

(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
21. April 2016 (21.04.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/059033 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/073642
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2015 (13.10.2015)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2014 015 151.4
13. Oktober 2014 (13.10.2014) DE
- (71) Anmelder: **SCHLENK METALLIC PIGMENTS GMBH** [DE/DE]; Barnsdorfer Hauptstraße 5, 91154 Roth-Barnsdorf (DE).
- (72) Erfinder: **LANG, Christian**; Schusterweg 18, 91154 Roth (DE). **LANG, Nina**; Hoffmannstraße 11b, 91052 Erlangen (DE). **PIECH, Fabian**; Bauerngasse 4, 90530 Wendelstein (DE). **MAILE, Frank J.**; Münchener Str. 19, 91154 Roth (DE). **MÜLLER, Thomas**; Am Berg 17a, 91180 Heideck (DE).
- (74) Anwälte: **HEINEMANN, Monica** et al.; Abitz & Partner Patentanwälte mbB, Arabellastraße 17, 81925 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

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)

(54) Title: PVD METAL EFFECT PIGMENT POWDER

(54) Bezeichnung : PVD-METALLEFFEKTPIGMENTPULVER

(57) Abstract: The invention relates to powders of coated PVD metal effect pigment, to highly concentrated slurries of coated PVD metal effect pigment and their use in powder coatings and master batches. The inventive powder of coated PVD metal effect pigments is characterized by very good redispersibility and is in particular outstandingly suitable for the production of highly concentrated slurries. It is also extremely free-flowing, substantially agglomerate-free and leads to coatings having an excellent metallic lustre.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment, hochkonzentrierte Aufschlämmungen von beschichtetem PVD-Metalleffektpigment sowie deren Verwendung in Pulverlacken und Masterbatches. Das erfindungsgemäße Pulver aus beschichteten PVD-Metalleffektpigmenten zeichnet sich durch eine sehr gute Redispersierbarkeit aus und ist insbesondere zur Herstellung hochkonzentrierter Aufschlämmungen hervorragend geeignet. Es ist ferner sehr gut rieselfähig, im Wesentlichen agglomeratfrei und führt zu Beschichtungen mit hervorragendem Metallglanz.



WO 2016/059033 A1

PVD-Metalleffektpigmentpulver

5

Die Erfindung betrifft Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment, hochkonzentrierte Aufschlämmungen von beschichtetem PVD-Metalleffektpigment sowie deren Verwendung in Pulverlacken und Masterbatches. Ferner betrifft die Erfindung deren Verwendung zur Lasermarkierung von Kunststoffen.

Metalleffektpigmente werden häufig in Lacken, Farben, Druckfarben, Pulverlacken, Kosmetika oder Kunststoffen zur Farbgebung und insbesondere zur Erzeugung eines metallischen Effekts eingesetzt.

15

Bei klassischen Metalleffektpigmenten handelt es sich um plättchenförmige Metallpigmente, wobei der metallische Effekt auf der gerichteten Reflexion von einfallendem Licht an den flächig ausgebildeten Metallpigmenten, die in der Beschichtung parallel ausgerichtet sind, beruht.

20

Neben den klassischen Metalleffektpigmenten sind seit längerer Zeit Metalleffektpigmente bekannt, die durch PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition) hergestellt werden. Die Herstellung von metallischen Pigmenten durch ein PVD-Aufdampfungsverfahren wird beispielsweise in der US 2,839,378 beschrieben. Bei diesem Verfahren wird auf ein Substrat, welches mit einem „Release Layer“ versehen ist, eine sehr dünne Metallschicht über einen PVD-Prozess aufgedampft. Nach der Aufbringung der Metallschicht und Ablösung des Films in Lösungsmitteln werden die Pigmente auf die gewünschte Teilchengröße verkleinert, üblicherweise über mechanische oder Ultraschallbehandlung. Solche Metalleffektpigmente zeichnen sich durch einen hervorragenden Glanz und einzigartige optische Eigenschaften aus. Die PVD-Pigmente weisen eine relativ homogene, geringe Dicke (im Bereich von 5 nm bis 70 nm) und eine sehr glatte Oberfläche mit nur sehr wenigen Oberflächendefekten auf und gewähren ein hohes Maß an Lichtreflexion. Insbesondere auf einem glatten Untergrund, auf dem sie sich sehr gleichmäßig ausrichten können, führt die Auftragung

von PVD-Pigmenten zu einem spiegelähnlichen Erscheinungsbild. Ferner zeichnen sich PVD-Pigmente durch ein hohes Deckvermögen aus.

5 Kommerziell erhältlich sind zurzeit lediglich PVD-Aluminiumeffektpigmente. Diese werden üblicherweise als Dispersionen mit einem Feststoffgehalt an Aluminiumpigment von 10 bis 20 Gew.-% angeboten. Kommerzielle Beispiele für solche Aluminiumpigmente, die durch PVD-Verfahren hergestellt werden, sind insbesondere Decomet® (Fa. Schlenk), sowie auch Metasheen® oder Metalure®.

10

Wie vorstehend ausgeführt, liegen PVD-Aluminiumeffektpigmente üblicherweise als niedrig konzentrierte Aufschlämmungen mit Aluminiumpigmentfeststoffgehalten im Bereich von 10 bis 20 Gew.-% vor.

15 Aufgrund ihrer außergewöhnlichen Feinheit, der damit verbundenen hohen Oberfläche und den Agglomerationseigenschaften waren bisher PVD-Pigmentpulver und hochkonzentrierte PVD-Pigmentaufschlämmungen mit Konzentrationen von 70 Gew.-% oder mehr nicht bekannt.

20 Gerade vor dem Hintergrund ökologischer Bedenken und gesetzgeberischer Vorgaben ist es von großem Interesse, eine lösemittelarme PVD-Pigmentdispersion in hochkonzentrierter Form oder eine lösemittelfreie Ausführungsform in Form von PVD-Pigmentpulver bereitzustellen. Die Bereitstellung solcher PVD-Pigmentpulver eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten wie die Verwendung in Pulverlacken oder in einem
25 Kunststoffmasterbatch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, PVD-Metalleffektpigmente bereitzustellen, die in Pulverform oder in hochkonzentrierter Form vorliegen. Die PVD-Pigmentpulver sollen im Wesentlichen agglomeratfrei gewonnen werden können und über eine gute
30 Redispergierbarkeit verfügen. Aufgabe der Erfindung ist ferner die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung solcher PVD-Metalleffektpigmentpulver und hochkonzentrierter Aufschlämmungen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment,
35 wobei das beschichtete PVD-Metalleffektpigment ein PVD-Metalleffektpigment und

eine Metalloxidschicht umfasst, wobei die Metalloxidschicht 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, ausmacht.

Ferner wird die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren, umfassend die Schritte:

- 5 a) Beschichten von durch PVD-Verfahren hergestellter Metalleffektpigmente mit Metalloxid in einem Sol-Gel-Verfahren, wobei die Metalloxidschicht 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten PVD-Metalleffektpigmente, ausmacht,
- 10 b) Fest-Flüssig Trennung der beschichteten Metalleffektpigmente von der Reaktionsmischung,
- c) Trocknen der erhaltenen beschichteten Metalleffektpigmente bei 100°C bis 140°C, wobei ein Pulver erhalten wird.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bei Auftragung einer
15 Metalloxidbeschichtung ein PVD-hergestelltes Pigment in einer Menge im Bereich von 5 bis 45 Gew.-% und Trocknen der abgetrennten Pigmente bei 100°C bis 140°C ein Pulver erhalten werden kann, das eine sehr enge Korngrößenverteilung aufweist, welche im Wesentlichen agglomeratfrei und sehr gut rieselfähig ist. Überraschenderweise lassen sich die Metalloxid-beschichteten (vorzugsweise SiO₂-
20 beschichteten) PVD-Metalleffektpigmente trotz ihrer hohen Oberfläche und ihrer Agglomerationsneigung sehr gut trocknen, wodurch Pulver mit sehr guten Eigenschaften erhalten werden können.

Das erfindungsgemäße Pulver aus beschichteten PVD-Metalleffektpigmenten zeichnet
25 sich durch eine sehr gute Redispergierbarkeit aus und ist insbesondere zur Herstellung hochkonzentrierter Aufschlämmungen hervorragend geeignet. Es ist ferner sehr gut rieselfähig, im Wesentlichen agglomeratfrei und führt zu Beschichtungen mit hervorragendem Metallglanz.

30 Bei dem Metalleffektpigment in dem erfindungsgemäßen Pulver oder der erfindungsgemäßen Aufschlämmung handelt es sich um ein durch physikalische Dampfabscheidung (PVD: Physical Vapor Deposition) hergestelltes Metalleffektpigment, welches im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als PVD-Metalleffektpigment bezeichnet wird. Das Metall wird vorzugsweise aus der Gruppe,
35 bestehend aus Aluminium, Magnesium, Chrom, Silber, Kupfer, Zink, Zinn, Mangan,

Eisen, Kobalt, Zirkonium, Gold, Titan, Eisen, Platin, Palladium, Nickel, Tantal, Molybdän, Stahl, sowie deren Mischungen und Legierungen ausgewählt, insbesondere aus Aluminium, Titan, Chrom, Zirkonium, Kupfer, Zink, Gold, Silber, Zinn, Stahl, Eisen sowie Legierungen davon und/oder Mischungen davon, noch bevorzugter Aluminium, Titan, Chrom, Zirkonium, Kupfer, Zink, Gold, Silber, Zinn, sowie Legierungen und/oder Mischungen davon.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Metall des Metalleffektpigments um Aluminium und dessen Legierungen sowie Chrom, ganz besonders bevorzugt um Aluminium. Die Herstellung der PVD-Metalleffektpigmente wird nach dem Stand der Technik üblichen Verfahren vorgenommen, siehe beispielsweise die US 2,941,894 sowie die US 4,321,087, oder auch die gängigen PVD-Verfahren, wie sie in 'Vakuumbeschichtung Band 1-5' (VDI-Verlag, Hrsg. Kienel) beschrieben sind, insbesondere Verfahren mit oder ohne Reaktivgas, widerstands- oder strahlungsbeheizte Verfahren, Elektronenstrahltechnologie usw.

Erfindungsgemäß umfasst das beschichtete PVD-Metalleffektpigment eine Metalloxidschicht, d.h. das PVD-Metalleffektpigment ist mit einer Metalloxidschicht beschichtet. Dabei handelt es sich insbesondere um eine Schicht aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Eisenoxid, Zinnoxid, Zinkoxid oder Mischungen davon. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Metalloxid um Siliciumdioxid, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Metalloxid subsumiert wird, da Metalloxid im Rahmen der vorliegenden Erfindung im weitesten Sinne auch Halbmetalloxide umfasst. Es können auch zwei oder mehr Schichten aus unterschiedlichen Oxiden aufgetragen werden. Vorzugsweise ist die Metalloxidschicht farblos. Die Metalloxidschicht wird bevorzugt naßchemisch aufgetragen, insbesondere nach einem Sol-Gel-Verfahren.

Die Metalloxidschicht wird nach der Herstellung der PVD-Metalleffektpigmente aufgetragen, d.h. bei den erfindungsgemäßen PVD-Metalleffektpigmenten handelt es sich um sogenannte nachbeschichtete PVD-Metalleffektpigmente. Die Metalloxidschicht wird vorzugsweise nasschemisch aufgetragen. Bei den erfindungsgemäßen PVD-Metalleffektpigmenten handelt es sich eben gerade nicht um ein mehrschichtiges PVD-Effektpigment, bei dem sowohl die Metallschicht als auch eine Dielektrikumschicht (zB eine Metalloxidschicht) mittels PVD-Verfahren aufgetragen werden, wie beispielsweise in der WO2006/069663 beschrieben. Ferner

weisen die erfindungsgemäßen PVD-Metalleffektpigmente vorzugsweise nicht den folgenden Schichtaufbau auf: eine durch naßchemische Oxidation hergestellte Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid/hydroxid-haltige Schicht, eine hochbrechende Metallchalkogenid-Schicht mit einem Brechungsindex größer 1,95 und
5 optional dazwischen eine Oxidschicht aus einem Material mit einem Brechungsindex kleiner 1,8, wobei die Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid/hydroxid-haltige Schicht und die hochbrechende Metallchalkogenid-Schicht oder die Aluminiumoxid- oder Aluminiumoxid/hydroxid-haltige Schicht und die Oxidschicht aus einem Material mit einem Brechungsindex kleiner 1,8 oder alle drei Schichten gemeinsam eine
10 Mischschicht ausbilden

Diese Schichten dienen sowohl als Korrosionsschutz als auch der chemischen und physikalischen Stabilisierung. Besonders bevorzugt sind Siliciumdioxidschichten, die nach dem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht werden, und die insbesondere auch die
15 metallischen Bruchkanten vollständig umhüllen. Dieses Verfahren umfasst das Dispergieren der Metallpigmente in einer Lösung eines Metallalkoxids wie Tetraethylorthosilicat (üblicherweise in einer Lösung von organischem Lösungsmittel oder einer Mischung von organischem Lösungsmittel und Wasser mit mindestens 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel wie ein kurzkettiger Alkohol), und Zugabe einer
20 schwachen Base oder Säure zur Hydrolysierung des Metallalkoxids, wodurch ein Film des Metalloxids auf der Oberfläche der Pigmente entsteht. Solche Sol-Gel-Verfahren sind allgemein bekannt, siehe z.B. The chemistry of Silica, Ralph Iler, Wiley and Sons, 1979, Gerhard Jonschker, Praxis der Sol-Gel-Technologie, Vincnetz Verlag, 2012. Besonders bevorzugt werden Decomet®- Pigmente der Serie 1000 eingesetzt. Dabei
25 handelt es sich um Aluminium-PVD-Pigmente.

Die Metalloxidschicht, die einerseits zu einer Passivierung der hochreaktiven PVD-Metalleffektpigmente beiträgt und andererseits eine gute Trocknung zum Pigmentpulver ermöglicht, macht 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 44 Gew.-%, insbesondere 35 bis 43 Gew.-%, besonders bevorzugt 37 bis 42, und ganz besonders bevorzugt von 39 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten Metalleffektpigments, aus. Die Dicke dieser Metalloxidschicht liegt üblicherweise zwischen 2 und 100 nm.

Zusätzlich kann eine Modifizierung der Metalloxidschicht durch organische Verbindungen wie Silane, Phosphorsäureester, Titanate, Borate oder Carbonsäuren vorgenommen werden, wobei diese organischen Verbindungen an die Metalloxidschicht gebunden sind. Bei den organischen Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um funktionelle Silanverbindungen, die an die Metalloxidschicht binden können. Hierbei kann es sich entweder um mono- als auch um bifunktionelle Verbindungen handeln. Beispiele für bifunktionelle organische Verbindungen sind Methacryloxypropenyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltriethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan, 2-Acryloxyethyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(propoxy)silan, 3-Methacryloxypropyltris(butoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(methoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxyethoxy)silan, 3-Acryloxypropyltris(butoxy)silan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylethyl-dichlorsilan, Vinylmethyldiacetoxysilan, Vinylmethyldichlorsilan, Vinylmethyldiethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrichlorsilan, Phenylvinyl-diethoxysilan, oder Phenylallyldichlorsilan.

Des Weiteren kann eine Modifizierung mit einem monofunktionellen Silan, insbesondere eines Alkylsilans oder Arylsilans, erfolgen. Dieses weist nur eine funktionelle Gruppe auf, welche kovalent an die Oberfläche des nachbeschichteten Metallpigments (d.h. an die Metalloxidschicht) oder, bei nicht ganz vollständiger Bedeckung, an die Metalloberfläche anbinden kann. Der Kohlenwasserstoffrest des Silans weist vom Pigment weg. Je nach der Art und Beschaffenheit des Kohlenwasserstoffrests des Silans wird ein unterschiedlicher Grad der Hydrophobierung des Pigments erreicht. Beispiele für solche Silane sind Hexadecyltrimethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, etc.

Besonders bevorzugt sind mit Siliciumdioxid-beschichtete Aluminiumeffektpigmente in dem erfindungsgemäßen Pulver oder der erfindungsgemäßen Aufschlämmung, die mit einem monofunktionellen Silan oberflächenmodifiziert sind. Besonders bevorzugt sind Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Hecadecyltrimethoxysilan sowie Hecadecyltriethoxysilan. Durch die veränderten Oberflächeneigenschaften /

Hydrophobierung kann eine Verbesserung der agglomeratfreien Trocknung, sowie eine bessere Ausrichtung in der Anwendung erzielt werden.

Ferner können die beschichteten PVD-Metalleffektpigmente auch noch mit einer weiteren Schicht, vorzugsweise einer Polymerschicht, insbesondere aus (Meth)acrylharzen, beschichtet sein. Die Verwendung einer Polymerschicht, die vorzugsweise schlecht löslich ist in Wasser und Lösungsmitteln, kann die chemische Stabilität der Pigmente sowie die Einbindung in Lacke bei Bedarf weiter verbessern.

Die mittlere Korngröße (D50-Wert) der erfindungsgemäßen beschichteten Metalleffektpigmente liegt üblicherweise im Bereich 1 bis 250 Mikrometer, vorzugsweise 2 bis 150 Mikrometer und insbesondere 5 bis 50 Mikrometer.

Die BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen beschichteten PVD-Metalleffektpigmenten ist, im Vergleich mit konventionellen Silberdollarpigmenten oder Cornflake-Pigmenten, sehr hoch und liegt bevorzugt im Bereich von 15 und 90 m²/g, insbesondere 18 bis 40 m²/g, noch bevorzugter 22 und 35 m²/g. Bei der BET-Oberfläche handelt es sich um die spezifische Oberfläche, gemessen nach der BET-Methode (DIN 66132). Aufgrund der sehr hohen Oberfläche eines PVD-Metalleffektpigments (auch als VMPs bezeichnet) im Vergleich zu einem herkömmlichen Pigment ist die Herstellung eines VMP-Pulvers oder einer VMP-Paste eine große Herausforderung. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gelang jedoch die Herstellung eines PVD-Pulvers oder einer PVD-Paste bzw. Aufschlämmung mit hervorragenden Eigenschaften.

Das erfindungsgemäße Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment zeichnet sich durch hervorragende Redispergierbarkeit (visuell bewertet durch homogenes Anteigen, oder Grindometer) und Rieselfähigkeit (ableitbar aus Schüttdichte DIN 53466, Füllichte nach DIN EN ISO 3923-1, Durchflussdauer nach DIN EN ISO 4490) aus.

Die Redispergierbarkeit wird wie folgt bewertet. Die Redispergierung des getrockneten Pulvers im Bindemittel (z.B. Medium A) erfolgt im Speedmixer (Gerät DAC 250 SP) über einen Zeitraum von 80 s mit definierten Umdrehungsgeschwindigkeiten (für 10 s 1000 U/min; für 15 s: 2000 U/min; für 30s:

2500 U/min; für 10 s: 2000 U/min; für 5s: 1000 U/min). Der Ansatz wird mit einem 24 oder 38 µm Rakel aufgerakelt und optisch nach Agglomeraten beurteilt. Je weniger Agglomerate sich bilden, desto besser ist die Redispergierbarkeit. Zudem ist mit der Erhöhung der Redispergierbarkeit auch eine Erhöhung des Glanzes zu beobachten.

- 5 Der Glanz der erhaltenen Beschichtungen wird entweder über eine Messung ermittelt (Tri-Gloss von Byk-Garner) oder durch visuellen Vergleich mit der direkt nach der Beschichtung erhaltenen Slurry ohne Trocknung und dem getrocknetem Material.

- 10 Ferner wird das erhaltene Pulver wird im Hinblick Korngrößenverteilung untersucht (zB mit dem Partikelgrößenmessgerät Helos von Sympatec unter Verwendung von Laserbeugung, Nass-Messung, d50-Werte bekannt; z.B, D10=6,58 µm; D50= 14,77 µm; D90=26,66 µm span=1,36) Zur weiteren Bewertung hat sich auch die Aufrakelung als geeignet erwiesen, dessen Methodik im experimentellen Bereich näher beschrieben ist. In der Aufrakelung und der Korngrößenverteilung ist zu erkennen, ob
15 das getrocknete Pulver agglomeratfrei vorliegt. Auch an der Dispergierbarkeit des Pulvers ist die Güte des erhaltenen Pulvers aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment erkennbar.

- 20 Beim vorliegenden erfindungsgemäßen Pulver handelt es sich um ein gleichmäßiges feinkörniges Pulver. Beschichtungen, bei denen das erfindungsgemäße Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment in Form des Pulvers oder in Form einer Aufschlämmung eingesetzt wurde, zeigen einen sehr guten metallischen Glanz. Die vorliegende Erfindung ermöglicht somit die Bereitstellung einer neuen, ökologisch und produktionstechnisch sehr vorteilhaften lösemittelarmen bzw. lösemittelfreien
25 Ausführungsform der PVD-Metalleffektpigmente, wobei ein ähnlicher metallischer Glanz wie von PVD-Metalleffektpigmenten aus niedrigkonzentrierten Aufschlämmungen erzielt werden kann.

- 30 Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in den angegebenen Kombinationen, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung einsetzbar sind, ohne den Rahmen der vorliegenden Erfindung zu verlassen. Insbesondere gilt dies für die konkret genannten Metalleffektpigmente, die Metalloxidschichten, die Modifizierungsmittel, die Verfahrensparameter und die jeweiligen Mengen der verschiedenen Merkmale, deren
35 divers Kombinationen als erfindungsgemäß offenbart anzusehen sind.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße PVD-Metalleffektpigmentpulver in einem Pulverlack eingesetzt. Pulverlacke sind organische, meist duroplastische Beschichtungspulver mit einem Festkörperanteil von 100 %. Für Pulverlacke kommen reaktive Bindemittelpolymere zum Einsatz, die entweder miteinander oder über einen Vernetzer zu verzweigten Makromolekülen vernetzen können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können übliche Pulverlackbindemittel eingesetzt werden, insbesondere Epoxidharze, carboxy- und hydroxygruppenhaltige Polyester, OH- und GMA-Acrylatharze, sowie modifizierte Harze für spezielle Anwendungsgebiete. Ferner können übliche Additive wie Verlaufsmittel, Strukturmittel, Wachse, Füllstoffe eingesetzt werden. Die Menge an erfindungsgemäßigem Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment liegt im Bereich von 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-0,8%. Die Härtung der Pulverlacke auf dem Substrat kann durch Einbrennen oder durch Strahlungsenergie vorgenommen werden.

Diese Pulverlacke können insbesondere bei der Metallbeschichtung, Haushaltsgeräte, Fassadenbeschichtungen, Möbellackierung und Automobillackierung eingesetzt werden.

Zur Erfindung gehört auch eine Aufschlämmung von beschichtetem PVD-Metalleffektpigment in einem Lösungsmittel (vorzugsweise ein medizinisches Weißöl), wobei das beschichtete PVD-Metalleffektpigment ein PVD-Metalleffektpigment und eine Metalloxidschicht umfasst, wobei die Metalloxidschicht 5 und 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten Metalleffektpigments, ausmacht, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlämmung 70 Gew.-% oder mehr beschichtetes PVD-Metalleffektpigment enthält. Vorzugsweise liegt der Gehalt an beschichtetem PVD-Metalleffektpigment bei 75 Gew.-% oder mehr, noch bevorzugter bei 80 Gew.-% bis 99 Gew.-%, oder bevorzugt 85 Gew.-% bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 90 Gew.-% bis 95 Gew.-%. Als Lösungsmittel für die Aufschlämmung können übliche Lösungsmittel wie medizinische Weißöle, z.B. Shell Ondina Öl 941, verwendet werden. Überraschenderweise können solche hochkonzentrierten Aufschlämmungen problemlos aus dem erfindungsgemäßen Pulver hergestellt werden, und sie zeichnen sich durch gute Dispersions- und Stabilitätseigenschaften aus, und führen zu Beschichtungen mit sehr gutem metallischen Glanz. Solche hochkonzentrierten Aufschlämmungen können auch als Pasten bezeichnet werden. Teil der Erfindung ist daher auch eine Paste von beschichtetem PVD-Metalleffektpigment in einem Lösungsmittel (vorzugsweise ein medizinisches Weißöl), wobei das beschichtete PVD-

Metalleffektpigment ein PVD-Metalleffektpigment und eine Metalloxidschicht umfasst, wobei die Metalloxidschicht 5 und 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten Metalleffektpigments, ausmacht, dadurch gekennzeichnet, dass die Paste 70 Gew.-% oder mehr beschichtetes PVD-Metalleffektpigment enthält.

5

Weitere bevorzugte Verwendungen einer PVD-Metalleffektpigmentausrüstung oder eines PVD-Metalleffektpigmentpulvers sind in Farben, Lacken, Masterbatches, Druckfarben, Kunststoffen, kosmetischen Zubereitungen, im Sicherheitsdruck oder Wertpapierdruck. Aufgrund ihres dekorativen metallischen Glanzes (chromähnlicher Glanz) sind sie insbesondere für die Druckindustrie, den dekorativen Lackbereich, Kosmetik und den Sicherheitsbereich prädestiniert.

10

Teil der Erfindung sind ferner Pulverlacke, enthaltend ein PVD-Metalleffektpigmentpulver gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

15

Erfindungsgemäß geschützt wird ferner ein Masterbatch, enthaltend ein PVD-Metalleffektpigmentpulver gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche und einen Kunststoff. Unter dem Begriff Masterbatch versteht man allgemein Kunststoffadditive in Form von Granulaten mit Gehalten an Farbmitteln, die höher sind als in der Endanwendung. Masterbatches erhöhen im Vergleich zu Pasten, Pulver oder flüssigen Zusatzstoffen die Prozesssicherheit und sind sehr gut zu verarbeiten. Sie werden dem Kunststoff (Rohpolymer) zum Einfärben beigemischt. Als Kunststoffe eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle natürlichen oder synthetischen Polymere, die mit einem Metalleffektpigment vermischt werden können. Prominente Beispiele sind bspw. Polyolefine, insbesondere PE, PP, Polyamide, Polyester, Polyacrylate, Polycarbonate etc.. Besonders geeignet sind Polypropylene (PP). Solche Masterbatches können insbesondere auch für Verpackungsmaterialien, wie beispielsweise Kosmetikverpackungen eingesetzt werden, bei denen die erhaltenen chromähnlichen Effekte besonders wünschenswert sind.

20

25

Die Menge an beschichtetem PVD-Metalleffektpigment (in Form des Pulvers oder als hochkonzentrierte Ausrüstung in Öl) im erfindungsgemäßen Masterbatch liegt bei 1,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 3%, bezogen auf den Festkörper.

30

Überraschenderweise wurde festgestellt, dass die beschichteten PVD-Metalleffektpigmente eine unerwartet gute Ausrichtung im Kunststoff aufweisen.

Insbesondere wurde, im Vergleich zur Lackanwendung, kein Einrollen/Wellen der beschichteten PVD-Metalleffektpigmente im Kunststoff festgestellt (TEM-Messung).

Teil der Erfindung ist somit auch ein Kunststoffmaterial, in dem ein erfindungsgemäßes Pulver oder eine erfindungsgemäße Aufschlämmung (bzw. erfindungsgemäße Paste)
5 in einem Kunststoff (Rohpolymer) enthalten sind. Dieses kann entweder durch Vermischen eines wie vorstehend beschriebenen Masterbatches mit einem Kunststoff oder durch Vermischen eines Kunststoffs mit einem erfindungsgemäßen Pulver oder einer erfindungsgemäßen Aufschlämmung hergestellt werden.

Ferner konnte festgestellt werden, dass die beschichteten PVD-Metalleffektpigmente
10 im Kunststoff hervorragend für eine Lasermarkierung, insbesondere eine Art Kaltmarkierung, geeignet sind. Bei Verwendung eines transparenten Polymers als Kunststoff und den beschichteten PVD-Metalleffektpigmente (eingeführt als Masterbatch) als lasersensitive Komponente wird durch die Laserbestrahlung in der Polymermatrix eine Carbonisierung induziert, die eine Art Aufschäumen verursacht, so
15 dass Gasbläschen aufschwimmen. Dadurch wird eine Markierung verursacht, die aber an der Oberfläche nicht spürbar ist (eine Art Kaltmarkierung). Geeignet sind dabei beispielsweise PP als Polymere. Geeignete Laser sind dem Fachmann wohlbekannt und umfassen beispielsweise YAG-Laser (1064 nm).

Teil der Erfindung sind somit auch die Verwendung eines Masterbatches gemäß
20 Anspruch 13 oder 14 oder eines Kunststoffmaterials gemäß Anspruch 15 zur Lasermarkierung eines Kunststoffs. Zur Erfindung gehört ferner auch ein Verfahren zur Lasermarkierung eines Kunststoffs, umfassend das Bereitstellen eines Masterbatches gemäß Anspruch 13 oder 14 oder eines Kunststoffmaterials gemäß Anspruch 15, und Bestrahlen mit Laserlicht von einem ausgewählten Bereich des Kunststoffs, so dass
25 die lasersensitiven beschichteten PVD-Metalleffektpigmente (bevorzugt SiO₂-beschichtete Aluminium-PVD-Pigmente) in diesem Bereich zumindest partiell umgewandelt werden. Die vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen für das erfindungsgemäße Pulver, die erfindungsgemäße Aufschlämmung, den erfindungsgemäßen Masterbatch und die jeweils darin verwendeten erfindungsgemäß
30 beschichteten PVD-Metalleffektpigmente gelten insbesondere auch, jeweils einzeln als auch in Kombination, für die Verwendung zur Lasermarkierung und das Verfahren zur Lasermarkierung von Kunststoffen. Es handelt sich bei dem lasersensitiven beschichteten PVD-Metalleffektpigment, das ein PVD-Metalleffektpigment und eine

Metalloxidschicht umfasst, wobei die Metalloxidschicht 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 – 44 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, ausmacht. Besonders bevorzugt wird ein Aluminium-PVD-effektpigment eingesetzt mit einer Siliciumdioxidschicht als Metalloxschicht, welche 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 – 44 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Aluminiumeffektpigments, ausmacht.

Es wurde nämlich festgestellt, dass die erfindungsgemäß beschichteten PVD-Metalleffektpigmente, bei denen es sich bevorzugt um SiO₂-beschichtete Aluminium-PVD-Pigmente handelt, viel besser geeignet sind für eine Laserbearbeitung als unbeschichtete Al-PVD-Pigmente. Bei Bestrahlung mit Laser werden aus den SiO₂-beschichteten Aluminium-PVD-Pigmenten in einer Polypropylenmatrix sogenannte ‚Schmelzperlen‘ mit einem Größenbereich von ca 5 bis 150 nm, welche im sichtbaren Spektralbereich nur wenig streuen. Dadurch wirkt der markierte Bereich, beispielsweise in Form einer Beschriftung, weitgehend transparent. Im Gegensatz dazu führen unbeschichtete Al-Flakes zu ‚Schmelzperlen‘ mit einem Größenbereich von ca. 5 bis 600 nm, die im sichtbaren Spektralbereich stärker streuen. Die lasermarkierten Bereiche wirken in diesem Fall transluzent. Ohne darauf beschränkt werden zu wollen, scheinen EDX-Analysen der ‚Schmelzperlen‘ von SiO₂-beschichteten Aluminium-PVD-Pigmenten dafür zu sprechen, dass eine weitgehend homogene Verteilung von Al, Si, Ca und O in den ‚Schmelzperlen‘ vorliegt, was als ein Anzeichen für eine ternäre oder quartäre Phase A—Si-O-(Ca) sprechen könnte. Bei den Schmelzperlen handelt es sich ferner um überwiegend sphärische Gebilde, die teilweise schalenartig aufgebaut sind. Gegebenenfalls könnte die ternäre oder quartäre Phase A—Si-O-(Ca) für die geringere Perlgröße durch Verminderung der Vergrößerung durch höhere Energiedissipation verantwortlich sein. Bei unbeschichteten Al-Flakes hingegen zeigen EXD-Analysen eine weitgehend homogene Verteilung von Al und O, und nur geringe Spuren von Si und Ca.

Erfindungsgemäß beschichtete Aluminiumpigmente scheinen bei der Lasermarkierung in Kunststoffen einem überraschenden neuen Mechanismus zu unterliegen. Vorteilhaft daran ist, dass die durch Laser bearbeiteten Bereiche weitgehend transparent sind, und eine glatte Oberfläche haben, d.h. keine andere Haptik als die umgebenden nicht lasermarkierten Bereiche haben. Als Kunststoffe eignen sich Polyolefine, insbesondere PE und PP, Polyamide, Polyester, Polyacrylate, Polycarbonate etc, sowie auch hochtemperaturbeständige Polymere wie Polyethersulfone, Polyamidimide und

Polyetheretherketon. Besonders geeignet sind Polypropylene (PP). Die Kunststoffe können übliche Additive wie Stabilisatoren, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsstoffe und weitere Farbstoffe oder Farbpigmente enthalten.

5 Solche Markierungen in Form von Beschriftungen, grafischen oder symbolischen Markierungen eignen sich für ganz verschiedene Einsatzbereiche. Besonders geeignet sind sie für Verpackungen jeglicher Art, insbesondere auch für Verpackungen für kosmetische Artikel und für Lebensmittel. Bei dem zu markierenden Kunststoffmaterial kann es sich beispielsweise um einen Formkörper (tiefgezogen, blasgeformt oder auch gestrippt) wie auch eine Folie oder um einen Lack handeln. Wenn der Kunststoff neben 10 den erfindungsgemäßen beschichteten Metalleffektpigmenten noch weitere Farbpigmente oder Farbstoffe enthält, so können beispielsweise sehr hochwertige, farbig und metallisch glänzende markierte Objekte erhalten werden.

15 Teil der Erfindung sind daher auch lasermarkierte Kunststoffe, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, und die gegebenenfalls in Form von Formkörpern, Folien, Lacken oder Beschichtungen vorliegen.

Teil der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines PVD-Metalleffektpigmentpulvers, umfassend die Schritte:

- 20 a) Beschichten von durch PVD-Verfahren hergestellter Metalleffektpigmente mit Metalloxid in einem Sol-Gel-Verfahren, wobei die Metalloxidschicht 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten PVD-Metalleffektpigmente, ausmacht,
- 25 b) Fest-Flüssig Trennung der beschichteten Metalleffektpigmente von der Reaktionsmischung,
- c) Trocknen der erhaltenen beschichteten Metalleffektpigmente bei 100°C bis 140°C, wobei ein Pulver erhalten wird.

Im Schritt a) werden die nach im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellten 30 PVD-Metalleffektpigmente nach einem Sol-Gel-Verfahren beschichtet, bevorzugt mit einer SiO₂-Schicht. Dieses Verfahren umfasst das Dispergieren der Metallpigmente in einer Lösung eines Metallalkoxids wie Tetraethylorthosilicat (üblicherweise in einer Lösung von organischem Lösungsmittel oder einer Mischung von organischem Lösungsmittel und Wasser mit mindestens 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel wie 35 ein kurzkettiger Alkohol), und Zugabe einer schwachen Base zur Hydrolisierung des

Metallalkoxids, wodurch ein Film des Metalloxids auf der Oberfläche der Pigmente entsteht. Sol-Gel-Verfahren sind dem Fachmann bekannt, wie bereits vorstehend ausgeführt. Besonders bevorzugt werden Decomet®- Pigmente der Serie 1000 eingesetzt. Die vorstehend im Zusammenhang mit den Produktansprüchen aufgeführten bevorzugten Ausführungsformen im Hinblick auf bevorzugte Komponenten, Modifizierungsverfahren und Gewichtsangaben gelten auch für das vorliegende Verfahren.

Im Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die beschichteten Pigmentteilchen mit Hilfe einer Fest Flüssig-Trennung abgetrennt. Dies kann mittels verschiedener Techniken vorgenommen werden, insbesondere durch Zentrifugieren, Abdekantieren und Abfiltrieren. Vorzugsweise werden die Pigmentteilchen abfiltriert. Vorzugsweise erfolgt das Abfiltrieren mittels einer Nutsche (insbesondere Glasfritten) bei Raumtemperatur. Durch Anlegen von Unterdruck wird über einen Zeitraum von 1 min bis 60 min ein Festkörper von 5-35% (Festkörperanteil bezogen auf die Zusammensetzung des Slurry) erhalten.

Die erhaltenen Teilchen können weiter mit Ethanol oder anderen Lösungsmitteln gewaschen werden, oder unmittelbar dem Trocknungsschritt c) unterworfen werden.

Die Trocknung erfolgt bei einer Temperatur von 100°C bis 140°C, vorzugsweise bei 110°C bis 130°C, besonders bevorzugt 115°C bis 125°C, ganz besonders bevorzugt bei 120°C. Vorzugsweise wird ein Ofen genommen, insbesondere ein Drehrohrföfen usw., es können aber auch andere Trockenöfen bzw. Laboröfen wie der Laborföfen Firma Memmert Wärmeschränk UF110 Plus oder Ultramat von Sartorius M35 verwendet werden. Der Trocknungsschritt wird vorzugsweise in 6 h bis 18 h vorgenommen, insbesondere 10 bis 14 h.

Es wurde festgestellt, dass es bei einer Trocknung von unter 100°C zu einer unerwünschten Agglomerationsbildung kommt, während bei einer Trocknung von mehr als 140°C die gegebenenfalls noch anhaftenden Rückstände des Releasecoatings aus dem PVD-Effektpigmentherstellungsverfahren zu unerwünschten Nebenwirkungen führen. Überraschenderweise lassen sich die Metalloxid-beschichteten (vorzugsweise SiO₂-beschichteten) PVD-Metalleffektpigmente trotz ihrer hohen Oberfläche und ihrer

Agglomerationsneigung sehr gut trocknen, wodurch Pulver mit sehr guten Eigenschaften erhalten werden können.

Das erfindungsgemäße Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment zeichnet sich, wie vorstehend diskutiert, durch hervorragende Redispergierbarkeit und Rieselfähigkeit aus.

Die folgenden Beispiele erläutern weiter die Erfindung.

Referenz-Beispiel 1:

200 g Decomet 1002/10 (mit 10% Festkörperanteil) der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH werden in 400 g Isopropanol suspendiert. Zu dieser Mischung gibt man 47 g Tetraethoxysilan und erwärmt diese Mischung auf 60°C. Dann werden 100 g Wasser und im Anschluss 6 g Ammoniak zugegeben und die Mischung für weitere 4 h gerührt. Danach wird die Mischung über eine Glasfritte abfiltriert. Der erhaltene Filterkuchen wird im Anschluss mit Isopropanol auf 10% eingestellt. Die Metalloxidschicht macht 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, aus.

Beispiel 2:

200 g Decomet 1002/10 der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH werden in 400 g Isopropanol suspendiert. Zu dieser Mischung gibt man 47 g Tetraethoxysilan und erwärmt diese Mischung auf 60°C. Dann werden 100 g Wasser und sofort im Anschluss 6 g Ammoniak zugegeben und die Mischung für weitere 4 h gerührt. Danach wird die Mischung über eine Glasfritte abfiltriert. Der erhaltene Filterkuchen wird im Anschluss im Trockenofen bei 120°C für 12 h getrocknet. Die Metalloxidschicht macht 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, aus.

Beispiel 3:

200 g Decomet 1002/10 der Firma Schlenk Metallic Pigments GmbH werden in 400 g Isopropanol suspendiert. Zu dieser Mischung gibt man 47 g Tetraethoxysilan und erwärmt diese Mischung auf 60°C. Dann werden 100 g Wasser und sofort im Anschluss 6 g Ammoniak zugegeben und die Mischung für weitere 4 h gerührt. Danach

wird die Mischung über eine Glasfritte abfiltriert. Der erhaltene Filterkuchen wird im Anschluss im Trockenofen bei 120°C für 12 h getrocknet. Die Metalloxidschicht macht 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, aus.

5

Im Anschluss erfolgt eine Anpassung im Speedmixer mit Ondinar-Öl zu einer 80%igen Aufschlämmung (diese hochkonzentrierte Aufschlämmung kann auch als Paste bezeichnet werden).

- 10 Die erhaltenen Pulver, hochkonzentrierten Aufschlämmungen und niedrigkonzentrierten Slurries wurden anschließend untersucht.

Anleitung Rakelung für die erhaltenen Pulver/Aufschlämmungen aus den Beispielen 2 und 3:

- 15 0,2 g des getrockneten Pulvers werden in einem 25 mL Plastikbecher mit 1.8 g Isopropanol versetzt. Diese Dispersion wird mit 3 g dem Bindemittel Medium A (einem Nitricellulose-basierten Lack) versetzt. Die Mischung wird im Speedmixer (Gerät: DAC 250 SP) mit einem Umdrehungsverlauf (10 s 1000 U/min; für 15 s: 2000 U/min; für 30s: 2500 U/min; für 10 s: 2000 U/min; für 5s: 1000 U/min) dispergiert, nochmals kurz mit
20 einem Spatel durchgemischt und anschließend auf ein gestrichenes Papier mit einem 24 µm Spiralrakel auf das Substrat aufgerakelt. Die Rakelung trocknet nach fünf Minuten bei Raumtemperatur und kann dann mit einem Glanzmessgerät (Tri-Gloss von Byk-Gardner) gemessen werden. Die Agglomeratbildung wird visuell bestimmt.

- 25 Anleitung Rakelung 10%ige Slurry aus dem Referenzbeispiel 1:
2 g des Slurrys (10%ig) werden mit 3 g des Bindemittels Medium A versetzt. Die Mischung wird im Speedmixer (Gerät: DAC 250 SP) mit einem Umdrehungsverlauf (10 s 1000 U/min; für 15 s: 2000 U/min; für 30s: 2500 U/min; für 10 s: 2000 U/min; für 5s: 1000 U/min) dispergiert, nochmals kurz mit einem Spatel durchgemischt und
30 anschließend auf ein gestrichenes Papier mit einem 24 µm Spiralrakel auf das Substrat aufgerakelt. Die Rakelung trocknet nach fünf Minuten bei Raumtemperatur und kann dann mit einem Glanzmessgerät (Tri-Gloss von Byk-Gardner) gemessen werden. Die Agglomeratbildung wird visuell bestimmt.

35

Anleitung Schüttgewicht:

Durch Gewichtsmessung eines vorgegebenen Volumens an Aluminiumpulver wird das Schüttgewicht bzw. die Schüttdichte eines Aluminiumpulvers in der Einheit g/ml oder g/cm³ ermittelt

- 5 Ein Meßzylinder aus Messing (Inhalt 50 ml) wird auf die Waage gestellt und auf 0 austariert. Vom Aluminiumpulver wird eine ausreichende Menge auf ein Unzenpapier (Pergamyn Echo, 35 g/m², ungebleicht, satiniert) gegeben und mit dem Spatel im Kreuzgang (3x) sorgfältig aufgelockert. Nun wird das Pulver langsam in den Metallzylinder, der auf einem Papier steht, gefüllt, mit einem Blech abgestrichen und
- 10 gewogen.

Die Auswertung erfolgt durch folgende Gleichung:

$$\frac{\text{Einwaage [g]}}{\text{50 ml Volumen}} = \text{Schüttgewicht [g/ml]}$$

15

Die folgenden Testergebnisse wurden erhalten.

Vergleich Glanz, Schüttgewicht

	Glanz 60°	Schüttgewicht
R.-Bsp. 1	109,8	-
Bsp. 2	95,3	0,0384
Bsp. 3	93,5	-

20 Vergleich Korngrößenverteilung

	D10	D50	D90	span
R.-Bsp. 1	6,06 µm	13,35 µm	22,75 µm	1,25
Bsp. 2	6,58 µm	14,77 µm	26,66 µm	1,36
Bsp. 3	6,21 µm	13,50 µm	23,18 µm	1,26

- Ein Vergleich der Glanzwerte zeigt, dass bei der Trocknung des 40%ig beschichteten erfindungsgemäßen Materials (Beispiele 2 und 3) nur eine geringe Glanzabweichung
- 25 im Vergleich zum Referenzmaterial aus Referenzbeispiel 1 auftrat. Bei nur geringen Beschichtungsmengen unterhalb 5 Gew.-% hatte sich gezeigt, dass bei Trocknung des Materials ein deutlicher Abfall des Glanzes verglichen mit dem nicht getrockneten

Material auftritt. Dies zeigt, dass das 40%ig beschichtete Material die optischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials im Wesentlichen beibehält, während bei der Trocknung von weniger als 5%igen Materials ein deutlicher Abfall des Glanzes verglichen mit dem nicht getrockneten Material auftritt. Ferner überzeugt das

5 erfindungsgemäße beschichtete und getrocknete Material mit seiner engen Korngrößenverteilung und guten Redispergierbarkeit. An den PSD-Werten ist erkennbar, dass auch nach einer 40%igen Beschichtung mit SiO₂ keine wesentliche Vergrößerung der Partikelgröße auftritt.

- 10 Mit der vorliegenden Erfindung ist es daher möglich, die Vorteile von Pulverformen und hochkonzentrierten Aufschlämmungen zu erhalten, wobei die guten optischen Eigenschaften solcher Pigmente im Wesentlichen beibehalten werden.

Wie vorstehend bereits angemerkt, ist aufgrund der sehr hohen Oberfläche eines

15 PVDs im Vergleich zu einem herkömmlichen Pigment die Herstellung eines PVD-Pulvers oder einer PVD-Paste eine große Herausforderung. In der folgenden Tabelle sind zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts die spezifischen Oberflächen eines hochkonzentrierten PVD-Pulvers im Vergleich zu Pigmentpulvern konventioneller Silberdollar und Cornflake Pigmente dargestellt.

20

Pigment	BET-Oberfläche (m ² /g)
Powdal® 3200 (Silberdollar)	1,17
Powdal® 3400 (Silberdollar)	1,57
Powdal® 2900 (Cornflake)	10,9
Decomet SiO ₂ (aus Bsp. 2)	24,4

Patentansprüche

- 5 1. Pulver aus beschichtetem PVD-Metalleffektpigment, wobei das beschichtete PVD-Metalleffektpigment ein PVD-Metalleffektpigment und eine Metalloxidschicht umfasst, wobei die Metalloxidschicht 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, ausmacht.
- 10 2. Pulver gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloxidschicht Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Eisenoxid, Zinnoxid, Zinkoxid oder Mischungen davon umfasst, und/oder wobei die Metalloxidschicht naßchemisch aufgetragen wurde.
- 15 3. Pulver gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die Metalloxidschicht 30 bis 44 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Effektpigments, ausmacht.
- 20 4. Pulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass an der Metalloxidschicht eine bifunktionelle oder monofunktionelle organische Verbindung, vorzugsweise ein Silan, gebunden ist.
- 25 5. Pulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Metall des Metalleffektpigments ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Aluminium, Titan, Chrom, Zirkonium, Kupfer, Zink, Gold, Silber, Zinn, Stahl, Eisen sowie Legierungen davon und/oder Mischungen davon.
- 30 6. Pulver gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Metall des Metalleffektpigments ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Aluminium, Titan, Chrom, Zirkonium, Kupfer, Zink, Gold, Silber, Zinn, sowie Legierungen davon und/oder Mischungen davon, und/oder wobei die BET-Oberfläche des beschichteten PVD-Metalleffektpigments zwischen 15 und 90 m²/g liegt.

- 5 7. Aufschlämmung von beschichtetem PVD-Metalleffektpigment in Lösungsmittel, wobei das beschichtete PVD-Metalleffektpigment ein PVD-Metalleffektpigment und eine Metalloxidschicht umfasst, wobei die Metalloxidschicht 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten Metalleffektpigments, ausmacht, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufschlämmung 70 Gew.-% oder mehr beschichtetes PVD-Metalleffektpigment enthält.
- 10 8. Aufschlämmung gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an beschichtetem PVD-Metalleffektpigment bei 75 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% liegt, und/oder dass das Lösungsmittel ein medizinisches Weißöl ist.
- 15 9. Pulver oder Aufschlämmung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das PVD-Metalleffektpigment ein Aluminiumeffektpigment ist und die Metalloxidschicht eine SiO₂-Schicht ist, wobei die SiO₂-Schicht 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 44 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, ausmacht.
- 20 10. Verwendung eines Pulvers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 oder 9 in einem Pulverlack.
- 25 11. Verwendung einer PVD-Metalleffektpigmentaufschlämmung oder eines PVD-Metalleffektpigmentpulvers gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche in Farben, Lacken, Masterbatchen, Druckfarben, Kunststoffen, kosmetischen Zubereitungen, im Sicherheitsdruck oder Wertpapierdruck.
- 30 12. Pulverlack, enthaltend ein Pulver gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6 oder 9.
- 35 13. Masterbatch, enthaltend ein Pulver gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6 oder 9 oder eine Aufschlämmung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 sowie einen Kunststoff.
14. Masterbatch gemäß Anspruch 13, wobei der Kunststoff ausgewählt ist aus Polypropylen, Polyamid und Polycarbonat.

15. Kunststoffmaterial, in dem ein Pulver gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6 oder 9 oder eine Aufschlämmung gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9 enthalten ist.

5

16. Verwendung eines Masterbatches gemäß Anspruch 13 oder 14 oder eines Kunststoffmaterials gemäß Anspruch 15 zur Lasermarkierung eines Kunststoffs, wobei der Kunststoff vorzugsweise Polypropylen, Polyamid und Polycarbonat ist.

10

17. Verfahren zur Lasermarkierung eines Kunststoffs, umfassend das Bereitstellen eines Masterbatches gemäß Anspruch 13 oder 14 oder eines Kunststoffmaterials gemäß Anspruch 15, und Bestrahlen mit Laserlicht von einem ausgewählten Bereich des Kunststoffs, so dass die beschichteten PVD-Metalleffektpigmente in diesem Bereich zumindest partiell umgewandelt werden.

15

18. Verfahren zur Herstellung eines PVD-Metalleffektpigmentpulvers, umfassend die Schritte:

20

a) Beschichten von durch PVD-Verfahren hergestellter Metalleffektpigmente mit Metalloxid in einem Sol-Gel-Verfahren, wobei die Metalloxidschicht 5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der beschichteten PVD-Metalleffektpigmente, ausmacht,

25

b) Fest-Flüssig Trennung der beschichteten Metalleffektpigmente von der Reaktionsmischung,

c) Trocknen der erhaltenen beschichteten Metalleffektpigmente bei 100°C bis 140°C, wobei ein Pulver erhalten wird.

30

19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei das PVD-Metalleffektpigment ein Aluminiumeffektpigment ist und die Metalloxidschicht eine SiO₂-Schicht ist, wobei die SiO₂-Schicht 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 44 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des beschichteten PVD-Metalleffektpigments, ausmacht.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, wobei das Trocknen in Schritt c) in einem Drehrohrofen bei 120 °C vorgenommen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/073642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/00 C09D7/12
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 C09D

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2011 055072 A1 (ECKART GMBH [DE]) 8 May 2013 (2013-05-08) paragraphs [0001], [0015] - [0034], [0048] - [0202] examples 1-5 claim 15	1,2,4-20
X	DE 10 2012 109055 A1 (ECKART GMBH [DE]) 27 March 2014 (2014-03-27) paragraphs [0001], [0013] - [0233] claims 1,3,12-14 example 1	1-5,7-20
X	US 2011/160389 A1 (BUBAT ALFRED [DE] ET AL) 30 June 2011 (2011-06-30) paragraphs [0001], [0031] - [0119] examples 2-25	1-5, 9-12,15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2016

Date of mailing of the international search report

03/03/2016

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

Marino, Emanuela

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/073642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102011055072 A1	08-05-2013	CN 104024342 A	03-09-2014
		DE 102011055072 A1	08-05-2013
		EP 2773704 A1	10-09-2014
		US 2015098972 A1	09-04-2015
		WO 2013064643 A1	10-05-2013

DE 102012109055 A1	27-03-2014	DE 102012109055 A1	27-03-2014
		EP 2900763 A1	05-08-2015
		WO 2014048887 A1	03-04-2014

US 2011160389 A1	30-06-2011	CN 102089390 A	08-06-2011
		DE 102008031901 A1	14-01-2010
		EP 2318463 A1	11-05-2011
		US 2011160389 A1	30-06-2011
		WO 2010003660 A1	14-01-2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/00 C09D7/12
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09C C09D

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	DE 10 2011 055072 A1 (ECKART GMBH [DE]) 8. Mai 2013 (2013-05-08) Absätze [0001], [0015] - [0034], [0048] - [0202] Beispiele 1-5 Anspruch 15	1,2,4-20
X	DE 10 2012 109055 A1 (ECKART GMBH [DE]) 27. März 2014 (2014-03-27) Absätze [0001], [0013] - [0233] Ansprüche 1,3,12-14 Beispiel 1	1-5,7-20
X	US 2011/160389 A1 (BUBAT ALFRED [DE] ET AL) 30. Juni 2011 (2011-06-30) Absätze [0001], [0031] - [0119] Beispiele 2-25	1-5, 9-12,15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Februar 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2016

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

Marino, Emanuela

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/073642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102011055072 A1	08-05-2013	CN 104024342 A	03-09-2014
		DE 102011055072 A1	08-05-2013
		EP 2773704 A1	10-09-2014
		US 2015098972 A1	09-04-2015
		WO 2013064643 A1	10-05-2013

DE 102012109055 A1	27-03-2014	DE 102012109055 A1	27-03-2014
		EP 2900763 A1	05-08-2015
		WO 2014048887 A1	03-04-2014

US 2011160389 A1	30-06-2011	CN 102089390 A	08-06-2011
		DE 102008031901 A1	14-01-2010
		EP 2318463 A1	11-05-2011
		US 2011160389 A1	30-06-2011
		WO 2010003660 A1	14-01-2010
