sind.

Selbstverständlich können in einem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel neben den erfindungsgemäßen Metallpigmente auch Farbpigmente enthalten sein. Die Farbpigmente dienen einer gewünschten Einfärbung des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels.

Erfindungsgemäß können die beschichteten Metallpigmente auch direkt eingefärbt sein, um gewünschte Farbeffekte, beispielsweise bei Verwendung in einem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zu erzielen.

Hierbei können neben der vorgenannten Methode einer gezielten Oxidation der Oberfläche von Eisenpigmenten auch beispielsweise Farbpigmenten in mindestens eine der erfindungsgemäß aufzubringenden Schichten eingebracht werden.

Alternativ kann beispielsweise auch eine farbgebende Schicht unter den erfindungsgemäß aufzubringenden Beschichtungen angeordnet sein.

Dies ermöglicht einerseits die Bereitstellung eines breiteren Spektrums an erfindungsgemäßen Metallpigmenten und somit ein breites Farbspektrum. Andererseits wird jedoch die Formulierung entsprechender Beschichtungsmittel deutlich vereinfacht und es ergeben sich vielfältige andere Vorteile. So können beispielsweise sehr feine farbgebende Partikel eingesetzt werden, welche ansonsten beispielsweise aufgrund beispielsweise starker Staubbildung oder Agglomerationsneigung infolge Hygroskopie schlechter formuliert werden können. Auch muss keine Auftrennung entsprechender Beschichtungsmittelbestandteile befürchtet werden, wodurch ein inhomogenes Beschichtungsbild verursacht werden würde. Ferner werden entsprechende Farbpigmente durch die umhüllende Beschichtung abgeschirmt, wodurch diese beispielsweise geschützt und/oder Wechselwirkungen mit Bestandteilen des Beschichtungsmittels minimiert oder unterbunden werden.

Unter dem Begriff der „chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass die Kunststoffschicht im Wesentlichen vollständig, vorzugsweise vollständig, ausgehärtet ist. Diese ausgehärtete Kunststoffschicht reagiert mithin nicht wesentlich mit dem Bindemittel eines Beschichtungsmittels, wie zum Beispiel eines Lackes, beispielsweise eines Pulverlackes, oder einer Farbe. Gemäß einer bevorzugten Variante findet keine Reaktion zwischen der ausgehärteten Kunststoffschicht und dem Bindemittel eines Beschichtungsmittels statt.

Keinesfalls handelt es sich somit bei der „chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht“ um eine Beschichtung aus noch nicht ausgehärtetem Bindemittel, wie sie in der WO 2005/063897 A2 offenbart sind. Ein Bindemittel ist dadurch charakterisiert, dass es erst später in der Anwendung, beispielsweise als Harz/Härterssystem oder durch radikalische Polymerisation, aushärtet. In diesem Fall jedoch sind die Metallpigmente irreversibel in den ausgehärteten Pulverlack eingebunden.

Der Gewichtsanteil der Kunststoffschichten, bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigmentes, hängt wesentlich von der spezifischen Oberfläche des unbeschichteten Metallpigments ab. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen liegt der Gewichtsanteil der mindestens einen Kunststoffschicht bei mindestens 0,9 Gew.-%, vorzugsweise bei mindestens 1,2 Gew.-%, weiter bevorzugt bei mindestens 1,5 Gew.-% und noch weiter bevorzugt bei mindestens 1,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Metallkerns.

Insbesondere ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der mindestens einen Kunststoffschicht in einem Bereich von 0,4 bis 23 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 21 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 1,2 bis 18 Gew.-%, weiter bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 16 Gew.-% und noch weiter bevorzugt im Bereich von 1,7 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Metallkerns, liegt.

Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen besteht die wenigstens eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht im Wesentlichen aus einem Kunststoff, der aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyacrylamid,

Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyamid, Polyalken, Polydien, Polyalkin, Polyalkylenglycol, Epoxidharz, Polyester, Polyether, Polyol, Polyurethan, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat und Mischungen hiervon, ausgewählt wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform besteht die wenigstens eine Kunststoffschicht im Wesentlichen aus einem Kunststoff, der aus der Gruppe, bestehend aus Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyurethan, Polyester und Mischungen davon, ausgewählt wird. Metallpigmente mit mindestens einer derartigen Kunststoffschicht zeichnen sich beispielsweise durch eine erhöhte UV-Beständigkeit aus. Eine erhöhte UV-Stabilität ist dann erwünscht, wenn die erfindungsgemäßen Metallpigmente bei Außenanwendungen verwendet werden, wie beispielsweise in einem Automobillack, einem Fassadenlack, etc..

Als besonders geeignete Kunststoffe zur Herstellung von Kunststoffschichten mit erhöhter UV-Beständigkeit haben sich beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate oder deren Mischungen erwiesen. Bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung besteht die wenigstens eine Kunststoffschicht daher im Wesentlichen aus Polyacrylaten und/oder Polymethacrylaten.

Als Monomere für die Herstellung von Polyacrylaten und Polymethacrylaten werden beispielsweise Isoamylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Butoxyethylacrylat, Ethoxy-diethylenglycolacrylat, Methoxy-triethylenglycolacrylat, Methoxy-polyethyleneglycolacrylat, Methoxydipropylenglycolacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxy-polyethylenglycolacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Isobornylacrylate, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylat, 2-Acryloyloxyethylsuccinsäure, 2-Acryloyloxyethylphthalsäure, 2-Acryloyloxyethyl-2-hydroxyethylphthalsäure, Triethylenglycoldiacrylat, Neopentylglycoldiacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat, 1,9-Nonandioldiacrylat, Dimethyloltricyclodecanediacrylat, Trimethylolpropanetriacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Dipentaerythritolhexaacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isomyristylacrylat, Isostearylacrylat, 2-Ethylhexyldiglycolacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 2-Acryloyloxyethylhexahydrophthalsäure, Hydroxypivalinsäure Neopentylglycoldiacrylat, Polytetraethylenglycoldiacrylat, Ditrithylolpropanetetraacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-

Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, n-Laurylmethacrylat, Tridecylmethacrylat, n-Stearylmetacrylat, Methoxydiethylenglycolmethacrylat, Methoxypolyethylenglycolmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Tetrahydrofurfuralmethacrylat, Benzylmethacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat, 2-Methacryloyloxyethylsuccinsäure, 2-Methacryloyloxyethylhexahydrophthalsäure, 2-Methacryloyloxyethyl-2-hydroxypropylphthalat, Ethyleneglycoldimethacrylat, Diethyleneglycoldimethacrylat, 1,4-Butandiol dimethacrylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, 1,6-Hexandiol dimethacrylat, 1,9-Nonandiol dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Glycerindimethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloyloxypropylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Isostearylmetacrylat, Methoxytriethylenglycolmethacrylat, n-Butoxyethylmethacrylat, 3-Chloro-2-hydroxypropylmethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat oder Mischungen hiervon verwendet.

Besonders bevorzugt wird mindestens ein Monomer mit mindestens zwei, besonders bevorzugt drei, reaktiven Doppelbindungen (Vernetzer) verwendet.

Besonders bevorzugt enthält oder besteht das Monomer daher aus 1,6-Hexandiol diacrylat, 1,9-Nonandiol diacrylat, Dimethyloltricyclodecandiacrylat, Neopentylglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder deren Mischungen.

Weiterhin kann die Acrylat-/Methacrylathaltige Kunststoffsicht zusätzlich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure sowie weitere radikalisch polymerisierbare ungesättigte Verbindungen aufweisen.

Gemäß einer weiteren erfindungsgemäßen Variante wird die Kunststoffsicht aus der Gruppe, bestehend aus Polyamid, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Mischungen davon, ausgewählt. Metallpigmente mit mindestens einer derartigen Kunststoffsicht zeichnen sich beispielsweise durch eine erhöhte Temperaturstabilität aus.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Kunststoff bis zu einer Temperatur von wenigstens 180 °C, weiter bevorzugt von wenigstens 260 °C, noch weiter bevorzugt bis zu einer Temperatur von wenigstens 350 °C, temperaturstabil. Unter temperaturstabil wird verstanden, dass die Kunststoffbeschichtung der plättchenförmigen Metallpigmente bei der vorgenannten Temperatur nicht schmilzt und/oder zersetzt. Die Prüfung auf ein mögliches Schmelzen und/oder Zersetzen bei einer vorgegebenen Temperatur kann beispielsweise mittels dynamischer Differenzkalorimetrie erfolgen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind auf der umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht physikalisch gebundene Oberflächenmodifizierungsmittel aufgebracht.

Die erfindungsgemäßen Metalloxidschichten werden gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung aus der Gruppe, bestehend aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid, Eisenoxid, Titanoxid, Chromoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, deren Oxidhydraten, deren Hydroxiden und Mischungen davon, ausgewählt. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist die wenigstens eine Metalloxidschicht dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens eine Metalloxidschicht im Wesentlichen aus Siliziumoxid besteht.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "im Wesentlichen bestehend aus Siliziumoxid" verstanden, dass die Schicht überwiegend aus Siliziumoxid, bevorzugt aus SiO₂, besteht, jedoch auch bis zu 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Siliziumoxidschicht, enthalten kann. Ferner kann das Siliziumoxid, bei einer Sol-Gel-Synthese aus Tetraalkoxysilanen bis zu 5 Gew.-% Alkoxygruppen, die nicht hydrolysiert und kondensiert wurden, enthalten.

Vorzugsweise besteht(en) wenigstens eine, bevorzugt alle, der wenigstens einen umhüllenden Metalloxidschicht aus einer Siliziumoxidschicht bzw. Siliziumoxidschichten, vorzugsweise einer SiO₂-Schicht bzw. SiO₂-Schichten, und/oder Aluminiumoxidschicht bzw. Aluminiumoxidschichten, vorzugsweise einer Al₂O₃-Schicht bzw. Al₂O₃-Schichten. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen besteht(en) wenigstens eine, bevorzugt alle, der wenigstens einen umhüllenden

Metalloxidschicht aus einer Siliziumoxidschicht(en), vorzugsweise einer SiO_2 -Schicht. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen besteht bzw. bestehen wenigstens eine, bevorzugt alle, der wenigstens einen umhüllenden Metalloxidschicht aus einer Aluminiumoxidschicht bzw. Aluminiumoxidschichten, vorzugsweise einer Al_2O_3 -Schicht bzw. Al_2O_3 -Schichten. Bei weiteren besonders bevorzugten Ausführungsformen ist die wenigstens eine umhüllende Metalloxidschicht eine (Zahl: 1) Siliziumoxidschicht, vorzugsweise eine (Zahl: 1) SiO_2 -Schicht.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt der Gewichtsanteil der Metalloxidschicht bei mindestens 10,2 Gew.-%, weiter bevorzugt bei mindestens 10,7 Gew.-% und besonders bevorzugt bei mindestens 11,3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Metallkerns.

Insbesondere ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der Metalloxidschicht in einem Bereich von 9 bis 45 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von 10,2 bis 38 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 10,7 bis 33 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 11,3 bis 27 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigmentes, liegt.

Überraschenderweise reicht bei den erfindungsgemäßen Metallpigmenten, vorzugsweise Metalleffektpigmenten, bereits eine (Zahl: 1) Metalloxidschicht in Verbindung mit einer (Zahl: 1) chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht aus, um die Metallpigmente, vorzugsweiseweise Metalleffektpigmente, zum Einen vor Umwelteinflüssen zu schützen und zum Anderen zu verhindern, dass Metallionen, beispielsweise Eisenionen, in die Umgebung, beispielsweise einen Lack, eine Farbe, ein Kosmetikum, etc. abgegeben werden.

Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden darf, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die überraschend guten Schutzeffekte durch die erfindungsgemäße Beschichtung unter anderem auf eine wirksame Abschirmung des Metallkerns vom umgebenden Medium beruhen. Hierbei wird vermutet, dass korrodierende Substanzen, wie bspw. H^+ - oder OH^- - Ionen, durch die Kombination der Schutzwirkungen mindestens einer Metalloxidschicht und mindestens einer

chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht besonders wirksam aufgehalten werden. Insbesondere wird vermutet, dass hierbei eine starke Abschirmung auch großer Mengen korrosiver Substanzen durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Metalloxidschicht(en) erzielt wird. Hingegen scheinen die chemisch nichtreaktiven Kunststoffschichten ein besonders effizientes Einschließen geringer Mengen an korrosiven Substanzen oder auch Metallionen zu ermöglichen. Bei weiteren Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass wenigstens eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht unter einer Metalloxidschicht vorhanden ist, um geringe Mengen durch die Metalloxidschicht gelangte korrodierende Substanzen wirksam abzufangen.

Bei weiteren sehr bevorzugten Ausführungsformen befindet sich eine erfindungsgemäße Metalloxidschicht, welche kein Oxidationsprodukt des Metallkerns darstellt, unter der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht. Dies scheint sich als besonders vorteilhaft zu erweisen, wenn beispielsweise Bedingungen genutzt werden, bei denen insbesondere der Austritt von Metallionen verhindert werden soll. So scheinen auch entsprechend vom Metallkern freigesetzte Metallionen durch die Kombination einer Metalloxidschicht als erster Barrierschicht und einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht als zweite Barrierschicht besonders wirksam abgefangen zu werden. Hiermit können beispielsweise infolge einer der Beschichtung vorangehenden Reaktion gebildete Ionen wirksam eingeschlossen werden.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen beträgt das Gewichtsverhältnis der erfindungsgemäßen mindestens einen Metalloxidschicht zu mindestens einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht vorzugsweise mindestens 1 zu 1, weiter bevorzugt mindestens 7 zu 6, noch weiter bevorzugt mindestens 6 zu 5 und am meisten bevorzugt mindestens 5 zu 4.

Insbesondere ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen Metalloxidschicht zur wenigstens einen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht in einem Bereich von 1:1 bis 36:1, vorzugsweise in einem Bereich von 7:6 bis 30:1, weiter bevorzugt in einem Bereich von 6:5 bis 27:1, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 5:4 bis 24:1, liegt.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente sind gekennzeichnet durch eine hervorragende Stabilität, wie sie beispielsweise in der Gegenwart von Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen erforderlich ist. Dies erweist sich als besonders vorteilhaft bei Applikationsverfahren wie dem Pulverlack oder der Coil-Coating-Lackierung bei denen während des Aushärtprozesses Temperaturen von ca. 200 °C bzw. ca. 280°C auf die Beschichtung einwirken. Bereits geringe Mengen an Oxidation führen hierbei zu einer unerwünschten Verfärbung der Beschichtung, weshalb das Sicherstellen der Oxidationsstabilität gerade für die großtechnische Produktion bedeutsam ist. Hierbei hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bereits eine dünne Metalloxidschicht in Kombination mit der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht ausreicht, um eine Oxidation des Metallpigments zu unterbinden. Die Kunststoffschicht ist zwar durchlässig für Sauerstoff, verleiht dem Produkt jedoch die erforderliche Chemikalienstabilität.

Bei weiteren Ausführungsformen ist es insbesondere bevorzugt, dass die Summe des Gehalts der Polymerschicht und der Metalloxidschicht in einem Bereich von 9,4 bis 68 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 11 bis 54 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von 11,7 bis 49 Gew.-%, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 12,3 bis 43 Gew.-% liegt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Metallkerns.

Es ist erfindungsgemäß bevorzugt, die Summe des Gehalts der Polymerschicht und der Metalloxidschicht insgesamt möglichst niedrig zu halten. Auf diese Weise wird eine optimale Deckfähigkeit der Metalleffektpigmente gewährleistet. Zudem hat sich gezeigt, dass bei zu dicken Schichten die Metalleffektpigmente zur Agglomeration neigen können.

Insbesondere sind bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung Bereiche bevorzugt, die durch eine Kunststoffmenge von 0,4 Gew.-% bis 23 Gew.-% und eine Metalloxidmenge von 9 Gew.-% bis 45 Gew.-%, vorzugsweise eine Kunststoffmenge von 0,9 Gew.-% bis 21 Gew.-% und eine Metalloxidmenge 10,2 Gew.-% bis 38 Gew.-%, weiter bevorzugt eine Kunststoffmenge von 1,2 Gew.-% bis 18 Gew.-% und eine Metalloxidmenge von 10,7 Gew.-% bis 33 Gew.-%, noch weiter bevorzugt eine

Kunststoffmenge 1,7 Gew.-% bis 15 Gew.-% und eine Metalloxidmenge von 11,3 Gew.-% bis 27 Gew.-%, gekennzeichnet sind, jeweils bezogen auf Gewicht des Metallkerns.

Bei spezifischen bevorzugten Ausführungsformen besteht die wenigstens eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschiicht im Wesentlichen aus Polyacrylat und/oder Polymethacrylat und die wenigstens eine Metalloxidschiicht im Wesentlichen aus Siliziumoxid, vorzugsweise SiO_2 , wobei das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen Metalloxidschiicht zur wenigstens einen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschiicht in einem Bereich von 1:1 bis 36:1 liegt und die Summe des Gehalts der wenigstens einen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschiicht und der wenigstens einen Metalloxidschiicht in einem Bereich von 11 bis 54 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Metallkerns, liegt.

Bei weiteren spezifischen bevorzugten Ausführungsformen besteht die wenigstens eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschiicht im Wesentlichen aus Polyacrylat und/oder Polymethacrylat und die wenigstens eine Metalloxidschiicht im Wesentlichen aus Siliziumoxid, bevorzugt SiO_2 , wobei das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen Metalloxidschiicht zur wenigstens einen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschiicht in einem Bereich von 7:6 bis 30:1 liegt und die Summe des Gehalts der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschiicht und der Metalloxidschiicht in einem Bereich von 11,7 bis 49 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Metallkerns, liegt. Bei weiteren der vorgenannten spezifischen bevorzugten Ausführungsformen liegt das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen Metalloxidschiicht zur wenigstens einen Kunststoffschiicht in einem Bereich von 5:4 bis 24:1.

Optional können zwischen der SiO_2 -Schicht und der Kunststoffschiicht ein oder mehrere organofunktionelle Silane aufgebracht sein, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare Doppelbindung, bevorzugt mindestens eine Acrylat- und/oder Methacrylatgruppe, enthalten.

Durch die relativ geringen Dicken der Metalloxidschiicht und der verhältnismäßig großen Kunststoffschiichtdicke weisen die erfindungsgemäßen Metallpigmente zwei wesentliche Vorteile auf.

Zum Einen ist das Deckungsvermögen, d.h. die pro Gewichtseinheit an erfindungsgemäßem Pigment abgedeckte Fläche, immer noch sehr gut, verglichen mit der Abdeckung eines unbeschichteten Metallpigmentes. Je dicker die aufgetragene transparente Umhüllung ist, desto schlechter wird das Deckungsvermögen, da pro Gramm Pigment immer weniger Metallteilchen vorhanden sind. Das Deckungsvermögen kann zusätzlich verschlechtert werden, wenn mit zunehmender Beschichtungsdicke mehr Feinanteil der Metallpigmente in die Beschichtung größerer Pigmente eingebaut wird. Dieser Feinanteil ist jedoch maßgeblich für ein gutes Deckungsvermögen verantwortlich.

Insoweit ist es von Vorteil, wenn die Beschichtung eine möglichst geringe Schichtdicke aufweist, da dann weniger Feinanteil in die Beschichtung größerer Pigmente eingebaut wird und dieser somit durch eine statistische Verteilung im Lack nach wie vor einen Beitrag zur Deckung beitragen kann. Um die mittlere Schichtdicke der Beschichtung gering halten zu können, ist Voraussetzung, dass die aufgetragene umhüllende transparente Beschichtung das Metallpigment wirksam vor korrosiven Umgebungseinflüssen schützt und auch verhindert, dass Metallionen, insbesondere Schwermetallionen, in die Umgebung abgegeben werden.

Eine Kombination einer dünnen Metalloxidschicht mit einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht erlaubt überraschenderweise, dass ferromagnetische Metallpigmente mittels Verfahren wie der Pulverlackbeschichtung gut applizierbar sind und unter Einsatz von Magneten spezifische Muster erzielt werden können. Insbesondere scheinen die erfindungsgemäßen Beschichtungen auch eine nachträgliche Orientierung während des Aushärtvorganges zu ermöglichen, wodurch besonders deutliche Effekte hervorgerufen werden. Durch die Wahl der Stärke des Magneten können hierbei besondere Effekte, wie ein besonders starker Dreidimensionalität oder ein besonders starker Kontrast erzielt zu werden. Ferner bieten die erfindungsgemäßen Beschichtungen einen hervorragenden Schutz gegenüber korrosiven Umwelteinflüssen und verhindern den Austritt von Metallionen, insbesondere Schwermetallionen, was ansonsten beispielsweise zu Störungen des Lacksystems während des Aushärtens führen kann. Im Hinblick auf die transparente

Beschichtung mit geringer Schichtdicke weisen die erfindungsgemäßen Metallpigmente noch immer ein hervorragendes Deckungsvermögen auf.

Zwischen der wenigstens einen umhüllenden Metalloxidschicht und der wenigstens einen umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht können eine oder mehrere weitere Schichten angeordnet sein. Bei dieser einen oder mehreren zusätzlichen Schichten kann es sich beispielsweise ebenfalls um zusätzliche Metalloxidschichten handeln. Bei weiteren Ausführungsformen ist es jedoch bevorzugt, dass die eventuell vorhandenen Schichten zwischen der wenigstens einen umhüllenden Metalloxidschicht und der wenigstens einen umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht keine Metalloxidschicht oder Kunststoffschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung darstellen.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die vorgenannten weiteren Schichten als Haftvermittler und/oder weitere Schichtkomponente organofunktionelle Silane, Titanate, Aluminate, Phosphonsäuren (z.B. VPS: Vinylphosphonsäure), Phosphorsäureester und/oder Zirkonate, wobei organofunktionelle Silane besonders bevorzugt sind. Diese Verbindungen können aufgrund ihrer bekannten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen beispielsweise besonders gut auf der Metalloberfläche bzw. Metalloxidoberfläche anbinden. Die Verbindungen sollten mindestens eine chemisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, welche bevorzugt der Kunststoffschicht angepasst ist.

Wenn die Kunststoffschicht beispielsweise aus Polyacrylaten und/oder Polymethacrylaten besteht, so weist das organofunktionelle Silan bevorzugt wenigstens eine funktionelle Gruppe auf, die mit einer Acrylatgruppe und/oder Methacrylatgruppe des Polyacrylats und/oder Polymethacrylats chemisch umgesetzt sein kann. Als sehr geeignet haben sich radikalisch polymerisierbare organische funktionelle Gruppen erwiesen. Vorzugsweise wird die wenigstens eine funktionelle Gruppe aus der Gruppe ausgewählt, die aus Acryl, Methacryl, Vinyl, Allyl, Ethinyl sowie weiteren organischen Gruppen mit ungesättigten Funktionen besteht.

Vorzugsweise weist das organofunktionelle Silan wenigstens eine Acrylat- und/oder Methacrylatgruppe auf, da diese mit den zur Erzeugung des Polyacrylates und/oder

Polymethacrylates verwendeten Acrylat- bzw. Methacrylatverbindungen völlig problemlos unter Ausbildung einer homogenen Kunststoffschicht umgesetzt werden können.

Als organofunktionelle eine acrylat- und/oder methacrylathaltige Silane können erfindungsgemäß beispielsweise (Methacryloxymethyl)methyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltrimethoxysilan, (Methacryloxymethyl)methyldiethoxysilan, Methacryloxymethyltriethoxysilan, 2-Acryloxyethylmethyldimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropylmethyldimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltripropoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriacetoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan, Vinyltriacetoxysilan oder Mischungen davon verwendet werden.

Derartige Silane können als Haftvermittler zwischen Metalloxidschicht und Kunststoffschicht oder zwischen Metalloxidschicht, bevorzugt Siliziumoxidschicht und Kunststoffschicht wirken. Bei anderen Ausführungsformen können derartige Silane zumindest teilweise auch in die Kunststoffschicht einpolymerisiert werden, wie in der WO 2008/095697 A1 beschrieben, die hiermit unter Bezugnahme aufgenommen ist.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht, die "im wesentlichen aus Polyacrylat und/oder Polymethacrylat besteht" verstanden, dass eine derartige Schicht durch acrylat- und/oder methacrylathaltige Silane modifiziert sein kann. Unter einer im wesentlichen aus „Polyacrylat und/oder Methacrylat bestehenden Kunststoffschicht“ wird verstanden, dass die Kunststoffschicht im wesentlichen aus Acrylat, Methacrylat oder Mischungen von Acrylat und Methacrylat besteht. Dabei entspricht der Mengenanteil der eingesetzten acrylat- und/oder methacrylathaltigen Silane maximal dem Mengenanteil der eingesetzten Acrylat- und/oder Methacrylatmonomere. Vorzugsweise liegt das Molverhältnis von acrylat- und/oder methacrylathaltigen

Silanen zu Acrylat- und/oder Methacrylatmonomere bei 1:2 bis 1:40, vorzugsweise bei 1:3 bis 1: 30.

Nicht Gegenstand dieser Erfindung sind jedoch Schichten, bei denen die acrylat- und/oder methacrylathaltigen Silane in die wenigstens eine Metalloxidschicht, insbesondere Siliziumoxidschicht, während eines Sol-Gel-Prozesses eingebaut werden. Derartige Schichten sind in der EP 1812519 B1 beschrieben. Es hat sich herausgestellt, dass durch die dort beschriebene Technologie die Schichten nicht zuverlässig reproduzierbar hergestellt werden können, um den Metallpigmenten die erforderlichen Stabilitäten zu verleihen.

Zwischen den Metallkernen und der wenigstens einen umhüllenden Metalloxidschicht sowie der wenigstens einen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht können ebenfalls eine oder mehrere weitere Schichten angeordnet sein. Beispielsweise kann zwischen der umhüllenden Metalloxidschicht und den Metallpigmenten eine Schicht aus Eisenoxid angeordnet sein. Diese Eisenoxidschicht kann beispielsweise durch eine oberflächliche Oxidation des Pigments bei Luftkontakt entstanden sein

Erfindungsgemäß ist die wenigstens eine Metalloxidschicht, die synergistisch mit der wenigstens einen chemisch nicht reaktiven Kunststoffschicht zusammenwirkt, nicht das Oxidationsprodukt des unbeschichteten Metallpigments. Vorzugsweise wird die Metalloxidschicht, die synergistisch mit der wenigstens einen chemisch nicht reaktiven Kunststoffschicht zusammenwirkt, in einem separaten Schritt aufgebracht. Bei dem separaten Schritt kann es sich beispielsweise um eine nasschemische Beschichtung oder um eine Gasphasenbeschichtung, beispielsweise mittels PVD oder CVD, handeln.

Bei weiteren sehr bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung folgen die umhüllende(n) Metalloxidschicht(en) und die umhüllend(n) chemisch nichtreaktive(n) Kunststoffschicht(en) unmittelbar aufeinander. Bei weiteren sehr bevorzugten Ausführungsformen ist es ferner bevorzugt, dass die umhüllende Metalloxidschicht bzw. die umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht unmittelbar auf der Metallpigmentoberfläche oder unmittelbar auf der Metalloxidschicht wie beispielsweise die Eisenoxidschicht aufgebracht sind.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen weisen die Metallpigmente neben einer optionalen Metalloxidschicht, insbesondere Eisenoxidschicht, nur eine (Zahl: 1) umhüllende Metalloxidschicht und nur eine (Zahl: 1) umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht auf.

Der Schichtdicken der Metalloxidschichten und der Kunststoffschichten auf den Metallpigmenten werden beispielsweise mittels REM-Aufnahmen an geeigneten Querschliffen ermittelt. Hierbei werden die Pigmente in einem Lack appliziert und dieser ausgehärtet. Hierbei ist auf eine möglichst gute Orientierung der Plättchen im Anwendungsmedium zu achten. Hierzu können die Metalleffektpigmente zuvor durch geeignete Additive vorbehandelt werden. Anschließend wird der ausgehärtete Lack angeschliffen und nach üblicher Probenpräparation der Querschliff im REM betrachtet. Für die Zählung werden nur Teilchen ausgewählt, die eine gute Orientierung aufweisen. Schlecht orientierte Plättchen ergeben bei dieser Methode einen hohen Fehler aufgrund des unbekannten Betrachtungswinkels. Die Beschichtungen weisen einen sehr guten Kontrast zum Metallkern auf. Sollte man die Schichtdicken der Metalloxid- und der Kunststoffschicht nicht gut unterscheiden können, so kann man örtlich aufgelöste EDX-Analysen verwenden, bevor die Schichtdicken vermessen werden. Der Begriff "mittlere Schichtdicke" im Sinne der Erfindung bezeichnet das arithmetische Mittel der Schichtdicken der Schichten von mindestens 20 Metallpigmenten. Sofern die Beschichtung ungleichmäßig ist, so wird das arithmetische Mittel der dünnsten und der dicksten Stelle der Beschichtung des jeweiligen Partikels gebildet. Einzelne gravierende Abweichungen, die beispielsweise auf dem Einschluss bereits beschichteter Feinteilpigmente in die Beschichtung beruhen, werden nicht bei der Berechnung der mittleren Schichtdicke berücksichtigt.

Der Gehalt an Metalloxid kann über eine Elementanalyse erfolgen. So kann beispielsweise im Fall einer SiO_2 -Schicht der Si-Gehalt in Relation zum Gehalt an dem als Substrat verwendeten Metalls bestimmen werden und hierauf basierend die Menge an SiO_2 berechnet werden.

Die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente weisen vorzugsweise einen mittleren Pigmentdurchmesser (D_{50}) aus einem Bereich von 1 μm bis 200 μm , vorzugsweise

von 3 μm bis 120 μm , noch weiter bevorzugt von 5 μm bis 80 μm , auf. Als sehr geeignet haben sich auch Pigmentdurchmesser aus einem Bereich von 10 μm bis 50 μm , vorzugsweise von 15 μm bis 40 μm , erwiesen.

Die d_{50} -Werte der Längenverteilung der Pigmente (gemittelter Durchmesser der Pigmentplättchen) liegen bevorzugt in einem Bereich von 5 μm bis 40 μm , vorzugsweise von 6 μm bis 30 μm , weiter bevorzugt von 7 μm bis 25 μm und besonders bevorzugt von 7,5 μm bis 20 μm .

Weiterhin bevorzugt sind feine Pigmente im Größenbereich mit d_{50} -Werten von 8 bis 18 μm , weiter bevorzugt 9 bis 17 μm und besonders bevorzugt 10 bis 16 μm . Derartige Pigmente weisen bevorzugt non-leafing Eigenschaften auf, d.h. die Eiseneffektpigmente orientieren sich überwiegend nicht an oder in der Nähe der Oberfläche eines Anwendungsmediums, beispielsweise eines Farb- oder Lackfilms. Es kommt mithin nicht zu einem „Aufschwimmen“ der Eiseneffektpigmente. Sie sind beispielsweise mit Ölsäure als Schmiermittel vermahlen und daher mit dieser Substanz beschichtet.

Hingegen ist es bei erfindungsgemäßen sphärischen Metallpigmenten bevorzugt, dass der mittlere Pigmentdurchmesser (D_{50}) in einem Bereich von 0,7 bis 60 μm , vorzugsweise in einem Bereich von 0,8 bis 40 μm und noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 33 μm liegt,

Der Begriff " D_{50} " im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Partikelgröße, bei der 50 % der vorgenannten mittels Lasergranulometrie volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb des angegebenen Wertes liegen. Die Messungen können beispielsweise mit dem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden. Die Dispergierung eines trockenen Pulvers kann hierbei mit einer Dispergiereinheit vom Typ Rodos T4.1 bei einem Primärdruck von beispielsweise 4 bar erfolgen. Alternativ kann Größenverteilungskurve der Partikel beispielsweise mit einem Gerät der Fa. Quantachrome (Gerät: Cilas 1064) gemäß Herstellerangaben vermessen werden. Hierzu werden 1,5 g des pulverförmigen Beschichtungsmaterials in ca. 100 ml Ethanol dispergiert, 300 Sekunden im Ultraschallbad (Gerät: Sonorex IK 52, Fa.

Bandelin) behandelt und anschließend mittels einer Pasteurpipette in die Probenvorbereitungszelle des Messgerätes gegeben und mehrmals vermessen. Aus den einzelnen Messergebnissen werden die resultierenden Mittelwerte gebildet. Die Auswertung der Streulichtsignale erfolgt dabei nach der Fraunhofer Methode.

Ferner ist es bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung bevorzugt, dass die mittlere Dicke (h_{50}) der erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente in einem Bereich von 24 nm bis 500 nm, vorzugsweise in einem Bereich von 27 nm bis 430 nm, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 31 nm bis 380 nm, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 33 nm bis 340 nm, liegt.

Die erfindungsgemäßen Metalleffektpigmente, insbesondere Eiseneffektpigmente, weisen vorzugsweise eine über Dickenausählung mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelte Dickenverteilung auf, welche in der Darstellung als Summendurchgangsverteilung einen h_{50} -Wert in einem Bereich von 24 nm bis 110 nm, bevorzugt in einem Bereich von 27 nm bis 90 nm, weiter bevorzugt in einem Bereich von 31 nm bis 85 nm und noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 33 bis 77 nm, liegt.

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen Pigmente vorzugsweise einen h_{90} -Wert in einem Bereich von 25 nm bis 130 nm, weiter bevorzugt in einem Bereich von 30 nm bis 110 nm und noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 33 nm bis 87 nm auf.

Bei weiter bevorzugten Ausführungsformen weisen die erfindungsgemäßen Eiseneffektpigmente einen h_{10} -Wert der Dickenverteilung in einem Bereich von 11 nm bis 45 nm, weiter bevorzugt in einem Bereich von 13 nm bis 38 nm und besonders bevorzugt in einem Bereich von 17 nm bis 34 nm auf.

Der Begriff "mittlere Dicke" oder " h_{50} " im Sinne der Erfindung bezieht sich auf das arithmetische Mittel der Dicken von mindestens 100 Metalleffektpigmenten, vorzugsweise 100 Metalleffektpigmenten, mittels der Rasterelektronenmikroskopie (REM). Hierbei ist auf eine möglichst gute Orientierung der Plättchen im Anwendungsmedium zu achten. Hierzu können die Metalleffektpigmente zuvor durch geeignete Additive vorbehandelt werden. Anschließend wird der ausgehärtete Lack

angeschliffen und nach üblicher Probenpräparation der Querschliff im REM betrachtet. Für die Zählung werden nur Teilchen ausgewählt, die eine gute Orientierung aufweisen.

Vorzugsweise werden die Metalleffektpigmente durch Vermahlen von entsprechendem Grieß beispielsweise Eisengrieß erhalten. Im Fall von Eisengrieß wird beispielsweise hochreines, aus Carbonyleisenpulver gewonnenes Eisen eingesetzt. Sofern erforderlich, wird der Grieß klassiert, um eine gewünschte Größenverteilung zu erhalten.

Das Verfahren zur Herstellung von dünnen, plättchenförmigen Eisenpigmenten umfasst vorzugsweise das Vermahlen eines Eisengrießes mit einer mittleren Partikelgröße $D_{\text{Grieß}, 50}$ im Bereich von $0,7 \mu\text{m}$ bis $50 \mu\text{m}$, vorzugsweise im Bereich von $0,9 \mu\text{m}$ bis $32 \mu\text{m}$, weiter bevorzugt im Bereich von $1,1 \mu\text{m}$ bis $21 \mu\text{m}$ und noch weiter bevorzugt im Bereich von $1,2 \mu\text{m}$ bis $9 \mu\text{m}$ auf, und am meisten bevorzugt im Bereich von $1,3$ bis 7 .

Insbesondere ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass der vermahlene Eisengries eine Korngrößenverteilung mit einem $d_{\text{Grieß}, 10} \leq 4,0 \mu\text{m}$, einem $d_{\text{Grieß}, 50} \leq 7,0 \mu\text{m}$ und einem $d_{\text{Grieß}, 90} \leq 11,0 \mu\text{m}$. Weiter bevorzugt hat der vermahlene Eisengrieß eine Korngrößenverteilung mit einem $d_{\text{Grieß}, 10} \leq 2,7 \mu\text{m}$, einem $d_{\text{Grieß}, 50} \leq 5,3 \mu\text{m}$ und einem $d_{\text{Grieß}, 90} \leq 7,2 \mu\text{m}$.

Bei weiteren Ausführungsformen ist es ferner bevorzugt, dass der Eisengrieß eine gemäß der folgenden Formel

$$\Delta d_{\text{Grieß}} = (d_{\text{Grieß}, 90} - d_{\text{Grieß}, 10}) / d_{\text{Grieß}, 50}$$

berechnete Größenverteilung aufweist, welche im Bereich von $0,7$ bis $0,6$, weiter bevorzugt $0,8$ bis $1,5$ und besonders bevorzugt im Bereich von $0,9$ bis $1,4$, liegt.

Ein solcher Grieß wird vorzugsweise bei einer Trockenmahlung verwendet. Der Grieß kann auch durch Nassmahlung in plättchenförmige Pigmente überführt werden. Nach der Vermahlung kann eine Klassierung erforderlich sein, um die gewünschte unbeschichtete plättchenförmige Metallpigmentfraktion zu erhalten.

Der Metallgrieß kann neben den ferromagnetischen Metallen wie Eisen auch weitere Metalle wie Zink und/oder Aluminium enthalten. Beispielsweise können bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, weiter bevorzugt bis zu 3 Gew.-% weiterer Metalle enthalten sein, welche bei Raumtemperatur nicht ferromagnetisch sind, bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigments.

Der zur Vermahlung eingesetzte Metallgrieß kann beispielsweise mittel Verdüsung hergestellt werden. Im Fall von Eisengrieß wird beispielsweise hochreines Eisen oder eine Stahllegierung, vorzugsweise hochreines Eisen, eingesetzt. Hierzu werden beispielsweise Eisen und gegebenenfalls Legierungsbestandteile miteinander verschmolzen und die erzeugte Metallschmelze zu einem eisenhaltigen Grieß verdüst oder zerstäubt. Der so erhaltene eisenhaltige Grieß kann dann klassiert werden, beispielsweise unter Verwendung eines Zyklons, um einen Ausgangsgrieß mit einer gewünschten Größenverteilung zu erhalten.

Der Metallgrieß, vorzugsweise Eisengries oder Stahlgries, mit der gewünschten Größenverteilung wird nachfolgend zu unbeschichteten plättchenförmigen Metallpigmenten vermahlen.

Die Vermahlung des Metallgrießes, beispielsweise Eisen oder Stahlgries, erfolgt überwiegend nach dem Hametagschen Trockenmahlverfahren. Hierbei wird der Metallgrieß in Kugelmøhlen in mehreren Mahlstufen bei unterschiedlichen Mahlbedingungen, wie beispielsweise Møhlengröße, -durchmesser, -drehgeschwindigkeit, Kugelgröße, Mahldauer unter Zugabe von Schmiermittel, wie beispielsweise Stearin- oder Ölsäure, zur Verhinderung einer Kaltverschweißung der Metallpartikel und mit Mahlkörpern, wie z. B. Stahlkugeln, vermahlen. Die unbeschichteten plättchenförmigen Metalleffektpigmente werden nach dem Vermahlen und optionalen Klassieren in verschiedenen Behältnissen gesammelt und anschließenden homogenisiert bzw. gemischt.

Bei einer Nassmahlung von Metallgrieß, beispielsweise Eisen oder Stahlgries, wird dieser in Gegenwart von Schmier- und Lösemittel vermahlen. Eine Nassmahlung ist bevorzugt, da diese schonender als eine Trockenvermahlung ist.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen weisen die plättchenförmigen Metallkerne gemäß einer Dickenauszählung mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) einen h_{50} -Wert in einem Bereich von 15 bis 100 nm, bevorzugt von 20 bis 80 nm, besonders bevorzugt von 23 bis 75 nm und ganz besonders bevorzugt von 26 bis 67 nm, auf.

Weiterhin weisen die plättchenförmigen Metallkerne bei weiteren Ausführungsformen eine über Dickenauszählung mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelte Dickenverteilung mit einem h_{90} -Wert von 23 bis 150 nm, bevorzugt von 28 bis 130 nm, weiter bevorzugt von 26 bis 100 nm und besonders bevorzugt von 29 bis 83 nm, auf.

Bei einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die plättchenförmigen Metallkerne einen h_{10} -Wert der Dickenverteilung im Bereich von 12 bis 70 nm und besonders bevorzugt von 15 bis 65 nm auf.

Weiterhin weisen die plättchenförmigen Metallkerne bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen eine über Dickenauszählung mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelte relative Breite der Dickenverteilung Δh , welche anhand der entsprechenden Summendurchgangskurve der relativen Häufigkeit nach der Formel $\Delta h = (h_{90} - h_{10}) / h_{50}$

berechnet wird, von 0,3 bis 0,9, bevorzugt von 0,35 bis 0,85 und besonders bevorzugt von 0,4 bis 0,8, auf.

Ferner weisen die plättchenförmigen Metallkerne in weiteren bevorzugten Ausführungsformen Aspektverhältnis von 2000:1 bis 5:1 auf. Bevorzugt sind die unbeschichteten Metallkerne durch Aspektverhältnis von 1150:1 bis 15:1, weiter bevorzugt von 850:1 bis 20:1 und besonders bevorzugt von 700:1 bis 90:1, gekennzeichnet.

Weitere Informationen zu einem hierbei einsetzbaren Vermahlungsverfahren finden sich in der WO 2009/152941 A2, auf deren Offenbarung hiermit in ihrer Gesamtheit Bezug genommen wird.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Grießpartikel, beispielsweise Eisenpartikel oder Stahlpartikel, in zwei Stufen vermahlen. Dabei werden in der ersten Stufe die Grießpartikel vorverformt und in der zweiten Stufe bis zum Erhalt der vollständig flächig verformten Metalleffektpigmente vermahlen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante der Erfindung können auch durch physikalische Dampfabscheidung erhaltene Metalleffektpigmente wie Eisenpigmente oder Stahlpigmente, vorzugsweise Eisenpigmente, verwendet werden, die im Folgenden auch als PVD-Eiseneffektpigmente bzw. PVD-Stahleffektpigmente bezeichnet werden.

PVD-Metalleffektpigmente weisen eine absolut plane Oberfläche auf. In diesem Fall kann durch Beschichtung mit Metalloxid und einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht keine raue Oberfläche erzeugt werden. Dieser unter Verwendung von PVD-Verfahren hergestellten erfindungsgemäßen unbeschichteten plättchenförmigen Metallpigmente weisen nach Umhüllung mit der zweischichtigen Beschichtung gemäß der vorliegenden Erfindung gleichwohl eine hervorragende Beständigkeit gegenüber korrosiven Einflüssen aus der Umgebung auf und verhindern, dass Metallionen, insbesondere Schwermetallionen, in die Umgebung abgegeben werden.

Unter Verwendung von PVD-Metallpigmenten, insbesondere PVD-Eisenpigmenten und PVD-Stahlpigmenten bereitgestellte erfindungsgemäße Metalleffektpigmente eignen sich im Hinblick auf die glatte Oberfläche insbesondere zur Verwendung in Farben, Druckfarben, Lacken und Kosmetika.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Metallpigmente, insbesondere Metalleffektpigmente, in einem Beschichtungsmittel. Beispiele von Beschichtungsmitteln, in denen die erfindungsgemäßen Metallpigmente eingesetzt werden können, sind Wasserlacke, Pulverlacke, Nagellacke, Polymere und Coil-Coating-Formulierungen. Als besonders vorteilhaft haben sich die erfindungsgemäßen Metallpigmente bei der Verwendung in Beschichtungsmitteln wie Pulverlacken, kosmetischen Formulierungen wie

Nagellacken und Coil-Coating-Lacken erwiesen. Als besonders vorteilhaft wird die Verwendung in Pulverlacken betrachtet.

Die Erfindung betrifft ferner ein Beschichtungsmittel, das erfindungsgemäße Metallpigmente, vorzugsweise Eisenpigmente und Stahlpigmente, insbesondere Eisenpigmente, enthält.

Gemäß einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung ist das Beschichtungsmittel ein Lack, wie z.B. ein Coil-Coatinglack, ein Lackkonzentrat, eine Druckfarbe, ein Druckfarbenkonzentrat, eine Farbe, ein Farbkonzentrat, ein Pulverlack oder ein Pulverlackkonzentrat .

Bei den vorstehend genannten Beschichtungsmitteln ist es von großem Vorteil, dass die erfindungsgemäßen Metallpigmente ein gutes Applikationsverhalten in Verfahren wie der Pulverlackbeschichtung aufweisen. Ferner werden beispielsweise keine merklichen Mengen an Metallionen, insbesondere Schwermetallionen, vorzugsweise Eisenionen, an das Beschichtungsmittel abgeben. Neben einer unerwünschten Eigenfärbung, die hierdurch entstehen kann, sind naturgemäß auch Wechselwirkung mit Bestandteilen des Beschichtungsmittels ein großes Problem.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente und/oder die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können zur Beschichtung verschiedenster Gegenstände eingesetzt werden. Beispiele sind Automobilkarosserien, Fassadenelemente, Drucksachen, wie beispielsweise bedruckte Folien, Papier, Kartonagen, Kunststoffformteile, etc. handeln.

Eine besonders bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäßen Pigmente liegt im Bereich der Pulverlackbeschichtung. Pulverlacke werden beispielsweise in der industriellen Serienfertigung zur Beschichtung von elektrisch leitfähigen und temperaturbeständigen Werkstoffen verwendet. Der zu applizierende Pulverlack liegt hierbei als festes und lösungsmittelfreies Pulver vor. Ferner sind die als Grundierung oder Einschichtdecklack eingesetzten Pulverlacke fast vollständig recycelbar. Die umweltfreundlichen und vielseitig einsetzbaren Pulverlacke enthalten Bindemittel, Pigmente, Füllstoffe und Vernetzer sowie optional Additive. Unter einem Bindemittel

wird erfindungsgemäß die in der DIN 55 945 angegebene Definition verstanden. D.h. das Bindemittel umfasst sowohl den Filmbildner wie auch nicht flüchtige Hilfsstoffe wie Weichmacher und Trockenstoffe. Eine Auftragung der feinpulvrigen Pulverlacke erfolgt in der Regel elektrostatisch, bevor sie durch Einbrennen oder durch Strahlungsenergie gehärtet werden.

Zur Pigmentierung der Pulverlacke können unter anderem Metallpigmente eingesetzt werden. Bei mittels Mischverfahren hergestellten Pulverlacken kann es sich jedoch als problematisch erweisen, dass durch die beim Extrusions- und Vermahlungsprozess auf plättchenförmige Metallpigmente einwirkenden Scherkräfte eine Beschädigung oder Zerstörung der Pigmentplättchen auftreten kann. Hierdurch kann insbesondere der Glanz und somit auch die Optik derart pigmentierter Anwendungen negativ beeinträchtigt werden.

Aus diesem Grund werden beispielsweise im Dry-blend-Verfahren die Metallpigmente dem Basispulverlack erst nach der Vermahlung zugemischt. Dies hat jedoch den Nachteil, dass während der Lackapplikation eine mögliche Separation von Pigment und Pulverlack durch das unterschiedliche Aufladeverhalten der einzelnen Lackbestandteile auftritt. Hieraus folgt ein unregelmäßiger optischer Effekt in der aufgetragenen Lackschicht durch Ab- oder Anreicherung von Pigment während der Pulverlackapplikation. Ferner führt die Separierung von Pigment und Bindemittel zu einer veränderten Zusammensetzung des "Oversprays". Alternativ wird das sogenannte Bonding-Verfahren eingesetzt, bei dem das Pigment unter Erwärmen an den Partikeln des Basislackes fixiert wird. Die Herstellung derartiger Bonding-Pulverlacken ist jedoch verhältnismäßig kostenaufwendig. Die Herstellung der zurzeit kostengünstigsten Pulverlacke erfolgt mittels Mischverfahren. Hierbei werden die Pigmente zusammen mit allen anderen Rohstoffen vermischt, extrudiert und vermahlen.

Da Pulverlack-beschichtete Substrate nach der Pulverlackapplikation in einem Ofen Temperaturen von 200°C ausgesetzt werden, führt es dazu, dass die Metallpigmente oxidiert werden, welches sich durch eine unerwünschte Farbänderung bemerkbar macht. Es hat sich gezeigt, dass auch eine sehr dicke Kunststoffschicht nicht in der Lage ist die Oxidation zu unterbinden. Allerdings bewirkt eine derartige

Kunststoffschicht eine gute Chemikalienstabilität. Ferner hat sich gezeigt, dass eine Metalloxidschicht wirksam die Oxidation verhindert. Jedoch ist die Chemikalienstabilität einer derartigen Schicht nicht ausreichend. Das Aufbringen beider Schichten in üblichen Mengenverhältnissen führt jedoch zu einer gravierenden Verschlechterung der optischen Eigenschaften.

Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass durch die erfindungsgemäß aufzubringende Beschichtung die gewünschten Stabilitäten erreicht werden, während die optischen Eigenschaften des Pigments nahezu oder vollständig erhalten bleiben.

Eine weitere bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäßen Pigmente liegt im Bereich der Coil-Coating Beschichtung. Auch das Coil-Coating ist als sehr umweltfreundliches Beschichtungsverfahren bekannt. Beschichtung und Trocknung finden hierbei kontinuierlich in einem geschlossenen System statt, wobei im no-rinse Verfahren zudem das Abspülen von Chemikalienresten entfällt. Ferner kann durch eine optimierte Prozessführung ein Auftragswirkungsgrad von nahezu 100 % erreicht werden, während ansonsten bei den meisten Lackierverfahren beispielsweise größere Verluste durch das over spraying vorhanden sind. Da jedoch der Lack beim Coil-Coating bei Temperaturen von 240 bis 280°C eingebrannt wird, werden auch hier Oxidationsphänomene bei herkömmlichen Metallpigmenten analog zur Pulverbeschichtung beobachtet. Die oben diskutierten Probleme und Beobachtungen in Bezug auf den Pulverlack gelten daher auch für das Coil-coating.

Eine weitere bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäßen Pigmente liegt mithin im Bereich der Coil-Coating Beschichtung. In kosmetischen Formulierungen können die erfindungsgemäßen Metallpigmente wie Eisenpigmente und Stahlpigmente, insbesondere Metalleffektpigmente, mit für die jeweilige Anwendung geeigneten Roh-, Hilfs- und Wirkstoffen kombiniert werden. Die Konzentration der Metallpigmente in der Formulierung kann zwischen 0,001 Gew.% für Rinse-off-Produkte und 40,0 Gew.% für Leave-on-Produkte liegen.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente, vorzugsweise Metalleffektpigmente, eignen sich insbesondere für die Anwendung in Kosmetika, wie z.B. Körperpuder, Gesichtspuder, gepresstem und losem Puder, Gesichtsmakeup, Pudercreme,

Crememakeup, Emulsionsmakeup, Wachsmakeup, Foundation, Mousse makeup, Wangenrouge, Augenmakeup wie Lidschatten, Mascara, Eyeliner, flüssige Eyeliner, Augenbrauenstift, Lippenpflegestift, Lippenstift, Lip Gloss, Lip Liner, Haarstylingkompositionen wie Haarspray, Haarmousse, Haargel, Haarwachs, Haarmascara, permanente oder semi-permanente Haarfarben, temporäre Haarfarben, Hautpflegekompositionen wie Lotions, Gele, Emulsionen sowie Nagellackkompositionen.

Zur Erzielung spezieller Farbeffekte können in den Kosmetikapplikationen neben den erfindungsgemäßen Metallpigmente weitere Farbmittel und/oder herkömmliche Effektpigmente oder Mischungen hiervon in variablen Mengenverhältnissen eingesetzt werden. Als herkömmliche Effektpigmente können beispielsweise handelsübliche Perlglanzpigmente auf der Basis von mit hochbrechenden Metalloxiden beschichtetem natürlichen Glimmer (wie z.B. die Produktgruppe Prestige der Fa. Eckart), BiOCl-Plättchen, TiO₂-Plättchen, Perlglanzpigmente auf der Basis von mit hochbrechenden Metalloxiden beschichtetem synthetischen Glimmer oder basierend auf mit hochbrechenden Metalloxiden beschichteten Glasplättchen (wie z.B. die Produktgruppe MIRAGE der Fa. Eckart), Al₂O₃-, SiO₂- oder TiO₂-Plättchen verwendet werden. Außerdem können auch Metalleffektpigmente, wie z.B. die Produktgruppe Visionaire der Fa. Eckart, zugegeben werden. Die Farbmittel können aus anorganischen oder organischen Pigmenten ausgewählt sein.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind besonders für die Anwendung in kosmetischen Formulierungen geeignet, da infolge der erfindungsgemäßen Beschichtung ein Austritt an Metallionen, insbesondere Eisenionen, verhindert wird. Hierdurch wird beispielsweise die Einarbeitung entsprechender ferromagnetischer Pigmente in Systeme wie Nagellacke ermöglicht, welche aufgrund der Wechselwirkung mit Eisenionen leicht eine Gelierung aufweisen können. Demgemäß kann mittels der erfindungsgemäßen Pigmente eine gesicherte Stabilität entsprechender Formulierungen auch über längere Zeiträume erzielt werden. Ferner ist eine erhöhte Sicherheit des Einschlusses von Metallionen, insbesondere Schwermetallionen, aus toxikologischen Gründen oder gesetzlichen Vorschriften vorteilhaft.

Eine weitere bevorzugte Anwendung der erfindungsgemäßen Pigmente liegt im Bereich der Polymere. Die verwendeten Polymere umfassen hierbei thermoplastische, duroplastische oder elastomere Polymere. Besonders bevorzugt sind thermoplastische Polymere.

Beispiele geeigneter Thermoplaste sind: Polyoxyalkylene, Polycarbonate (PC), Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen (PP), Poly(meth)acrylate, Polyamide, vinylaromatische (Co)polymere wie Polystyrol, schlagzähmodifiziertes Polystyrol wie HI-PS, oder ASA-, ABS- oder AES-Polymerisate, Polyarylenether wie Polyphenylenether (PPE), Polysulfone, Polyurethane, Polylactide, halogenhaltige Polymerisate, imidgruppenhaltige Polymere, Celluloseester, Silicon-Polymere oder thermoplastische Elastomere. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Thermoplaste als Materialien für die Polymerformteile eingesetzt werden. Bei diesen Mischungen kann es sich um ein- oder mehrphasige Polymerblends handeln.

Bei bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung beträgt die Konzentration der erfindungsgemäßen Pigmente mindestens 0,2 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Metallpigment enthaltenden Polymers. Bei weiteren Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Konzentration der erfindungsgemäßen Pigmente höchstens 13 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Metallpigment enthaltenden Polymers. Höhere. Insbesondere ist es bei weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass der Anteil der erfindungsgemäßen Pigmente im Polymer 0,2 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 11 Gew.-%, noch weiter bevorzugt 0,8 bis 8 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Metallpigment enthaltenden Polymers.

Die das erfindungsgemäße Pigment enthaltenden Kunststoffe können auch bei der Lasermarkierung verwendet werden. Der Laserstrahl erwärmt bei Bestrahlung die getroffenen erfindungsgemäßen Pigmente, die sodann zu einer sichtbaren Veränderung des die Pigmente umgebenden Kunststoffs führen.

Für die Herstellung lasermarkierbarer Polymere ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass mindestens 0,001 Gew.-% erfindungsgemäßes

Pigment im Polymer enthalten sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigment enthaltenden Polymers. Andererseits ist es bei weiteren Ausführungsformen bevorzugt, dass höchstens 0,7 Gew.-% an Pigment enthalten sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des das Pigment enthaltenden Polymers. Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen beträgt der Anteil der erfindungsgemäßen Pigmente im Polymer von 0,001 bis 0,7 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% und noch weiter bevorzugt 0,01 bis 0,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigment enthaltenden Polymers.

Ferner wird die Aufgabe der Erfindung durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Pigmentes gelöst, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (1a) Beschichten von ferromagnetischen Metallpigmenten mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht,
 - (1b) Beschichten der in Schritt (1a) erhaltenen metalloxidbeschichteten ferromagnetischen Metallpigmente mit dem (den) Edukt(en) einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,
 - (1c) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (1b) mit dem (den) Edukt(en) der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,
- oder
- (2a) Beschichten der ferromagnetischen Metallpigmente mit dem (den) Edukt(en) mindestens einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,
 - (2b) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (2a) mit dem (den) Edukt(en) der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,
 - (2c) Beschichten der in Schritt (2b) erhaltenen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten Metallpigmente mit Metalloxid. Insbesondere ist es bevorzugt, dass es sich bei den vorgenannten Metallpigmenten um Metalleffektpigmente handelt. Eine besonders bevorzugte Gruppe an Metallpigmenten, insbesondere Metalleffektpigmenten, sind eisenhaltige Pigmente mit mindestens 60 Gew.-% Eisen, bezogen auf das Gewicht des Metallkerns ohne Sauerstoff, wie Eisenpigmenten und Stahlpigmente, insbesondere Eisenpigmente.

Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, dass zuletzt eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht als äußerste Schicht aufgebracht wird, wie sie beispielsweise in den Schritten (1b) und (1c) beschrieben ist. Dies scheint insbesondere für Anwendungen wie die Pulverlackbeschichtung vorteilhaft zu sein.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen werden die vorgenannten Beschichtungen mit Metalloxid und/oder der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht wiederholt oder mit anderen Metalloxiden bzw. Edukten einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht ausgeführt, um eine Beschichtungen mit mehreren Metalloxidschichten und/oder chemisch nichtreaktiven Kunststoffschichten bereitzustellen.

Das Beschichten der Metallpigmente mit Metalloxid kann auf herkömmliche Art und Weise vorgenommen werden. Beispielsweise können die Metalloxide unter Hydrolyse entsprechender Metallsalze, wie beispielsweise Metallhalogenide, insbesondere der Metallchloride, aufgebracht werden.

Bei der oder den Metalloxidschicht(en) handelt es sich vorzugsweise um nicht calcinierte Metalloxidschichten.

Vorzugsweise werden die Metalloxidschichten mittels Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. Hierbei werden die entsprechenden Metallalkoxide unter Zugabe von Wasser, sowie vorzugsweise Säuren oder Basen als Katalysatoren hydrolysiert, wobei die entsprechenden Metalloxide und/oder Metalloxidhydrate auf die Metallpigmente auffallen und diese ummanteln.

Bei den Alkoxygruppen handelt es sich vorzugsweise um Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Butoxy- und/oder Pentoxygruppen. Äußerst bevorzugt handelt es sich bei den Alkoxygruppen um Methoxy- und/oder Ethoxygruppen.

Die Beschichtung mit Metalloxid mittels Sol-Gel-Verfahren erfolgt üblicherweise in organischem Lösungsmittel in Gegenwart von geringen Mengen an Wasser, wie

beispielsweise 1 bis 10 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 5 Vol.-%, Wasser, bezogen auf das Gesamtvolumen des wasserhaltigen organischen Lösungsmittels.

Als organische Lösemittel werden vorzugsweise Alkohole, Glykole, Ester, Ketone sowie Mischungen dieser Lösemittel verwendet. Als besonders geeignet ist die Verwendung von Alkoholen, Glykolen oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt werden Alkohole verwendet.

Der Alkohol wird vorzugsweise aus der Gruppe, die aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, t-Butanol, n-Butanol, Isobutylalkohol, Pentanol, Hexanol und deren Mischungen besteht, ausgewählt. Als sehr geeignet haben sich Ethanol und/oder Isopropanol erwiesen.

Als Glykol werden vorzugsweise Butylglykol, Propylglykol, Ethylenglykol oder deren Mischungen davon verwendet.

Die Metallpigmente, vorzugsweise Metalleffektpigmente, werden in dem organischen Lösungsmittel unter optionaler Zugabe von Wasser dispergiert. Zu dieser Suspension wird entweder Säure oder Base als Katalysator zugegeben.

Vorzugsweise wird die Dispersion erwärmt. Das zur Hydrolyse erforderliche Wasser kann bereits in dem organischen Lösemittel enthalten sein oder zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden.

Bei der Säure kann es sich um organische und/oder anorganische Säure handeln. Die organische Säure wird vorzugsweise aus der Gruppe, die aus Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Anhydriden der genannten Säuren und Mischungen davon besteht, ausgewählt. Vorzugsweise werden Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure oder deren Mischungen verwendet.

Die anorganische Säure kann aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Borsäure, Flusssäure und

deren Mischungen besteht, ausgewählt werden. Vorzugsweise werden Salpetersäure und/oder Flusssäure verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Variante handelt es sich bei dem basischen Katalysator um ein Amin. Hierbei kann es sich um primäre, sekundäre oder tertiäre Amine handeln.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Amin aus der Gruppe, die aus Dimethylethanolamin (DMEA), Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Ethylendiamin (EDA), t-Butylamin, Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin, Pyridinderivate, Anilin, Anilinderivate, Cholin, Cholinderivate, Harnstoff, Harnstoffderivat, Hydrazinderivate und Mischungen davon besteht, ausgewählt.

Als sehr geeignet haben sich als basischer aminischer Katalysator Ethylendiamin, Monoethylamin, Diethylamin, Monomethylamin, Dimethylamin, Triethylamin oder Mischungen davon erwiesen.

Selbstverständlich können auch anorganische Basen, wie Ammoniak, Hydrazin, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen davon verwendet werden. Als sehr geeignet haben sich Ammoniak und/oder Hydrazin erwiesen.

Gemäß einer äußerst bevorzugten Ausführungsform wird als Metallalkoxid Tetraalkoxysilan verwendet. Als Tetraalkoxysilan werden vorzugsweise Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrakispropoxysilan oder Kondensate davon oder deren Mischungen davon verwendet. Als sehr geeignet haben sich Tetraethoxysilan und/oder Oligomere des Tetraethoxysilans erwiesen.

Vorzugsweise werden nach Aufbringen der Metalloxidschicht die mit Metalloxid beschichteten Metallpigmente abgetrennt und die chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht aufgebracht. Die chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht kann

durch Polymerisation geeigneter Monomere aufgebaut werden. Die Monomere können dabei Funktionalitäten aufweisen, die aus der Gruppe, die aus Amino-, Hydroxy-, Thiol-, Epoxy-, Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Allyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Carboxy-, Carboxylanhydrid-, Isocyanat-, Cyanat-, Ureido-, Carbamat-, Estergruppen und Mischungen davon besteht, ausgewählt werden.

Als Edukte der Kunststoffschicht sind als Monomere oder reaktive Oligomere oder Polymere insbesondere vernetzende, d.h. mehrfunktionelle (Meth)acrylate geeignet. Beispiele für solche Verbindungen sind:

Allylmethacrylat, Bisphenol-A-dimethacrylat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, 1,4-Butandiol dimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, 1,6-Hexandiol diacrylat, 1,6-Hexandiol dimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, 1,12-Dodecandiol dimethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Methacrylsäureanhydrid, N,N-Methylen-bis-methacrylamid, Neopentylglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat, Polyethylenglykol-200-diacrylat, Polyethylenglykol-400-diacrylat, Polyethylenglykol-400-dimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Tricyclodecandimethanoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Pentaerythritoltriacyrat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Tris-(2-hydroxyethyl)isocyanurattriacyrat, Pentaerythritoltetraacyrat, Dipentaerythritolpentaacyrat oder Mischungen davon.

Bei weiteren Ausführungsformen sind tri- und höherfunktionelle (Meth)acrylate, insbesondere trifunktionelle (Meth)acrylate bevorzugt. Der Begriff "(Meth)acrylat" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst Methacrylate und Acrylate.

Das Aushärten oder Auspolymerisieren von Vinyl- und/oder (Meth)acrylat-funktionellen Monomeren beim Erzeugen der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht kann bei bevorzugten Ausführungsformen thermisch erfolgen.

Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen erfolgt das Aushärten oder Auspolymerisieren durch radikalische Polymerisation unter Verwendung von Polymerisationsstartern, vorzugsweise von Radikalinitiatoren. Dabei handelt es sich

um handelsübliche in der Regel organische oder anorganische Peroxide oder Diazoniumverbindungen. Beispiele solcher Verbindungen sind:

Acetyl-cyclohexan-sulfonylperoxid, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanylperoxid, Dioctanoylperoxid, Diacetyl- und Dibenzoylperoxid; Peroxidcarbonate (z.B. Diisopropyl-peroxydicarbonat, Di-n-butylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexyl-peroxydicarbonat, Dicyclohexyl-peroxydicarbonat), Alkylperester (z.B. Cumylperneodecanoat, t-Butyl-perneodecanoat, t-Amyl-perpivalat, t-Butyl-per-2-ethylhexanoat, t-Butylperisobutyrat, t-Butylperbenzoat), Dialkylperoxide (z.B. Dicumylperoxid, t-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, Di(t-butylperoxyisopropyl)benzol, Di-t-butyl-peroxid, oder 2,5-Dimethylhexin-3-2,5-di-t-butylperoxid), Perketale (z.B. 1,1'-Bis-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexanonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Methyl-ethylketonperoxid, Acetylacetanperoxid), Alkylhydroperoxide (z.B. Pinanhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid), Azoverbindungen (z.B. 4-4'-Azo-bis(4-cyanvaleriansäure), 1,1'-Azo-bis(cyclohexan-carbonsäurenitril), 1,1'-Azo-bis(isobutyrosäureamidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril), Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionat) oder Persulfate wie Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxodisulfat. Bevorzugt ist 2,2'-Azo-bis(isobutyronitril) und Dimethyl 2,2'-azobis(2-methylpropionate). Diese Verbindungen sind kommerziell erhältlich bei Aldrich Chemie, D-89552, Steinheim oder Wako Chemicals GmbH, Fuggerstraße 12, 41468 Neuss.

Bei den Edukten der Kunststoffschicht, beispielsweise reaktiven Oligomeren und/oder Polymeren, kann es sich auch um reaktive Polymere, die aus der Gruppe, die aus Polyacrylaten, Poly(meth)acrylaten, Polyethern, Polyestern, Polyaminen, Polyamiden, Polyolen, Polyurethanen, Polyolefinen und Mischungen davon besteht, ausgewählt werden.

Die mit Metalloxid beschichteten Metallpigmente, werden gemäß einer Variante der Erfindung in einem, vorzugsweise organischen, Lösemittel dispergiert und die Suspension auf Reaktionstemperatur gebracht. Dann werden die Edukte der Kunststoffschicht, beispielsweise in Form von organischen Monomeren und/oder reaktiven Oligo-/Polymeren, sowie gegebenenfalls Polymerisationsinitiatoren zugegeben, beispielsweise durch Zutropfen, wodurch die chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht (organische Polymerschicht) auf den metalloxidbeschichteten

Metallpigmenten gebildet wird. Vorzugsweise wird die Dispersion während des Aufbringens der Kunststoffschicht gerührt oder bewegt.

Selbstverständlich kann die chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht auch durch Aufsprühen der Edukte der Kunststoffschicht, beispielsweise der organischen Monomere und/oder reaktiven organischen Oligomere und/oder reaktiven organischen Polymeren, sowie optional von Polymerisationsinitiatoren in einer Wirbelschicht, in der die metalloxidbeschichteten Metallpigmente verwirbelt werden, aufgebracht werden.

Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung erfolgt die Beschichtung in einer Flüssigphase.

Gemäß einer weiteren Variante der Erfindung erfolgt die Aufbringung der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht in dem gleichen Lösungsmittel, in dem die Metalloxidschicht aufgebracht wurde. Diese Verfahrensvariante ist im Unterschied zu der oben beschriebenen zweistufigen Verfahrensvariante einstufig.

Nach Aufbringung der chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht werden diese aus der Suspension vorzugsweise abfiltriert.

Gemäß einer weiteren Variante der Erfindung erfolgt die Aufbringung mindestens einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht in Form einer thermischen Polymerisation. Es wurde beobachtet, dass bei dieser thermischen Polymerisation, die ohne Zugabe eines Initiators durchgeführt wird, glatte Oberflächen resultieren.

Gemäß einer weiteren Variante der Erfindung wird zunächst mindestens eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht aufgebracht, nachfolgend mindestens eine Metalloxidschicht und weiter nachfolgend mindestens eine weitere chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht. Vorzugsweise ist letztere Kunststoffschicht die äußerste Schicht der erfindungsgemäßen Beschichtung.

Die erfindungsgemäßen Metallpigmente werden vorzugsweise pelletiert, granuliert, stranggranuliert, stranggepresst, brikettiert, tablettiert und liegen mithin in einer im

wesentlichen staubarmen, vorzugsweise staubfreien, kompaktierten Form vor. In diesen Darreichungsformen können die erfindungsgemäßen Metallpigmente leicht gehandhabt und in Beschichtungsmittel, wie beispielsweise Lacke, Farben, Druckfarben, Pulverlacken, Kunststoffe, Kosmetika, etc. einfach eingearbeitet werden.

Gemäß einer bevorzugten Variante werden die erfindungsgemäßen Metallpigmente in Pulverlack eingearbeitet.

Gemäß einer bevorzugten Variante der Erfindung ist die chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht der Metallpigmente, kompatibel mit dem Bindemittel oder Bindemittelsystem des Pulverlacks.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente, vorzugsweise beschichtete Metalleffektpigmente, welche gemäß dem vorgenannten Verfahren oder einer seiner Varianten hergestellt worden sind.

Die Ausrichtung der erfindungsgemäßen Metallpigmente erfolgt unter Einsatz eines Magnetfeldes, welches beispielsweise während des Beschichtungsverfahrens angelegt werden kann. Zusätzlich oder alternativ kann das Magnetfeld jedoch auch nach dem Beschichtungsvorgang, beispielsweise während des Aushärtprozesses, wie er bei der Pulverlackbeschichtung zu finden ist, zur Ausrichtung eingesetzt werden. Als Quelle für das Magnetfeld können beispielsweise Elektromagnete oder Permanentmagnete eingesetzt werden. Hierbei hat sich für Beschichtungsverfahren, bei denen die Ausrichtung vorzugsweise zumindest auch in einem Prozessschritt erfolgt, in dem beispielsweise hohe Temperaturen auf das Substrat einwirken, als vorteilhaft erwiesen temperaturstabile Magnete einzusetzen. Beispielsweise haben sich polymerummantelte Magnete als sehr vorteilhaft erwiesen, um unter vielen möglichen Bedingungen eine reproduzierbare Ausrichtung der Pigmente zu bewirken.

Die Magnete können hierbei direkt an der Rückseite des beschichteten Substrats angebracht werden, um einen möglichst starken Effekt zu erzielen. Jedoch können

auch verfahrenstechnische Vorteile überwiegen, weswegen eine Trennschicht, beispielsweise eine Wandung zwischen Magnet und Substrat angeordnet wird. Hierdurch entfallen beispielsweise gerade bei komplexeren Formen des Magneten aufwändige Reinigungsschritte und werden durch ein einfaches Abwischen der Wandung ersetzt.

Zudem kann zwischen Magnet und Substrat eine Form angebracht werden, welche das Magnetfeld teilweise abschirmt. Hierbei kann beispielsweise ein gestanztes Eisenblech eingesetzt werden. Hierdurch wird eine Ausrichtung der Pigmente auf die ausgesparten Segmente der betreffenden Form beschränkt, so dass ein standardisierter Magnet, beispielsweise eine leicht austauschbare Magnetmatte, eingesetzt werden kann. Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen wird daher zwischen Magnet und Substrat eine Form eingesetzt, wobei diese Form eine ungleichmäßige Durchlässigkeit für das Magnetfeld aufweist. Insbesondere weist diese Form Aussparungen auf. Vorzugsweise werden hierbei Materialien für die Form eingesetzt, welche das Magnetfeld stark abschwächen.

Ferner kann nach der Applikation des Beschichtungsmittels der Magnet auf der Rückseite und/oder Vorderseite des beschichteten Substrats angeordnet werden. Durch die Anbringung an Vorderseite und Rückseite können Überlagerungsmuster erzielt werden, jedoch muss bei der Anbringung an der Vorderseite ein gewisser Abstand zum applizierten Beschichtungsmittel eingehalten werden. Zwecks Ausgleichs an Abweichungen der Magnetfeldstärken kann es insbesondere in solchen Fällen vorteilhaft sein auf der Rückseite einen Abstandshalter aufzubringen, so dass auf Vorderseite und Rückseite ein identischer Abstand eingehalten wird.

Im Falle magnetischer Substrate kann die Magnetisierung der Magnete bereits ausreichend sein, um eine Fixierung zu ermöglichen. Andernfalls stehen dem Fachmann vielfältige Befestigungsmöglichkeiten zur Verfügung wie Klammern, Klebstoff, Klebeband, Halterungen, etc.. Ferner kann beispielsweise bei einer liegenden Anordnung auch gänzlich auf eine entsprechende Befestigung verzichtet werden.

Auch sind kontinuierliche Prozessführungen möglich, bei denen beispielsweise ein Magnet an einem Band eines zu beschichteten Material während des Beschichtungsvorgangs entlang geführt wird, um die Ausrichtung der Metallpigmente zu bewirken. So ist es beispielsweise möglich entsprechend geformte Magnete in eine Rolle einzulassen und/oder auf einer Rolle anzubringen, über die das zu beschichtende Material während des Beschichtungsvorgangs geführt wird. Ferner können Magnete beispielsweise auf Transportbändern angebracht werden, welche vom zu beschichteten Material oder dem beschichteten Material passiert werden. Ferner können Magnete beispielsweise an ein kontinuierlich geführten zu beschichtenden Material oder beschichteten Material zwecks Ausrichtung der Metallpigmente herangeführt, vorzugsweise eine definierte Zeit mit identischer Geschwindigkeit parallel geführt und anschließend wieder entfernt werden. Hierbei wird der Magnet vorzugsweise in einer Endlosschleife beispielsweise an verschiedene Stellen des gleichen endlos geführten Materials angesetzt.

Zur Herstellung von Massenartikeln kann es bevorzugt sein, den Magnet nach der Ausrichtung der erfindungsgemäßen Metallpigmente direkt zu entfernen, um ihn zur Ausrichtung der nächsten Pigmente nutzen zu können. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass das erzeugte Muster nicht negativ durch beispielsweise eine ungleichförmige Entfernung des Magneten beeinflusst wird.

Ferner kann es bevorzugt sein, den Magneten am beschichteten Material bis zur Aushärtung des Beschichtungsmittels fixiert zu halten, um eine möglichst gute Ausrichtung und damit einen möglichst ideale Ausrichtung zu erhalten. So können beispielsweise besonders gute Kontraste auch bei verhältnismäßig schwachen Magneten bei der Pulverlackbeschichtung erzielt werden, wenn die Magnete während des Aushärtprozesses am beschichteten Material fixiert sind.

Ferner können mehrere Magnete übereinander oder zu verschiedenen Zeitpunkten wie während der Beschichtung, nach der Beschichtung und während eines optionale vorhandenen Aushärtprozesses eingesetzt werden, um spezifische Muster mit beispielsweise unterschiedlichem Kontrast, etc. zu erzeugen.

Beispiele weiterer bevorzugter Ausführungsformen sind in den nachfolgenden Aspekten wiedergegeben.

Gemäß einem Aspekt 1 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente, wobei die Metallpigmente einen Metallkern und eine den Metallkern umhüllende Beschichtung umfassen, wobei der Metallkern zu mindestens 60 Gew.-% aus mindestens einem ferromagnetischen Metall besteht, die den Metallkern umhüllende Beschichtung mindestens eine umhüllende Metalloxidschicht und mindestens eine umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht aufweist, wobei der Gehalt der mindestens einen umhüllenden Metalloxidschicht mindestens 9 Gew.-% und der Gehalt der mindestens einen umhüllenden Kunststoffschicht mindestens 0,4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigments, wobei die mindestens eine den Metallkern umhüllende Metalloxidschicht kein Oxidationsprodukt des Metallkerns darstellt.

Gemäß einem Aspekt 2 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß Aspekt 1, wobei das Gewichtsverhältnis der mindestens einen umhüllenden Metalloxidschicht zur mindestens einen umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht größer als 1:1 ist.

Gemäß einem Aspekt 3 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei der Gehalt der mindestens einen umhüllenden Metalloxidschicht höchstens 45 Gew.-% und/oder der Gehalt der mindestens einen umhüllenden Kunststoffschicht höchstens 23 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigments, beträgt.

Gemäß einem Aspekt 4 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen umhüllenden Metalloxidschicht zur wenigstens einen umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht in einem Bereich von 1:1 bis 36:1, vorzugsweise in einem Bereich von 7:6 bis 30:1, weiter bevorzugt in einem Bereich von 6:5 bis 27:1, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 5:4 bis 24:1, liegt.

Gemäß einem Aspekt 5 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei die Summe der Gehalte der mindestens einen umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht und der mindestens einen umhüllenden Metalloxidschicht in einem Bereich von 9,4 bis 68 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 11 bis 54 Gew.-%, weiter bevorzugt in einem Bereich von 11,7 bis 49 Gew.-%, noch weiter bevorzugt in einem Bereich von 12,3 bis 43 Gew.-%, liegt, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigmentes.

Gemäß einem Aspekt 6 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei das Metallpigment plättchenförmig ist.

Gemäß einem Aspekt 7 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei der Metallkern zu mindestens 60 Gew.-% aus mindestens einem ferromagnetischen Metall besteht, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Kobalt und Nickel.

Gemäß einem Aspekt 8 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei der Metallkern zu mindestens 60 Gew.-% aus Eisen besteht.

Gemäß einem Aspekt 9 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei der Metallkern ein Eisenpigment ist.

Gemäß einem Aspekt 10 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei mindestens eine umhüllende Metalloxidschicht zwischen dem Metallkern und der mindestens einen umhüllenden Kunststoffschicht angeordnet ist, wobei die mindestens eine umhüllende Metalloxidschicht keine oxidierte Schicht des Metallkerns ist.

Gemäß einem Aspekt 11 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei mindestens eine

chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht zwischen dem Metallkern und der mindestens einen umhüllenden Metalloxidschicht angeordnet ist.

Gemäß einem Aspekt 12 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei wenigstens mindestens eine, vorzugsweise sämtliche, der umhüllenden Metalloxidschichten der Beschichtung, welche kein Oxidationsprodukt des Metallkerns darstellen, ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid, Eisenoxid, Titanoxid, Chromoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, deren Oxidhydraten, deren Hydroxiden sowie Mischungen davon.

Gemäß einem Aspekt 13 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei wenigstens mindestens eine, vorzugsweise sämtliche, der umhüllenden Metalloxidschichten der Beschichtung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Siliziumoxid, dessen Oxidhydraten, dessen Hydroxiden und Mischungen davon.

Gemäß einem Aspekt 14 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei mindestens eine, vorzugsweise sämtliche, umhüllenden chemisch nichtreaktive Kunststoffschichten der Beschichtung im Wesentlichen aus Kunststoff besteht, der ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyamid, Polyalken, Polydien, Polyalkin, Polyalkylenglykol, Epoxidharz, Polyester, Polyether, Polyol, Polyurethan, Polycarbonat, Polyethylenterephthalat und Mischungen davon.

Gemäß einem Aspekt 15 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei mindestens eine, vorzugsweise sämtliche, umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschichten der Beschichtung im Wesentlichen aus Polyacrylat, Polymethacrylat oder Mischungen davon bestehen.

Gemäß einem Aspekt 16 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei die in der

Beschichtung enthaltenen Kunststoffschichten im Wesentlichen aus Polyacrylat, Polymethacrylat oder Mischungen davon bestehen, die in der Beschichtung enthaltenen umhüllenden Metalloxidschichten im Wesentlichen aus Siliziumoxid, dessen Oxidhydraten, dessen Hydroxiden und Mischungen davon bestehen, und das Gewichtsverhältnis der mindestens einen umhüllenden Metalloxidschicht zu der mindestens einen umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht in einem Bereich von 6:5:1 bis 27:1 liegt

Gemäß einem Aspekt 17 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei die wenigstens eine umhüllende chemisch nicht reaktive Kunststoffschicht durch thermische Polymerisation erhalten ist.

Gemäß einem Aspekt 18 betrifft die vorliegende Erfindung beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte, wobei die wenigstens eine umhüllende chemisch nicht reaktive Kunststoffschicht durch Initiator-induzierte radikalische Polymerisation erhalten ist.

Gemäß einem Aspekt 19 betrifft die vorliegende Erfindung ein Beschichtungsmittel, welches beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Aspekte enthält.

Gemäß einem Aspekt 20 betrifft die vorliegende Erfindung ein Beschichtungsmittel, wobei das Beschichtungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Pulverlacken und Coil-Coating Beschichtungsmitteln.

Gemäß einem Aspekt 21 betrifft die vorliegende Erfindung einen beschichteten Gegenstand, welcher Metallpigmente gemäß einem der Aspekte 1 bis 18 oder ein Beschichtungsmittel gemäß einem der Aspekte 19 bis 20 aufweist.

Gemäß einem Aspekt 22 betrifft die vorliegende Erfindung ein Kosmetikum wie einen Nagellack, welches beschichtete Metallpigmente gemäß einem der Aspekte 1 bis 18 enthält.

Gemäß einem Aspekt 23 betrifft die vorliegende Erfindung eine Verwendung von beschichteten Metallpigmenten gemäß einem der Aspekte 1 bis 18 in einem Beschichtungsmittel oder Kosmetikum.

Gemäß einem Aspekt 24 betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung gemäß Aspekt 23, wobei das Beschichtungsmittel ein Pulverlack und Coil-Coating Beschichtungsmittel ist.

Gemäß einem Aspekt 25 betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung gemäß einem der Aspekte 23 bis 24, wobei das Kosmetikum ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Körperpuder, Gesichtspuder, gepresstem und losem Puder, Gesichtsmakeup, Pudercreme, Crememakeup, Emulsionsmakeup, Wachsmakeup, Foundation, Moussemakeup, Wangenrouge, Augenmakeup wie Lidschatten, Mascara, Eyeliner, flüssige Eyeliner, Augenbrauenstift, Lippenpflegestift, Lippenstift, Lip Gloss, Lip Liner, Haarstylingkompositionen wie Haarspray, Haarmousse, Haargel, Haarwachs, Haarmascara, permanente oder semi-permanente Haarfarben, temporäre Haarfarben, Hautpflegekompositionen wie Lotions, Gele, Emulsionen und Nagellackkompositionen. Besonders bevorzugt ist das Kosmetikum ein Nagellack.

Gemäß einem Aspekt 26 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Metallpigmentes nach einem der Aspekte 1 bis 18, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- (1a) Beschichten von ferromagnetischen Metallpigmenten mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht,
 - (1b) Beschichten der in Schritt (1a) erhaltenen metalloxidbeschichteten ferromagnetischen Metallpigmenten mit dem (den) Edukt(en) mindestens einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,
 - (1c) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (1b) mit dem (den) Edukt(en) einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,
- oder
- (2a) Beschichten der ferromagnetischen Metallpigmenten mit dem (den) Edukt(en) mindestens einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,

(2b) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (2a) mit dem (den) Edukt(en) einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,

(2c) Beschichten der in Schritt (2b) erhaltenen umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten Metallpigmente mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht.

Insbesondere ist es bevorzugt, dass es sich bei den vorgenannten Metallpigmenten um Metalleffektpigmente, d.h. plättchenförmige Metallpigmente, handelt. Ferner handelt es sich bei den vorgenannten Metallpigmenten vorzugsweise um eisenhaltige Metallpigmente, weiter bevorzugt um Eisenpigmente oder Stahlpigmente, insbesondere Eisenpigmente.

Gemäß einem Aspekt 27 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren gemäß Aspekt 26, wobei Edukt(e) der umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht Vinyl- und/oder (Meth)acrylat-funktionelle Monomere verwendet werden.

Gemäß einem Aspekt 28 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren gemäß einem der Aspekte 26 bis 27, wobei die wenigstens eine umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht, vorzugsweise sämtliche umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschichten, thermisch ausgehärtet wird (werden).

Gemäß einem Aspekt 29 betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren gemäß einem der Aspekte 26 bis 28, wobei wenigstens eine umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht, vorzugsweise sämtliche umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschichten, radikalisch unter Einsatz eines Polymerisationsstarters ausgehärtet wird (werden).

Abbildung 1 zeigt zwei pulverlackbeschichtete Bleche. Das linke wurde mit einem erfindungsgemäßen Metallpigment gemäß Vergleichsbeispiel 1-1 beschichtet. Das rechte Blech wurde mit einem erfindungsgemäßen Metallpigment gemäß Beispiel 1-1 beschichtet. Es ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Pigmente ein deutlich

besseres Deckungsvermögen aufweisen, weshalb das helle Basisblech beim linken Blech zu einer helleren Beschichtung führt.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

Beispiel 1: Beschichtung Metallpigmente

Metalloxidschicht 1a

In einem 1 l Doppelmantelreaktor wurden 387 g einer 71%igen Ferricon 200 (18 µm) Paste (entspricht 275 g Pigment) der Fa. Eckart GmbH in 398 g Ethanol dispergiert. Anschließend wurde auf 75 °C erhitzt und Tetraethoxysilan (TEOS) zugegeben. Danach wurde eine Mischung bestehend aus 77 g Wasser und 42 g 25%iger wässriger Ammoniak-Lösung zugegeben und für 12 h gerührt. Danach wurde das Produkt abfiltriert und als Paste erhalten. Die eingesetzte Menge an TEOS kann der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

Kunststoffbeschichtung 1b

Es wurden 100 g (bezogen auf das Pigment, ohne Lösungsmittel) des oben gewonnenen Produkts (mit Metalloxidschicht) mit 200 g Ethanol und BYK-C 8000 dispergiert, danach wurde auf eine Temperatur von 75 °C erhitzt. Über 2 h wurde eine Mischung bestehend aus Trimethylolpropantrimethacrylat (TMPTMA) und Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) (erhältlich bei Sigma Aldrich), welche mit Ethanol auf 150 ml aufgefüllt wurde, zudosiert. Es wurde 12 h bei 75 °C nachgerührt und anschließend abgenutscht. Danach wurde das Produkt im Vakuumtrockenschrank getrocknet und mit 100 µm Maschenweite gesiebt. Die eingesetzten Mengen an MEMO, TMPTMA und AIBN können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

Im Fall von Vergleichsbeispiel 1-10 wurde anstelle des metalloxidbeschichteten Pigments 70 g Ferricon 200 (Fa. Eckart GmbH) eingesetzt.

Ferricon 200					
Beispiel	Durchführung analog	BYK-C 8000 [g]	TMPTMA [g]	AIBN [g]	TEOS [g]
VB 1-1	1a,1b	1	4,5	1	68,3
VB 1-2	1a,1b	1	10	1	68,3
VB 1-3	1a,1b	1	14	1	68,3
VB 1-4	1a,1b	1	16,9	1	68,3
VB 1-5	1a,1b	1	4,5	1	82,5
VB 1-6	1a,1b	1	10	1	82,5
VB 1-7	1a,1b	1	14	1	82,5
VB 1-8	1a,1b	1	16,9	1	82,5
VB 1-9	1a,1b				82,5
VB 1-10	1a,1b		14		
Beispiel 1-1	1a,1b	1	4,5	1	117
Beispiel 1-2	1a,1b	1	4,5	1	148,3
Beispiel 1-3	1a,1b	1	14	1	148,3
Beispiel 1-4	1a,1b	1	16,9	1	148,3
Beispiel 1-5	1a,1b	1	4,5	1	167
Beispiel 1-6	1a,1b	1	16,9	1	167
Beispiel 1-7	1a,1b	1	2,8	1	167
Beispiel 1-8	1a,1b	1	1,2	1	167
Beispiel 1-9	1a,1b	1	4,5	1	200
Beispiel 1-10	1a,1b	1	2,8	1	200
Beispiel 1-11	1a,1b	1	14,0	1	117
Beispiel 1-12	1a,1b	1	4,6	1	117
Beispiel 1-13	1a,1b	1	2,9	1	117
Beispiel 1-14	1a,1b	1	14,0	1	149
Beispiel 1-15	1a,1b	1	6,7	1	149
Beispiel 1-16	1a,1b	1	4,7	1	149
Beispiel 1-17	1a,1b	1	3,0	1	149
Beispiel 1-18	1a,1b	1	14	1	82,5

Ferricon 120					
	Durchführung analog	BYK-C 8000 [g]	TMPTMA [g]	AIBN [g]	TEOS [g]
Beispiel 1-19	1a,1b	1	2,2	1	275
Beispiel 1-20	1a,1b	1	4,7	1	148,5
Beispiel 1-21	1a,1b	1	3,0	1	148,5
Beispiel 1-22	1a,1b	1	6,6	1	117
Beispiel 1-23	1a,1b	1	2,9	1	117

VB: Vergleichsbeispiel

Anwendungsbeispiel 1: Applikation Pulverlack

Die erhaltenen Pasten wurden unter Vakuum mit leichtem Inertgasstrom bei 100 °C getrocknet und anschließend mit 71 µm Maschenweite gesiebt. Das jeweilige Metalleffektpigment wurde zusammen mit dem Pulverlack Tiger, Firma Tiger Coatings GmbH & Co. KG, sowie mit 0,2 % Aeroxide Alu C (Fa. Evonik) mittels

ThermoMix für 4 Minuten auf Stufe 4 eingearbeitet. Die Pigmentierungshöhe betrug 5,0 Gew.-%, da bei höherer Pigmentierung ein verifizierbares Applikationsverhalten erreichbar ist.

Demzufolge wurde der Pulverlack zu 95,0 Gew.-% eingewogen. Die Gesamtmenge an Pulverlack im Mischer betrug 300 g plus 0,6 g Aeroxid Alu C.

Der ThermoMix ist ein handelsüblicher Küchenmixer (Fa. Vorwerk). Bei dem Zusatz Aeroxid Alu C handelt es sich um Al_2O_3 -Partikel, welches in diesem Anwendungsfall die Funktion eines Rieselmittels übernimmt. Die Pulverlacke wurden mit der OptiSelect (Fa. ITWGema) in einer handelsüblichen Pulverkabine appliziert. Zur Beurteilung der Applikationseigenschaften wurde für 20 Sekunden gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Parametern in die Pulverkabine gesprüht, anschließend die Beschichtung des Substrats durchgeführt und dann die Anhaftungen an den Elektroden und am Prallteller vergleichend beurteilt. Dieses Verfahren lässt einen Schluss auf das Langzeitverhalten der Pigmente während der praxisgerechten Lackierung zu.

Weiterhin wurde anhand der eingebrannten Pulverlackierung das Spritzbild bewertet. Das Augenmerk wurde vor allem auf die Deckung gerichtet. Abhängig von der Metalloxiddicke und der Kunststoffdicke wurden Bleche mit sehr schlechter Deckung (hier kann der Untergrund noch erkannt werden) bis sehr guter Deckung (Untergrund nicht mehr sichtbar) generiert. Zusätzlich wurde auf den Verlauf, also der Glätte der Oberflächenstruktur, sowie auf schwarze, mikroskopisch kleine Fehlstellen, sogenannte Black Spots geworfen. Als Black Spots werden Bereiche auf der Pulverlackoberfläche bezeichnet, die durch eine inhomogen Verteilung der Metalleffektpigmente hervorgerufen werden. Da diese Erscheinungen im makroskopischen Bereich liegen ist, zur Beurteilung der Erscheinung ein lacktechnisch geschulter Blick vonnöten. Bevorzugt sind insbesondere sehr glatte Strukturen mit sehr glattem Verlauf ohne Erscheinungen von Black Spots. Das Applikationsverhalten, das Vorhandensein von Black Spots und die Struktur bzw. der Verlauf der Pulverlacke wurden visuell beurteilt.

Es zeigte sich, dass die Pigmente gemäß Vergleichsbeispiel 1-9, welche nur eine Siliziumoxidschicht aufwiesen, nicht als Pulverlack applizierbar war. Der entsprechende Pulverlack haftete nicht am Substrat.

Die Anbringung der Magnetmatten erfolgte gemäß zwei Varianten:

Variante 1: Temperaturlabile Magnetmatte (Entfernung vor dem Aushärten)

Die Magnetmatte wird vor der Pulverlackapplikation an das Aluminiumblech angebracht. Danach erfolgt die dem Fachmann bekannte Pulverlackapplikation. Anschließend wird der Magnet entfernt bevor das Aluminiumblech zur Aushärtung in den Ofen überführt wird (Ofentemperatur 200°C 12 min).

Es wurde eine einseitig mehrpolige Magnetmatte (Streifenstruktur; Permaflex 928 PE/PVDF einseitig mehrpolig, Rheinmagnet) und eine axial magnetisierte Matte (flächige Struktur; Permaflex 928 PE/PVDF axial magnetisiert, Rheinmagnet) je 2*2 cm verwendet. Die axial magnetisierte Matte erzeugte ein homogenes Quadrat von welchem in der Mitte der L-Wert gemäß CIE-LAB gemessen wurden. Anschließend wurden die L-Werte des nicht magnetisierten Bereichs aufgenommen und die Differenz gemäß magnetisiert – nicht magnetisiert, ermittelt (in der Tabelle Diff Kontrast magn/nicht magn).

Die Bleche, welche eine hohe Differenz aufwiesen, zeigten auch optisch den besten Kontrast. Werte <1 zeigten so z.B. einen sehr schlechten Kontrast, Bleche mit 1-2,2 einen mittelmäßigen Kontrast und Bleche mit einer Differenz von >2,2 einen sehr guten Kontrast.

Variante 2: Temperaturstabile Magnetmatte (beim Aushärten bleibt die Magnetmatte am Substrat fixiert)

Die temperaturstabile Magnetmatte (MAGNETOplast-Magnetfolie 1,0 mm, Haas&Co Magnettechnik GmbH, einseitig mehrpolig, und ZG-dimagn 1,0 von OK-Steinl, einseitig mehrpolig) wird vor der Pulverlackapplikation mit Hilfe eines temperaturstabilen Klebebandes an das Aluminiumblech angebracht. Danach erfolgt die dem Fachmann bekannte Pulverlackapplikation. Anschließend wird das Aluminiumblech in den Ofen zum Aushärten überführt, wobei die Magnetmatte am Substrat fixiert bleibt. Nach dem Aushärten kann die Magnetmatte wieder entfernt werden.

Alle Experimente nach Variante 2 wurden ausschließlich mit einseitig mehrpoligen Magnetmatten durchgeführt, sodass eine Differenzbestimmung zwischen

magnetisierten und nicht magnetisierten Bereichen nicht möglich war, da die Linienbreite der Streifen zu gering war.

Ferricon 200				Variante 1			Variante 2
Beispiel	% SiO ₂	% Kunststoff	Deckung	Diff Kontrast magn/nicht magn	Kontrast	Magnetisierung	Magnetisierung
VB 1-1	6,9	4,3	0	1,80	medium scharf	-	++
VB 1-2	6,9	11,7	--	1,50	unscharf, sehr schlechte Deckung	-	++
VB 1-3	7,2	15,8	-	1,64	unscharf, schlechte Deckung	-	nb
VB 1-4	7,2	19,9	-	0,45	unscharf	-	nb
VB 1-5	8,8	4,2	-	0,96	medium scharf	-	nb
VB 1-6	8,8	11,1	-	0,25	unscharf	-	nb
VB 1-7	8,6	15,4	-	0,14	unscharf, schlechte Deckung	-	nb
VB 1-8	8,6	18,7	-	-0,73	unscharf, schlechte Deckung	-	nb
Beispiel 1-1	12,1	4,2	++	2,73	medium scharf	++	+++++
Beispiel 1-2	14,8	4,4	++	2,87	medium scharf	++	++++
Beispiel 1-3	14,5	16,4	++	1,40	unscharf/medi umsch	0	+++++
Beispiel 1-4	14,5	19,7	+	1,47	unscharf	0	nb
Beispiel 1-5	16,1	4,3	++	2,32	medium scharf	++	+++++
Beispiel 1-6	16,1	20,6	+	1,46	unscharf	0	+++++
Beispiel 1-7	16,7	1,5	++	2,54	scharf	+++	nb
Beispiel 1-8	15,8	0,9	++	2,04	scharf	+++	nb
Beispiel 1-9	19,8	4,7	++	2,72	scharf	+++	nb
Beispiel 1-	18,5	1,3	++	2,77	scharf	+++	nb

10							
Beispiel 1-11	11,8	7,5	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-12	12,1	5,4	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-13	11,8	4,0	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-14	13,0	15,2	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-15	13,0	7,7	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-16	13,0	5,7	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-17	13,0	3,7	++	nb	nb	nb	+++++

nb: nicht bestimmt

Deckung: (--) sehr schlecht, (-) schlecht, (0) mittelmäßig, (+) gut, (++) sehr gut

Magnetisierung: (-) kaum Kontrast, (+) etwas Kontrast, (++) befriedigender Kontrast, (+++) guter Kontrast, (+++++) sehr guter Kontrast, (+++++) extrem guter Kontrast

Ferricon 120							
Beispiel	% SiO ₂	% Kunststoff	Deckung	Diff Kontrast magn/nicht magn	Kontrast	Magnetisierung	Magnetisierung
Beispiel 1-19	25,2	3,5	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-20	13,1	5,8	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-21	12,5	4,1	++	nb	nb	nb	+++++
Beispiel 1-22	10,6	7,5	+	nb	nb	nb	++++
Beispiel 1-23	10,4	4,0	++	nb	nb	nb	++++

nb: nicht bestimmt

Ferricon 200 mit lediglich einer Siliziumoxidschicht ist nicht als Pulverlack applizierbar. Der Pulverlack haftet nicht am Blech.

Anwendungsbeispiel 1-a: Oxidationstest

Wird Ferricon 200 mit einer Kunststoffschicht versehen, ist das Pigment pulverlackapplizierbar, jedoch ändert das Pigment während des Aushärtens seine Farbe bedingt durch Oxidationsprozesse, welche sich in einer Gelbfärbung zeigen. Werden beide Schichten miteinander kombiniert, sind die entsprechenden Produkte pulverlackapplizierbar und oxidationsstabil.

	Beschichtung	Applikation	Oxidation	Bemerkung	Gesamtbewertung
VB 1-9	SiO ₂	schlecht	nb	Bei Pulverlackapplikation keine Anhaftung am Blech	-
VB 1-10	Kunststoffschicht	gut	Oxidation, Gelbfärbung	Oxidationslabil	-
Beispiel 21	SiO ₂ / Polymer	gut	Keine Oxidation	positiv	+

VB: Vergleichsbeispiel

nb: nicht bestimmt

Beispiel	L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Bemerkung
VB-10	10 min/200°C 51,90	0,17	2,65				
	60 min/200°C 48,87	0,69	5,66	-3,03	0,52	3,01	gelbstichig
Beispiel 21	10 min/200°C 54,19	0,19	1,34				
	60 min/200°C 51,42	0,42	2,02	-2,77	0,23	0,68	Kein Gelbstich

Beim Oxidationstest wurden von VB-10 zwei Bleche angefertigt als auch von Beispiel 21.

Je ein Blech wurde für 10 min bei 200 °C ausgehärtet und eins für 60 min. Danach wurden die Lab Werte aufgenommen und die Differenz (Lab (10 min) - Lab (60 min)) ermittelt. Bei VB-10 konnte ein klarer Gelbstich erkannt werden, welcher sich im Δb^* -Wert von 3,01 ausdrückt.

Anwendungsbeispiel 1-b: Chemikaliertest

Das beschichtete Prüfblech wurde in eine waagrechte Lage gebracht. Es wurde 1 Tropfen 10 %iger HCl mit den Einwirkzeiten 180 min aufgebracht. Weiterhin wurden 1 Tropfen 1 M NaOH mit den Einwirkzeiten 180 min aufgebracht.

Beide Tropfen wurden so aufgebracht, dass sie halb den nicht magnetisierten Bereich bedeckten und halb den magnetisierten Bereich. Beispiel 1 zeigt nach 180 min keinerlei Angriff.

Anwendungsbeispiel 2: Nagellack

Die Metalleffektpigmente gemäß einem der Beispiele 1-7, 1-9 und 1-15 wurden mit einer Pigmentierung von 4 Gew.-% in der Base 359 (von International Lacquers) mit einem Pinsel eingerührt und anschließend in handelsübliche Nagellackfläschchen überführt. Hiernach wurde der Nagellack über einen Zeitraum von 4 Wochen bei RT gelagert. Hierbei zeigte sich keine Gelierung des Nagellacks.

Patentansprüche

1. Beschichtete Metallpigmente,
wobei die Metallpigmente einen Metallkern und eine den Metallkern umhüllende Beschichtung umfassen,
wobei der Metallkern zu mindestens 60 Gew.-% aus mindestens einem ferromagnetischen Metall besteht,
die den Metallkern umhüllende Beschichtung mindestens eine umhüllende Metalloxidschicht und mindestens eine umhüllende chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht aufweist, wobei der Gehalt der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens 9 Gew.-% und der Gehalt der mindestens einen Kunststoffschicht mindestens 0,4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigments, beträgt,
wobei die mindestens eine den Metallkern umhüllende Metalloxidschicht kein Oxidationsprodukt des Metallkerns darstellt.
2. Beschichtete Metallpigmente gemäß Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis der mindestens einen Metalloxidschicht zur mindestens einen chemischen nichtreaktiven Kunststoffschicht größer als 1:1 ist.
3. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, wobei der Gehalt der mindestens einen Metalloxidschicht höchstens 45 Gew.-% und der Gehalt der mindestens einen Kunststoffschicht höchstens 23 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des unbeschichteten Metallpigments, beträgt.

4. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen Metalloxidschicht zur wenigstens einen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht in einem Bereich von 1:1 bis 36:1 liegt.
5. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metallpigment plättchenförmig ist.
6. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Metallkern zu mindestens 60 Gew.-% aus Eisen besteht, bezogen auf das Gewicht des Metallkerns ohne Sauerstoff..
7. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens eine Metalloxidschicht zwischen dem Metallkern und der wenigstens einen Kunststoffschicht angeordnet ist, wobei die wenigstens eine Metalloxidschicht keine oxidierte Schicht des Metallkerns ist.
8. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens eine chemisch nichtreaktive Kunststoffschicht zwischen dem Metallkern und der wenigstens einen Metalloxidschicht angeordnet ist.
9. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei wenigstens mindestens eine, vorzugsweise sämtliche, der Metalloxidschichten der Beschichtung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Siliziumoxid, dessen Oxidhydraten, dessen Hydroxiden und Mischungen davon.
10. Beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die in der Beschichtung enthaltenen Kunststoffschichten im Wesentlichen aus Polyacrylat, Polymethacrylat oder Mischungen davon bestehen, die in der Beschichtung enthaltenen Metalloxidschichten im Wesentlichen aus Siliziumoxid, dessen Oxidhydraten, dessen Hydroxiden oder Mischungen davon bestehen, und das Gewichtsverhältnis der wenigstens einen Metalloxidschichten zu der

mindestens einen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschichten in einem Bereich von 6:5 bis 27:1 liegt

11. Beschichtungsmittel, wobei das Beschichtungsmittel beschichtete Metallpigmente gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche enthält.
12. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 11, wobei das Beschichtungsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Pulverlacken und Coil-Coating Beschichtungsmitteln.
13. Verwendung von beschichteten Metallpigmenten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in einem Beschichtungsmittel oder Kosmetikum.
14. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei das Beschichtungsmittel ein Pulverlack oder ein Coil-Coating Beschichtungsmittel und/oder das Kosmetikum ein Nagellack ist.
15. Verfahren zur Herstellung eines beschichteten Metallpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das die folgenden Schritte umfasst:
 - (1a) Beschichten von ferromagnetischen Metallpigmenten mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht,
 - (1b) Beschichten der in Schritt (1a) erhaltenen metalloxidbeschichteten ferromagnetischen Metallpigmenten mit dem (den) Edukt(en) mindestens einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,
 - (1c) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (1b) mit dem (den) Edukt(en) einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,oder
 - (2a) Beschichten der ferromagnetischen Metallpigmente mit dem (den) Edukt(en) mindestens einer umhüllenden chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht,
 - (2b) Aushärten oder Auspolymerisieren der in Schritt (2a) mit dem (den) Edukt(en) einer chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten ferromagnetischen Metallpigmente,

(2c) Beschichten der in Schritt (2b) erhaltenen chemisch nichtreaktiven Kunststoffschicht beschichteten Metallpigmente mit mindestens einer umhüllenden Metalloxidschicht.

Abbildung 1:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/069762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09C1/62 C09C3/06 C09C3/10 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, 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 A	EP 2 182 530 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 5 May 2010 (2010-05-05) claims 1-10 paragraphs [0046] - [0048], [0056] - [0061], [0123] -----	1-7,9,10 8,11-15
X A	EP 1 251 152 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 23 October 2002 (2002-10-23) claims 1-14 paragraphs [0019] - [0028] -----	1-6,8,9, 11-14 7,10,15
X	US 2005/123764 A1 (HOFFMANN RENE C [US] ET AL) 9 June 2005 (2005-06-09) claims 1-10 paragraphs [0060] - [0065] -----	1-15
☐ 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 19 November 2013		Date of mailing of the international search report 25/11/2013
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 Gerwann, Jochen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/069762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2182530	A1	05-05-2010	CN 101790765 A 28-07-2010
			EP 2182530 A1 05-05-2010
			US 2010193726 A1 05-08-2010
			WO 2009028486 A1 05-03-2009

EP 1251152	A1	23-10-2002	AT 305495 T 15-10-2005
			CA 2375934 A1 23-09-2002
			DE 10114446 A1 26-09-2002
			EP 1251152 A1 23-10-2002
			ES 2248426 T3 16-03-2006
			JP 4512306 B2 28-07-2010
			JP 2002363440 A 18-12-2002
			US 2002169244 A1 14-11-2002

US 2005123764	A1	09-06-2005	EP 1541642 A1 15-06-2005
			US 2005123764 A1 09-06-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09C1/62 C09C3/06 C09C3/10 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 2 182 530 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 5. Mai 2010 (2010-05-05) Ansprüche 1-10 Absätze [0046] - [0048], [0056] - [0061], [0123]	1-7,9,10 8,11-15
X A	EP 1 251 152 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 23. Oktober 2002 (2002-10-23) Ansprüche 1-14 Absätze [0019] - [0028]	1-6,8,9,11-14 7,10,15
X	US 2005/123764 A1 (HOFFMANN RENE C [US] ET AL) 9. Juni 2005 (2005-06-09) Ansprüche 1-10 Absätze [0060] - [0065]	1-15
☐ 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 erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19. November 2013		25/11/2013
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 Gerwann, Jochen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/069762

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2182530	A1	05-05-2010	CN 101790765 A 28-07-2010
			EP 2182530 A1 05-05-2010
			US 2010193726 A1 05-08-2010
			WO 2009028486 A1 05-03-2009

EP 1251152	A1	23-10-2002	AT 305495 T 15-10-2005
			CA 2375934 A1 23-09-2002
			DE 10114446 A1 26-09-2002
			EP 1251152 A1 23-10-2002
			ES 2248426 T3 16-03-2006
			JP 4512306 B2 28-07-2010
			JP 2002363440 A 18-12-2002
			US 2002169244 A1 14-11-2002

US 2005123764	A1	09-06-2005	EP 1541642 A1 15-06-2005
			US 2005123764 A1 09-06-2005
