

(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. Juli 2011 (21.07.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/085780 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/007742

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2010 (17.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 000 338.3 15. Januar 2010 (15.01.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frank-
furter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KNIESS, Helge, Bet-
tina** [DE/DE]; Goethestrasse 2, 64380 Roßdorf (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2011/085780 A1

(54) Title: EFFECT PIGMENTS

(54) Bezeichnung : EFFEKTPIGMENTE

(57) Abstract: The invention relates to effect pigments, comprising a substrate that has a coating comprising a complex metal oxide containing copper, iron, and manganese, and to a method for producing the effect pigments, to the use of the effect pigments in dyes, paints, powder coatings, printing inks, plastics, ceramic materials, glasses, in cosmetic formulations, for laser marking, and for producing pigment preparations and dry preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente mit einem Substrat, das eine Beschichtung umfassend ein komplexes Metalloxid enthaltend Kupfer, Eisen und Mangan aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Effektpigmente, die Verwendung der Effektpigmente in Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, in kosmetischen Formulierungen, zur Lasermarkierung und zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

Effektpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente mit einem Substrat, das
eine Beschichtung umfassend ein komplexes Metalloxid enthaltend
5 Kupfer, Eisen und Mangan aufweist, sowie ein Verfahren zur Herstellung
der Effektpigmente, die Verwendung der Effektpigmente in Farben,
Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen
Materialien, Gläsern, in kosmetischen Formulierungen, zur Laser-
10 markierung und zur Herstellung von Pigmentpräparationen und
Trockenpräparaten.

Glanz- oder Effektpigmente, wie sie z. B. aus DE 2522572 bekannt sind,
15 werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, insbesondere im
Bereich der Autolacke, der dekorativen Beschichtung, im Kunststoff, in
Farben, Druckfarben sowie in kosmetischen Formulierungen.

Effektpigmente mit dunkelgrauer Farbe sind z. B. aus WO 9319131, DE
20 19522267, EP 0735115 und EP 0601761 bekannt. Ein Nachteil dieser
Pigmente ist jedoch, dass sie aufgrund des Gehaltes an reduziertem
Titandioxid (Suboxid) stets etwas bläulich-grau gefärbt sind.

25 Weiterhin sind graue Effektpigmente bekannt, deren Färbung durch das
Aufbringen von $\text{Cu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 1.4$ oder 1.5) auf die Oberfläche eines mit
Titandioxid beschichtetem plättchenförmigen Substrats erzeugt wird (EP
0719843). Auch diese Pigmente sind nicht neutral schwarz oder grau,
30 sondern weisen stets eine bläuliche bis grünliche Färbung auf.

In US 2,811,463 wird die Herstellung eines schwarzen, substratfreien
Pigmentes, bestehend aus Mangan-, Kupfer- und Eisenoxid als
Kalzinationsprodukt, beschrieben. Dieses Pigment weist allerdings
35 keinerlei Glanz auf.

Schwarze Effektpigmente basieren in vielen Fällen auf Kohlenstoff. Derartige Pigmente sind bekannt aus DE 4227082 A1, DE 3636076 A1, DE 3617430 A1 und EP 0246523. Die Herstellung der schwarzen Glanzpigmente erfolgt entweder durch den Einsatz von Ruß, durch Zersetzungsprozesse von organischen Verbindungen oder durch temperaturabhängige Calcinierung von Kohlenwasserstoffen. Aus EP 1520883 sind schwarze glänzende Interferenzpigment mit einstellbarem Farbanteil, d. h. mit einem Gold-, Grün-, Rot- oder Blaustich, bekannt.

Die aus dem Stand der Technik bekannten schwarzen Pigmente haben den Nachteil, dass sie einen stumpfen Glanz und eine grau-schwarze bzw. braun-schwarze Farbe aufweisen bzw. Interferenzfarben zeigen, die sehr stark vom Betrachtungswinkel abhängig sind, was in der Mehrzahl der Anwendungen nicht erwünscht ist. Weiterhin sind diese Pigmente zum Teil sehr schwer herstellbar bzw. reproduzierbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein glänzendes Effektpigment mit neutral-grauer oder neutral-grauer bis -schwarzer Körperfarbe herzustellen.

Überraschend wurden nun neue, farbneutrale glänzende Effektpigmente gefunden, die sich gleichzeitig durch ein hohes Deckvermögen und eine gute Verarbeitbarkeit auszeichnen, die keine oder keine ausgeprägte Goniochromatizität besitzen und die leicht herzustellen sind. Gegenstand der Erfindung ist daher ein Effektpigment mit einem Substrat, das eine Beschichtung umfassend ein komplexes Metalloxid enthaltend Kupfer, Eisen und Mangan aufweist.

Bevorzugt umfasst die erfindungswesentliche Beschichtung komplexe Metalloxide aus einphasigen Mischkristallen von Kupfer-, Eisen- und Manganoxid. Bevorzugt zeigt das komplexe Metalloxid Spinell-Struktur. In

der Spinell-Struktur besetzen mindestens zwei verschiedene Arten von Kationen (zweiwertige und drei- bzw. vierwertige Kationen) verschiedene Arten von Gitterplätzen, nämlich pro Elementarzelle acht tetraedisch koordinierte Punktlagen und 16 oktaedrisch koordinierte Punktlagen. Bei den normalen Spinellen befinden sich alle 16 drei- bzw. vierwertigen Kationen auf den oktaedrischen Gitterplätzen, bei den inversen Spinellen sind je acht drei- bzw. vierwertigen Kationen und acht zweiwertige Kationen oktaedrisch koordiniert. Aufgrund gewisser Freiheitsgrade weisen die Kationen-Verteilungen in Spinellen oft Ordnungs-/Unordnungszustände auf.

Eisen und Mangan können im komplexen Metalloxid sowohl zweiwertig als auch dreiwertig vorliegen. Das komplexe Metalloxid kann zusätzlich weitere drei- und/oder zweiwertige Kationen enthalten, bevorzugt Aluminium-, Kobalt-, -und/oder Titankationen. Bevorzugte Mengen Aluminium-, Kobalt- und/oder Titanoxid sind hierbei 0 - 10 Gew.-% bezogen auf das komplexe Metalloxid.

Bevorzugt entspricht das komplexe Metalloxid der Formel $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ mit $x = 1 - 1.4$ und $y = 0.1 - 1$. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den komplexen Metalloxiden um stöchiometrische Spinelle. Insbesondere bevorzugt ist ein Kupferspinell der Form $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$.

Die Menge des komplexen Metalloxids beträgt 2.5 – 60 Gew.-%, bevorzugt 20 – 60 Gew.-%, insbesondere 20 – 50 Gew.-%, bezogen auf das Substrat. In einer bevorzugten Variante kann die erfindungswesentliche Beschichtung zusätzlich zum komplexen Metalloxid teilweise Titandioxid enthalten. Die Dicke der erfindungswesentlichen ein komplexes Metalloxid enthaltenden Beschichtung beträgt vorzugsweise 1 bis 350 nm, insbesondere 10 nm bis 300 nm und ganz besonders bevorzugt 20 bis 200 nm.

Geeignete Substrate für die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind z. B. alle bekannten plättchenförmige Trägermaterialien, vorzugsweise transparente oder semitransparente Plättchen. Bevorzugt sind solche plättchenförmigen Trägermaterialien, die mit einer oder mehrerer hoch- oder niedrigbrechenden, transparenten oder semitransparenten Metalloxidschichten beschichtet sind. Titandioxidbeschichteter Glimmer ist insbesondere bevorzugt.

Geeignete Trägermaterialien sind z. B. Schichtsilikate, insbesondere synthetischer oder natürlicher Glimmer, Glasplättchen, Metallplättchen, SiO_x -Plättchen ($x = \leq 2,0$, vorzugsweise ist $x = 2$), Al_2O_3 -Plättchen, TiO_2 -Plättchen, synthetische oder natürliche Eisenoxidplättchen, Graphitplättchen, strukturierte Pigmente, synthetische trägerfreie Plättchen, Liquid Crystal Polymers (LCPs), holographische Pigmente, BiOCl -Plättchen oder Gemische der genannten Plättchen. Bevorzugt sind Plättchen aus synthetischen oder natürlichen Glimmer, Glasplättchen, SiO_2 -Plättchen und Al_2O_3 -Plättchen, insbesondere Glimmerplättchen.

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

bestehen aus Plättchen mit unterschiedlichen Partikelgrößen eingesetzt werden.

5 Die Partikelgrößen werden mit dem Fachmann bekannten und handelsüblichen Geräten (z. B. von der Fa. Malvern, Fa. Horiba) mittels Laserbeugung am Pulver oder an Pigmentsuspensionen bestimmt. Die Substrate besitzen vorzugsweise einen Formfaktor (aspect ratio: Durchmesser / Dicke-Verhältnis) von 5 - 750, insbesondere von 10 - 300
10 und ganz besonders bevorzugt von 20 - 200. Darüber hinaus ist auch die Verwendung anderer Substrate, wie z. B. sphärischer Partikel oder nadelförmiger Substrate, die mit den oben genannten Schichten belegt sein können, möglich.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Trägermaterial mit einer oder mehreren transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride oder Mischungen
20 dieser Materialien beschichtet sein. Die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder die Mischungen hieraus können niedrig- (Brechzahl < 1.8) oder hochbrechend (Brechzahl \geq 1.8, bevorzugt von \geq 2,0.) sein. Als
25 Metalloxide und Metalloxidhydrate eignen sich alle dem Fachmann bekannten Metalloxide oder Metalloxidhydrate, wie z. B. Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat, Eisenoxid, Zinnoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Titanoxid, insbesondere
30 Titandioxid, in der Rutil- oder Anatas-Modifikation, Titanoxidhydrat sowie Mischungen hieraus, wie z.B. Ilmenit oder Pseudobrookit. Als Metallsuboxide können beispielsweise die Titansuboxide eingesetzt werden. Als Metalle eignen sich z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan, Kupfer oder Legierungen, als Metallfluorid eignet sich
35 beispielsweise Magnesiumfluorid. Als Metallnitride oder Metalloxynitride

können beispielsweise die Nitride oder Oxynitride der Metalle Titan, Zirkonium und/oder Tantal eingesetzt werden. Bevorzugt werden Metalloxid-, Metall-, Metallfluorid und/oder Metalloxidhydratschichten und ganz besonders bevorzugt Metalloxid- und/oder Metalloxidhydratschichten auf den Träger aufgebracht. Insbesondere bevorzugt sind Oxide und/oder Oxidhydrate des Aluminiums, Siliziums, Eisens, Zinns und Titans, insbesondere Titandioxid, in der Rutil- oder Anatas-Modifikation, und Gemischen dieser Verbindungen. Weiterhin können auch Mehrschichtaufbauten aus hoch- und niedrigbrechenden Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metall- oder Metallfluoridschichten vorliegen, wobei sich vorzugsweise hoch- und niedrigbrechende Schichten abwechseln. Insbesondere bevorzugt sind Schichtpakete aus einer hoch- und einer niedrigbrechenden Schicht, wobei auf dem Träger eines oder mehrere dieser Schichtpakete aufgebracht sein können. Die Reihenfolge der hoch- und niedrigbrechenden Schichten kann dabei an den Träger angepasst werden, um den Träger in den Mehrschichtaufbau mit einzubeziehen.

Geeignete Substrate sind insbesondere solche plättchenförmigen Trägermaterialien, die mit einer oder mehrerer hoch- oder niedrigbrechenden, transparenten oder semitransparenten Metalloxidschichten beschichtet sind. Bevorzugt sind mit ein oder mehreren Metalloxidschichten beschichtete Träger. Besonders bevorzugt ist titandioxidbeschichteter Glimmer bzw. mit $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ einfach oder mehrfach beschichteter Glimmer.

Die Schichten aus Metalloxiden, -hydroxid und/oder -oxidhydraten werden vorzugsweise nasschemisch aufgebracht. Derartige Verfahren sind dem Fachmann bekannten und z.B. in DE 25 22 572. Beispiele und Ausführungsformen der oben genannten Materialien und Pigmentaufbauten finden sich z.B. auch in den Research Disclosures RD 471001 und RD 472005. Bei der Nassbeschichtung wird das Substrat in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen

bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Metalloxide bzw. Metalloxydhydrate direkt auf den Plättchen ausgefällt werden, ohne dass es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base oder Säure konstant gehalten. Falls gewünscht können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. gegläht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden. Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen.

Die Beschichtungen auf dem Trägermaterial bestehen bevorzugt aus einfachen oder komplexen Metalloxiden, Metallen, Nitriden oder Oxynitriden wie beispielsweise TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, B_2O_3 oder deren Gemische oder auch BiOCl oder auch MgF_2 . Besonders bevorzugt ist TiO_2 .

Die Dicke der Metalloxyd-, Metalloxydhydrat-, Metallsuboxyd-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxydnitridschichten oder einer Mischung daraus beträgt üblicherweise 1 bis 1000 nm, bevorzugt 1 bis 800 nm, insbesondere 1 bis 600 nm. Besonders geeignet sind Schichtdicken von 1 bis 300 nm, insbesondere von 1 bis 100 nm. Die Dicke der Metallschichten beträgt vorzugsweise 4 bis 60 nm.

Die erfindungswesentliche ein komplexes Metalloxyd enthaltende Beschichtung kann als äußere Oxidbeschichtung vorhanden sein oder mit mit einer oder mehrerer hoch- oder niedrigbrechenden, transparenten oder semitransparenten Metalloxydschichten, bevorzugt mit einer TiO_2 -Schicht, beschichtet sein. Bevorzugt ist die ein komplexes Metalloxyd enthaltende Beschichtung außen.

Die erfindungswesentliche ein komplexes Metalloxyd enthaltende Beschichtung wird dadurch hergestellt, dass das komplexe Metalloxyd auf

5 einem Substrat dadurch gebildet wird, dass eine wässrige Suspension des Substrats mit wasserlöslichen Kupfer-, Eisen- und Mangansalzen so versetzt wird, dass die wasserhaltigen Oxide auf dem Substrat, ggf. teilweise mit der Titandioxidschicht vermischt, erzeugt werden, wobei die wasserlöslichen Kupfer-, Eisen- und Mangansalze gleichzeitig oder nacheinander zudosiert werden können.

10 Vorzugsweise wird zuerst die Mangansalzlösung, ggf. gleichzeitig mit der Titansalzlösung, zugegeben und dann die Kupfersalzlösung und anschließende die Eisensalzlösung zudosiert. Geeignete Metallsalze sind insbesondere Halogenide, Nitrate und Sulfate, insbesondere Chloride und Sulfate. Die Fällung der Metalloxide wird durch geeignete pH- und
15 Temperaturbedingungen erreicht. Die für eine gewünschte Pigmentzusammensetzung erforderlichen einzusetzenden Mengen und Konzentrationen kann der Fachmann routinemäßig bestimmen.

20 Die Effektpigmente der Erfindung können auch über der ein komplexes Metalloxid umfassenden Beschichtung ein oder mehrere Schichten aus hoch- und/oder niedrigbrechenden, transparenten oder semitransparenten Metallverbindungen, insbesondere aus TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , SiO_2 , $\text{SiO}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, B_2O_3 oder deren Gemische, aufweisen.

25 Das nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Pigment wird abgetrennt, gewaschen, bei bevorzugt $80 - 150^\circ\text{C}$ getrocknet und bei $400 - 850^\circ\text{C}$, bevorzugt $500 - 700^\circ\text{C}$, $30 - 60$ Minuten lang unter Luft calciniert,
30 wodurch das komplexe Metalloxid gebildet wird.

35 Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Effektpigmenten mit einer erfindungsgemäßen ein komplexes Metalloxid enthaltenden Beschichtung umfasst das Kalzinieren einer Mischung aus a) TiO_2/CuO -beschichtetem Glimmer, b) TiO_2/FeO -beschichtetem Glimmer und c) TiO_2/MnO -beschichtetem Glimmer. Die beschichteten Glimmer werden nach den im

5 Vorangegangenen beschriebenen Verfahren getrennt beschichtet, gewaschen und getrocknet. Dann wird die Mischung hergestellt und die so beschichteten Glimmer gemeinsam bei 400 - 850°C, bevorzugt 500 – 700°C, 30 – 60 Minuten lang unter Luft calciniert, wodurch das komplexe Metalloxid gebildet wird.

10 Zur Erhöhung der Licht-, Wasser- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig, in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen alle dem Fachmann bekannten Nachbeschichtungen in Frage. Durch diese Nachbeschichtung wird die chemische Stabilität weiter erhöht oder die Handhabung des
15 Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit, Dispergierbarkeit und/oder Verträglichkeit mit den Anwendermedien können weitere übliche funktionelle Beschichtungen, z.B. mit Silanen, aufgebracht werden.

20 Insbesondere bevorzugt ist ein Effektpigment bestehend aus, in dieser Reihenfolge, einem Glimmersubstrat, ggf einer Zinndioxidbeschichtung, einer Titandioxidbeschichtung, einer Beschichtung aus einem komplexen Metalloxid mit Spinell-Struktur der Form $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$, wobei die
25 Titandioxidbeschichtung und die ein komplexes Metalloxid enthaltende Beschichtung teilweise oder ganz, bevorzugt teilweise, vermischt sein können, und ggf. einer Nachbeschichtung.

30 Für die verschiedenen Anwendungszwecke können die erfindungsgemäßen Effektpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit Füllstoffen, organischen Farbstoffen und/oder Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen
35 Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers), Interferenzpigmenten und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf

der Basis von metalloxidbeschichteten Plättchen auf Basis von Glimmer, Glas, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , etc., verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

5

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

10

15

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in Lacken (Auto- und Industrielacke, lösemittel- und wasserbasierend, Pulverlacke), Kunststoffen, Druckfarben, keramischen Glasuren oder kosmetischen Formulierungen angewandt werden.

20

Auch können sie in Form von Präparationen (Pearlets, Pasten, Anteigungen) z.B. für den Einsatz in Druckfarben oder Kunststoffen genutzt werden.

25

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive. Unter Trockenpräparaten sind auch Präparate zu verstehen, die 0 bis 8 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.%, insbesondere 3 bis 6 Gew.%, an Wasser und/oder eines Lösemittels oder Lösemittelgemisches enthalten. Die Trockenpräparate liegen vorzugsweise als Pellets, Granulate, Chips, Würstchen oder Briketts vor und weisen Teilchengrößen von 0,2-80 mm

30

35

auf. Die Trockenpräparate finden insbesondere Anwendung bei der Herstellung von Druckfarben und in kosmetischen Formulierungen.

5 Die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben. Für die Herstellung der Druckfarben ist eine Vielzahl von Bindern, insbesondere wasserlösliche Typen, geeignet, wie sie z.B. von den Firmen BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegberg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco oder
10 Coates Screen INKS GmbH vertrieben werden. Die Druckfarben können auf Wasserbasis oder Lösemittelbasis aufgebaut sein. Weiterhin sind die Pigmente auch für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, sowie für Anwendungen im Agrarbereich, z.B. für Gewächshausfolien,
15 sowie z. B. für die Farbgebung von Zeltplanen, geeignet.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin auch die Verwendung der Effektpigmente in Formulierungen wie Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Lacken, Pulverlacken, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, in kosmetischen Formulierungen, als Dotierstoff für die
20 Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

25 Die Offenbarungen in den zitierten Literaturstellen gehören hiermit ausdrücklich auch zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung. Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung näher, ohne den Schutzbereich zu beschränken.
30

Beispiele

Beispiel 1

35 Herstellung eines glänzenden, semitransparenten Effektpigmentes mit dunkelgrauer Körperfärbung und mit der Zusammensetzung Glimmer, Zinndioxid, Titandioxid, $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$:

100 g Glimmer der Teilchengröße 10 –60 µm werden in 1,5 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit einer 5 %igen Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 1,8 eingestellt. Es folgt das Zudosieren einer Zinntetrachloridlösung (aus 4,5 g einer 50%igen SnCl₄ –Lösung und 12 g konzentrierter Salzsäure in 50 g voll entsalztem Wasser), wobei der pH Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 20 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Es folgt das Zudosieren einer Titantetrachlorid-/ Mangandichloridlösung (34,8 g MnCl₂* 2 H₂O gelöst in 250 ml einer TiCl₄ -Lösung mit einem Gehalt von 340 g TiCl₄/l), wobei der pH Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Nun wird die Kupferchloridlösung (29 g CuCl₂*2 H₂O gelöst in 150 ml voll entsalztem Wasser) und anschließend die Eisensulfatlösung (36,8 g FeSO₄*7 H₂O gelöst in 100 ml voll entsalztem Wasser) zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Anschließend wird der pH- Wert durch Zugabe von 20%iger Natronlauge langsam auf 9,8 gestellt und 30 min. nachgerührt. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 600-700 °C gegläht und durch ein 100 µm Sieb gesiebt. Man erhält ein silbrig glänzendes Pigment mit farbneutraler dunkelgrauer Körperfarbe und hohem Deckvermögen. Anschließend werden vom Effektpigment nach Einarbeitung in Nitrocellulose-Lack Lackkarten angefertigt und diese koloristisch vermessen.

Chroma Schwarzkarte: 7,42

Chroma Weißkarte: 1,58

Vergleichsbeispiel

Herstellung eines glänzenden, semitransparenten Effektpigmentes mit dunkelgrauer Körperfarbe und mit der Zusammensetzung Glimmer, Zinndioxid, Titandioxid, Cu_xMn_{3-x}O₄ gemäß EP 0719843 mit x = 1.4:

- 13 -

100 g Glimmer der Teilchengröße 10 –60 µm werden in 1,5 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit einer 5 %igen Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 1,8 eingestellt. Es folgt das Zudosieren einer Zinntetrachloridlösung (aus 4,5 g einer 50%igen SnCl₄ –Lösung und 12 g konzentrierter Salzsäure in 50 g voll entsalztem Wasser), wobei der pH Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 20 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Es folgt das Zudosieren einer Titantetrachlorid-/ Mangandichloridlösung (34,8 g MnCl₂* 2 H₂O gelöst in 250 ml einer TiCl₄ -Lösung mit einem Gehalt von 340 g TiCl₄/l), wobei der pH Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Nun wird die Kupferchloridlösung (30,0 g CuCl₂*2 H₂O gelöst in 150 ml voll entsalztem Wasser) zudosiert. Nach vollständiger Zugabe wird 15 min. nachgerührt. Anschließend wird der pH- Wert durch Zugabe von 20%iger Natronlauge langsam auf 9,8 gestellt und 30 min. nachgerührt. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 600-700 °C geglüht und durch ein 100 µm Sieb gesiebt. Man erhält ein silbrig glänzendes Effektpigment mit blaugrauer Körperfarbe und hohem Deckvermögen. Anschließend werden vom Pigment nach Einarbeitung in Nitrocellulose-Lack Lackkarten angefertigt und diese koloristisch vermessen. Chroma Schwarzkarte: 13,30 Chroma Weißkarte: 1,81

30

35

Patentansprüche

- 5
1. Effektpigment mit einem Substrat, das eine Beschichtung umfassend ein komplexes Metalloxid enthaltend Kupfer, Eisen und Mangan aufweist.
 - 10 2. Effektpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das komplexe Metalloxid Spinell-Struktur aufweist.
 - 15 3. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des komplexen Metalloxids 2.5 – 60 Gew.-%, insbesondere 20 – 50 Gew.-%, bezogen auf das Substrat beträgt.
 - 20 4. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das komplexe Metalloxid der Formel $\text{Cu}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{3-x-y}\text{O}_4$ mit $x = 1 - 1.4$ und $y = 0.1 - 1$ entspricht.
 - 25 5. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das komplexe Metalloxid zusätzlich Aluminium-, Kobalt- und/oder Titankationen enthält.
 - 30 6. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das komplexe Metalloxid ein Kupferspinell der Form $\text{Cu}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$ ist.
 - 35 7. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung teilweise Titandioxid enthält.

8. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von 1 bis 350 nm, bevorzugt 100 bis 250 nm, aufweist.
- 5 9. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat plättchenförmig ist.
- 10 10. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat natürlicher oder synthetischer Glimmer, BiOCl-Plättchen, Glasplättchen, Fe₂O₃-Plättchen, Graphitplättchen, Al₂O₃-Plättchen, SiO₂-Plättchen oder TiO₂-Plättchen oder Mischungen dieser Plättchen, insbesondere natürlicher oder synthetischer Glimmer, ist.
- 15 11. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat unter oder über der ein komplexes Metalloxid umfassenden Beschichtung ein oder mehrere
- 20 Schichten aus hoch- und/oder niedrigbrechenden, transparenten oder semitransparenten Metallverbindungen aufweist.
- 25 12. Effektpigment nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindungen ausgewählt sind aus TiO₂, ZrO₂, ZnO, SnO₂, SiO₂, SiO(OH)₂, Al₂O₃, AlO(OH), B₂O₃ und deren Gemische.
- 30 13. Effektpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass es eine anorganische oder organische Nachbeschichtung aufweist.
- 35 14. Verfahren zur Herstellung der Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der plättchenförmigen Substrate nasschemisch, durch CVD- oder PVD-Verfahren erfolgt.

15. Verwendung der Effektpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 14
in Farben, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen,
keramischen Materialien, Gläsern, in kosmetischen Formulierungen,
5 zur Lasermarkierung und zur Herstellung von Pigmentpräparationen
und Trockenpräparaten.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2010/007742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09C1/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 719 843 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 3 July 1996 (1996-07-03) cited in the application column 1, line 44 - column 4, line 25 examples 1-4	1-15
Y	DE 10 2005 037611 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 15 February 2007 (2007-02-15) paragraphs [0018] - [0147] claim 19	1-15
Y	US 2 811 463 A (ALADAR BURGYAN) 29 October 1957 (1957-10-29) cited in the application column 1, line 15 - column 2, line 10 examples 1,2	1-15
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	Date of mailing of the international search report	
8 April 2011	15/04/2011	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Marino, Emanuela	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/007742

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/280053 A1 (ROESCH NORBERT [DE]) 12 November 2009 (2009-11-12) paragraphs [0008] - [0084] examples 1,2 -----	1-15
Y	US 4 205 996 A (EPPLER RICHARD A [US]) 3 June 1980 (1980-06-03) column 1, line 19 - column 2, line 63 examples 1-30 -----	1-15
Y	US 5 080 718 A (SULLIVAN THOMAS J [US] ET AL) 14 January 1992 (1992-01-14) column 3, line 65 - column 8, line 55 examples 1-11 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/007742

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
EP 0719843	A1	03-07-1996	BR 9506107 A 23-12-1997		
			CN 1133866 A 23-10-1996		
			DE 69526050 D1 02-05-2002		
			DE 69526050 T2 07-11-2002		
			JP 8231882 A 10-09-1996		
			US 5693134 A 02-12-1997		

DE 102005037611	A1	15-02-2007	AT 407982 T 15-09-2008		
			CN 101238183 A 06-08-2008		
			EP 1812519 A2 01-08-2007		
			WO 2007017195 A2 15-02-2007		
			ES 2314939 T3 16-03-2009		
			JP 2009503207 T 29-01-2009		
			KR 20080032254 A 14-04-2008		
			US 2008249209 A1 09-10-2008		

			US 2811463	A	29-10-1957

US 2009280053	A1	12-11-2009	CN 101489934 A 22-07-2009		
			DE 102006032582 A1 24-01-2008		
			EP 2043954 A2 08-04-2009		
			WO 2008006523 A2 17-01-2008		
			JP 2009542572 T 03-12-2009		

US 4205996	A	03-06-1980	CA 1118962 A1 02-03-1982		
			DE 3060614 D1 19-08-1982		
			EP 0018560 A2 12-11-1980		
			ES 8104371 A1 01-07-1981		
			JP 55149171 A 20-11-1980		
			PT 71103 A 01-05-1980		

US 5080718	A	14-01-1992	CA 2007949 A1 23-08-1990		
			EP 0384760 A2 29-08-1990		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/007742

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C09C1/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C09C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 719 843 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 3. Juli 1996 (1996-07-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 44 - Spalte 4, Zeile 25 Beispiele 1-4 -----	1-15
Y	DE 10 2005 037611 A1 (ECKART GMBH & CO KG [DE]) 15. Februar 2007 (2007-02-15) Absätze [0018] - [0147] Anspruch 19 -----	1-15
Y	US 2 811 463 A (ALADAR BURGYAN) 29. Oktober 1957 (1957-10-29) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 2, Zeile 10 Beispiele 1,2 ----- -/--	1-15
<input checked="" 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		"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
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. April 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 15/04/2011
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Marino, Emanuela

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2009/280053 A1 (ROESCH NORBERT [DE]) 12. November 2009 (2009-11-12) Absätze [0008] - [0084] Beispiele 1,2 -----	1-15
Y	US 4 205 996 A (EPPLER RICHARD A [US]) 3. Juni 1980 (1980-06-03) Spalte 1, Zeile 19 - Spalte 2, Zeile 63 Beispiele 1-30 -----	1-15
Y	US 5 080 718 A (SULLIVAN THOMAS J [US] ET AL) 14. Januar 1992 (1992-01-14) Spalte 3, Zeile 65 - Spalte 8, Zeile 55 Beispiele 1-11 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/007742

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0719843	A1	03-07-1996	BR 9506107 A 23-12-1997
			CN 1133866 A 23-10-1996
			DE 69526050 D1 02-05-2002
			DE 69526050 T2 07-11-2002
			JP 8231882 A 10-09-1996
			US 5693134 A 02-12-1997

DE 102005037611	A1	15-02-2007	AT 407982 T 15-09-2008
			CN 101238183 A 06-08-2008
			EP 1812519 A2 01-08-2007
			WO 2007017195 A2 15-02-2007
			ES 2314939 T3 16-03-2009
			JP 2009503207 T 29-01-2009
			KR 20080032254 A 14-04-2008
			US 2008249209 A1 09-10-2008

US 2811463	A	29-10-1957	KEINE
US 2009280053	A1	12-11-2009	CN 101489934 A 22-07-2009
			DE 102006032582 A1 24-01-2008
			EP 2043954 A2 08-04-2009
			WO 2008006523 A2 17-01-2008
			JP 2009542572 T 03-12-2009

US 4205996	A	03-06-1980	CA 1118962 A1 02-03-1982
			DE 3060614 D1 19-08-1982
			EP 0018560 A2 12-11-1980
			ES 8104371 A1 01-07-1981
			JP 55149171 A 20-11-1980
			PT 71103 A 01-05-1980

US 5080718	A	14-01-1992	CA 2007949 A1 23-08-1990
			EP 0384760 A2 29-08-1990
