



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 014 951 A1** 2004.10.21

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 014 951.8**

(22) Anmeldetag: **26.03.2004**

(43) Offenlegungstag: **21.10.2004**

(51) Int Cl.7: **C09D 5/28**

**C09B 67/22, C09D 17/00**

(30) Unionspriorität:

**60/459836      02.04.2003      US**

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(71) Anmelder:

**Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(72) Erfinder:

**Hendi, Shivakumar Basalingappa, Newark, US**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Pigmentzusammensetzungen für Beschichtungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Pigment- und Beschichtungszusammensetzungen, die zum Herstellen von pigmentierten Beschichtungen verwendet werden, die geometrischen Metamerismus oder Metallic-Flop zeigen. Die Pigmentzusammensetzungen umfassen ein Pigment mit kleiner Teilchengröße, ein Flop verstärkendes Mittel und gegebenenfalls eine oder mehrere die Pigmenteigenschaft verbessernde Verbindungen. Das Flop verstärkende Mittel ist eine halogenierte Kupferphthalocyaninverbindung. Die die Pigmenteigenschaft verbessernden Verbindungen können ein Texturverbesserungsmittel, ein Rheologieverbesserungsmittel, eine Antiflockulierungsverbindung und eine das Dispergiervermögen verbessernde Verbindung sein. Ein Verfahren zum Verstärken des Flops einer pigmentierten Polymerbeschichtung durch Einarbeiten von einem oder mehreren Flop verstärkenden Mitteln in die Zusammensetzung wird auch offenbart.

### Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Pigmentzusammensetzungen, die zum Herstellen von Polymerbeschichtungen mit einem Metallic-Flop verwendbar sind.

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmentzusammensetzungen und Beschichtungszusammensetzungen, die verwendet werden, um pigmentierte Beschichtungen herzustellen, die geometrischen Metamerismus oder Metallic-Flop zeigen, worin die Tönung der Beschichtung sich bezogen auf den Blickwinkel des Betrachters verändert. Die Erfindung basiert auf dem allgemeinen Auffinden, dass der Flop einer pigmentierten Beschichtung bedeutend verstärkt wird, wenn sie mit einer Pigmentzusammensetzung gefärbt wird, die ein Pigment kleiner Teilchengröße enthält, das mit einer geringen Menge einer halogenierten Kupferphthalocyanin-, Indanthron- oder Carbazoldioxazinverbindung, die als ein Flop verstärkendes Mittel wirkt, behandelt wird.

### Stand der Technik

**[0003]** Die Verwendung von Pigmenten kleiner Teilchengröße als transparente Pigmente in Beschichtungszusammensetzungen ist auf dem Fachgebiet gut bekannt. Beschichtungszusammensetzungen, die transparente Pigmente enthalten, sind für Kraftfahrzeug- und Industrielacke nützlich.

**[0004]** Kupferphthalocyanin-, Indanthron- und Carbazoldioxazinverbindungen sind auf dem Fachgebiet hauptsächlich als Pigmente oder als Farbstoffe auch gut bekannt. US-5 618 343 beschreibt deren Verwendung als Flop verstärkendes Mittel.

**[0005]** US-5 362 780 beschreibt Pigmentzusammensetzungen, die ein 2,9-Dichlorchinacridon und eine blau gefärbte Kupferphthalocyaninsulfonsäure oder Indanthronsulfonsäure enthalten. Die Kupferphthalocyanin- und Indanthronsulfonsäuren werden angewendet, um die Farbe des magentafarbenen 2,9-Dichlorchinacridonpigments einzustellen, damit ein wärmostabiles violettes Pigment erhalten wird, das zum Färben von technischen Kunststoffen eingesetzt wird. Die Zusammensetzungen in dem '780-Patent werden nicht in Beschichtungszusammensetzungen angewendet und es gibt keine Anregung, dass die Kupferphthalocyanin- und Indanthronsulfonsäuren den Flop von pigmentierten Beschichtungen verstärken könnten.

**[0006]** US-5 618 343 beschreibt Pigmentzusammensetzungen mit einem außergewöhnlichen Flopeffekt. Oberflächenmodifizierung von Pigmenten kleiner Teilchengröße mit kleinen Mengen Kupferphthalocyaninsulfonsäure lieferte Pigmente, die einen ungewöhnlichen Flopeffekt erzeugen können. Obwohl die Pigmente einzigartige Kraftfahrzeugfarben liefern, wurde von den Kupferphthalocyaninsulfonsäure enthaltenden Pigmenten gefunden, dass sie für die Kraftfahrzeuganwendung ungeeignet sind. Den Pigmenten mangelte es an Wetterbeständigkeit, die für eine Kraftfahrzeuggestaltung wesentlich ist.

**[0007]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass Oberflächenmodifizierung von transparenten Pigmenten mit einem Kupferphthalocyanin Grün-Pigment Pigmente lieferte, die den erwünschten Flopeffekt erzeugen können, und die Pigmente zeigten Dauerhaftigkeitseigenschaften, die für Kraftfahrzeugfarben erforderlich sind.

**[0008]** Vom Standpunkt des Farbdesigns würde der Fachmann aus der Kombination eines grünen Pigments mit einem roten Pigment eine braune Farbe vorhergesagt haben. Deshalb ist dieses Ergebnis sehr interessant und konnte nicht vorhergesehen werden. Weiterhin sind die Verbesserungen in der Dauerhaftigkeit, die sich von der vorliegenden Erfindung ableiten, vollständig unerwartet, was dieses Auffinden kommerziell bedeutend macht. Die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen sind als Kraftfahrzeugfarben geeignet.

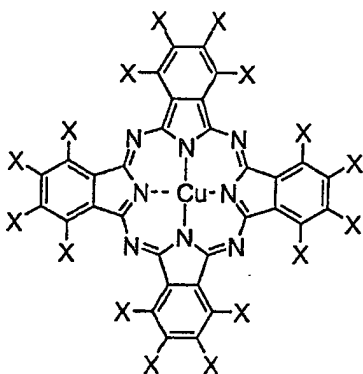
**[0009]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine ein Pigment kleiner Teilchengröße und ein Flop verstärkendes Mittel enthaltende Pigmentzusammensetzung angewendet, um eine Beschichtungszusammensetzung zu pigmentieren. Die aus solchen Beschichtungszusammensetzungen hergestellten pigmentierten Beschichtungen zeigen einen hohen Flopanteil bzw. Flopgrad und eine ausgezeichnete Wetterbeständigkeit. Die vorliegende Erfindung stellt eine Verbesserung auf dem Fachgebiet dar, die einen Zugang zu neuen Farbraumbereichen für eine Kraftfahrzeuggestaltung erlaubt.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Pigmentzusammensetzung, die ein Pigment mit kleiner Teilchengröße und ein Flop verstärkendes Mittel umfasst, wobei das Flop verstärkende Mittel eine halogenierte Kupferphthalocyanin-, Indanthron- oder Carbazoldioxazin-Verbindung ist. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Beschichtungszusammensetzungen, die mit einer wirksam tönenden Menge einer Pigmentzusammen-

setzung pigmentiert werden, welche ein Pigment kleiner Teilchengröße und ein Flop verstärkendes Mittel umfasst. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Verstärken des Flops mit einer pigmentierten Beschichtung durch Einarbeiten von einem oder mehreren Flop verstärkenden Mitteln in die Zusammensetzung.

**[0011]** Der Begriff „Flop“ wird verwendet, um ein Phänomen zu beschreiben, wobei verschiedene Tönungen von verschiedenen Blickwinkeln (auch bekannt als „Goniochromatizität“) beobachtet werden.

**[0012]** Die in den erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen angewendeten Flop verstärkenden Mittel sind halogenierte Kupferphthalocyanin-, Indanthron- und Carbazoldioxazinverbindungen; einschließlich Derivate davon, insbesondere Chlor-, Brom-, Sulfonamido-, Alkyl-, Alkoxy-, Alkylamino- und Dialkylaminoderivate davon, insbesondere Kupferphthalocyanin, das mehrere Halogengruppen enthält, wie Verbindungen vom Typ Pigment Green 7 und Pigment Green 36:



worin jedes X unabhängig von den anderen H, Cl oder Br darstellt (Pigment Green 7 = gewöhnlich  $C_{32}H_3N_8Cl_{13}Cu$ - $C_{32}HN_8Cl_{15}Cu$ ; Pigment Green 36 = gewöhnlich  $C_{32}HN_8Cl_2Br_{13}Cu$  -  $C_{32}HN_8Cl_7Br_8Cu$ ).

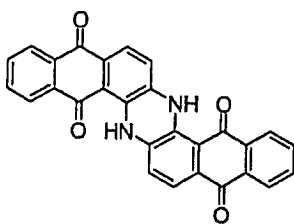
**[0013]** Besonders geeignete Kupferphthalocyaninverbindungen weisen die Formel  $C_{32}H_xN_8Cl_yBr_zCu$  auf, worin x 0 bis 4 ist, y 0 bis 16 ist und z 0 bis 16 ist; und worin die Benzolringe mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sind, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und  $-X-NR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl darstellen und X  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen darstellt.

**[0014]** Innerhalb der Anmeldung können  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen linear, cyclisch oder verzweigt sein und sind vorzugsweise  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl beziehungsweise  $C_1$ - $C_6$ -Alkylen.  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkyl und  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkylen sind vorzugsweise an einem Kohlenstoffatom verzweigt, insbesondere mit einer primären  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl- oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkylen-Kette und einer sekundären  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-Kette, die an das verzweigende Kohlenstoffatom gebunden ist. In  $NR_1R_2$  und/oder  $NR_1R_2$  können  $R_1$  und  $R_2$  miteinander einen Ring bilden.

**[0015]** Vorzugsweise sind die Ringe mit 1 bis 4 Substituenten substituiert. Besonders bevorzugt sind die Phenylringe mit einem oder mehreren der vorstehend genannten Substituenten vollständig substituiert.

**[0016]** Bevorzugte Flop verstärkende Kupferphthalocyanin-Mittel schließen tetra-chlorierte Kupferphthalocyanin- und Kupferphthalocyaninverbindungen ein, die mit 4 oder mehr Halogenatomen und einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und  $-X-NR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alky1 oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl darstellen und X  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylen darstellt, substituiert sind.

**[0017]** Besonders geeignete Indanthronverbindungen schließen die Verbindungen der Formel



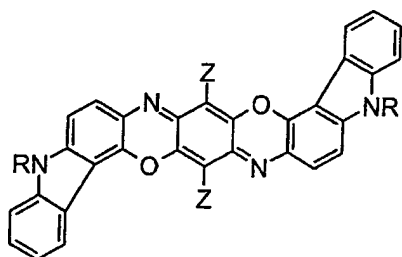
worin die Benzolringe unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Substituenten substituiert sind, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl und  $-X-NR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder -X-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> darstellen, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl darstellen und X C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen darstellt, ein.

**[0018]** Vorzugsweise sind die Benzolringe unsubstituiert oder mit 1 bis 4 Substituenten substituiert. Besonders bevorzugt sind die Benzolringe unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten substituiert.

**[0019]** Bevorzugte Flop verstärkende Indanthron-Mittel schließen unsubstituiertes Indanthron und Indanthron, das mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und -X-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> darstellen, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl darstellen und X C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen darstellt, ein- oder zweifach substituiert ist, ein.

**[0020]** Besonders geeignete Carbazoldioxazinverbindungen schließen C.I. Pigment Violet 23 und seine Derivate ein. Von den Carbazoldioxazinverbindungen wird angenommen, dass sie Verbindungen der Formel



darstellen, worin jedes R unabhängig Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl darstellt, insbesondere worin jedes R Ethyl darstellt, Z Wasserstoff oder Halogen darstellt, insbesondere worin jedes Z Halogen, insbesondere Chlor, darstellt und die Benzolringe unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und -X-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder -X-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> darstellen, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl darstellen und X C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen darstellt, substituiert sind.

**[0021]** Die Benzolringe sind unsubstituiert oder mit 1 bis 2 Substituenten substituiert. Besonders bevorzugt sind die Benzolringe unsubstituiert oder mit einem Substituenten substituiert.

**[0022]** Bevorzugte Flop verstärkende Carbazoldioxazin-Mittel schließen unsubstituiertes Carbazoldioxazin und Carbazoldioxazin ein, welches mit einem oder mehreren Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen, -NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl und -X-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder -X-NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> darstellen, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl darstellen und X C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen darstellt, substituiert ist.

**[0023]** Die vorstehend beschriebenen unsubstituierten Kupferphthalocyanin-, Indanthron- und Carbazoldioxazinverbindungen sind kommerziell erhältlich und werden durch auf dem Fachgebiet bekannte Verfahren hergestellt. Einige der vorstehend beschriebenen substituierten Verbindungen sind auch kommerziell erhältlich, beispielsweise die halogenierten Kupferphthalocyaninverbindungen, wie Monochlor, Trichlor, Tetrachlor, Perchlor (Pigment Green 7), Perchlorbrom (Pigment Green 36).

**[0024]** Das Pigment kleiner Teilchengröße ist ein beliebiges Pigment mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 40 bis 100 m<sup>2</sup>/g. Vorzugsweise ist das Pigment kleiner Teilchengröße ein Pigment mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 90 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 60 bis 80 m<sup>2</sup>/g. Pigmente mit einer spezifischen Oberfläche innerhalb eines der vorstehend beschriebenen Bereiche werden innerhalb dieser Anmeldung als Teilchengrößen optimiertes Pigment bezeichnet. Die Oberfläche wird durch beliebiges akzeptiertes Verfahren, vorzugsweise durch das BET-Verfahren, gemessen.

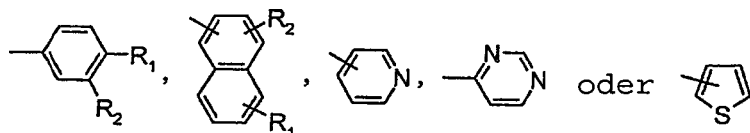
**[0025]** Im Allgemeinen werden Pigmente mit einer Oberfläche in den vorstehend ausgewiesenen Bereichen aufgrund fehlender Lichtstreuung als transparente Pigmente bezeichnet.

**[0026]** Stark gesättigte Pigmente kleiner Teilchengröße sind für metallisierte Kraftfahrzeugbeschichtungen bevorzugt. Vorzugsweise ist das Pigment kleiner Teilchengröße ein 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol (DPP)-, Chinacridon-, Chinacridonchinon- oder ein Pigment in fester Lösung. Bevorzugte Pigmente in fester Lösung sind jene, die ein oder mehrere 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-, Chinacridon- und/oder Chinacridonchinonkomponenten enthalten.

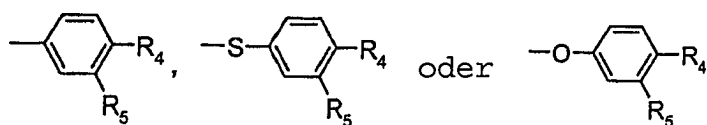
**[0027]** Geeignete 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigmente sind auf dem Fachgebiet gut bekannt. Solche geeigneten 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigmente schließen insbesondere in der Teilchengröße optimierte Verbindungen der Formel (I) oder (II)



ein, worin A und B unabhängig voneinander eine Gruppe der Formel

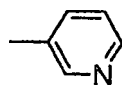


darstellen, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy,  $-SR_3$ ,  $-N(R_3)_2$ ,  $-CF_3$ ,  $-CN$  oder eine Gruppe der Formel

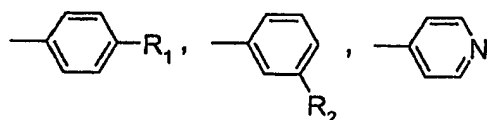


darstellen,  $R_3$   $C_1$ - $C_5$ -Alkyl darstellt und  $R_4$  und  $R_5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy,  $-SR_3$  oder  $-CN$  darstellen.

**[0028]** Bevorzugte Diaryldiketopyrrolo[3,4-c]pyrrole sind Verbindungen der Formel (I), worin beide Substituenten A identische Gruppen der Formel



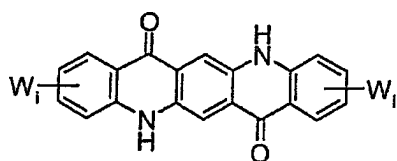
oder



darstellen, worin  $R_1$  Wasserstoff, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, tert-Butyl oder Phenyl darstellt und  $R_2$  Chlor, Methyl oder Cyano darstellt.

**[0029]** Bevorzugte 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-Pigmente schließen Teilchengrößen optimiertes 1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(4-tert-butylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(3-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(4-cyanophenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(biphenyl-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(4-methylphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol und 1,4-Diketo-3,6-di(3,4-dichlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol ein.

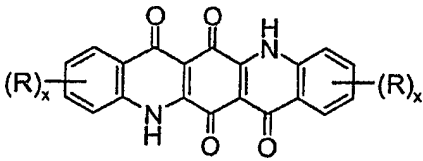
**[0030]** Geeignete Chinacridonpigmente sind auf dem Fachgebiet bekannt. Solche geeigneten Chinacridonpigmente schließen in der Teilchengröße optimierte lineare Chinacridonverbindungen der Formel



ein, worin W unabhängig voneinander Halogen,  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_5$ -Alkoxy darstellt und  $i$  0, 1 oder 2 ist.

**[0031]** Besonders geeignete Chinacridonpigmente schließen in der Teilchengröße optimiertes unsubstituiertes Chinacridon, wie  $\beta$ -Chinacridon,  $\gamma$ -Chinacridon, 2,9-Dichlor-chinacridon und 2,9-Dimethylchinacridon, ein.

**[0032]** Geeignete Chinacridonchinonpigmente sind auf dem Fachgebiet bekannt. Solche Chinacridonchinonpigmente schließen in der Teilchengröße optimierte Verbindungen der Formel



ein, worin R Wasserstoff, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl darstellt und x 0, 1 oder 2 ist.

**[0033]** Besonders geeignete Chinacridonchinonpigmente schließen in der Teilchengröße optimiertes unsubstituiertes Chinacridonchinon, 2,9-Dichlorchinacridonchinon und 2,9-Dimethylchinacridonchinon ein.

**[0034]** In der Teilchengröße optimierte feste Pigmente in fester Lösung sind auch als Pigmente kleiner Teilchengröße der vorliegenden Zusammensetzungen geeignet. Ein beliebiges Pigment in fester Lösung mit der geeigneten Teilchengröße und ausreichender Sättigung ist als Pigment kleiner Teilchengröße geeignet. Besonders geeignete Pigmente in fester Lösung sind jene, die ein 1,4-Diketo-3,6-diarylpyrrolo[3,4-c]pyrrol, Chinacridon oder Chinacridonchinon als eine Komponente der festen Lösung enthalten. Insbesondere schließen geeignete Pigmente in fester Lösung in der Teilchengröße optimierte Pigmente des in US-4 286 998, US-4 810 304, US-4 783 540, US 5 457 203, US-5 472 496 und US-5 529 623, deren Offenbarung hierin durch diesen Hinweis einbezogen ist, beschriebenen Typs ein.

**[0035]** Besonders geeignete Pigmente in fester Lösung schließen in der Teilchengröße optimiertes 2,9-Dichlorchinacridon/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol und 2,9-Dichlorchinacridon/1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol in fester Lösung ein.

**[0036]** Im Allgemeinen werden die Pigmentzusammensetzungen durch auf dem Fachgebiet bekannte Verfahren, beispielsweise durch herkömmliche Nassmischungstechniken, hergestellt. Vorzugsweise wird eine das Pigment kleiner Teilchengröße und das Flop verstärkende Mittel enthaltende Aufschlämmung vermischt, bis sie homogen ist. Die Pigmentzusammensetzung wird dann durch Filtrieren der Aufschlämmung isoliert.

**[0037]** Die vorliegenden Pigmentzusammensetzungen enthalten 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, des Flop verstärkenden Mittels. Vorzugsweise enthalten die Pigmentzusammensetzungen 2 bis 6 Gewichtsprozent des Flop verstärkenden Mittels. Besonders bevorzugt enthalten die Pigmentzusammensetzungen 3 bis 5 Gewichtsprozent des Flop verstärkenden Mittels.

**[0038]** Zusätzlich zu dem Pigment kleiner Teilchengröße und dem Flop verstärkenden Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen vorteilhafterweise auch übliche Additive.

**[0039]** Insbesondere enthalten die vorliegenden Pigmentzusammensetzungen ein Rheologie verbesserndes Mittel zusätzlich zu dem Pigment kleiner Teilchengröße und dem Flop verstärkenden Mittel. Solche Rheologie verbessernden Mittel sind auf dem Fachgebiet bekannt und schließen Pyrazolylmethyl substituierte Chinacridone, Pyrazolylmethyl substituierte 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrole, Chinacridonsulfonsäuren und/oder deren Salze, 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrolsulfonsäuren und/oder deren Salze, N,N-Dialkylchinacridonsulfonamide, Phthalimidomethylchinacridone, Phthalimidomethyl-1,4-diketo-3,6-diaryl-pyrrolo[3,4-c]pyrrole und Gemische davon ein. Geeignete Rheologie verbessernde Mittel schließen Pyrazolylmethylchinacridon, Aluminiumchinacridonmonosulfonat und Gemische davon ein.

**[0040]** Im Allgemeinen enthalten die vorliegenden Pigmentzusammensetzungen 0 bis 10 Gewichtsprozent des Rheologie verbessernden Mittels, bezogen auf das Gewicht der Pigmentzusammensetzung. Vorzugsweise enthalten die Pigmentzusammensetzungen 2 bis 6 Gewichtsprozent des Rheologie verbessernden Mittels. Besonders bevorzugte Pigmentzusammensetzungen enthalten 3 bis 5 Gewichtsprozent des Rheologie verbessernden Mittels.

**[0041]** Die vorliegenden Pigmentzusammensetzungen sind zum Herstellen von transparenten Beschichtungen, insbesondere industriellen Beschichtungen und Kraftfahrzeuglacken, verwendbar. Im Allgemeinen wird eine wirksam pigmentierende Menge der Pigmentzusammensetzung in die zu pigmentierende Beschichtungszusammensetzung insbesondere durch Kugelmühlen- und Attritor-Vermahlungstechniken eingearbeitet. Eine wirksam pigmentierende Menge ist eine beliebige Menge, die geeignet ist, die gewünschte Farbe in der Beschichtungszusammensetzung bereitzustellen. Insbesondere werden die Pigmentzusammensetzungen in ei-

ner Menge von 0,01 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der zu pigmentierenden Beschichtungszusammensetzung, verwendet.

**[0042]** Obwohl es bevorzugt ist, die Beschichtungszusammensetzung mit einer vorstehend beschriebenen Pigmentzusammensetzung zu pigmentieren, werden die erfindungsgemäßen pigmentierten Beschichtungszusammensetzungen auch durch Einarbeiten des Pigments kleiner Teilchengröße und des Flop verstärkenden Mittels getrennt in die Beschichtungszusammensetzung hergestellt. Wenn das Pigment kleiner Teilchengröße und das Flop verstärkende Mittel in die Beschichtungszusammensetzung getrennt eingearbeitet werden, ist es bevorzugt, dieselben zu der Beschichtungszusammensetzung in Aufschlammungsform hinzuzugeben.

**[0043]** Im Allgemeinen enthalten die Beschichtungszusammensetzungen, die gemäß dem vorliegenden Verfahren gefärbt werden, ein organisches Material mit hohem Molekulargewicht, das beispielsweise ein Celluloseether, ein Celluloseester, ein Polyurethan, Polyester, ein Polycarbonat, ein Polyolefin, ein Polystyrol, ein Polysulfon, ein Polyamid, ein Polycycloamid, ein Polyimid, ein Polyether, ein Polyetherketon, ein Polyvinylhalogenid, ein Polytetrafluorethylen, ein Acryl- oder Methacrylpolymer, ein Kautschuk, ein Siliconpolymer, ein Phenol/Formaldehydharz, Melamin, ein Formaldehydharz, ein Harnstoff/Formaldehydharz, ein Epoxidharz, ein Dienkautschuk oder ein Copolymer davon darstellt.

**[0044]** Die warm härtbaren Beschichtungen oder vernetzbaren chemisch reaktiven Beschichtungen werden ebenfalls gemäß dem vorliegenden Verfahren gefärbt. Beispiele der pigmentierten organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, die in Beschichtungen verwendet werden, schließen Acryl-, Alkyd-, Epoxid-, Phenol-, Melamin-, Harnstoff-, Polyurethan-, blockierte Isocyanat-, Benzoguanamin- oder Celluloseesterharze oder Kombinationen davon ein. Die gemäß dem vorliegenden Verfahren hergestellten pigmentierten Beschichtungszusammensetzungen sind auch als Luft trocknende oder physikalisch trocknende Beschichtungen, beispielsweise herkömmliche Lacke, wie jene, die in der Kosmetikindustrie als Nagellacke, zum Beispiel Nitrocelluloselacke, angewendet werden, verwendbar.

**[0045]** Das vorliegende Verfahren ist besonders zum Herstellen von Industriebeschichtungen und jene, die herkömmlicherweise in der Kraftfahrzeugindustrie angewendet werden, insbesondere warm härtende Harze, wie Acryl/Melaminharz, Alkyd/Melaminharz oder thermoplastische Acrylharzsysteme, sowie in auf Wasser basierenden Beschichtungssystemen geeignet. Die vorliegenden Pigmentzusammensetzungen sind insbesondere zum Färben von Kraftfahrzeuglacken auf Lösungsmittelbasis und Wasserbasis geeignet.

**[0046]** Die vorliegenden Pigmentzusammensetzungen sind insbesondere in Effektpigmenten, wie beschichteten und unbeschichteten Glimmern, Aluminiumflocken und Graphitflocken, verwendbar. Gegenstände beschichtet mit einer Beschichtungszusammensetzung, die ein Effektpigment einsetzt, das eine Pigmentzusammensetzung der vorliegenden Erfindung enthält, zeigen einen gleichmäßigen „Flop“-Effekt, wobei eine andere Farbe beobachtet wird, wenn der Gegenstand aus verschiedenen Winkeln betrachtet wird. Ein solcher Flop-Effekt ist bei Kraftfahrzeuglacken häufig sehr erwünscht.

**[0047]** In Abhängigkeit von der Endverwendung kann es vorteilhaft sein, eine ausgewiesene Menge Texturverbesserungsmittel dem Pigment zuzusetzen. Geeignete Texturverbesserungsmittel sind insbesondere Fettsäuren mit nicht weniger als 18 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure oder die Amide oder Metallsalze davon, vorzugsweise Calcium- oder Magnesiumsalze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure oder Metallsalze davon, Kolophonium, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder vicinale Diole, wie Dodecan-1,2-diol und ebenfalls modifizierte Kolophonium/Maleatharze oder Fumarsäure/Kolophoniumharze oder polymere Dispersantien. Die Texturverbesserungsmittel werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 2 bis 15 Gewichtsprozent, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

**[0048]** Die nachstehenden Beispiele beschreiben weiterhin die Erfindung, begrenzen sie jedoch nicht. Alle Teil- und Prozentangaben sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen.

#### Beispiel 1:

(a) 4,0 g 1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 6,0 g 2,9-Dichlorchinacridon, 1,0 g Glutarsäuredimethylester, 0,5 g Tensid und 40 g hydratisiertes Aluminiumsulfat werden in einer Stahlkugeln und Nägel als Vermahlungsmedien enthaltenden 1000 ml-Kugelmühle vereinigt. Die Kugelmühle wird dann etwa 24 Stunden gewälzt. Der Inhalt wird dann entnommen und von den Mahlmedien getrennt, unter Gewinnung eines vermahlenden Pulvers. Das vermahlene Pulver wird mit 500 ml 2%iger Schwefelsäure bei

90°C für 2 Stunden gerührt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wurde dann filtriert und mit heißem Wasser neutral und salzfrei gewaschen, unter Gewinnung eines Pigmentpresskuchens in fester Lösung kleiner Teilchengröße.

(b) Ein 99 Teile des vorstehend hergestellten Presskuchens und 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und bis zur Homogenität vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(c) 16,5 g der vorstehend hergestellten erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung werden mit 41,2 g Polyurethanharz, 9,0 g eines Dispersantharzes und 98,3 g eines Lösungsmittelverdünners in einem Gefäß von einer Pinte vereinigt. Das Gemisch wird 64 Stunden mit 980 g Vermahlungsmedien vermahlen, unter Gewinnung einer Pigmentgrundlage, die 10% Pigment und 30% Feststoffe bei einem Bindemittelverhältnis von 0,5 enthält.

Beispiel 2:

(a) Ein 91,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolylmethylchinacridon und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

Beispiel 3:

(a) Ein 90,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolylmethylchinacridon und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 2,0 Teile perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

Beispiel 4:

(a) Ein 89,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolylmethylchinacridon und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 3,0 Teile perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

Beispiel 5:

(a) Ein 90,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolylmethylchinacridon und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) und 1,0 Teile nicht chloriertes Kupferphthalocyanin enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

Beispiel 6:

(a) Ein 90,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolylmethylchinacri-



don und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 1,0 Teile perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) und 1,0 Teil Phthalimidomethylkupferphthalocyanin enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

#### Beispiel 7:

(a) Ein 90,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolymethylchinacridon und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) und 1,0 Teil N-(3-Dimethylaminopropyl)kupferphthalocyaninmonosulfonamid enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

#### Beispiel 8:

(a) Ein 90,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolymethylchinacridon und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) und 1,0 Teil Dimethylaminomethylkupferphthalocyanin enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

#### Beispiel 9:

(a) Ein 89,0 Teile des gemäß Beispiel 1(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Pyrazolymethylchinacridon und 4,0 Teile des Aluminiumsalzes von Chinacridonmonosulfonsäure enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 3,0 Teile perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

#### Beispiel 10:

(a) 10,0 g 1,4-Diketo-3,6-di(biphenyl-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,0 g Glutarsäuredimethylester, 0,5 g Tensid und 40 g hydratisiertes Aluminiumsulfat werden in einer Stahlkugeln und Nägel als Vermahlungsmedien enthaltenden 1000 ml-Kugelmühle vereinigt. Die Kugelmühle wird dann etwa 24 Stunden gewälzt. Der Inhalt wird dann entnommen und von den Mahlmedien getrennt, unter Gewinnung eines vermahlene Pulvers. Das vermahlene Pulver wird mit 500 ml 2%iger Schwefelsäure bei 90°C für 2 Stunden gerührt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wurde dann filtriert und anschließend mit heißem Wasser neutral und salzfrei gewaschen, unter Gewinnung eines Pigmentpresskuchens mit kleiner Teilchengröße.

(b) Ein 95,0 Teile des gemäß Beispiel 10(a) hergestellten Presskuchens und 4,0 Teile Pyrazolymethylchinacridon enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 1,0 Teil von 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und pulverisiert, unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung.

(c) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (b) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

## Beispiel 11:

(a) Ein 94,0 Teile des gemäß Beispiel 10(a) hergestellten Presskuchens und 4,0 Teile Pyrazolymethylchinacridon enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 2,0 Teile von 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(b) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (a) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

## Beispiel 12:

(a) 2,5 g unsubstituiertes Chinacridon, 7,5 g 2,9-Dichlorchinacridon, 1,0 g Glutarsäuredimethylester, 0,5 g Tensid und 40 g hydratisiertes Aluminiumsulfat werden in einer Stahlkugeln und Nägel als Vermahlungsmedien enthaltenden 1000 ml-Kugelmühle vereinigt. Die Kugelmühle wird dann für etwa 24 Stunden gewälzt. Der Inhalt wird dann entnommen und von den Mahlmedien getrennt, unter Gewinnung eines vermahlenden Pulvers. Das vermahlene Pulver wird mit 500 ml 2%iger Schwefelsäure bei 90°C für 2 Stunden gerührt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wurde dann filtriert und anschließend mit heißem Wasser neutral und salzfrei gewaschen, unter Gewinnung eines Pigmentpresskuchens in fester Lösung kleiner Teilchengröße.

(b) Ein 90 Teile des gemäß Beispiel 12(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Aluminiumchinacridonmonosulfonat und 4,0 Teile Pyrazolymethylchinacridon enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 2,0 Teile von 1,0 Teil perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(c) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzungen von Schritt (b) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

## Beispiel 13:

(a) 3,2 g 1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 2,0 g 2,9-Dichlorchinacridon, 4,8 g 1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,0 g Glutarsäuredimethylester, 0,5 g Tensid und 40 g hydratisiertes Aluminiumtensid werden in einer Stahlkugeln und Nägel als Vermahlungsmedien enthaltenden 1000 ml-Kugelmühle vereinigt. Die Kugelmühle wird dann für etwa 24 Stunden gewälzt. Der Inhalt wird dann entnommen und von den Mahlmedien getrennt, unter Gewinnung eines vermahlenden Pulvers. Das vermahlene Pulver wird mit 500 ml 2%iger Schwefelsäure bei 90°C für 2 Stunden gerührt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wurde dann filtriert und dann mit heißem Wasser neutral und salzfrei gewaschen, unter Gewinnung eines Pigmentpresskuchens in fester Lösung kleiner Teilchengröße.

(b) Ein 90,0 Teile des gemäß Beispiel 14(a) hergestellten Presskuchens, 4,0 Teile Aluminiumchinacridonmonosulfonat und 4,0 Teile Pyrazolymethylchinacridon enthaltendes Gemisch, wobei die Teile auf Trockengewichten basieren, wird in Wasser aufgeschlämmt und mit einer 2,0 Teile perchloriertes Kupferphthalocyanin (Pigment Green 7) enthaltenden Aufschlämmung vermischt. Die erhaltene Pigmentaufschlämmung wird filtriert, getrocknet und unter Gewinnung einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung pulverisiert.

(c) Eine Pigmentgrundlage wird unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung von Schritt (b) gemäß dem in Beispiel 1(c) beschriebenen Verfahren hergestellt.

## Beispiel 14:

## Aluminiumgrundlage:

**[0049]** Eine Aluminiumgrundlage wird durch Vermischen von 405 g Aluminiumpaste mit 315 g Acryldispersionsharz und 180 g Acrylharz bis zur Klumpenfreiheit hergestellt.

**[0050]** Metallic-Klarlack-Lösung: Eine Metallic-Klarlack-Lösung wird durch sorgfältiges Vermischen von 1353 g eines nicht wässrigen Dispersionsharzes, 786,2 g Melaminharz, 144,6 g Xylol, 65,6 g einer UV-Schutz-Lösung (ultraviolett Screener) und 471,6 g Acrylurethanharz in der Reihenfolge zugegeben. 89,0 g einer vorge-mischten Lösung von Säurekatalysator und 90,0 g Methanol werden dann unter fortgesetztem Mischen zuge-setzt.

## Metallic-Anstrichstoff-Formulierung:

**[0051]** Ein Grundierungsanstrichstoff wird durch Vereinigen von 46,8 g der in Beispiel 1(c) hergestellten Pigmentgrundlage, 4,2 g Aluminiumgrundlage, 4,4 g nicht wässrigem Dispersionsharz und 44,6 g Metallic-Klarlack-Lösung hergestellt unter Gewinnung einer 7,1% Pigment und 54,4 % Feststoffe mit einem Pigment zu Bindemittel-Verhältnis von 0,15 enthaltenden Anstrichstoffzusammensetzung.

**[0052]** Aluminiumbleche, die vorher mit einer grauen Acrylgrundierung behandelt wurden, werden mit zwei Beschichtungen des Grundierungsanstrichstoffs zu einer Filmdicke von 15 bis 20 µm und einer Trockenfilmbasis behandelt. Die zwei Sprühungen sind durch eine Verdunstung von 90 Sekunden bei Raumtemperatur beabstandet. Nach einer Verdunstung von drei Minuten werden zwei Beschichtungen einer Acrylklarlackdeckschicht zu einer Dicke von 37 bis 50 µm auf Trockenfilmbasis aufgetragen. Die Bleche werden dann 10 Minuten getrocknet und bei 120°C für 30 Minuten wärmebehandelt (eingebraunt).

**[0053]** Die beschichteten Bleche zeigen eine sehr attraktive intensive Farbe mit ausgezeichnetem Flop, hohem Glanz und ausgezeichnetem Distinctness of image (DOI).

## Beispiel 15:

**[0054]** Das Verfahren von Beispiel 14 wird wiederholt, unter Ersetzen der Pigmentgrundlage von Beispiel 1(c) durch die Pigmentgrundlagen, die gemäß Beispielen 2(b), 3(b), 4(b), 5(b), 6(b), 7(b), 8(b), 9(b), 10(c), 11(b), 12(c) und 13(c) hergestellt wurden. In jedem Fall zeigen die beschichteten Bleche eine sehr attraktive intensive Farbe mit ausgezeichnetem Flop, hohem Glanz und ausgezeichneter Distinctness of Image. Innerhalb der Serien zeigt die Pigmentgrundlage von Beispiel 4 außergewöhnlichen Metallic-Flop.

## Beispiel 16:

## Glimmergrundlage

**[0055]** Eine Glimmergrundlage wird durch Vermischen von 251,1 g rotbraunem Glimmer mit 315 g Acryldispersionsharz bis zur Klumpenfreiheit hergestellt.

## Glimmeranstrichstoff-Formulierung

**[0056]** Eine Glimmeranstrichstoff-Formulierung wird durch Vereinigen von 122,4 g der gemäß Beispiel 1(c) hergestellten Pigmentgrundlage, 70,2 g Glimmergrundlage, 20,8 g nicht wässrigem Dispersionsharz, 30,6 g Melaminharz, 2,6 g W-Schutzmittel (ultraviolett screener) und 3,5 g Katalysator hergestellt. Nach Schütteln für 5 Minuten wird der fertige Anstrichstoff durch Verdünnen mit Xylol zu einer Sprühviskosität von 23 Sekunden zubereitet.

**[0057]** Vorher mit einer grauen Acrylgrundierung behandelte Aluminiumbleche werden mit zwei Beschichtungen des Grundierungsanstrichstoffs zu einer Filmdicke von 15 bis 20 µm und einer Trockenfilmbasis besprüht. Die zwei Sprühungen sind durch eine 90 Sekunden-Verdunstung bei Raumtemperatur beabstandet. Nach einer Abdunstung von 3 Minuten werden zwei Beschichtungen einer Acrylklardeckschicht zu einer Dicke von 37 bis 50 µm auf einer Trockenfilmbasis aufgetragen. Die Bleche werden dann 10 Minuten getrocknet und 30 Minuten bei 120°C wärmebehandelt (eingebraunt).

**[0058]** Die beschichteten Bleche zeigen eine sehr attraktive intensive Farbe mit ausgezeichnetem Flop, hohem Glanz und ausgezeichnetem Distinctness of image.

## Beispiel 17:

**[0059]** Das Verfahren von Beispiel 16 wird wiederholt, unter Ersetzen der Pigmentgrundlage von Beispiel 1(c) gegen die Pigmentgrundlagen, die gemäß Beispielen 2(b), 3(b), 4(b), 5(b), 6(b), 7(b), 8(b), 9(b), 10(c), 11(b), 12(c) und 13(c) hergestellt wurden. In jedem Fall zeigen die beschichteten Bleche eine sehr attraktive Farbe mit hohem Glanz und ausgezeichnetem Distinctness of image. Im Allgemeinen ist der Metallic-Flop stärker als der in Beispielen 14 und 15 beobachtete Flop. Innerhalb der Serien zeigt die Pigmentgrundlage von Beispiel 4 außergewöhnlichen Metallic-Flop.

## Beispiel 18:

**[0060]** Pigmentdispersion: 45,5 g des Pigments von Beispiel 5(a), 45,5 g Acrylharz und 259,0 g desionisiertes Wasser werden in einem 1000 ml-Attritor vereinigt und bei 500 U/min für 15 bis 20 Stunden zur Gewinnung einer 13% Pigment und 26s Feststoffe enthaltenden Pigmentdispersion gerührt.

## Aluminiumgrundlage:

**[0061]** Eine Aluminiumgrundlage wird durch Vermischen von 40,0 g Aluminiumpaste, 10,0 g Melaminharz und 50,0 g Butylcellosoly bis zur Klumpenfreiheit hergestellt.

## Metallic-Anstrichstoff-Formulierung auf Wassergrundlage (wassergetragen):

**[0062]** Ein Grundierungsanstrichstoff auf Wassergrundlage wird durch Vermischen von 46,3 g des vorstehend hergestellten Pigments mit 4,3 g der Aluminiumgrundlage und einer Kombination von 56,7 g ausgleichendem Klarlack und 45,8 g kompensierendem Klarlack hergestellt, die alle Gemische von Acryl- und Melaminharzen darstellen. Die Formulierung entspricht einem Pigment zu Bindemittelverhältnis von 0,25.

**[0063]** Vorher mit grauer Acrylgrundierung beschichtete Aluminiumbleche werden einige Male mit dem Grundierungsanstrichstoff zu einem annehmbaren Deckgrad besprüht. Nachdem die Bleche getrocknet sind, wird eine Klarlackbeschichtung in zwei Beschichtungen aufgetragen und getrocknet.

**[0064]** Die beschichteten Bleche zeigen eine attraktive intensive Farbe mit ausgezeichnetem Flop, hohem Glanz und ausgezeichnetem Distinctness of image.

## Beispiel 19:

**[0065]** Das Verfahren von Beispiel 18 wird wiederholt, unter Ersetzen der Pigmentzusammensetzung von Beispiel 5(a) gegen die Pigmentzusammensetzung, die gemäß Beispielen 1(a), 2(a), 3(a), 4(a), 6(a), 7(a), 8(a), 9(a), 10(a), 11(a), 12(a) und 13(a) hergestellt wurde. In jedem Fall zeigen die beschichteten Bleche eine sehr attraktive intensive Farbe mit hohem Glanz und ausgezeichnetem Distinctness of image.

**[0066]** Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen können zahlreiche Variationen der Ausführungsformen gemäß dieser Erfindung erfolgen.

## Patentansprüche

1. Beschichtungszusammensetzung, umfassend ein Effektpigment, ein Pigment mit kleiner Teilchengröße und mindestens ein, bevorzugt zwei verschiedene Flop verstärkende Mittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus gegebenenfalls substituiertem halogeniertem Kupferphthalocyanin, Indanthron und Carbazoldioxazin.

2. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, worin mindestens ein Flop verstärkendes Mittel eine halogenierte Kupferphthalocyaninverbindung darstellt, wobei einer oder mehrere Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl und  $-X-NR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $G_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

3. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 2, worin mindestens ein Flop verstärkendes Mittel ein Indanthron darstellt, wobei ein oder mehrere Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl und  $-X-NR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

4. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, worin mindestens ein Flop verstärkendes Mittel ein Carbazoldioxazin darstellt, wobei ein oder mehrere Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl und  $-X-NR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

5. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, umfassend mindestens eine halogenierte Kupferphthalocyanin-, eine Indanthron- und eine Carbazoldioxazinverbindung, wobei jede davon unsubstituiert ist oder ein oder mehrere Substituenten aufweist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl und  $-X-NR_1R_2$ , worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

6. Beschichtungszusammensetzung nach einem beliebigen vorangehenden Anspruch, worin das Pigment mit kleiner Teilchengröße ein 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolopyrrol, ein Chinacridon, ein Chinacridonchinon oder ein Pigment in fester Lösung darstellt, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $\beta$ -Chinacridon, 2,9-Dichlorchinacridon, 2,9-Dimethylchinacridon, 1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(biphenyl-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 2,9-Dichlorchinacridon/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol in fester Lösung und 2,9-Dichlorchinacridon/1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol in fester Lösung mit einer spezifischen Oberfläche von 40 bis 100 m<sup>2</sup>/g und mindestens ein Flop verstärkendes Mittel eine halogenierte Kupferphthalocyanin-, Indanthron- oder Carbazoldioxazinverbindung darstellt, worin die Benzolringe des Flop verstärkenden Mittels unsubstituiert sind oder mit Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  substituiert sind, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

7. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Pigment mit kleiner Teilchengröße ein 2,9-Dichlorchinacridon/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol in fester Lösung darstellt und mindestens ein Flop verstärkendes Mittel eine halogenierte Kupferphthalocyaninverbindung darstellt.

8. Pigmentzusammensetzung, die ein transparentes Pigment und 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung, eines Flop verstärkenden Mittels umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus halogenierten Kupferphthalocyanin-, Indanthron- oder Carbazoldioxazinverbindungen oder Gemischen davon, die unsubstituiert oder in den Benzolringen mit Halogen,  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  substituiert sind, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

9. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 8, worin mindestens ein Flop verstärkendes Mittel ein halogeniertes Kupferphthalocyanin darstellt, das unsubstituiert oder in den Benzolringen mit  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  substituiert ist, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

10. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 8, worin zwei der Flop verstärkenden Mittel ein halogeniertes Kupferphthalocyanin und ein Indanthron darstellen, wobei jedes davon unsubstituiert oder in den Benzolringen mit  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  substituiert ist, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

11. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die zwei Flop verstärkenden Mittel ein halogeniertes Kupferphthalocyanin und ein Carbazoldioxazin darstellen, wobei jedes davon unsubstituiert oder in den Benzolringen mit  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  substituiert ist, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

12. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 8, umfassend ein halogeniertes Kupferphthalocyanin, ein Indanthron und mindestens eine Carbazoldioxazinverbindung, wobei jede davon unsubstituiert oder in den Benzolringen mit  $-NR_1R_2$ ,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  substituiert ist, worin  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $-X-NR_1R_2$  darstellen,  $R_1$  und  $R_2$  unabhängig Wasserstoff oder  $C_1-C_{10}$ -Alkyl darstellen und  $X$   $C_1-C_{10}$ -Alkylen darstellt.

13. Pigmentzusammensetzung nach einem beliebigen Anspruch 8 bis 12, worin das transparente Pigment ein 1,4-Diketo-3,6-diaryl-pyrrolopyrrol-, ein Chinacridon-, ein Chinacridonchinon- oder Pigment in fester Lösung, vorzugsweise  $\beta$ -Chinacridon, 2,9-Dimethylchinacridon, 1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, 1,4-Diketo-3,6-di(biphenyl-1-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol, ein 2,9-Dichlor-chinacridon/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol in fester Lösung oder ein 2,9-Dichlor-chinacridon/1,4-Diketo-3,6-diphenyl-pyrrolo[3,4-c]pyrrol/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol in fester Lösung darstellt.

14. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 13, worin das transparente Pigment ein 2,9-Dichlorchinacridon/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol in fester Lösung darstellt und das Flop verstärkende Mittel Pigment Green 7 darstellt.

15. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 13, worin das transparente Pigment 2,9-Dichlorchinacridon/1,4-Diketo-3,6-di(4-chlorphenyl)-pyrrolo[3,4-c]-pyrrol in fester Lösung darstellt und das Flop verstärkende Mittel Pigment Green 36 darstellt.

16. Pigmentzusammensetzung nach Anspruch 14 oder 15, die weiterhin ein Rheologie verbesserndes Mittel, vorzugsweise Pyrazolymethylchinacridon, Aluminiumchinacridonmonosulfonat oder ein Gemisch davon umfasst.

17. Verfahren zum Verstärken des Flops einer polymeren Beschichtung, enthaltend ein Effektpigment und ein transparentes Pigment, welches Einarbeiten eines Flop verstärkenden Mittels in die Polymerbeschichtung umfasst, wobei das Flop verstärkende Mittel aus der Gruppe, bestehend aus halogenierten Kupferphthalocyanin-, Indanthron- oder Carbazoldioxazinverbindungen oder Gemischen davon, ausgewählt ist.

18. Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Effektpigment ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus beschichteten Glimmern, unbeschichteten Glimmern, Aluminiumflocken, mehrschichtigen, farbverschiebenden Flockenpigmenten und Graphitflocken.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen