

(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
10. Juni 2010 (10.06.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/063430 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/00 (2006.01) C09C 1/64 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/008510
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. November 2009 (30.11.2009)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2008 060 228.0
4. Dezember 2008 (04.12.2008) DE
- (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): **HENNEMANN, Alfred** [DE/DE]; Am Sonnenberg 23, 64753 Brombachtal (DE). **ENTENMANN, Marc** [DE/DE]; Am Sandgraben 13, 70734 Fellbach (DE). **SCHOEN, Sabine** [DE/DE]; August-Schmidt-Strasse 35, 45701 Herten (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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2010/063430 A1

(54) Title: SURFACE-MODIFIED PIGMENTS

(54) Bezeichnung : OBERFLÄCHENMODIFIZIERTE PIGMENTE

(57) Abstract: The present invention relates to surface-modified plate-shaped pigments, particularly effect pigments, which are characterized in that they comprise a cover layer made of a mixture of at least one silane compound and at least one immobilized LCST polymer.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte plättchenförmige Pigmente, insbesondere Effektpigmente, die sich dadurch auszeichnen, dass sie eine Deckschicht bestehend aus einem Gemisch aus mindestens einer Silan-Verbindung und mindestens einem immobilisierten LCST-Polymeren aufweisen.

Oberflächenmodifizierte Pigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte Pigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate, insbesondere Effektpigmente, die sich dadurch auszeichnen, dass sie eine Deckschicht bestehend aus einem Gemisch aus mindestens einer Silan-Verbindung und mindestens einem immobilisierten LCST-Polymeren aufweisen.

Die immer größer werdende Einsetzbarkeit von Effektpigmenten in unterschiedlichen technischen Bereichen erfordert zunehmend die Entwicklung oberflächenmodifizierter Substrate. So werden beispielsweise Effektpigmente u.a. auch in hochviskosen Anwendungen eingesetzt, wie z.B. in kosmetischen Formulierungen, wie in Cremes oder Lippenstiften, sowie in Polymermassen.

Der Einsatz von Effektpigmenten als farb- bzw. effektgebender Stoff kann dabei sowohl in Thermoplasten, wie z.B. Polyolefinen, als auch in Duroplasten, wie z.B. Pulverlacken, erfolgen. Die Präparation dieser hochviskosen, zumindest zeitweise thermoplastischen, eingefärbten Stoffe erfolgt normalerweise durch Verwendung hoher Scherkräfte erzeugender Mischaggregate (wie z.B. Henschelmischer) oder durch Einextrusion der Pigmente. Nachfolgend werden die Materialien aufgearbeitet.

Diese Verfahrensweise erfolgt um die Farbmittel homogen mit dem viskosen Medium/Thermoplast zu vermischen, so dass bessere mechanische Eigenschaften als auch eine einheitlichere Koloristik resultieren. Diese Verfahrensweise ist jedoch bisher bei plättchenförmigen Effektpigmenten nicht immer möglich; insbesondere trifft dies auf Pulverlacke und auf Tonermaterialien zu. Diese Polymerschmelzen wirken durch die viskoserer und adhäsiven Eigenschaften oft sehr zerstörend auf Effektpigmente in der Weise, dass die Plättchenform teilweise zerstört oder zumindest Schichten delaminiert werden.

In der weiteren Aufarbeitung beispielsweise im Bereich der Pulverlacke werden die gewonnenen Pulverlack-/Polymerchips gebrochen und gemahlen, wobei eine zusätzliche mechanische Belastung des

Effektpigments auftritt. Im Ergebnis zeigen die Effektpigmente bei der Einarbeitung in diese Schmelzen in der makroskopischen Ansicht kaum mehr visuelle Effekte, mikroskopisch kann eine deutliche Verringerung der Korngröße sowie ein Abplatzen der Interferenzschicht, bzw. bei
5 Metallpigmenten Verbiegungen und ebenfalls ein Delaminieren von Passivierungsschichten festgestellt werden.

Zur besseren und schonenderen Handhabung der Effektpigmente wurden spezielle Verfahren, die eine nachträgliche Haftung der Effektpigmente auf den Pulverlacken ermöglichen, entwickelt. Diese sind exemplarisch in dem
10 U.S.-Patent 4,003,872 von 1973 beschrieben. Alle sogenannten "Bonding-Verfahren" haben jedoch deutliche Nachteile. So verteuern sie als zusätzlicher Verfahrensschritt die Herstellung und es gibt Einschränkungen in den Verfahrensparametern. Weiterhin ist die maximale Einsatzkonzentration des Effektpigments auf 4-6 Gew.% bezogen auf den Polymerfestkörper limitiert. Die notwendige thermische Belastung, die
15 insbesondere bei Duroplasten weiterhin nicht unkritisch ist, führt oft zu irreversiblen Verbackungen von Pigmenten mit Pulverlackteilchen, zu nicht mehr schmelzenden Polymeraggregaten und Anbackungen am Gerät oder bei nicht vollständiger Absiebung zu Stippen in der Lackschicht.

Neben dem "Bonding-Verfahren" gibt es bei Pulverlacken noch die sogenannten "Dry-Blends". Hierbei wird das Effektpigment mit dem gemahlene Pulverlack als Basis gemischt. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der Entmischung und somit in der ungleichmäßigen und uneinheitlichen visuellen Effektausprägung.
20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein oberflächenmodifiziertes Effektpigment zu finden, dass die oben genannten Nachteile bei der Einarbeitung in viskose Polymermaterialien, insbesondere thermoplastische Polymere, wie z.B. Pulverlacke, Toner, nicht oder in deutlich geringerem Maße aufweist.
25

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Effektpigmente mechanisch durch eine spezielle homogene Monolayer-Schicht bestehend aus LCST-Polymeren und aus Silanen, bevorzugt hydrophoben Silanen,
30

stabilisiert werden, so dass bei der Einarbeitung in hochviskose Materialien kein oder nur ein geringer Effektverlust infolge Abplatzen der Interferenzschicht oder infolge Pigmentbruch auftritt.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Effektpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Substraten, die sich dadurch auszeichnen, dass sie als Deckschicht eine Beschichtung bestehend aus einem Gemisch aus mindestens einem LCST-Polymeren und mindestens einer Silan-Verbindung und optional üblichen Pulverlack/Lackadditiven aufweisen.

10 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung der oberflächenmodifizierten Effektpigmente sowie deren Verwendung, u.a. in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, als Pigment für den Korrosionsschutz, als Absorber für die Lasermarkierung von Papier und Polymeren, insbesondere Kunststoffen, als Absorber für das Laserschweißen von

15 Polymeren, insbesondere Kunststoffen, und in kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Effektpigmente auch zur Herstellung von Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten geeignet.

20 Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein umweltschonendes, ökonomisch vorteilhaftes und effektives Nachbeschichtungsverfahren, indem bevorzugt reaktive LCST-Polymere als Homogenisierungsagens für eine Silanisierung verwendet werden, so dass die Ausführung der Nachbeschichtung unter Anwendung einfachster Mischaggregate ermöglicht wird. Besonders vorteilhaft wird das Verfahren zur Silanisierung von schlechtbenetzenden Oberflächen bzw. von Pigmenten mit schlecht

25 benetzenden Silanverbindungen eingesetzt.

Die oberflächenmodifizierten Effektpigmente lassen sich sehr gut extrudieren und zeigen weiterhin eine sehr gute Wetterbeständigkeit, ein sehr gutes Dispergierverhalten und sind aufgrund ihrer Stabilität sehr gut

30 für die verschiedensten Anwendungssysteme geeignet, insbesondere für wässrige und organische Lacke, besonders bevorzugt für Pulverlacke.

In der WO 01/60926 wird die Beschichtung von Plättchen mit LCST-Polymeren beschrieben, wodurch die Pigmente in flüssigen Medien, wie z. B. Lacken, stabilisiert werden und die Beschichtung gleichzeitig einen Schutz gegen mechanische Beschädigung bei Scherbelastungen bietet.

5

LCST-Polymere sind Polymere, die bei niedrigen bzw. höheren Temperaturen in einem Lösemittel löslich sind und bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur und Erreichen der sogenannten LCST aus der Lösung als gesonderte Phase abgeschieden werden. Derartige Polymere werden z.B. in der Literatur in "Polymere", H.-G. Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996 auf den Seiten 183 ff. beschrieben.

10

Geeignete LCST-Polymere für die vorliegende Erfindung sind beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/60926 A1 und WO 03/014229 A1 beschrieben werden.

15

Besonders geeignete LCST-Polymere sind aus der Gruppe der Polyether, Polyvinylverbindungen und Cellulosederivaten, deren Mischungen und/oder Copolymeren. Besonders geeignet sind Polyalkylenoxid-Derivate, vorzugsweise Polyethylenoxid (PEO)-Derivate, Polypropylenoxid (PPO)-Derivate, olefinisch modifizierte PPO-PEO-Block-Copolymere, mit Acrylat-modifizierte PEO-PPO-PEO-Dreiblock-Copolymere, Polymethylvinylether, Poly-N-vinylcaprolactam, Ethyl-(hydroxyethyl)-cellulose, Poly-(N-isopropylacrylamid) sowie Polysiloxane. Besonders bevorzugte LCST-Polymere sind mit olefinischen Gruppen modifizierte Siloxan-Polymere oder silangruppenhaltige Oligomere bzw. Vorkondensate von Silanolverbindungen.

20

25

Bevorzugt werden LCST-Polymere mit funktionellen Gruppen verwendet, die starke Wechselwirkungen und/oder chemische Bindungen mit dem Effektpigment, der Silan-Verbindung und dem Anwendungsmedium, wie z. B. der Lackmatrix, eingehen. Alle dem Fachmann bekannten funktionellen Gruppen sind geeignet, insbesondere Silanol-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxy-, Säureanhydrid- und Säuregruppen.

30

5 Ganz besonders bevorzugt werden LCST-Polymere verwendet, welche in Wasser eine LCST von unter 80 °C, insbesondere von 30 bis 70 °C, besitzen. Es hat sich gezeigt, dass diese Polymere, deren LCST-Temperatur in wässriger 1-10 % iger Lösung in diesem speziellen Temperaturbereich liegt, aufgrund des abgewogenen Verhältnisses hydrophiler und hydrophober Anteile auch in nicht wässrigen Medien ein hinreichendes Lösevermögen für viele lipophile und hydrophobe Reagenzien besitzen und darüber hinaus ebenfalls Grenzflächen-
10 spannungen, bzw. Oberflächenspannungen zu den zu beschichtenden festen pulverförmigen Materialien herabsetzen. Insbesondere ist hier beispielhaft die homogenisierende Wirkung von Oligomeren, bei Raumtemperatur flüssigen Propylenoxiden in Bezug auf die Belegung von hochenergetischen Titandioxidoberflächen, beispielsweise von Interferenz-Perlglanzpigmenten mit hydrophoben Alkylsilanen, insbesondere mit Alkyltrialkoxysilanen, zu nennen.

15 Die genannten LCST-Polymere sind kommerziell erhältlich von polymeren Rohstoffherstellern, wie beispielsweise von der BASF, Cognis, sowie von Chemikalien-Vertriebsgesellschaften, wie beispielsweise von Aldrich, VWR.

20 Die LCST-Polymere besitzen vorzugsweise Molmassen im Bereich von 300 bis 500.000 g/mol, insbesondere von 400 bis 20.000 g/mol.

Der LCST-Polymeranteil bezogen auf das Endprodukt beträgt vorzugsweise 0,1 - 80 Gew.%, insbesondere 0,5 - 30 Gew.%, und ganz besonders bevorzugt 0,5 - 10 Gew.%.

25 Durch die Oberflächenmodifizierung der Effektpigmente mit dem LCST/Silan-Gemisch ändern sich die physikalischen Parameter der Pigmente, wie z.B. die Oberflächenspannung, die triboelektrische Aufladbarkeit wesentlich, wobei beispielweise der Brechungsindex und somit die optischen Aspekte des Effekts nur unwesentlich beeinflusst werden. Generell kann die Hydrophilie bzw. Hydrophobie und damit auch
30 die Oberflächenspannung und die Grenzflächenspannung der Effektpigmente in unterschiedlichen Anwendungsmedien durch eine geeignete Polymer/Silanmischung gezielt eingestellt und angepaßt werden. Daraus

5 resultiert eine verbesserte und schnellere Benetzung und verbesserte Verträglichkeit der Effektpigmente mit den jeweiligen Systemen. Da die LCST-Polymer/Silan-Schicht ferner auch mechanische Belastungen aufnehmen kann, sind die nachbehandelten Effektpigmente auch gegenüber Scherbelastungen stabiler. Dies ist insbesondere bei entsprechenden Anwendungen von scherempfindlichen Effektpigmenten, wie z.B. Aluminiumpigmenten, Perlglanzpigmenten auf Glimmerbasis, von Vorteil. Bei Metallpigmenten dient die Oberflächenmodifizierung gleichzeitig als Korrosionsschutz.

10 Bei stark vernetzten LCST-Polymer/Silanbeschichtungen wird weiterhin das Bleeding und Blooming der Effektpigmente im Anwendungssystem stark zurückgedrängt.

15 Die LCST-Polymer/Silanschicht kann auch Additive enthalten, die die chemische und/oder mechanische Stabilität der Effektpigmente zusätzlich erhöhen oder erniedrigen.

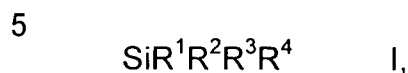
Geeignete Additive sind z.B. Nanopartikel, wie z. B. Bariumsulfat, polymerisierbare Monomere, Weichmacher, Antioxidantien, Rußpartikel, Mikrotitan oder deren Gemische.

20 Der Anteil an Additiven beträgt vorzugsweise 0,001 bis 200 Gew.%, insbesondere 0,05 bis 100 Gew.%, bezogen auf das eingesetzte Polymer.

25 Die Additive werden der Lösung des LCST-Polymeren vorzugsweise als Dispersion zugemischt, wobei bevorzugt dasselbe Lösemittel wie das der Polymerlösung zum Einsatz kommt und die Temperatur der Dispersion unter die LCST abgesenkt wird. Es kann jedoch auch eine direkte Dispergierung der Additive in der LCST-/Silan-Mischung erfolgen, wenn es sich um flüssige Additive und / oder zusätzlich um eine flüssige bzw. schmelzbare Polymer-/ Silanmischung handelt.

30 Neben dem LCST-Polymer ist die Silan-Verbindung ein wesentlicher Bestandteil der Oberflächenbeschichtung. Die Silan-Verbindung ist ausgewählt ist aus der Gruppe aminofunktioneller, epoxyfunktioneller,

hydroxyfunktioneller, halogenfunktioneller oder alkylfunktioneller Alkanoxysilane, welche ebenfalls als oligomere Verbindungen vorliegen können. Ganz besonders bevorzugte Silan-Verbindungen sind ausgewählt aus Verbindungen der Formel I



wobei

10 mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 Halogen oder Alkoxy mit 1-20 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OCO}-$ ersetzt sein können,

mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 Alkyl mit 1-30 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ und/oder $-\text{O}-$ ersetzt sein können, und

15 die beiden anderen Reste jeweils unabhängig Halogen oder Alkyl oder Alkoxy mit 1-30 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OCO}-$ ersetzt sein können,

20 bedeuten.

In den Silanen der Formel I bedeutet mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 vorzugsweise Halogen oder Alkoxy mit 1-20 C-Atomen und insbesondere 1-10 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OCO}-$ ersetzt sein können. Insbesondere bevorzugt steht dieser Rest für folgende chemische Gruppen wie Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy oder Decoxy.

30 Weiterhin bedeutet mindestens ein anderer der Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 Alkyl mit 1-30, vorzugsweise 5-30 und insbesondere 10-30 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ und/oder $-\text{O}-$ ersetzt sein können. Bei diesem Rest handelt es

sich vorzugsweise um Oxaalkyl, Alkenylalkyl oder Oxaalkenylalkyl und ganz besonders bevorzugt um Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl.

5 Geeignete Silan-Verbindungen sind insbesondere Alkylsilane mit einem hohem Kohlenstoffanteil, wobei weiterhin bevorzugt Alkylsilane mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten, wie z.B. mit einem oder mehreren $C_{16}H_{31}$ - oder $C_{18}H_{33}$ -Alkylresten, Verwendung finden.

10 Die eingesetzten Silane sollen bevorzugt hydrophobierende Eigenschaften auf dem Pigment erzeugen. Diese Eigenschaften können sowohl durch eine oder mehrere olefinische Ketten (bevorzugt C- Kettenlänge 6 bis 24) oder durch einen oder mehrere teil- oder vollständig fluorierte funktionsgebende Reste auf dem Silan erzeugt werden. Darüber hinaus können sofern erforderlich weitere Funktionalisierungen der Silane vorgenommen werden.

15 Besonders bevorzugte Silan-Verbindungen stellen Octadecyltrimethoxysilan, Hexyltrimethoxysilan, Methyltrimethoxysilan, Tetramethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMMO), 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan (Glymo), 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (DAMO), Methacrylatfunktionelles Silan (MEMO), die auch kommerziell erhältlich sind unter der
20 Marke Dynasytan[®] von der Fa. Evonik, als auch Präkondensate dieser Silane dar.

25 Die Mischung aus Silan und LCST-Polymer ermöglicht die Verträglichkeit von lipophilen und hydrophilen Komponenten miteinander, wodurch spezielle homogene Nachbeschichtungen mit einer hohen Vernetzungsdichte möglich werden. Bei der richtigen Wahl der Verhältnisse zwischen LCST-Polymer und der Silan-Verbindung sind aus dem LCST-Polymer keine Polymerreste mehr extrahierbar. Demzufolge unterscheidet sich die vorliegende Belegung und die resultierende homogene Monoschicht
30 grundsätzlich von üblichen Pigmentpräparationen bei denen die Polymere, Reagenzien zumeist nur reversibel sich anlagern, als auch von üblichen Nachbeschichtungen, welche zumeist über Sol-Gel-Prozesse ablaufen.

Gegenüber dem Stand der Technik, insbesondere der Beschichtung durch Verwendung von Silanmischungen unterscheidet sich die erfindungsgemäße Belegung weiterhin im Wesentlichen durch die Kombination von typischen organischen Polymereigenschaften, wie z.B. Elastizität mit typischen Silaneigenschaften, wie z.B. die hohe Vernetzungsdichte und die damit verbundene Barrierefunktion, insbesondere gegenüber der Aufnahme von Wasser oder Feuchtigkeit. Durch die speziellen Stoffeigenschaften der LCST-Polymere werden weiterhin homogene Beschichtungen mit Silanen erhalten, wobei dies insbesondere für Silane, welche naturgemäß eine hohe Grenzflächenspannung zum Substrat aufweisen, wichtig wird. Durch die lösungsvermittelnde – und homogenisierende Eigenschaft der LCST-Polymere kann in einer bevorzugten Verfahrensweise auf Lösemittel zum Teil oder vollkommen verzichtet werden, wobei die Beschichtung mit der erfindungsgemäßen Schicht ökonomisch sinnvoll in großen Mischaggregaten, wie sie beispielsweise von den Firmen Reimelt Henschel oder Lödige angeboten werden, mit hohen Massendurchsätzen und unter Vermeidung jeglicher Abwässer und Lösemittelabfälle, insbesondere somit auch umweltschonend und energiesparend, durchgeführt werden können.

Die Silan-Verbindung(en) und das bzw. die LCST-Polymer(e) werden generell in Verhältnissen von Silan zu Polymer von 50 : 1 bis 1 : 50 eingesetzt. Insbesondere bevorzugt beträgt das Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis 5 : 1 bis 1 : 5.

Die Oberflächenbeschichtung bzw. die umhüllende Deckschicht aus Silan und LCST-Polymer macht 1 - 20 Gew.%, vorzugsweise 1 - 10 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 1,2 – 5 Gew.%, bezogen auf das Effektpigment aus.

Die durchschnittliche Dicke der Deckschicht beträgt 1 - 100 nm, insbesondere 1 - 50 nm und ganz besonders bevorzugt 2 - 8 nm.

Ein weiterer Vorteil dieser Mischung zeigt sich bei der Herstellung der Pigmente, sofern flüssige LCST-Polymere verwendet werden. In diesem Fall ist eine gleichmäßige, einheitliche und direkte Belegung einer

Pigmentoberfläche möglich, ohne dass Lösungsmittel oder Wasser zugesetzt werden müssen. Die Pigmente werden dabei komplett von der LCST/Silan-Deckschicht umhüllt. Hierdurch können die Nachbeschichtungen deutlich zuverlässiger und kostengünstiger, insbesondere unter Verwendung von Mischaggregaten, durchgeführt werden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit aufgrund des speziellen Dispergier- und Lösungsverhaltens in die Schicht weitere unlösliche, lösliche und schwer abzuscheidende Additive, wie z.B. funktionelle Nanopartikel, Farbpigmente, Farbstoffe oder UV-Absorber einzukapseln, was die Möglichkeiten und das Anwendungsspektrum weiterhin vergrößert, wobei die LCST-Polymere anschließend als eine Art Reaktivsolvens homogen mit in die Belegung eingebaut werden. In die LCST-Polymer/Silan-Schicht können ein oder mehrere Additive eingebaut werden.

Der Anteil an Additiven in der LCST-Polymer/Silan-Schicht bezogen auf die Masse an LCST-Polymeren beträgt 0,001 – 200 Gew.%, insbesondere 0,5 - 50 Gew.%, ganz besonders bevorzugt 1 – 20 Gew.%.

Als Effektpigmente werden vorzugsweise handelsübliche Metalleffektpigmente, wie z.B. ChromaFlair-Pigmente von der Fa. Flex, beschichtete oder unbeschichtete Aluminiumplättchen, Goldbronzepigmente, z.B. von der Fa. Eckart, beschichtete Eisenoxidplättchen, wie z.B. Paliochrom[®]-Pigmente von der BASF, Sicopearl-Pigmente von der BASF sowie goniochromatische Pigmente von der BASF, wie sie z.B. in der EP 0 753 545 A2 beschrieben werden, sowie Perlglanzpigmente und Interferenzpigmente – mit Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppenpigmente – erhältlich z.B. von der Fa. Merck, Darmstadt unter dem Handelsnamen Iriodin[®] verwendet. Letztere sind z.B. bekannt aus den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, DE 38 42 330, DE 41 37 764, EP 0 608 388, DE 196 14 637, DE 196 18 569 bekannt. Vorzugsweise werden Perlglanzpigmente verwendet. Insbesondere werden als Substrat natürlicher oder synthetischer Glimmer, SiO₂-Plättchen, Al₂O₃-Plättchen, Glasplättchen, Keramikplättchen oder synthetische trägerfreie Plättchen

eingesetzt. Die Plättchen sind vorzugsweise mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtet sind. Das TiO_2 liegt vorzugsweise als Anatas oder Rutil vor, insbesondere als Rutil.

5 Besonders bevorzugte Effektpigmente sind holographische Pigmente, leitfähige und magnetische Pigmente, Metalleffektpigmente, z. B. auf Basis von Aluminium- und/oder Eisenplättchen sowie Effektpigmente, wie z.B. Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, goniochromatische Pigmente und Mehrschichtpigmente.

10 Bei den plättchenförmigen Substraten handelt es sich vorzugsweise um natürlichen oder synthetischen Glimmer, BiOCl -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas- oder Graphitplättchen. Bevorzugte Effektpigmente sind mit TiO_2 (Rutil oder Anatas) beschichtete Substrate, wie z. B. mit TiO_2 beschichteter natürlicher oder synthetischer Glimmer, mit TiO_2 beschichtete SiO_2 -, Al_2O_3 -, Graphit-, Glas-, Fe_2O_3 - oder Metallplättchen, 15 insbesondere Aluminiumplättchen. Weiterhin bevorzugt sind Mehrschichtpigmente mit zwei, drei oder mehr Schichten; insbesondere solche, die eine oder mehrere TiO_2 -Schichten enthalten. Das TiO_2 liegt in der Schicht vorzugsweise als Anatas oder Rutil vor, insbesondere als Rutil.

20 Besonders bevorzugte Effektpigmente werden nachfolgend genannt,

Substrat + TiO_2

Substrat + Fe_2O_3

Substrat + Fe_3O_4

Substrat + Cr_2O_3

25 Substrat + Titansuboxide

Substrat + TiO_2 + Fe_2O_3

Substrat + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

Substrat + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + TiO_2

Substrat + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Substrat + TiO_2 + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

30 Substrat + Fe_2O_3 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

Substrat + Fe_2O_3 + SiO_2 + TiO_2

Substrat + Fe_3O_4 + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

wobei es sich bei dem Substrat vorzugsweise um Glimmer (natürlich oder synthetisch), Fe_2O_3 -, Al_2O_3 -, SiO_2 -, Glas- oder Metallplättchen sowie um Metall-beschichtete anorganische Plättchen handelt.

5 Es können auch Gemische verschiedener Effektpigmente nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden.

Die erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten Effektpigmente lassen sich relativ leicht herstellen. Die Oberflächenmodifizierung der Effektpigmente erfolgt durch eine vorgelagerte oder durch eine simultane
10 Ausfällung eines geeigneten LCST-Polymeren mit der Silan-Verbindung und nachfolgende Immobilisierung. Zunächst werden die Effektpigmente vorgelegt und mit den LCST Polymer/en homogen unter Verwendung von heizbaren Mischaggregaten vermischt. Dieser Vorgang erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturfenster, bei welchem das LCST-Polymer in flüssiger Form vorliegt, jedoch unterhalb der Zersetzungstemperatur, insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 150 °C,
15 weiterhin bevorzugt unterhalb von 85 °C und insbesondere bei Raumtemperatur. Die Verwendung von LCST-Polymeren, welche in den oben genannten Temperaturbereichen als Flüssigkeit vorliegen, ist deutlich bevorzugt, da somit auf die Verwendung von Lösemitteln verzichtet werden kann, was das Verfahren in Bezug auf Sicherheits- und Umweltaspekte
20 sehr attraktiv macht. Diese homogenisierende, benetzende und lösungsvermittelnde Wirkung auf Silane oder viele andere Stoffe, insbesondere durch die ausgewogenen Polymereigenschaften, und insbesondere durch die besonderen Verhältnisse von hydrophilen und hydrophoben Anteilen von LCST-Polymeren, wird stark begünstigt, so dass auch mit die Pigmentoberfläche wenig benetzenden Nachbeschichtungsreagenzien, insbesondere hydrophoben Silanverbindungen, unter Verzicht von Lösemitteln, homogene Belegungen erhalten werden. Werden
25 hydrophile, gut benetzende Reagenzien verwendet, können die LCST-Polymeranteile erniedrigt werden, beziehungsweise bei Verwendung von insbesondere amino- bzw hydroxy-, epoxyfunktionellen Silanen, welche die
30 Pigmentoberfläche gut benetzen und eine nicht zu hohe Reaktivität zeigen, auch entfallen.

In einer bevorzugten Verfahrensweise unter Verwendung eines reaktiven LCST-Polymers, wird somit ein flüssiges LCST-Polymer, insbesondere ein polyetherfunktionelles LCST-Polymer, welches zumindest eine nicht veretherte freie Hydroxylendgruppe aufweist, mit dem Pigment gemischt und anschließend mit einem reaktiven Silanreagenz versetzt und unter Rühren auf die entsprechende Vernetzungstemperatur aufgeheizt und mindestens für die Dauer von 5 – 10 min unter Beibehaltung der Vernetzungstemperatur umgesetzt. Das nachbeschichtete Pigment kann dann direkt in heißem Zustand in entsprechend hitzestabile Gebinde abgefüllt werden. Da die Umsetzung im Normalfall relativ vollständig verläuft, kann auf weitere Aufreinigungsschritte verzichtet werden. Sofern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Lösemittel für das LCST-Polymer benötigt wird, richtet sich die Wahl des Lösemittels nach der Löslichkeit des verwendeten Polymers. Vorzugsweise ist das Lösemittel Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel. Zu den mit Wasser mischbaren Lösemitteln zählen auch solche Lösemittel, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen. In diesen Fällen werden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass Mischbarkeit vorliegt. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Mono- und Polyalkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Cyclohexanol, Glycerin, Glykol, Propylenglykol, Polyethylenglykol, Polybutylenglykol sowie die Mono- und Diether mit Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol der Polyalkylenglykole; Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiolpropyl-ether, 1,2-Butan-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Ester, wie z.B. Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykol mit Essigsäure, Butyrolacton; Ketone, wie z.B. Aceton oder Methylethyl-eton; Amide, wie z.B. Formamid, Dimethyl-formamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide und Sulfone, wie z.B. Dimethylsulfoxid und Sulfolan; Alkancarbonsäure, wie z.B. Ameisensäure oder Essigsäure.

Vorzugsweise wird die LCST-Polymer / Silan-Beschichtung als vollständige Umhüllung der Effektpigmente vorgenommen. Die beschichteten Pigmente werden im Wesentlichen in Bereichen angewendet in welchen übliche Silannachbehandlungen als problematisch angesehen werden.

Insbesondere sind hier das Pigment mechanisch oder thermisch stark belastende Arbeitsschritte, wie sie im Pulverlackbereich oder Kunststoffbereich üblich sind, weiterhin bevorzugt Mahl- und Extrusionsvorgänge zu nennen. Durch die Möglichkeit hydrophobe Alkylsilane verwenden zu können, was bei üblichen Nachbeschichtungsmethoden durch die schwache Löslichkeit dieser in den üblichen Lösemitteln stark limitiert ist, kommen auch Korrosionsschutzanwendungen in Frage. Weiterhin ist meist die Benetzung zumeist auch in hydrophoben Kunststoffen, wie Polyolefinen, verbessert.

Die erhaltenen oberflächenmodifizierten Effektpigmente lassen sich sehr gut in Ein- und Zweischneckenextrudern verarbeiten. Die "extrudierbaren" Effektpigmente sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z.B. Granulate, Chips, Briketts, Würstchen, Pellets, etc. Die Pigmentpräparationen und Trockenpräparate zeichnen sich dadurch aus, dass sie mindestens ein oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive enthalten. Die Trockenpräparate müssen dabei nicht vollständig getrocknet sein, sondern können bis zu max. 8 Gew.%, vorzugsweise 3-6 Gew.%, an Wasser und/oder eines Lösemittels oder Lösemittelgemisches enthalten.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind insbesondere geeignet für den Einsatz in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papieren und Polymeren, als Absorber beim Laserschweißen von Polymeren, als Lichtschutz und für den Korrosionsschutz.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen, die die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen und Trockenpräparate enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1: Nachbeschichtung eines Silber-Interferenzpigmentes mit einer LCST-Polymer / Silan-Monoschicht

5

100 kg Iriodin® 103 (mit TiO₂ beschichtetes Glimmerpigment der Fa. Merck KGaA) werden mit 500 g LCST-Polymer P 400, einem Polypropylenglycol (Molmasse ca. 400 g/mol) der Fa. Reininghaus Chemie und anschließend mit 1,5 kg Dynasilan 9118 (Trimethoxyoctadecylsilan) der Fa. Evonik oder Gelest, intensiv für 10 Minuten gemischt.

10

Die Art des Mischaggregates, sowie die Rührgeschwindigkeit ist hierbei von untergeordneter Bedeutung, wichtig ist eine reichende Durchmischung vor Erreichen der Vernetzungstemperatur des reaktiven Silans und das Einhalten einer gewissen Vernetzungsdauer oberhalb dieser Temperatur. Nach 30 Minuten Erhitzen auf 120 - 130 °C wird das Pigment auf

15

Raumtemperatur gekühlt.

Beispiel 2: Mechanische Beständigkeit in thermoplastischen Polymeren am Beispiel der Einextrusion des Pigments aus Beispiel 1 mit nachfolgender Mahlung und Applikation

20

5 m% (bezogen auf die Gesamtformulierung) des Pigments aus Beispiel 1 werden unter Verwendung eines TCS 30- Extruders (Einschneckenknetter der Fa. Comperion-Buss, Prateln, Schweiz) mit einer Pulverlackmischung, bestehend aus

25

4,2 m %	Primid XL 552 der Fa. Ems-Chemie, Domat, Schweiz
0,5 m %	Benzoin (Entgassungshilfsmittel der Fa. Merck KGaA)
1,0 m %	Printex 95 (Ruß der Fa. Degussa, Hanau, Deutschland) und
89,3 m %	Crylcoat 4233 (Polyester) der Fa. Crytec, Tampa, USA

30

bei einer Manteltemperatur von 110 °C und einer Drehzahl von 300 1/min. extrudiert und nachfolgend gemahlen. Der mit einer Maschenweite von 100 µm gesiebte Pulverlack wird mit einer Becherhandpistole PG 1-B (Fa. ITW-

Gema, St. Gallen, Schweiz) bei einer Spannung von 50 kV gegenüber Erdpotential auf Alubleche appliziert. Danach werden die applizierten Pulverlackschichten für 10 Minuten bei 200 °C im Umluftofen (Fa. Kendo, Hanau, Deutschland) eingebrannt.

5

Beispiel 3: Vergleich
Mechanische Beständigkeit in thermoplastischen Polymeren am Beispiel der Einextrusion eines unbehandelten Iriodin[®] 103 Basispigments mit nachfolgender Mahlung und Applikation

10

Die Präparation der beschichteten Bleche erfolgt gemäß Beispiel 2, wobei jedoch zur Einextrusion ein Iriodin[®] 103 (= Basispigment ohne die erfindungsgemäße Nachbeschichtung) verwendet wird.

15

Beispiel 4: Charakterisierung der Pulverlackschichten durch Farbmessung

Die Charakterisierung des nach der Extrusion / Mahlung erhaltenen Effekts erfolgt über Messung eines Helligkeitsflopwertes gemäß Alman, wobei die winkelabhängigen Werte durch die Verwendung eines X-Rite (Fa. GretagMacbeth GmbH, Martinsried, Deutschland) Farbmessung oder durch andere geeignete Geräte bestimmt werden. Die erhaltenen Werte (Tabelle 1) bestätigen, dass die Pulverlackschicht aus Beispiel 3, welche das Perlglanzpigment Iriodin[®] 103 ohne erfindungsgemäße Nachbehandlung enthält, kaum mehr einen messbaren Effekt aufweist, da die mechanische Belastung des Pigments im Extruder und in der Mühle zum Abplatzen der Interferenzschicht führt. Im Vergleich hierzu zeigen die applizierten und eingebrannten Pulverlackschichten aus Beispiel 2, welche das Pigment aus Beispiel 1 enthalten, einen hervorragenden Helligkeitsflop und Silbereffekt.

20

25

30

Tabelle 1: Helligkeitsflopwerte der applizierten, eingebrannten
Pulverlackschichten aus Beispiel 1 und 3 nach Alman

	Pigment	Almanwert	L-Wert (150°/45°)
5	Beispiel 1	29	90
	Beispiel 3	4	5

Beispiel 5: Einschluss von Farbpigmenten in die homogene
Monoschicht mit nachfolgender Extrusion in
Pulverlacken

1000 g Iriodin[®] 103, 5 g Heligon Grün L4912 (Fa. BASF) werden mit 10 g LCST-Polymer P 400 (Fa. Reininghaus Chemie, Essen, Deutschland) und danach mit 30 g Dynasilan 9118 (Silan der Fa. Degussa, Hanau, Deutschland) intensiv für 10 Minuten vermischt. Nach 30 Minuten Erhitzen auf 120-130 °C wird das Pigment auf Raumtemperatur gekühlt. Das Pigment wird anschließend in den Pulverlack eingearbeitet und appliziert. Es zeigt sich ein gleichmäßiger grüner Effekt.

Beispiel 6: Einschluss von nanoteiligen funktionellen Partikeln in
die homogene Monoschicht mit nachfolgender Extrusion
in Pulverlacken

1000 g Iriodin[®] 103, Aerosil 200 (Fa. Degussa, Hanau, Deutschland) werden mit 12 g LCST-Polymer P 400 (Fa. Reininghaus Chemie, Essen, Deutschland) und danach mit 36 g Dynasilan 9118 (Fa. Evonik) intensiv für 10 Minuten vermischt. Nach 30 Minuten Erhitzen auf 120-130 °C wird das Pigment auf Raumtemperatur gekühlt. Das Pigment zeigt ein deutlich verbessertes Fließverhalten sowohl als "Purpigment" als auch in der Mischung mit den Pulverlackrohstoffen. Der applizierte Pulverlack mit dem entsprechend hergestellten Pigment zeigt eine deutlich größere Korngröße.

30

Beispiel 7: Nachbeschichtung eines Aluminiumpigments mit einer homogenen LCST-Polymer / Silan-Monoschicht

5 1000 g Constand 1500 (Aluminiumpigment der Fa.Schlenk; Roth, Deutschland) werden mit 5 g LCST-Polymer P 400 (Fa. Reininghaus Chemie, Essen, Deutschland) und danach mit 15 g Dynasilan 9118 (Silan der Fa. Evonik) intensiv für 10 Minuten vermischt. Nach 30 Minuten Erhitzen auf 120-130 °C unter Vakuum wird das Pigment auf Raumtemperatur gekühlt. Das so behandelte Aluminiumpigment wird analog der Beispiele 2 und 3 in den Pulverlack einextrudiert, gemahlen, appliziert und mit einem nicht nachbehandeltem Pigment verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus Tabelle 2 ist ein deutlicher stabilisierender Effekt der erfindungsgemäßen Belegung erkennbar (Tabelle 2).

15 **Tabelle 2:** Helligkeitsflopwerte der applizierten, eingebrannten Pulverlackschichten aus Beispiel 1 und 3 nach Alman

Pigment	Almanwert	L-Wert (150°/45°)
Pigment aus Beispiel 7	36	130
Basispigment Constand 1500 (Aluminiumpigment)	4	2

20

Beispiel 8: Mechanische Beständigkeit in Toner am Beispiel der Einextrusion eines unbehandelten Iriodin[®] 103 Basispigments im Vergleich zu dem Pigment aus Beispiel 1 mit nachfolgender Mahlung und Applikation

25

In den Toner Q6000A Black (Fa. Hewlett- Packard, Palo Alto, USA) wird entsprechend Beispiel 2 Basispigment sowie nachbehandeltes Pigment entsprechend Beispiel 1 eingearbeitet. Anschließend werden die Toner auf einen HP Laser Jet 2605 (Hewlett- Packard, Palo Alto, USA) verarbeitet. Während sich mit dem unbehandelten Pigment kein Effekt zeigt, ist mit dem nachbehandelten Pigment ein guter Effekt erkennbar.

30

Beispiel 9: Bestimmung des Immobilisierungsgrades der erfindungsgemäßen Belegung und der Homogenität der Monoschicht

5 Zur Bestimmung der Selektivität der Belegung und des Immobilisierungsgrades wird das Pigment aus Beispiel 1 jeweils für 24 h 5 mal in der 10-fachen Menge seines Gewichts in Methylenchlorid bei 25°C gerührt, abfiltriert, 3-malig mit der fünffachen Menge Aceton gewaschen und unter Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Im Vergleich zur nicht mit Methylenchlorid belasteten Probe werden keine Unterschiede bei
10 thermogravimetrischen Bestimmungen gefunden.

Transmissionselektronische Aufnahmen bestätigen eine homogene, geschlossene Monoschicht von durchschnittlich ca. 4 nm Dicke. Es können keine Inhomogenitäten bezüglich Silan / Polymergehalte festgestellt werden. Es werden auch keine für Pigmentpräparationen übliche
15 Polymercluster als Nebenfällungen registriert, was wiederum die erwähnte homogenisierende Rolle des LCST-Polymeren mit dem Silan bei der Belegung verdeutlicht.

20

25

30

Patentansprüche

- 5
1. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente auf der Basis plättchenförmiger Substrate, dadurch gekennzeichnet, dass sie auf der Oberfläche (Deckschicht) mit mindestens einer Schicht enthaltend ein Gemisch aus
- einem oder mehreren immobilisierten LCST-Polymeren,
 - einem oder mehreren Silanverbindungen und optional mit im Effektpigmentbereich üblichen Additiven umhüllt sind.
- 10
2. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die LCST-Polymere ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyether, Polyvinylverbindungen und Cellulosederivaten, deren Mischungen und/oder Copolymeren.
- 15
3. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Silan-Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe aminofunktioneller, epoxyfunktioneller, hydroxyfunktioneller, halogenfunktioneller oder alkylfunktioneller Alkanoxysilane, welche ebenfalls als oligomere Verbindungen vorliegen können.
- 20
4. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an LCST-Polymer(en) und Silan-Verbindung(en) bezogen auf das Gesamtpigment 1 - 20 Gew.% beträgt.
- 25
5. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das LCST-Polymer / Silan-Gemisch zusätzlich ein oder mehrere Additive ausgewählt aus der Gruppe der Farbpigmente, Farbstoffe, UV/IR - Absorber, Nanopartikel, oberflächenaktiven Agenzien und grenzflächenaktiven Agenzien enthält.
- 30

6. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Additiven bezogen auf das LCST-Polymer/Silan-Gemisch 0,001 - 200 Gew.% beträgt.
- 5
7. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Effektpigmenten um holographische Pigmente, Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Mehrschichtpigmente, Metalleffektpigmente, goniochromatischen Pigmente und/oder BiOCl-Pigmente handelt.
- 10
8. Oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Effektpigmente auf natürlichem oder synthetischem Glimmer, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas-, Keramik- oder Graphitplättchen basieren.
- 15
9. Verfahren zur Herstellung von oberflächenmodifizierten plättchenförmigen Pigmenten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein LCST-Polymer als Homogenisator für die nachfolgende Silanisierung unter Verwendung eines Mischaggregats eingesetzt wird.
- 20
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass übliche Additive dem LCST-Polymer / Silan-Gemisch zugesetzt werden.
- 25
11. Verwendung der oberflächenmodifizierte Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papieren und Polymeren, als Absorber beim Laserschweißen von Polymeren, als Lichtschutz, als Pigment für den Korrosionsschutz sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.
- 30
12. Formulierungen enthaltend die oberflächenmodifizierten Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/008510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09C1/00 C09C1/64
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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/056696 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ENTENMANN MARC [DE]; HUBER ADALBERT [DE]) 23 June 2005 (2005-06-23) page 2, line 26 - page 4, line 34 page 7, line 4 - page 9, line 7 page 10, line 22 - page 11, line 20 examples	1-12
A	WO 2005/075578 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HENNEMANN ALFRED [DE]; ENTENMANN MARC [DE]; MU) 18 August 2005 (2005-08-18) the whole document	1-12
A	DE 10 2006 058200 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12 June 2008 (2008-06-12) the whole document	1-12

 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

6 May 2010

Date of mailing of the international search report

18/05/2010

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

Besana, Sonia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/008510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005056696 A2	23-06-2005	DE 10358092 A1	14-07-2005
		EP 1692231 A2	23-08-2006
		JP 2007518841 T	12-07-2007
		US 2008249210 A1	09-10-2008
		US 2007166534 A1	19-07-2007
WO 2005075578 A2	18-08-2005	BR PI0507503 A	26-06-2007
		CN 1918247 A	21-02-2007
		DE 102004006145 A1	25-08-2005
		EP 1711562 A2	18-10-2006
		JP 2007525572 T	06-09-2007
		KR 20060122909 A	30-11-2006
		US 2007166544 A1	19-07-2007
DE 102006058200 A1	12-06-2008	EP 2092028 A2	26-08-2009
		WO 2008071286 A2	19-06-2008
		US 2010010137 A1	14-01-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2009/008510

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09C1/00 C09C1/64 ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2005/056696 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ENTENMANN MARC [DE]; HUBER ADALBERT [DE]) 23. Juni 2005 (2005-06-23) Seite 2, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 34 Seite 7, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 7 Seite 10, Zeile 22 - Seite 11, Zeile 20 Beispiele	1-12
A	WO 2005/075578 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; HENNEMANN ALFRED [DE]; ENTENMANN MARC [DE]; MU) 18. August 2005 (2005-08-18) das ganze Dokument	1-12
A	DE 10 2006 058200 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 12. Juni 2008 (2008-06-12) das ganze Dokument	1-12

<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> 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 <h2 style="text-align: center;">6. Mai 2010</h2>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <h2 style="text-align: center;">18/05/2010</h2>
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 <h2 style="text-align: center;">Besana, Sonia</h2>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/008510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2005056696 A2	23-06-2005	DE 10358092 A1 EP 1692231 A2 JP 2007518841 T US 2008249210 A1 US 2007166534 A1	14-07-2005 23-08-2006 12-07-2007 09-10-2008 19-07-2007
WO 2005075578 A2	18-08-2005	BR PI0507503 A CN 1918247 A DE 102004006145 A1 EP 1711562 A2 JP 2007525572 T KR 20060122909 A US 2007166544 A1	26-06-2007 21-02-2007 25-08-2005 18-10-2006 06-09-2007 30-11-2006 19-07-2007
DE 102006058200 A1	12-06-2008	EP 2092028 A2 WO 2008071286 A2 US 2010010137 A1	26-08-2009 19-06-2008 14-01-2010