

(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
11. August 2011 (11.08.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/095326 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/000464
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. Februar 2011 (02.02.2011)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10001163.4 4. Februar 2010 (04.02.2010) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MELSON, Sabine** [DE/DE]; Mathildeweg 10, 64367 Muehltal (DE). **WILHELM, Volker** [DE/DE]; Zedernstr. 51, 64563 Lorsch (DE). **SCHOENEFELD, Ulrich** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 61, 64404 Bickenbach (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2011/095326 A1

(54) Title: EFFECT PIGMENTS

(54) Bezeichnung : EFFEKTPIGMENTE

(57) Abstract: The invention relates to effect pigments on the basis of uncoated or coated plate-shaped substrates having an outer coating comprising a) TiO₂ and b) Al₂O₃, MgO and/or CaO and c) SiO₂ and d) ZnO and/or e) at least one mixed oxide of the elements mentioned in a) to d) and to the use thereof, among others in colors, paints, printing inks, plastics and cosmetic formulations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente auf der Basis von unbeschichteten oder beschichteten plättchenförmigen Substraten mit einer äußeren Beschichtung enthaltend a) TiO₂ und b) Al₂O₃, MgO und/oder CaO und c) SiO₂ und d) ZnO und/oder e) mindestens einem Mischoxid der unter a) bis d) genannten Elemente sowie deren Verwendung, u.a. in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

Effektpigmente

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente auf der Basis von
unbeschichteten oder beschichteten plättchenförmigen Substraten mit einer
äußeren Beschichtung enthaltend a) TiO_2 und b) Al_2O_3 , MgO und/oder CaO ,
und c) SiO_2 und d) ZnO und/oder e) mindestens ein Mischoxid der unter a), b),
c) und d) genannten Elemente sowie deren Verwendung, u.a. in Farben,
10 Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

Pigmente enthaltend eine oder mehrere Schichten mit einem Oxid und/oder
Hydroxid einer Übergangsmetallverbindung, wie z. B. TiO_2 , Fe_2O_3 , etc. oder
15 Mischungen der Oxide, wie sie z.B. in WO 2008/048922, WO 2006/0181096,
EP 0882099 und EP 1422268 beschrieben sind, werden als Glanz- oder
Effektpigmente in vielen Bereichen der Technik, insbesondere in der
dekorativen Beschichtung, in Kunststoffen, Farben, Lacken, Druckfarben sowie
in kosmetischen Formulierungen, eingesetzt. Die Anwendungsmedien
20 enthalten zur Verbesserung ihrer Eigenschaften in der Regel eine Reihe von
Zusatzstoffen, wie z. B. Weichmacher, Füllstoffe, Stabilisatoren,
Alterungsschutzmittel, Gleit- und Trennmittel, Antistatika und Farbmittel.

25 Pigmente werden im Innen und Außenbereich eingesetzt. Gerade die
Außenanwendung stellt hohe Anforderungen an ein Pigment. Hier treten
verschiedene Faktoren, wie, Lichteinwirkung, hohe Luftfeuchtigkeit, hohe und
niedrige Temperaturen auf, die das Pigment belasten. Insbesondere
30 Kunststoffteile und Lackschichten für Außenanwendungen sind oft über
längere Zeit extremen Witterungsverhältnissen und lang anhaltender intensiver
Lichteinwirkung ausgesetzt, was zu einer Alterung der Materialien führt. Dies
äußert sich in Verfärbungen, Versprödung sowie verminderter mechanischer
und chemischer Stabilität. Dabei wird häufig insbesondere zwischen den
35 Effektpigmenten einerseits und Zusatzstoffen im Anwendungsmedium
andererseits eine unerwünschte Wechselwirkung beobachtet, die vermutlich
darin besteht, dass Übergangsmetallkationen mit den Zusatzstoffen auf

organischer Basis reagieren. So beobachtet man häufig in Kunststoffen, dass die Stabilisator- und/oder Alterungsmittelmoleküle zu der Oberfläche der Pigmentteilchen diffundieren und dort zu einer Vergilbungsreaktion führen, die
5 vielfach auch im Dunkeln abläuft, insbesondere wenn die Kunststoffe phenolische Komponenten als Antioxidantien, Thermostabilisatoren oder UV-Stabilisatoren enthalten.

10 Um diese Alterungsprozesse zu hemmen, werden Formulierungen für Außenanwendungen Stabilisatoren, z. B. UV-Licht absorbierende Stoffe, zugesetzt. Zusätzlich können die Pigmente mit weiteren Schichten, sogenannten Nachbeschichtungen, versehen werden. So beschreibt die EP 0
15 644 242 Polyolefinzusammensetzungen mit Titandioxid beschichteten Glimmerteilchen, die mit einer oder mehreren Schichten aus SiO_2 und Al_2O_3 beschichtet und calciniert sind. Darüber hinaus enthält die Zusammensetzung ein Antioxidans, um die Vergilbung zu verhindern. Aus WO 1994/001498 sind
20 TiO_2 -Pigmente bekannt, die zur Verhinderung der Vergilbung auf einer bevorzugt calcinierten TiO_2 -Schicht mit einer Schicht aus Siliziumoxid und/oder Siliziumoxidhydrat, auf dieser siliziumhaltigen Schicht mit einer Schicht aus Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidhydrat und auf dieser
25 aluminiumhaltigen Schicht mit einer Schicht aus Zinkoxid und/oder Zinkoxidhydrat versehen sind.

Auch enthalten die Nachbeschichtungen oft organische Anteile. Die organischen Anteile werden vorzugsweise zum Schutz gegen Feuchtigkeit
30 verwendet. Wird ein solches nachbeschichtetes Pigment dem Prozess der Kunststoffverarbeitung zugeführt, wird das Pigment teilweise mit bis zu 300°C belastet. Diese Temperatur schädigt den organischen Teil, so dass z.B. Vergilbung schon bei der Verarbeitung auftritt oder keine ausreichende
Beständigkeit gegen UV-Bestrahlung gegeben ist.

35

Die derzeitigen Lösungen decken Teile der Anforderungen an Effektpigmente ab, nicht aber die Gesamtheit der Anforderungen. Die bekannten Methoden

zur Stabilisierung von Effektpigmenten erfordern zudem alle zusätzliche
Verfahrensschritte um die erforderlichen Nachbeschichtungen aufzubringen.
Es besteht somit Bedarf an weiteren Verbesserungen und es bestand die
5 Aufgabe, Effektpigmente bereit zustellen, die lichtbeständig sind, ohne die
genannten Nachteile aufzuweisen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch die
10 erfindungsgemäßen Effektpigmente gelöst wird. Gegenstand der vorliegenden
Erfindung sind daher Effektpigmente auf der Basis unbeschichteter,
plättchenförmiger Substrate oder mit ein oder mehreren Metalloxiden
beschichteter, plättchenförmiger Substrate, die sich dadurch auszeichnen,
15 dass sie eine äußere metalloxidhaltige, calcinierte Beschichtung enthaltend a)
 TiO_2 und b) Al_2O_3 , MgO und/oder CaO , und c) SiO_2 und d) ZnO und/oder e)
mindestens ein Mischoxid der unter a), b), c) und d) genannten Elemente
aufweisen. Bevorzugt besteht die äußere metalloxidhaltige, calcinierte
20 Beschichtung aus a) TiO_2 und b) Al_2O_3 , MgO und/oder CaO , und c) SiO_2 und
d) ZnO und/oder mindestens einem Mischoxid dieser Elemente. Insbesondere
besteht die äußere metalloxidhaltige, calcinierte Beschichtung aus TiO_2 und
 Al_2O_3 oder CaO und SiO_2 und ZnO und/oder mindestens einem Mischoxid
dieser Elemente. Besonders bevorzugt besteht die äußere metalloxidhaltige,
25 calcinierte Beschichtung aus TiO_2 und Al_2O_3 und SiO_2 und ZnO und/oder
mindestens einem Mischoxid dieser Elemente.

Die erfindungsgemäße äußere metalloxidhaltige, calcinierte Beschichtung, im
30 Folgenden auch äußere Beschichtung genannt, befindet sich auf einer oder
mehreren Seiten der Substrate. Bevorzugt umhüllt die erfindungsgemäße
äußere Beschichtung die Substrate. Diese äußere Beschichtung weist
bevorzugt eine Verteilung der Oxide und/oder Mischoxide auf, bei der die
Konzentration von TiO_2 in Substratnähe am höchsten ist und zur
35 Pigmentoberfläche hin abnimmt. Die weiteren erfindungsgemäßen Oxide
können dabei gleichmäßig in der Beschichtung verteilt sein. Bevorzugt können
abnehmende oder zunehmende Konzentrationen einzelner oder aller Oxide

ausgehend von der Pigmentoberfläche vorliegen, wobei die äußere Beschichtung bevorzugt die Al-, Mg-, Ca-, Si- und Zn-Oxide und/oder -mischoxide vorwiegend im äußeren Bereich enthält. Dabei enthält die äußere Beschichtung insbesondere im äußeren Bereich Al_2O_3 (und/oder MgO und/oder CaO), SiO_2 und/oder ZnO. Bevorzugt enthält die äußere Beschichtung Al-, Si- und Zn-oxide und/oder -mischoxide vorwiegend im äußeren Bereich. Bevorzugt ist die Konzentration von SiO_2 und/oder ZnO, insbesondere von ZnO, im äußeren Randbereich der Beschichtung am größten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die äußere Beschichtung die höchste Konzentration von TiO_2 , allein oder in Mischung mit Al_2O_3 , in Substratnähe auf.

Die unter a) bis d) genannten erfindungswesentlichen Oxide können auch als ein oder mehrere Mischoxide oder als Mischung von Mischoxiden und Oxiden vorliegen. Oxide im Sinne der Erfindung umfassen auch Silikate. Bevorzugt enthalten die Effektpigmente in der äußeren Beschichtung Zink als Oxid oder Mischoxid in den folgenden Mengen, angegeben als ZnO und bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments: ≥ 0.5 Gew.-%, bevorzugt 0.5– 10 Gew.-%, insbesondere 0.8 – 5 Gew.-% bzw. 1.0 - 5 Gew.-%, ZnO. Bevorzugt enthalten die Effektpigmente in der äußeren Beschichtung Aluminium, Magnesium und/oder Calcium als Oxid oder Mischoxid in den folgenden Mengen, angegeben als Al_2O_3 , MgO bzw. CaO und bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments: ≥ 0.1 Gew.-%, bevorzugt 0.1 - 6 Gew.-%, insbesondere 0.5 – 6 Gew.-% bzw. 0.5 - 3 Gew.-%, Al_2O_3 , MgO und/oder CaO. Bevorzugt sind Effektpigmente, in denen die Gesamtmenge an Al_2O_3 , MgO und/oder CaO in den angegebenen Gewichtprozentbereichen vorliegt. Bevorzugt enthalten die Effektpigmente in der äußeren Beschichtung Silizium als Oxid oder Mischoxid in den folgenden Mengen, angegeben als SiO_2 und bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments: ≥ 1.5 Gew.-%, bevorzugt 1.5 - 10 Gew.-%, insbesondere 2.5 - 6 Gew.-%, SiO_2 .

Besonders bevorzugt enthalten die Effektpigmente in der äußeren Beschichtung ≥ 0.5 Gew.-% ZnO und ≥ 0.1 Gew.-% Al_2O_3 oder CaO, bevorzugt Al_2O_3 , und ≥ 1.5 Gew.-% SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments. Insbesondere bevorzugt enthalten die Effektpigmente in der äußeren Beschichtung $0.5 - 10$ Gew.-% ZnO und $0.1 - 6$ Gew.-% Al_2O_3 oder CaO, bevorzugt Al_2O_3 , und $1.5 - 10$ Gew.-% SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments. Vor allem Effektpigmente mit einer äußeren Beschichtung mit $0.8 - 5$ Gew.-% ZnO und $0.5 - 6$ Gew.-% Al_2O_3 und $2.5 - 6$ Gew.-% SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments, sind vorteilhaft. Vor allem Effektpigmente mit einer äußeren Beschichtung mit $1.0 - 5$ Gew.-%, insbesondere $1.0 - 2$ Gew.-%, ZnO und $0.5 - 3$ Gew.-%, insbesondere $1 - 3$ Gew.-%, Al_2O_3 und $2.5 - 6$ Gew.-%, insbesondere $2.5 - 4$ Gew.-%, SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments, sind besonders vorteilhaft. Das Gewichtsverhältnis von ZnO zu Al_2O_3 ist bevorzugt gleich $0.1 - 10$, bevorzugt $0.3 - 10$ bzw. $0.4 - 10$, vorzugsweise $0.3 - 8$, insbesondere $0.3 - 2$. Das Gewichtsverhältnis SiO_2/ZnO ist bevorzugt gleich $0.1 - 6$, insbesondere $0.2 - 5$, bevorzugt $2 - 4.5$. In einer Ausführungsform der Erfindung kann das Gewichtsverhältnis SiO_2/ZnO auch gleich $0.4 - 2.0$, vorzugsweise $0.8 - 1.2$, sein.

Bevorzugt enthalten die Effektpigmente in der äußeren Beschichtung ≥ 20 Gew.-% TiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments, wobei der genaue TiO_2 -Gehalt von der gewünschten Interferenzfarbe abhängig ist und die Einstellung dem Fachmann geläufig ist. Weiterhin bevorzugt enthalten die Effektpigmente in der äußeren Beschichtung ≥ 20 Gew.-% TiO_2 , ≥ 0.5 Gew.-% ZnO, ≥ 0.1 Gew.-% Al_2O_3 und ≥ 1.5 Gew.-% SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments. Vor allem Effektpigmente mit einer äußeren Beschichtung bestehend aus ≥ 20 Gew.-% TiO_2 und $1.0 - 5$ Gew.-%, insbesondere $1.0 - 2$ Gew.-%, ZnO und $0.5 - 3$ Gew.-%, insbesondere $1 - 3$ Gew.-%, Al_2O_3 , und $2.5 - 6$ Gew.-%, insbesondere $2.5 - 4$ Gew.-%, SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments, sind besonders vorteilhaft.

Die äußere Beschichtung des geglühten Pigments hat üblicherweise eine Dicke von >50 nm, bevorzugt >65 nm, insbesondere >80 nm. Die äußere Beschichtung ist dabei dicker als sie es für die Erreichung der gewünschten Interferenzfarbe physikalisch und theoretisch wäre. Bevorzugt beträgt die Dicke der äußeren Beschichtung $\geq 20\%$, bevorzugt $\geq 40\%$, mehr als die physikalische Schichtdicke der entsprechenden Interferenzfarbe. Besonders bevorzugt sind 50 – 80 % mehr. Aber auch äußere Beschichtungen mit einer Dicke von >100% mehr als die physikalische Schichtdicke sind möglich. Grundsätzlich ist die genaue Einstellung und Kontrolle der Schichtdicke im Nanometerbereich für das Erreichen einer bestimmten Interferenzfarbe dem Fachmann bekannt (Gerhard Pfaff, Spezielle Effektpigmente, Vincentzverlag, Abb. 2.25 und Abb. 2.26; Seiten 50-53). Ein Silberweißpigment auf Basis von TiO_2 weist nach physikalischen Gesetzmäßigkeiten eine ca. 50 nm dicke TiO_2 -Schicht auf. Die erfindungsgemäße äußere Beschichtung eines Silberweißpigments kann dagegen bis zu 120 nm dick sein. Die erfindungsgemäße äußere Beschichtung eines Interferenz-Gold kann bis zu 150 nm dick sein. Andere Interferenzfarben zeigen entsprechende Schichtdicken. Eine übliche blaue Interferenzschicht ist ca. 120 nm dick, eine erfindungsgemäße äußere Beschichtung kann dagegen um 10-100 nm dicker sein.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die erfindungsgemäßen Effektpigmente eine spezifische Oberfläche von $\leq 4 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt $\leq 3 \text{ m}^2/\text{g}$, gemessen nach der BET-Methode (DIN ISO 9277: 2003-05) aufweisen. Die spezifischen Oberflächen von erfindungsgemäßen Pigmenten und solchen des Standes der Technik (jeweils bei 750°C geglüht) unterscheiden sich z.B. wie folgt:

- a) Glimmer der Fraktion 5-25 μm mit einer geglühten TiO_2 -Schicht zeigt eine Oberfläche von $7,9 \text{ m}^2/\text{g}$.
- b) Glimmer der Fraktion 5-25 μm mit einer erfindungsgemäßen geglühten äußeren Beschichtung zeigt eine Oberfläche von $2,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

c) Glimmer 10 – 60 μm mit einer geglühten TiO_2 -Schicht zeigt eine Oberfläche von 6.5 m^2/g .

5 d) Glimmer 10 – 60 μm mit einer erfindungsgemäßen geglühten äußeren Beschichtung zeigt beispielsweise eine Oberfläche von 2.0 – 2.4 m^2/g auf.

10 Bevorzugt zeigen die erfindungsgemäßen Effektpigmente eine Reduktion der Oberfläche von 30 – 80 %, bevorzugt ≥ 40 %, insbesondere bevorzugt 40 – 65 %, verglichen mit einem eine geglühte TiO_2 -Schicht als äußere Schicht enthaltenden Pigment.

15 Vor allem Effektpigmente mit einer äußeren Beschichtung bestehend aus ≥ 20 Gew.-% TiO_2 und 1.0 – 5 Gew.-%, insbesondere 1.0 – 2 Gew.-%, ZnO und 0.5 – 3 Gew.-%, insbesondere 1 – 3 Gew.-%, Al_2O_3 , und 2.5 – 6 Gew.-%, insbesondere 2.5 – 4 Gew.-%, SiO_2 , bezogen auf das Gesamtgewicht des geglühten Pigments, einer Dicke der äußeren Beschichtung von $\geq 40\%$,
20 bevorzugt 50 – 80 %, mehr als die physikalische Schichtdicke der entsprechenden Interferenzfarbe und einer spezifische Oberfläche von ≤ 3 m^2/g gemessen nach der BET-Methode sind besonders vorteilhaft.

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

Al₂O₃-Plättchen, insbesondere synthetische oder natürliche Glimmerplättchen und SiO₂-Plättchen. In einer Ausführungsform der Erfindung sind unbeschichtete, synthetische oder natürliche, Glimmerplättchen bevorzugt.

5

In der Regel haben die plättchenförmigen Substrate eine Dicke zwischen 0,05 und 5 µm, insbesondere zwischen 0,1 und 4,5 µm. Glasplättchen haben vorzugsweise eine Dicke von ≤ 1 µm, insbesondere von ≤ 900 nm und ganz besonders bevorzugt von ≤ 500 nm. Die Größe der Substrate ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. Üblicherweise beträgt die Partikelgröße 1 - 350 µm, vorzugsweise 2 - 200 µm, und insbesondere zwischen 5 - 150 µm. In der Regel können sowohl grobe Plättchen mit Partikelgrößen von 10 - 200 µm, vorzugsweise von 40 - 200 µm, insbesondere von 10 - 130 µm, als auch feinen Plättchen mit Partikelgrößen von 1 - 60 µm, vorzugsweise von 5 - 60 µm, insbesondere von 10 - 40 µm, verwendet werden. Bevorzugt können auch Substratgemische bestehen aus Plättchen mit unterschiedlichen Partikelgrößen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Substratgemische bestehen aus groben und feine Plättchen, insbesondere aus S-Glimmer (> 125 µm) und F-Glimmer (< 25 µm). Die Partikelgrößen werden mit dem Fachmann bekannten und handelsüblichen Geräten (z. B. von der Fa. Malvern, Fa. Horiba) mittels Laserbeugung am Pulver oder an Pigmentsuspensionen bestimmt. Die Substrate besitzen vorzugsweise einen Formfaktor (aspect ratio: Durchmesser / Dicke-Verhältnis) von 5 - 750, insbesondere von 10 - 300 und ganz besonders bevorzugt von 20 - 200. Darüber hinaus ist auch die Verwendung anderer Substrate, wie z. B. sphärischer Partikel oder nadelförmiger Substrate, die mit den oben genannten Schichten belegt sein können, möglich.

10

15

20

25

30

In einer weiteren Ausführungsform kann das Substrat auf einer oder mehr Seiten mit einer oder mehreren transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxyhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxy-nitride oder Mischungen dieser

35

Materialien beschichtet sein. Bevorzugt ist das Substrat von diesen Schichten umhüllt. Die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder die Mischungen
5 hieraus können niedrig- (Brechzahl < 1.8) oder hochbrechend (Brechzahl ≥ 1.8 , bevorzugt von $\geq 2,0$.) sein. Als Metalloxide und Metalloxidhydrate eignen sich alle dem Fachmann bekannten Metalloxide oder Metalloxidhydrate, wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat,
10 Eisenoxid, Zinnoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Titanoxid, insbesondere Titandioxid, in der Rutil- oder Anatas-Modifikation, Titanoxidhydrat sowie Mischungen hieraus, wie z.B. Ilmenit oder Pseudobrookit. Als Metallsuboxide können beispielsweise die Titansuboxide
15 eingesetzt werden. Als Metalle eignen sich z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan, Kupfer oder Legierungen, als Metallfluorid eignet sich beispielsweise Magnesiumfluorid. Als Metallnitride oder Metalloxynitride können beispielsweise die Nitride oder Oxynitride der Metalle Titan, Zirkonium und/oder Tantal eingesetzt werden. Bevorzugt werden Metalloxid-, Metall-,
20 Metallfluorid und/oder Metalloxidhydratschichten und ganz besonders bevorzugt Metalloxid- und/oder Metalloxidhydratschichten auf das Substrat aufgebracht. Insbesondere bevorzugt sind Oxide und/oder Oxidhydrate des Aluminiums, Siliziums, Eisens, Zinns und Titans, insbesondere Titandioxid, in
25 der Rutil- oder Anatas-Modifikation, bevorzugt in der Rutilmodifikation, und Gemischen dieser Verbindungen. Zur Rutilisierung von Titandioxid wird üblicherweise eine Zinndioxidschicht unter einer Titandioxidschicht aufgebracht. So können die erfindungsgemäßen Effektpigmente zur
30 Rutilisierung des in der erfindungswesentlichen äußeren Beschichtung enthaltenen Titandioxids auch eine Zinndioxidschicht zwischen Substrat und äußerer Beschichtung enthalten. Weiterhin können auch Mehrschichtaufbauten aus hoch- und niedrigbrechenden Metalloxid-,
35 Metalloxidhydrat-, Metall- oder Metallfluoridschichten vorliegen, wobei sich vorzugsweise hoch- und niedrigbrechende Schichten abwechseln. Insbesondere bevorzugt sind Schichtpakete aus einer hochbrechenden Schicht (Brechzahl $\geq 2,0$) und einer niedrigbrechenden Schicht (Brechzahl $<$

1.8), wobei auf dem Substrat eines oder mehrere dieser Schichtpakete
aufgebracht sein können. Die Reihenfolge der hoch- und niedrigbrechenden
Schichten kann dabei an das Substrat angepasst werden, um das Substrat in
5 den Mehrschichtaufbau mit einzubeziehen. In einer weiteren Ausführungsform
können die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-
, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten mit Farbmitteln oder anderen
Elementen versetzt oder dotiert sein. Als Farbmittel oder andere Elemente
10 eignen sich beispielsweise organische oder anorganische Farbpigmente wie
farbige Metalloxide, z.B. Magnetit, Chromoxid oder Farbpigmente wie z.B.
Berliner Blau, Ultramarin, Bismutvanadat, Thenards Blau, oder aber
organische Farbpigmente wie z.B. Indigo, Azopigmente, Phthalocyanine oder
15 auch Karminrot oder Elemente wie z.B. Yttrium oder Antimon. Effektpigmente
enthaltend diese Schichten zeigen eine hohe Farbenvielfalt in Bezug auf ihre
Körperfarbe und können in vielen Fällen eine winkelabhängige Änderung der
Farbe (Farbflop) durch Interferenz zeigen.

20 Die Schichten aus Metalloxiden, -hydroxid und/oder -oxidhydraten werden
vorzugsweise nasschemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von
Effektpigmenten entwickelten nasschemischen Beschichtungsverfahren
angewendet werden können, die zu einer Umhüllung des Substrats führen.
25 Derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 20 09 566, DE
22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44, 298, DE 23 13 331, DE 31 37 808, DE 31
37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35
017 oder auch in weiteren dem Fachmann bekannten Patentdokumenten und
30 sonstigen Publikationen. Beispiele und Ausführungsformen der oben
genannten Materialien und Pigmentaufbauten finden sich z.B. auch in den
Research Disclosures RD 471001 und RD 472005.

35 Die Dicke der einzelnen Schichten auf dem Substrat ist, wie dem Fachmann
geläufig ist, wesentlich für die optischen Eigenschaften des Pigments. Die
Dicke der Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-,
Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder einer Mischung daraus beträgt

üblicherweise 10 bis 1000 nm, bevorzugt 15 bis 800 nm, insbesondere 20 bis 600 nm. Besonders geeignet sind Schichtdicken von 20 bis 200 nm. Die Dicke der Metallschichten beträgt vorzugsweise 4 bis 50 nm.

5

Auf die erfindungswesentliche äußere metalloxidhaltige, calcinierte Beschichtung enthaltend a) TiO_2 und b) Al_2O_3 , MgO und/oder CaO , und c) SiO_2 und d) ZnO und/oder e) mindestens ein Mischoxid der unter a), b), c) und

10

d) genannten Elemente kann, falls es für bestimmte Anwendungen wie z. B. spezielle Lacke gewünscht ist, zusätzlich eine organische Beschichtung aufgebracht werden. Durch die organische Beschichtung werden die Oberflächeneigenschaften der calcinierten Oxidschichten positiv beeinflusst. Die mit der organischen Beschichtung versehenen Oberflächen sind hydrophober und weniger polar als die unbehandelten Oxidoberflächen und sind damit von Bindemitteln und organischen Lösungsmitteln besser benetzbar. Daraus resultiert eine bessere Verträglichkeit der

15

erfindungsgemäßen Pigmente mit den bei der Anwendung verwendeten Bindemittelsystemen. Ferner hemmt die organische Beschichtung wegen ihrer sterischen Abschirmung der Pigmentoberfläche die Agglomeration der Pigmentpartikel und verbessert so deren Dispergierbarkeit. Diese organische Beschichtung kann aus Kupplungsreagenzien wie z. B. Organosilanen, -aluminaten, -titanaten und/oder zirkonaten bestehen. Vorzugsweise handelt es sich bei den Kupplungsreagenzien um Organosilane. Beispiele für

20

Organosilane sind Propyltrimethoxysilan, Propyltriethoxysilan, Isobutyltrimethoxysilan, n-Octyltrimethoxysilan, i-Octyltrimethoxysilan, n-Octyltriethoxysilan, n-Decyltrimethoxysilan, Dodecyltrimethoxysilan, Hexadecyltrimethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, vorzugsweise n-

25

Octyltrimethoxysilan und n-Octyltriethoxysilan. Als oligomere, alkoholfreie Organosilanhydrolysate eignen sich unter anderem die unter dem Handelsnamen Dynasytan[®] Hydrosil von der Fa. Evonik Industries vertriebenen Produkte, wie z. B. Dynasytan[®] Hydrosil 2926, Dynasytan[®] Hydrosil 2909, Dynasytan[®] Hydrosil 2907, Dynasytan[®] Hydrosil 2781, Dynasytan[®] Hydrosil 2776, Dynasytan[®] Hydrosil 2627. Darüber hinaus eignet

30

35

sich oligomeres Vinylsilan als auch Aminosilanhydrolysat als organische Beschichtung. Funktionalisierte Organosilane sind beispielsweise 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan, 1,3-bis(3-glycidoxypropyl)-1,1,3,3,-tetramethyldisiloxan, Ureidopropyltriethoxysilan, bevorzugt sind 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxytrimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan. Beispiele für polymere Silansysteme sind in WO 98/13426 beschrieben und werden z. B. von der Fa. Evonik Industries unter dem Warenzeichen Dynasytan[®] Hydrosil vertrieben. Die Menge der organischen Beschichtung kann zwischen 0.2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Pigment, vorzugsweise 0.5 bis 2 Gew.-% betragen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmente. Die Herstellung der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung der plättchenförmigen Substrate erfolgt bevorzugt nass-chemisch. Anschließend werden die Effektpigmente calciniert. Diese Verfahren sind dem Fachmann geläufig. Bei nass-chemischer Aufbringung erfolgt ein Abscheiden der entsprechenden Oxiden, Hydroxiden und/oder Oxidhydraten auf den Substraten, wobei die Substrate bevorzugt umhüllt werden. Dazu werden die plättchenförmigen Substrate in einem Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, suspendiert und mit Lösungen der Metallsalze von a) Ti und b) Al, Mg oder Ca und c) Si und d) Zn versetzt. Hierbei werden die Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate auf die Substrate aufgefällt, wobei eine Umhüllung der Substrate erfolgt. Zur Rutilisierung des in der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung enthaltenen Titandioxid kann üblicherweise eine Zindioxidschicht zwischen Substrat und erfindungsgemäßer äußerer Beschichtung aufgebracht werden. Als Ausgangsverbindungen für die auszufällenden Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate eignen sich die entsprechenden Halogenide, Nitrate und/oder Sulfate, vorzugsweise werden die entsprechenden Halogenide und/oder Nitrate eingesetzt. Die Oxide,

Hydroxide und/oder Oxidhydrate des Siliziums werden bevorzugt mittels eines Silans, insbesondere TEOS (Tetraethoxysilan), aufgebracht. Die
5 Metallsalzlösungen werden gleichzeitig oder nacheinander bei einem für die Hydrolyse der Salze geeigneten pH-Wert zugegeben, wobei der pH-Wert so ausgewählt ist, dass die Metalloxide bzw. Hydroxide bzw. Oxidhydrate direkt auf den Substraten abgeschieden werden. Bevorzugt können die Ti- und die
10 Al- (oder Mg- oder Ca-)-Salzlösungen gleichzeitig zudosiert werden, wobei ein Teil der Ti-Salzlösung auch zu Anfang allein zugegeben werden kann. Die Zugabe der Si- und Zn-Salzlösungen kann auch gleichzeitig erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Si-Salzlösung zuerst und dann die Zn-Salzlösung oder umgekehrt zuzugeben. Es ist auch möglich die Zn-Salzlösung zuerst
15 zuzugeben, dann Al-Salzlösung zuzugeben und dann die Si-Salzlösung. Bevorzugt können die Al- und die Si-Salzlösungen dann gleichzeitig zudosiert werden. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Die Einstellung des für die Fällung des jeweiligen Materials erforderlichen pH-Werts und der Temperatur ist dem
20 Fachmann geläufig.

Nach dem nass-chemischer Aufbringung der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung können die Substanzen als Oxide, Hydroxide und/oder
25 Oxidhydrate vorliegen. Bevorzugt werden auf die Substrate basierend auf den eingesetzten Rohstoffen die folgenden Mengen der unter a) bis d) genannten erfindungswesentlichen Elemente als Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate aufgefällt, wobei die Mengen als Oxide angegeben sind und die Gew.-% auf
30 das Substrat bezogen sind: ≥ 1 Gew.-%, bevorzugt 1.5– 12 Gew.-%, insbesondere 2 – 12 Gew.-%, ZnO, ≥ 0.5 , bevorzugt 1 - 10 Gew.-%, insbesondere 2 - 5 Gew.-%, Al₂O₃, MgO und/oder CaO oder Mischungen dieser Metalloxide, bevorzugt Al₂O₃, ≥ 2 Gew.-%, bevorzugt 1 - 15 Gew.-%, insbesondere 2.5 - 8 Gew.-%, SiO₂ und ≥ 20 Gew.-%, bevorzugt ≥ 25 Gew.-%,
35 TiO₂, wobei der genaue TiO₂-Gehalt von der gewünschten Interferenzfarbe abhängig ist und die Einstellung dem Fachmann geläufig ist.

Anschließend werden die beschichteten Produkte abgetrennt, gewaschen, getrocknet und calciniert. Die bei der nass-chemischen Aufbringung gebildeten Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate werden dadurch in die
5 entsprechenden Oxide und/oder Mischoxide der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung überführt. Die Trocknung kann bei Temperaturen von 50 - 150 °C für üblicherweise ≥ 10 Minuten, ggf. für 6 - 18 Stunden, erfolgen. Die
10 Calciniierung kann bei Temperaturen von 250-1000°C, vorzugsweise bei 500-900°C, für üblicherweise 0.5 - 3 Stunden erfolgen. Durch die Calciniierung werden die ausgefällten Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate entwässert, in die entsprechenden Oxide bzw. Mischoxide überführt und verdichtet.

15 Nach der Calciniierung kann, falls es für spezielle Anwendungen gewünscht ist, auf die äußere metalloxidhaltige, calcinierte Beschichtung eine organische Beschichtung aufgebracht werden. Die Aufbringung der Kupplungsreagenzien erfolgt in Lösung bei Temperaturen oberhalb von 60°C, vorzugsweise oberhalb von 70°C. Als Lösemittel eignen sich organische Lösemittel, Wasser oder
20 Mischungen hieraus, bevorzugt wird Wasser verwendet. Die für die Aufbringung der organischen Beschichtung nötige Reaktionszeit liegt bei mindestens 5 Minuten, vorzugsweise erfolgt sie über einen Zeitraum von 10 bis 90 Minuten, kann aber auch beliebig verlängert werden. Das erhaltene
25 Pigment wird nach für den Fachmann gebräuchlichen Methoden aufgearbeitet und isoliert, z. B. durch Filtration, Trocknung und Siebung.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Effektpigmenten, die unter der
30 erfindungswesentlichen äußeren Beschichtung metalloxidbeschichtete Substrate aufweisen, kann die erfindungswesentliche äußeren Beschichtung auf metalloxidbeschichtete Substrate, die auch calciniert sein können, aufgebracht werden. Bevorzugt werden solche mehrschichtigen
erfindungsgemäßen Effektpigmente aber so hergestellt, dass die im
35 Vorgegangenen genannten Metalloxidschichten, vor allem die bevorzugten Metalloxidschichten, die auf dem Substrat unter der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung liegen, direkt vor dem Aufbringen der

erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung aufgebracht werden und die Aufarbeitung durch Waschen, Trocknen und Calcinieren in einem Schritt erfolgt. In einer insbesondere bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird
5 die erfindungsgemäße äußere Beschichtung auf unbeschichtete Substrate, insbesondere aus synthetischem oder natürlichem Glimmer, aufgebracht.

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Effektpigmente ist dieses einfache
10 Herstellungsverfahren, das keine Zwischenschritte wie z. B. Trocknung und/oder Calcinierung und Isolierungen von Zwischenprodukten erforderlich macht. Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Effektpigmente sind eine geringe bzw. keine Dunkelvergilbung, eine geringe bzw. keine Vergilbung
15 unter UV-Bestrahlung und Feuchtigkeit mit phenolischen Antioxidantien (z.B. BHT), eine hohe Lichtechtheit und eine hohe Wetterstabilität.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente eignen sich somit insbesondere für
20 Anwendungen im Kunststoffbereich, da sie bevorzugt frei von organischen Nachbeschichtungen und trotzdem bewitterungsstabil, lichtecht, und vergilbungsarm sind und eine geringe Photoaktivität aufweisen. Die Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Pigmente kann zudem deutlich erhöht sein. Weiterhin wird bei der Pigmentierung mit den erfindungsgemäßen
25 Effektpigmenten eine geringere Vergilbung im Lack und Kunststoff beobachtet. Aufgrund der verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften eignen sich die hier beschriebenen oberflächenmodifizierten Effektpigmente für eine Vielzahl von Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist damit weiterhin die
30 Verwendung der erfindungsgemäßen Effektpigmente in Farben, Lacken, insbesondere Automobillacken, Industrielacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsanwendungen, kosmetischen Formulierungen, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektro-
35 photographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, als Absorber beim Laserschweißen von Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen. Insbesondere die Verwendung der

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

Bevorzugt eingesetzt werden die erfindungsgemäßen Effektpigmente in Lacken wie z. B. in Autolacken oder Wasserlacken, die aufgrund der besonderen Stabilität der Pigmente für alle Innen- und Außenanwendungen geeignet sind. Bevorzugt können alle dem Fachmann bekannten Kunststoffe und Folien vorteilhaft mit den Effektpigmenten gemäß der vorliegenden Erfindung pigmentiert werden, wobei die Einbindung der Pigmente sowohl rein physikalisch durch Mischung als auch chemisch durch Reaktion entsprechender funktioneller Gruppe in der organischen Beschichtung mit dem Kunststoff erfolgen kann. Die erfindungsgemäßen Effektpigmente eignen sich ebenso zur Verwendung in Abmischungen mit organischen Farbstoffen und/oder Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers) und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Plättchen auf Basis von Glimmer, Glas, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , etc. Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

Als Füllstoffe sind z. B. natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaninharze, Talcum, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink, BiOCl , Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe zu nennen.

Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z.B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

5

Die Offenbarungen in den zitierten Literaturstellen gehören hiermit ausdrücklich auch zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung. Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung näher, ohne den Schutzbereich zu beschränken. Insbesondere sind die in den Beispielen beschriebenen Merkmale, Eigenschaften und Vorteile der den betreffenden Beispielen zugrunde liegenden Verbindungen und Formulierungen auch auf andere nicht im Detail aufgeführte, aber unter den Schutzbereich fallende Stoffe und Verbindungen anwendbar, sofern an anderer Stelle nicht Gegenteiliges gesagt wird. Die Feinjustierung der in den Beispielen genannten Parameter ist dem Fachmann im individuellen Fall ohne weiteres möglich, z.B. durch ein statistisches Versuchsdesign nach Box-Behnken, beschrieben in Statistics for Experimenters, Wiley-Interscience, John Wiley and Sons, New York, 1978. Im Übrigen ist die Erfindung im gesamten beanspruchten Bereich ausführbar und nicht auf die hier genannten Beispiele beschränkt.

10

15

20

Beispiele

25

Beschreibung der Testmethode zur Prüfung der Vergilbung:

Die Vergilbung von Pigmenten entsteht hauptsächlich in Gegenwart von phenolischen Antioxidantien unter UV-Bestrahlung bei hoher Temperatur und Luftfeuchte. Insbesondere kostengünstige PE-Typen enthalten BHT (2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-toluol) als Antioxidans. Dieses Antioxidans bildet mit TiO₂ gelbe Komplexverbindungen. Pigmentierte mit BHT stabilisierte PE-HD Plättchen werden im Suntest XLS Prüfgerät (Firma Atlas) einer gefilterten Xenonstrahlung ausgesetzt. Die visuell sichtbaren Veränderungen werden unter Anwendung des Graumaßstabs nach DIN EN 20105-A02 bewertet. Verwendet werden spritzgegossene Plättchen aus Hostalen GA 7260 (PE-HD), die 1 % Massenanteil des zu prüfenden Pigments und 0,3% BHT enthalten. BHT wird in Form eines Masterbatches von 1% Butylhydroxytoluol

30

35

(Merck Schuchardt) in Hostalen GA 7260 zudosiert. Der Probenraum wird mit Wasser geflutet, so dass die Plättchen komplett mit Wasser bedeckt sind.

5 Zur Abmusterung werden die Plättchen kurz aus dem Gerät genommen, abgetrocknet, visuell bewertet. Die Abmusterung erfolgt unter der Tageslichtlampe. Abmusterung nach 250h. Die Beurteilungsskala reicht von 5 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht).

Beschreibung der Testmethode zur Lichtstabilität:

10 Von einer „Lichtstabilität von Pigmenten“ zu sprechen ist eigentlich nicht sinnvoll, da üblicherweise in der Praxis kein Pigment ohne Bindemittel (Bindemittel, Kunststoff o. ä.) eingesetzt wird. Sobald aber Pigmente
15 zusammen mit Bindemitteln/Kunststoffen verwendet werden, wird keine Lichtstabilität von Pigmenten, sondern vom Gesamtsystem – Pigment + Bindemittel + Hilfsstoffe – bestimmt. Angaben zur „Lichtstabilität von Pigmenten“ sind daher immer systemabhängig. Die Lichtstabilität der Pigmenten i. o. genannten Sinne wird in spritzgegossenen PE-HD-Plättchen
20 mit einer Dicke von 1,5 mm und bei einer Pigmentkonzentration von 1 Massenanteil geprüft. Die Belichtung der PE-HD Plättchen erfolgt im Xenotest 150 S (Firma Atlas, Filtersystem: „Belichtung im Freien“ 1 UV Filter + 6 IR Filter) vergleichend zum Blaumaßstab (DIN EN ISO 105-B01). Die Bewertung der Farbveränderungen der belichteten gegen die unbelichteten Oberflächen der Spritzlinge erfolgt nach der Grauskala (DIN EN 20105-A02). Als
25 Lichtstabilität wird hier die Stufe des Blaumaßstabs definiert, bei dem eine irreversible Veränderung von 4 oder mehr (d. h. 3, 2...) sowohl im Glanzwinkel (bei nahezu senkrechter Betrachtung) in der Aufsicht, als auch in der
30 Durchsicht eingetreten ist. Änderungen, die unter anderen Betrachtungsrichtungen zu beobachten sind werden hierbei nicht berücksichtigt. Die Beurteilungsskala reicht von 8 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht).

Beschreibung der Testmethode zur Bewitterungsstabilität

35 Die Muster werden zur Prüfung der Bewitterung in PMMA nach DIN 11341 über 1000h getestet. Die Proben bestehen aus spritzgegossenem Plexiglas 7N mit 1Gew.-% Pigment und werden auf dem Xenotest Beta+ (Firma Atlas)

gemäß DIN 11341 über 1000h bewittert. Die Beurteilungsskala reicht von 5 (sehr gut) bis 1 (sehr schlecht).

Vorschrift zur Prüfung der Photoaktivität

5 Der Photoaktivitätstest erlaubt eine Charakterisierung der photokalytischen Wirksamkeit von TiO_2 oder TiO_2 -haltigen Pigmenten. Als Prüfmedium dient eine PVC-Mischung, die als Reaktionspartner Pb^{2+} -Salze und Glycerinmonooleat enthält. Während der Prüfung werden unter dem Einfluss
10 des photoaktiven TiO_2 Pb^{2+} -Ionen zu Pb reduziert, was makroskopisch als Vergrauung zu beobachten ist. Die Bewertung der Vergrauung der Proben erfolgt nach der Grauskala DIN 54001 innerhalb 2 h nach Ende der Prüfung (Lagerung bei Raumtemperatur). Die Beurteilungsskala reicht von 5 (sehr gut)
15 bis 1 (sehr schlecht).

Beispiel 1

100 g natürlicher Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-60 μm werden in 1l Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der
20 Suspension wird eine wässrige 10 Gew.-%ige Lösung von 3.35 g SnCl_4 innerhalb einer Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 1.8 gehalten wird und 30 Minuten nachgerührt. Eine wässrige Lösung (30 Gew.-%ige Lösung) von 72 g TiCl_4 wird zudosiert,
25 wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf pH 1.8 gehalten wird. Es wird innerhalb von 6 Stunden so viel Lösung zudosiert, dass das geglühte Pigment 30 Gew.-% TiO_2 enthält und eine silberweiße Interferenz zeigt. Nachdem ca. die Hälfte der TiCl_4 -Lösung zudosiert ist, wird eine wässrige Lösung von 9.5 g $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (2 Gew.-%ige Lösung) für die
30 restlichen 3 Stunden parallel zur TiCl_4 -Lösung zudosiert. Dann wird der pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf pH 7 eingestellt und innerhalb von einer Stunde eine Lösung aus 6.7 g Zinkchlorid + 1.2 g 37 Gew.-%ige HCl + 80g deionisiertes Wasser zugegeben. Innerhalb von 30 Minuten wird 21 g TEOS
35 (Tetraethoxysilan, 25 Gew.-%ige alkoholische Lösung) zugegeben, 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert innerhalb von 60 Minuten auf pH 6 eingestellt.

Die Suspension wird aufgearbeitet. Das Pigment wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 900°C calciniert und anschließend gesiebt. Das calcinierte Pigment enthält 30 Gew.-% Titandioxid, 1.2 Gew.-% ZnO sowie zusätzlich zum Gehalt an Al₂O₃ und SiO₂ im Glimmer + 3 Gew.-% Aluminiumoxid, sowie + 3 Gew.-% Siliciumdioxid. Beispiel 1 stellt ein Interferenzsilber dar, das normalerweise eine Schichtdicke der TiO₂-Schicht pro Seite Substrat von 50-60 nm aufweist. Die hier gemessene Schichtdicke der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung beträgt pro Substratseite ca. 90 nm. Das ist eine Erhöhung der Schichtdicke um 50-80%.

Beispiel 2

100 g natürlicher Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-60 µm werden in 1l Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension wird eine wässrige 10 Gew.-%ige Lösung von 3.35 g SnCl₄ innerhalb einer Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf pH 1.8 gehalten wird und 30 Minuten nachrührt. Eine wässrige Lösung (30 Gew.-%ige Lösung) von 72 g TiCl₄ wird zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf pH 1.8 gehalten wird. Es wird innerhalb von 6 Stunden so viel Lösung zudosiert, dass das geglühte Pigment 30 Gew.-% TiO₂ enthält und eine silberweiße Interferenz zeigt. Nachdem die TiCl₄-Lösung zudosiert ist, wird 30 Minuten nachgerührt. Dann wird der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH 7 eingestellt und innerhalb von einer Stunde eine Lösung aus 5 g Zinkchlorid + 0.9 g 37 Gew.-%ige HCl + 60g deionisiertes Wasser zugegeben und 30 Minuten nachgerührt. Dann wird eine wässrige Lösung von 9.5 g AlCl₃ x 6H₂O (2 Gew.-%ige Lösung) über 30 Minuten zudosiert. Anschließend wird 30 Minuten nachgerührt. Bei pH 7 wird innerhalb von 30 Minuten 28 g TEOS (Tetraethoxysilan, 25 Gew.-%ige alkoholische Lösung) zugegeben, 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert innerhalb von 60 Minuten auf pH 6 eingestellt.

Die Suspension wird aufgearbeitet. Das Pigment wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 900°C calciniert und anschließend gesiebt. Das calcinierte

Pigment enthält 30 Gew.-% Titandioxid, 0.9 Gew.-% ZnO sowie zusätzlich zum Gehalt an Al_2O_3 und SiO_2 im Glimmer + 3 Gew.-% Aluminiumoxid, sowie + 4 Gew.-% Siliciumdioxid. Beispiel 2 stellt ein Interferenzsilber dar, das normalerweise eine Schichtdicke der TiO_2 -Schicht pro Seite Substrat von 50 - 60 nm aufweist. Die hier gemessene Schichtdicke der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung beträgt pro Substratseite ca. 90 nm. Das ist eine Erhöhung der Schichtdicke um 50-80%.

Beispiel 3

100 g natürlicher Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-60 μm werden in 2l Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension wird eine wässrige 10 Gew.-%ige Lösung von 3.35 g SnCl_4 innerhalb einer Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 1.8 gehalten wird und 30 Minuten nachgerührt. Eine wässrige Lösung (30 Gew.-%ige Lösung) von 72 g TiCl_4 wird zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf pH 1.8 gehalten wird. Es wird innerhalb von 6 Stunden so viel Lösung zudosiert, dass das geglühte Pigment 30 Gew.-% TiO_2 enthält und eine silberweiße Interferenz zeigt. Nachdem ungefähr die Hälfte der TiCl_4 -Lösung zudosiert ist, werden 100 ml einer wässrigen Lösung von CaCl_2 (14.4 g $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ + 12 ml einer 30%igen H_2O_2 -Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt) für die restlichen 3 Stunden parallel zur TiCl_4 -Lösung zudosiert und dann 30 Minuten nachgerührt. Anschließend wird der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH 7 eingestellt und innerhalb von einer Stunde eine Lösung aus 5 g Zinkchlorid + 0.9 g 37 Gew.-%ige HCl + 60g deionisiertes Wasser zugegeben und 30 Minuten nachgerührt. Bei pH 7 wird innerhalb von 30 Minuten 28 g TEOS (Tetraethoxysilan, 25 Gew.-%ige alkoholische Lösung) zugegeben, 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert innerhalb von 60 Minuten auf pH 6 eingestellt.

Die Suspension wird aufgearbeitet. Das Pigment wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 900°C calciniert und anschließend gesiebt. Das calcinierte Pigment enthält 30 Gew.-% Titandioxid, 0.9 Gew.-% ZnO, 3 Gew.-%

Calciumoxid sowie zusätzlich zum Gehalt an SiO_2 im Glimmer + 4 Gew.-% Siliciumdioxid. Beispiel 3 stellt ein Interferenzsilber dar, das normalerweise eine Schichtdicke der TiO_2 -Schicht pro Seite Substrat von 50 -60 nm aufweist.
5 Die hier gemessene Schichtdicke der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung beträgt pro Substratseite ca. 90 nm. Das ist eine Erhöhung der Schichtdicke um 50-80%.

10 **Beispiel 4**

100 g synthetische Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-40 μm werden in 2l Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension wird eine wässrige 10 Gew.-%ige Lösung von 3,35 g SnCl_4
15 innerhalb einer Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 1.8 gehalten wird und 30 Minuten nachgerührt. Eine wässrige Lösung (30 Gew.-%ige Lösung) mit ca. 72 g TiCl_4 wird zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf pH 1.8 gehalten wird. Es wird innerhalb von 6 Stunden so viel Lösung
20 zudosiert, dass das gegläute Pigment 30 Gew. TiO_2 enthält und eine silberweiße Interferenz zeigt. Nachdem ungefähr die Hälfte der TiCl_4 -Lösung zudosiert ist, werden 100 ml einer wässrigen Lösung von CaCl_2 (14,4 g $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ + 12 ml einer 30%igen H_2O_2 -Lösung mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt)
25 für die restlichen 3 Stunden parallel zur TiCl_4 -Lösung zudosiert. Anschließend wird der pH-Wert mit verdünnter Natronlauge auf pH 5 eingestellt und innerhalb von einer Stunde eine Lösung aus 5 g Zinkchlorid + 0,9 g 37 Gew.-%ige HCl + 60g deionisiertes Wasser zugegeben. Bei pH 7 wird innerhalb von 30 Minuten 28 g TEOS (Tetraethoxysilan, 25 Gew.-%ige alkoholische Lösung) zugegeben, 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert innerhalb von 60 Minuten auf pH 6 eingestellt.
30 Die Suspension wird aufgearbeitet. Das Pigment wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 900°C calciniert und anschließend gesiebt. Das calcinierte Pigment enthält 30 Gew.-% Titandioxid, 0,9 Gew. % ZnO sowie zusätzlich zum Gehalt an CaO- und SiO_2 -im Glimmer + 1,3% CaO + 4 Gew.-% Siliciumdioxid. Beispiel 4 stellt ein Interferenzsilber dar, das normalerweise

eine Schichtdicke der TiO₂-Schicht pro Seite Substrat von 50 -60 nm aufweist. Die hier gemessene Schichtdicke der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung beträgt pro Substratseite ca. 90 nm. Das ist eine Erhöhung der Schichtdicke um 50-80%.

Beispiel 5

100 g SiO₂-Flakes mit einer Teilchengröße von 10-40 µm werden in 2l Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension wird eine wässrige 10 Gew.-%ige Lösung von 3.35 g SnCl₄ innerhalb einer Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf 2.2 gehalten wird und 30 Minuten nachgerührt. Eine wässrige Lösung (30 Gew.-%ige Lösung) von 72 g TiCl₄ wird zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf pH 1.8 gehalten wird. Es wird innerhalb von 6 Stunden so viel Lösung zudosiert, dass das geglähte Pigment 30 Gew.-% TiO₂ enthält und eine silberweiße Interferenz zeigt. Nachdem ungefähr 90% der TiCl₄-Lösung zudosiert ist, wird der pH auf 2.0 eingestellt und die Dosierrate auf die Hälfte verlangsamt. Dann werden parallel zur TiCl₄-Lösung eine Lösung aus 28 g TEOS (Tetraethoxysilan, 12 Gew.-%ige alkoholische Lösung) zudosiert und eine wässrige Lösung aus 9.5 g AlCl₃ x 6H₂O (1 Gew.-%ige Lösung) für die restlichen 1.2 Stunden zugegeben und 10 Minuten nachgerührt. Anschließend wird eine Lösung aus 5 g Zinkchlorid + 0.9 g 37 Gew.-%ige HCl + 60g deionisiertes Wasser zugegeben, 30 Minuten nachgerührt

Die Suspension wird aufgearbeitet. Das Pigment wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 900°C calciniert und anschließend gesiebt. Das calcinierte Pigment enthält 30 Gew.-% Titandioxid, 0.9 Gew.-% ZnO, 3 Gew.-% Aluminiumoxid sowie zusätzlich zum Gehalt an SiO₂ im Glimmer + 4 Gew.-% Siliciumdioxid. Das Beispiel 5 stellt ein Interferenzsilber dar, das normalerweise eine Schichtdicke der TiO₂-Schicht pro Seite Substrat von 50 - 60 nm aufweist. Die hier gemessene Schichtdicke der erfindungsgemäßen äußeren Beschichtung beträgt pro Substratseite ca. 90 nm. Das ist eine Erhöhung der Schichtdicke um 50-80%.

Beispiel 6 (Referenz I)

5 100 g Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-60 µm werden in 1l
Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension
wird eine wässrige 10 Gew.-%ige Lösung von 3.35 g SnCl₄ innerhalb einer
Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter
Natronlauge auf 1.8 gehalten wird und 30 Minuten nachgerührt. Eine wässrige
10 Lösung (30 Gew.-%ige Lösung) von 72 g TiCl₄ wird innerhalb von 6 Stunden
zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf
1.8 gehalten wird. Anschließend wird 30 Minuten nachgerührt. Dann wird der
pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf pH 6 eingestellt.

15 Die Suspension wird aufgearbeitet. Das Pigment wird abfiltriert, gewaschen,
getrocknet, bei 900°C calciniert und anschließend gesiebt. Das calcinierte
Pigment enthält 30 Gew.-% Titandioxid. Beispiel 6 stellt ein Interferenzsilber
dar, das eine Schichtdicke der TiO₂-Schicht pro Seite Substrat von ca. 50 nm
aufweist.

20

Beispiel 7 (Referenz II)

100 g Glimmerplättchen mit einer Teilchengröße von 10-60 µm werden in 1l
Wasser suspendiert und unter Rühren auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension
25 wird eine wässrige 10 Gew.-%ige Lösung von 3.35 g SnCl₄ innerhalb einer
Stunde zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter
Natronlauge auf 1.8 gehalten wird und 30 Minuten nachgerührt. Eine wässrige
Lösung (30 Gew.-%ige Lösung) von 72g TiCl₄ wird innerhalb von 6 Stunden
30 zudosiert, wobei der pH-Wert durch Zugabe von verdünnter Natronlauge auf
1.8 gehalten wird. Nachdem die Hälfte der TiCl₄-Lösung, wird eine wässrige
Lösung von 9.5 g AlCl₃ x 6H₂O für die restlichen 3 Stunden parallel zur TiCl₄-
Lösung zudosiert. Anschließend wird 30 Minuten nachgerührt. Dann wird der
pH-Wert mit verdünnter Salzsäure auf pH 6 eingestellt.

35

Die Suspension wird aufgearbeitet. Das Pigment wird abfiltriert, gewaschen,
getrocknet, bei 900°C calciniert und anschließend gesiebt. Das calcinierte
Pigment enthält 30 Gew.-% Titandioxid. Beispiel 7 stellt ein Interferenzsilber

dar, das eine Schichtdicke der TiO₂-Schicht pro Seite Substrat von ca. 50 nm aufweist.

5 Die Ergebnisse der Testversuche sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Pigmente der erfindungsgemäßen Beispiele 1 und 2 zeigen eine deutlich bessere Stabilität und eine geringere Porosität als ein Pigment des Standes der
 10 Technik. Zudem ist die BET-Oberfläche (gemessen nach DIN ISO 9277: 2003-05) in Beispiel 1 um 63% und in Beispiel 2 um 69% im Vergleich mit Referenz I (Beispiel 6) erniedrigt.

Tabelle 1: Beispiele für Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm bzw. 10-40 µm

Beispiel	BET (Glühung bei 900°C)	Lichtstabilität	Photoaktivität	Vergilbung
Referenz I	6,5 m ² /g	6	2-1	1
Referenz II	4,2 m ² /g	6-7	2-1	1
1	2,4	8	4	3
2	2,0	8	3	4
3	2,3	8	3	4
4	3,0	8	3	4

25

30

35

Patentansprüche

- 5 1. Effektpigmente auf der Basis unbeschichteter, plättchenförmiger Substrate oder mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichteter, plättchenförmiger Substrate dadurch gekennzeichnet, dass sie eine äußere metalloxidhaltige, calcinierte Beschichtung enthaltend a) TiO_2 und b) Al_2O_3 , MgO und/oder CaO , und c) SiO_2 und d) ZnO und/oder e) 10 mindestens ein Mischoxid der unter a) bis d) genannten Elemente umfassen.
- 15 2. Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Beschichtung aus a) TiO_2 und b) Al_2O_3 , MgO und/oder CaO , und c) SiO_2 und d) ZnO und/oder mindestens einem Mischoxid dieser Elemente besteht, wobei die Beschichtung bevorzugt die Al-, Mg-, Ca-, Si- und Zn-Oxide und/oder -mischoxide vorwiegend im äußeren Bereich 20 enthält.
- 25 3. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Beschichtung aus TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 und ZnO und/oder mindestens einem Mischoxid dieser Elemente besteht, wobei die Beschichtung bevorzugt die Al-, Si- und Zn-Oxide und/oder -mischoxide vorwiegend im äußeren Bereich enthält.
- 30 4. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie in der äußeren Beschichtung ≥ 20 Gew.-% TiO_2 , ≥ 0.5 Gew.-% ZnO , ≥ 0.1 Gew.-% Al_2O_3 und ≥ 1.5 Gew.-% SiO_2 enthalten, wobei die Gew.-% auf das Gesamtgewicht des geglähten Pigments bezogen sind.
- 35 5. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass sie eine spezifische Oberfläche aufweisen, die gegenüber der spezifischen Oberfläche eines eine

geglühte TiO₂-Schicht als äußere Schicht enthaltenden Pigments um 30 – 80 % reduziert ist.

- 5
6. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Substrate ausgewählt sind aus Plättchen aus synthetischem oder natürlichem Glimmer, Glasplättchen, SiO₂-Plättchen und Al₂O₃-Plättchen, insbesondere aus Plättchen aus synthetischem oder natürlichem Glimmer.
- 10
7. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die plättchenförmigen Substrate mit Oxiden und/oder Oxidhydraten des Aluminiums, Siliziums, Eisens, Zinns und Titans, insbesondere Titandioxid, in der Rutil- oder Anatas-Modifikation, und Gemischen dieser Verbindungen beschichtet sind.
- 15
8. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Beschichtung des geglühten Pigments eine Dicke von ≥ 50 nm hat.
- 20
9. Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der äußeren Beschichtung $\geq 20\%$ mehr beträgt als die physikalische Schichtdicke der entsprechenden Interferenzfarbe.
- 25
- 30
10. Verfahren zur Herstellung der Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass a) unbeschichtete, plättchenförmige Substrate oder mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete, plättchenförmige Substrate mittels eines nass-chemischen
- 35
- Verfahren mit Ti- und Zn- und Al-, Mg- und/oder Ca-, und Si-oxiden, -hydroxiden und/oder -oxidhydraten beschichtet werden und b) die so

beschichteten plättchenförmigen Substrate aufgearbeitet und anschließend calciniert werden.

- 5
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate in einer wässrigen Lösung suspendiert werden, Ti-, Si-, Zn- und Al-, bzw. Al-, Mg- und/oder oder Ca-, -Salzlösungen bei einem für die Hydrolyse der Salze geeigneten pH-Wert zugegeben werden und wobei
- 10
- der pH-Wert so ausgewählt ist, dass die Metalloxide bzw. Hydroxide bzw. Oxidhydrate auf den Substraten abgeschieden werden.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Ti- und die Al-, bzw. Al-, Mg- und/oder Ca-, -Salzlösungen gleichzeitig zudosiert werden, wobei ein Teil der Ti-Salzlösung auch zu Anfang allein zugegeben werden kann.
- 15
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst die Zn-Salzlösung, dann die Al-Salzlösung und dann die Si-Salzlösung zugegeben werden.
- 20
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe der Si- und Al-Salzlösungen gleichzeitig erfolgt.
- 25
15. Effektpigmente hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14.
- 30
16. Verwendung der Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen
- 35
- Materialien, Gläsern, Papier, im Papierstrich, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der

5 Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, als Absorber beim
Laserschweißen von Kunststoffen, kosmetischen Formulierungen, zur
Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder
wässrigen Lösemitteln, zur Herstellung von Pigmentpräparationen und
Trockenpräparaten.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/00
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, 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	WO 2004/104110 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; SCHOENEFELD ULRICH [DE]; KAVIRATNA PADMA [US]) 2 December 2004 (2004-12-02) page 3, line 21 - page 7, line 18 page 11, line 15 - page 12, line 25 page 13, line 4 - line 24 claims; examples	1-16
A	----- WO 94/01498 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IWASA KAZUHISA [JP]; NITTA KATSUHISA [JP]; NOG) 20 January 1994 (1994-01-20) cited in the application page 2, line 27 - page 3, line 9 page 6, line 17 - line 29; claims; examples ----- -/--	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 2011

Date of mailing of the international search report

06/04/2011

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

Nobis, Barbara

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/000464

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 39 783 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 2 April 1998 (1998-04-02) cited in the application page 4, line 38 - line 42 page 5, line 10 - line 38 claims -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2011/000464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004104110	A1	02-12-2004	CN 1791645 A 21-06-2006
			EP 1633819 A1 15-03-2006
			JP 2007505987 T 15-03-2007
			KR 20060028392 A 29-03-2006

WO 9401498	A1	20-01-1994	EP 0602217 A1 22-06-1994
			FI 940977 A 01-03-1994
			JP 3073836 B2 07-08-2000
			JP 6016964 A 25-01-1994
			US 5456749 A 10-10-1995

DE 19639783	A1	02-04-1998	BR 9706758 A 20-07-1999
			CN 1205023 A 13-01-1999
			CZ 9801355 A3 16-09-1998
			WO 9813426 A1 02-04-1998
			EP 0888410 A1 07-01-1999
			JP 2000502401 T 29-02-2000
			MX PA98004162 A 24-08-2004
			TW 419509 B 21-01-2001
			US 6176918 B1 23-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000464

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/00
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchiertes 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	WO 2004/104110 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; SCHOENEFELD ULRICH [DE]; KAVIRATNA PADMA [US]) 2. Dezember 2004 (2004-12-02) Seite 3, Zeile 21 - Seite 7, Zeile 18 Seite 11, Zeile 15 - Seite 12, Zeile 25 Seite 13, Zeile 4 - Zeile 24 Ansprüche; Beispiele -----	1-16
A	WO 94/01498 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; IWASA KAZUHISA [JP]; NITTA KATSUHISA [JP]; NOG) 20. Januar 1994 (1994-01-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 27 - Seite 3, Zeile 9 Seite 6, Zeile 17 - Zeile 29; Ansprüche; Beispiele ----- -/--	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
30. März 2011	06/04/2011

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 Nobis, Barbara
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000464

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 39 783 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HUELS CHEMISCHE WERKE AG [DE]) 2. April 1998 (1998-04-02) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 38 - Zeile 42 Seite 5, Zeile 10 - Zeile 38 Ansprüche -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/000464

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004104110	A1	02-12-2004	CN 1791645 A 21-06-2006
			EP 1633819 A1 15-03-2006
			JP 2007505987 T 15-03-2007
			KR 20060028392 A 29-03-2006

WO 9401498	A1	20-01-1994	EP 0602217 A1 22-06-1994
			FI 940977 A 01-03-1994
			JP 3073836 B2 07-08-2000
			JP 6016964 A 25-01-1994
			US 5456749 A 10-10-1995

DE 19639783	A1	02-04-1998	BR 9706758 A 20-07-1999
			CN 1205023 A 13-01-1999
			CZ 9801355 A3 16-09-1998
			WO 9813426 A1 02-04-1998
			EP 0888410 A1 07-01-1999
			JP 2000502401 T 29-02-2000
			MX PA98004162 A 24-08-2004
			TW 419509 B 21-01-2001
			US 6176918 B1 23-01-2001
