



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 009 129 A1** 2007.08.30

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 009 129.9**

(22) Anmeldetag: **24.02.2006**

(43) Offenlegungstag: **30.08.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09C 1/00** (2006.01)

**C09C 1/30** (2006.01)

**C09C 1/36** (2006.01)

**C09C 3/12** (2006.01)

**A61K 8/02** (2006.01)

**A61Q 99/00** (2006.01)

**E04B 1/64** (2006.01)

**C08K 3/10** (2006.01)

**C09D 183/04** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Eckart GmbH & Co.KG, 90763 Fürth, DE**

(74) Vertreter:

**LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ, 90409 Nürnberg**

(72) Erfinder:

**Kaupp, Günter, Dr., 91284 Neuhaus, DE; Schmidt, Ulrich, Dr., 91217 Hersbruck, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

**DE 103 19 937 A1**

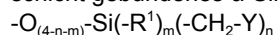
**EP 12 03 795 A1**

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

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Wetterstabile Perlglanzpigmente mit Nachbeschichtung enthaltend  $\alpha$ -Silane und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Perlglanzpigment mit Metalloxid-haltigem, plättchenförmigen Substrat und mit einer ersten und einer zweiten Schutzschicht, wobei das Metalloxid einen Brechungsindex von größer als 1,8 hat, wobei die erste Schutzschicht Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid umfasst, die zweite Schutzschicht im Wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus  $\text{SiO}_2$  besteht, wobei die zweite Schutzschicht nach der ersten Schutzschicht angeordnet ist und zwischen der ersten und der zweiten Schutzschicht Metalloxidschichten, die verschieden von Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und  $\text{SiO}_2$  sind, angeordnet sein können, wobei die zweite Schutzschicht eine organisch-chemische Nachbeschichtung aufweist und die organisch-chemische Nachbeschichtung wenigstens ein über wenigstens ein Sauerstoffatom an der zweiten Schutzschicht gebundenes  $\alpha$ -Silan mit der Formel (I)



umfasst, wobei  $1 \leq n + m \leq 3$ ;  $m = 0-2$ ;  $n = 1-3$  ist und

$\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, in den jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>-ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein ...

**Beschreibung**

**[0001]** Perlglanzpigmente, die Titandioxid in der Deckschicht enthalten bzw. die aus partikelförmigem  $\text{TiO}_2$  aufgebaut sind, besitzen eine gewisse photokatalytische Aktivität. Wirkt nun UV-Licht in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff auf ein Perlglanzpigment ein, so kann die UV-Aktivität des Perlglanzpigments einen beschleunigten Abbau von organischen Verbindungen, z.B. einer Bindemittelmatrix, auslösen. Bereits der im Tageslicht enthaltene UV-Anteil kann diese Reaktion bedingen. D.h., für Applikationen wie Automobillackierungen, die der Witterung direkt ausgesetzt sind, müssen besonders stabilisierte Perlglanzpigmente eingesetzt werden. Um diesem für die Außenanwendung nachteiligen photokatalytischen Effekt entgegenzuwirken, können Perlglanzpigmente zur Verminderung der Photoaktivität mit verschiedenen Schutzbeschichtungen ausgestattet werden. Diese Schutzbeschichtungen enthalten häufig Oxide der Elemente Cer und/oder Zirkonium, die sich als besonders effektiv herausgestellt haben.

**[0002]** Um derart stabilisierte Perlglanzpigmente kompatibel zum jeweiligen Bindemittel der der Anwendung, insbesondere in Wasserlacken, zu machen, werden diese mit einer organischen Nachbeschichtung versehen. Diese bindet einerseits auf die Oberfläche der Perlglanzpigmente und andererseits an das Bindemittel. Hierdurch werden gute Schwitzwasserbeständigkeit und gute rheologische Eigenschaften, beispielsweise eine gute Dispergierbarkeit, im Lack erhalten. Zudem können durch die organische Nachbeschichtung das Orientierungsverhalten der Perlglanzpigmente im Applikationsmedium und damit auch die optischen Eigenschaften günstig beeinflusst werden.

**[0003]** In der EP 0 141 174 werden Perlglanzpigmente mit verbesserter Witterungsbeständigkeit beschrieben, die eine Schutzbeschichtung aufweisen, die im wesentlichen aus einer Seltenerdmetallverbindung – z.B. Cer – und einem Polysiloxan besteht. Außerdem können in der Schutzbeschichtung, die in einer wässriger Suspension erfolgt, Zink- bzw. Aluminiumsalze oder auch Silikat enthalten sein. Die Beschichtung selbst erfolgt in wässriger Suspension und das Produkt wird nach der Isolierung getrocknet.

**[0004]** Die EP 0 342 533 offenbart mit Zirkoniumoxid belegte Pigmente, auf die eine aus einem hydratisierten Metalloxid der Elemente Kobalt, Mangan oder Cer bestehende Schicht aufgebracht werden kann. Das so behandelte Pigment soll jetzt zwar in nichtwässrigen Lacksystemen gut einsetzbar sein, für wasserverdünnbare Lacke ist es aber gemäß der EP 632109 nach wie vor ungeeignet, da hier die Bildung von mikrofeinen Bläschen im Lackfilm verursacht wird.

**[0005]** Gemäß der Lehre der EP 0 632 109 wird eine dreischichtige Schutzschicht auf ein mit Metalloxiden belegtes plättchenförmiges Substrat aufgebracht. In einer 1. Stufe wird  $\text{SiO}_2$ , in einer 2. Stufe wird ein Hydroxid oder Oxid-Hydrat von Cer, Aluminium oder Zirkonium und in einer 3. Stufe werden mindestens ein Hydroxid oder Oxid-Hydrat von Cer, Aluminium oder Zirkonium sowie ein organisches Kupplungsreagenz aufgebracht. Darüber hinaus müssen die Kupplungsreagenzien vor der Bindung an die Pigmentoberfläche hydrolysiert werden, wobei gemäß der Lehre der WO 98/13426 nur maximal 60% der zugesetzten Kupplungsreagenzien an die Pigmentoberfläche gebunden werden können.

**[0006]** Die WO 98/13426 offenbart modifizierte Perlglanzpigmente auf der Basis eines mit Metalloxiden beschichteten, plättchenförmigen Substrates. Gemäß der Lehre der WO 98/13426 besteht die Deckschicht aus mindestens zwei Oxiden, gemischten Oxiden oder Mischoxiden von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid und einem wasserbasierenden oligomeren Silansystem. Das wasserbasierende oligomere Silansystem wird durch Alkylreste, die bis maximal acht C-Atome enthalten, teilweise hydrophobiert. Dennoch ist der überwiegende Anteil der Nachbeschichtung hydrophiler Natur. Die Pigmente besitzen entgegenlautend der Offenbarung noch ein gewisses Quellverhalten im Schwitzwassertest.

**[0007]** Weiterhin sind keine Untersuchungen zum Einfluss der Reihenfolge der oxidischen Schutzschichten hinsichtlich ihrer Wirksamkeit auf die UV-Stabilität des Perlglanzpigmentes offenbart. Daher ist auch kein optimaler Schutzschichtaufbau beschrieben.

**[0008]** Gegenstand der EP 0 649 886 sind Perlglanzpigmente mit Titandioxid- oder Eisenoxidbeschichtung, die in wässriger Phase mit einer Kombination aus Cer- und Aluminiumoxidhydraten nachbeschichtet und anschließend getrocknet werden.

**[0009]** Gemäß der Lehre der EP 1 203 795 kann ein Perlglanzpigment einen Schichtaufbau, der in einer ersten Schicht Oxidhydrate des Siliziums oder Aluminiums enthält und in einer nachfolgenden zweiten Schicht Oxidhydrate des Siliziums, Aluminiums, Zirkoniums oder Cers enthält, umfassen, wobei die Zusammenset-

zung der 1. Schicht von der der 2. Schicht verschieden ist. Das Perlglanzpigment weist ferner eine dritte Schicht aus mindestens einem organischen hydrophoben Kupplungsreagenz auf, wobei das organische hydrophobe Kupplungsreagenz nicht mit dem Bindemittel beispielsweise eines Lacksystems reagiert. Entgegen der Offenbarung dieser Schrift weisen die Pigmente keine gute Adhäsion im Schwitzwassertest auf, da die hydrophobe Kupplungsreagenzien nicht über geeignete Gruppen zur Anbindung an das Lacksystem aufweisen.

**[0010]** Bei den meisten der im Stand der Technik verwendeten Verfahren wird  $\text{SiO}_2$  und/oder Aluminiumoxid als erste Schicht aufgebracht. Eine Ceroxidschicht wird meist im Anschluss daran oder als Mischoxidfällung zusammen mit weiteren Komponenten aufgebracht. Die Anbindung der Silane erfolgt dann in der Regel in einer Mischfällung mit der Fällung der Metallhydroxide in wässriger Lösung. Aufgrund der Mischfällung der Hydroxide und des Silansystems ist die Effektivität der Oberflächenbelegung mit dem oligomeren Silansystem gering. Folglich werden unverhältnismäßig große Mengen der teuren Silane eingesetzt, was die Rohstoffkosten unnötig erhöht.

**[0011]** In der EP 1 084 198 B1 sind Effektpigmente beschrieben, die aufgrund ihrer Oberflächenmodifizierung mit reaktiven Orientierungsmitteln, sehr gute Haftfestigkeiten zum Basislack aufweisen. Die EP 1 084 198 B1 offenbart vor diesem Hintergrund jedoch keine wetterstabilen Perlglanzpigmente.

**[0012]** In der DE 103 19 937 A1 sind organofunktionelle oberflächenbeschichtete Metalloxide beschrieben. Die Metalloxide werden mit  $\alpha$ -Silanen oberflächenmodifiziert. Es sind jedoch in keiner Weise Perlglanzpigmente und die damit verbundenen Anforderungen erwähnt.

**[0013]** Aufgabe der Erfindung ist es, Metalloxid-haltige Perlglanzpigmente mit einem einfach aufgebauten Schichtaufbau und einer gegenüber dem Stand der Technik generell verbesserten Wetterstabilität bereit zu stellen. Der schützende Schichtaufbau soll insbesondere einen wirksamen Schutz gegenüber einer durch UV-Licht induzierten photokatalytischen Aktivität des Pigmentes geben, ohne die optischen Eigenschaften des Pigmentes wie Glanz wesentlich zu beeinträchtigen. Zudem ist erwünscht, daß die Metalloxid-haltigen Perlglanzeffektpigmente gute anwendungstechnische Eigenschaften insbesondere im Schwitzwassertest aufweisen.

**[0014]** Die Wirkungsweise dieses schützenden Schichtaufbaus soll gegenüber dem Stand der Technik verbessert sein. Weiterhin sollen die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente mit einer organisch-chemischen Nachbeschichtung versehen werden, die sehr gutes Orientierungsverhalten der Perlglanzpigmente im Lack bei gleichzeitiger hervorragender Anbindung an das Bindemittel (sehr gute Haftfestigkeit) ermöglicht. Die Pigmente sollen einen verbesserten Schwitzwassertest aufweisen und hier insbesondere Verbesserungen hinsichtlich der Kriterien Adhäsion, Quellung, Blasengrad und DOI im Basislack-Klarlacksystem.

**[0015]** Die Aufgabe wird gelöst durch Bereitstellung eines Perlglanzpigmentes mit Metalloxid-haltigem, plättchenförmigen Substrat und mit einer ersten und einer zweiten Schutzschicht, wobei das Metalloxid einen Brechungsindex von größer als 1,8 hat, gelöst, wobei

- a) die erste Schutzschicht Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid umfaßt,
- b) die zweite Schutzschicht im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus  $\text{SiO}_2$  besteht, wobei die zweite Schutzschicht nach der ersten Schutzschicht angeordnet ist und zwischen der ersten und der zweiten Schutzschicht Metalloxidschichten, die verschieden von Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und  $\text{SiO}_2$  sind, angeordnet sein können, wobei
- c) die zweite Schutzschicht eine organisch-chemische Nachbeschichtung aufweist und die organisch-chemische Nachbeschichtung wenigstens ein über wenigstens ein Sauerstoffatom an der zweiten Schutzschicht gebundenes  $\alpha$ -Silan mit der Formel



umfasst, wobei  $1 + n + m \geq 3$ ;  $m = 0 - 2$ ;  $n = 1 - 3$  ist und

$\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder ein  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, in den jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann,  $\text{R}^x$  ein Wasserstoffatom oder linearer, verzweigter und/oder cyclischer  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -Kohlenwasserstoff oder Arylrest sein kann, und

Y eine mit einem Bindemittelsystem reaktive funktionelle Bindungsgruppe ist.

**[0016]** Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 24, das die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Suspendieren von Metalloxid-haltigem, plättchenförmigen Substrat in einer Flüssigphase, wobei das Metalloxid einen Brechungsindex von größer als 1,8 hat,
- (b) Aufbringen einer Schicht mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid auf das plättchenförmige Substrat,
- (c) optionales Aufbringen einer oder mehrerer Metalloxidschichten auf das in Schritt (b) beschichtete Pigment,
- (d) Aufbringen einer im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus SiO<sub>2</sub>-bestehenden Schicht auf das in Schritt (b) oder Schritt (c) beschichtete Pigment,
- (e) Beschichten der Pigmentes nach Schritt d) mit einer organisch-chemischen Nachbeschichtung umfassend wenigstens ein α-Silan mit der Formel



wobei  $1 \leq n + m \leq 3$ ;  $m = 0 - 2$ ;  $n = 1 - 3$  ist und

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest, in den jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder P= ersetzt sein können,

wobei R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann,

R<sup>x</sup> ein Wasserstoffatom oder linearer, verzweigter und/oder cyclischer C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoff- oder Arylrest, wobei R<sup>x</sup> gleich oder verschieden sein kann und

X eine hydrolysier- und kondensationsfähige Gruppe ist, die aus der Gruppe, die aus Alkoxy, Hydroxy, Acetyloxy, Halogen und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird und

Y eine mit einem Bindemittelsystem reaktive funktionelle Bindungsgruppe ist.

**[0017]** Bevorzugte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Effektpigmentes und des erfindungsgemäßen Verfahrens sind jeweils in den Unteransprüchen angegeben.

**[0018]** Erfindungsgemäß besteht die zweite Schutzschicht im wesentlichen aus SiO<sub>2</sub>, Vorzugsweise besteht die zweite Schutzschicht vollständig aus SiO<sub>2</sub>. Im Sinne der Erfindung wird unter einer im wesentlichen aus SiO<sub>2</sub>-bestehenden Schutzschicht verstanden, daß die Schutzschicht zu wenigstens 80 Gew.-%, weiter bevorzugt zu wenigstens 90 Gew.-%, noch weiter bevorzugt zu wenigstens 95 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub> besteht. Äußerst bevorzugt besteht diese Schutzschicht zu wenigstens 98 Gew.-% aus SiO<sub>2</sub>. Die Angabe Gew.-% bezieht sich dabei auf das Gesamtgewicht der SiO<sub>2</sub>-haltigen Schutzschicht.

**[0019]** Überraschenderweise weisen die erfindungsgemäßen wetterstabilen Perlglanzpigmente mit einer organisch-chemischen Nachbeschichtung, die mindestens ein α-Silan der Formel -O(4-n-m)-Si(-R<sup>1</sup>)<sub>m</sub>-(CH<sub>2</sub>-Y)<sub>n</sub> umfasst, eine nach Schwitzwasserbelastung bessere Adhäsion (in der Gitterschnittprüfung gemäß DIN EN ISO 2409) in einem Bindemittelsystem, beispielsweise eines Lackes, auf, so daß im Schwitzwassertest, beispielsweise eines Lackes, eine deutlich verbesserte Beständigkeit erhalten wird. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß auch die Abbildeschärfe (DOI, distinctness of image) verbessert ist.

**[0020]** Die im Stand der Technik bekannten organisch-chemischen Nachbeschichtungen von wetterstabilen Perlglanzpigmenten verwenden unter anderem auch organofunktionelle Silane. Bei diesen organofunktionellen Silanen handelt es sich entweder um Alkylsilane oder um funktionelle γ-Silane, bei denen die funktionelle Gruppe über einen C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Spacer (Propylen) an das Si-Atom gebunden ist..

**[0021]** Werden anstelle der herkömmlichen γ-Silane α-Silane der Formel (I) verwendet, so erhält man überraschenderweise vorteilhafte Eigenschaften in Bezug auf den Schwitzwassertest nach DIN 50 017. Insbesondere das Quellverhalten nach DIN 53230 und der DOI (distinctness of image) sind gegenüber dem Stand der Technik verbessert.

**[0022]** Bei den erfindungsgemäß verwendeten Silanen handelt es sich um sogenannte α-Silane. Von diesen Silanen ist bekannt, das sie gegenüber den konventionellen γ-Silanen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen (z.B. J. Pfeiffer, und V. Stanjek, farbe + lack 111, 2005(11), S. 38–43). So sind insbesondere die Hydrolyse-

und Kondensationsreaktionen gegenüber vergleichbaren  $\gamma$ -Silanen beschleunigt.

**[0023]** Der Rest  $R^1$  der Formel (I) ist ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder ein  $C_1$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, in den jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N-, -N=N-, oder P= ersetzt sein können, wobei  $R^1$  gleich oder verschieden sein kann.

**[0024]** Bevorzugt ist  $R^1$  ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_8$ -Kohlenwasserstoffrest und ganz besonders bevorzugt ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffrest oder ein Acetylrest. Am meisten bevorzugt ist  $R^1$  eine Ethyl- oder eine Methylgruppe. Derartige  $\alpha$ -Silane besitzen durch diesen Kohlenwasserstoffrest zusätzliche hydrophobe Eigenschaften, wobei die Hydrophobizität mit abnehmender Kettenlänge von  $R^1$  abnimmt.

**[0025]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante ist der Si-C gebundene  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest  $R^1$  mit wenigstens einer mit einem Bindemittelsystem reaktiven funktionellen Bindungsgruppe substituiert, wobei die reaktive funktionelle Bindungsgruppe aus der Gruppe, die aus -CN, -NCO, -NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -COOH, -COOR<sup>x</sup>, -Acryl-, -Methacryl-, -Epoxy, Ureido, -SH, -OH, -CONR<sup>x</sup><sub>2</sub> und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.

**[0026]** Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist in Formel (I)  $n = 1$  und  $m = 0$ , so daß das  $\alpha$ -Silan keinen organischen Rest  $R^1$  aufweist.

**[0027]** Die funktionelle Gruppe Y weist eine ausreichende chemische Reaktivität auf, um eine chemische Bindung zum Bindemittel des Applikationsmediums oder mit einer Kunststoffkomponente eines Kunststoffes ausbilden zu können. In Abhängigkeit von dem Bindemittel des Applikationsmedium, beispielsweise eines Lackes oder einer Farbe oder eines Kunststoffes, wird die funktionelle Gruppe Y ausgewählt. Wenn in dem  $\alpha$ -Silan gemäß Formel (I)  $n = 2$  oder  $3$  ist, dann können die zwei oder drei funktionellen Gruppen Y gleich oder voneinander verschieden sein. Y kann beispielsweise eine -CN, -NCO, -NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -CHNR<sup>x</sup><sub>2</sub>,  $CH_2$ -NR<sup>x</sup>, Morpholino, -COOH, -COOR<sup>x</sup>, -OC(O)C(R)CH<sub>2</sub>, -Epoxy, bevorzugt Glycidoxy, -C(O)-NH-C(O)-NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -SH, -OH oder Mischungen davon sein.

**[0028]**  $R^x$  kann beispielsweise ein Wasserstoffatom oder linearer, verzweigter und/oder cyclischer  $C_1$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoff- oder Arylrest sein, wobei  $R^x$ , wenn mehrere  $R^x$  an einem  $\alpha$ -Silan gemäß Formel (I) vorhanden sind, gleich oder unabhängig voneinander verschieden sein können.

**[0029]** Bevorzugt ist Y eine -NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -CHNR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-NR<sup>x</sup> oder -CHNH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> Gruppe, wobei  $R^x$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein linearer oder verzweigter und/oder cyclischer Alkylrest oder ein Arylrest mit 4 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 5 bis 8 C-Atomen, sein kann. Im Fall von Cycloalkylresten können bei der Variante Y = -NR<sup>x</sup><sub>2</sub> die beiden  $R^x$ -Reste ein Cycloalkyl, welches das N-Atom, vorzugsweise symmetrisch, zu einem entsprechenden Heterozyklusring einschließt (z.B. C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N - = Piperidyl), symbolisieren. Die Cycloalkylreste können auch weitere Heteroatome wie Sauerstoff und/oder Schwefel enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich bei  $R^x$  um relativ hydrophobe Reste, wie beispielsweise einen Phenyl-, Morpholino- oder Cyclohexylrest. Durch derartige Funktionen erhält das Silan und damit auch die Oberfläche der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente relativ hydrophobe Eigenschaften, hat jedoch aufgrund der Aminohaftgruppe noch eine gute Anbindung an das Bindemittel.

**[0030]** Gemäß Formel (I) kann das  $\alpha$ -Silan (4-n-m) Sauerstoffatome aufweisen, wobei mindestens eines dieser Sauerstoffatome eine Bindung, vorzugsweise eine kovalente Bindung, mit der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche des Perlglanzpigmentes eingeht. Für den Fall (4-n-m) = 2 oder 3 können die weiteren Sauerstoffatome entweder ebenfalls an die Perlglanzoberfläche anbinden oder aber auch zwischen benachbarten Silanen untereinander unter Kondensation Bindungen ausbilden. Weiterhin ist es möglich, dass diese Sauerstoffatome noch zu einer noch nicht kondensierten Hydroxy- oder einer nicht hydrolysierten Alkoxygruppe gehören.

**[0031]** Verwendbare  $\alpha$ -Silane der Formel (I) sind kommerziell von der Fa. Wacker, Burghausen, Deutschland unter dem Markennamen Geniosil und entsprechender Handelsnummer erhältlich.

**[0032]** Beispielsweise handelt es sich um:  
Aminomethyldimethylmethoxysilan, Aminomethylmethyldimethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, N-Methylaminomethyldimethylmethoxysilan, N-Methylaminomethylmethyldimethoxysilan, N-Methylaminomethyltrimethoxysilan,

N-Ethylaminomethyldimethylmethoxysilan,  
 N-Ethylaminomethylmethyldimethoxysilan, N-Ethylaminomethyltrimethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyltri-  
 methoxysilan,  
 N-Cyclohexylaminomethylmethyldimethoxysilan, N-Phenylaminotrimethoxysilan,  
 N-Phenylaminomethyltrimethoxysilan,  
 N,N-Dimethylaminomethyldimethylmethoxysilan,  
 N,N-Dimethylaminomethylmethyldimethoxysilan,  
 N,N-Dimethylaminomethyltrimethoxysilan,  
 N,N-Diethylaminomethyldimethylmethoxysilan,  
 N,N-Diethylaminomethylmethyldimethoxysilan,  
 N,N-Diethylaminomethyltrimethoxysilan,  
 N,N-Dipropylaminomethyldimethylmethoxysilan  
 N,N-Dipropylaminomethylmethyldimethoxysilan,  
 N,N-Dipropylaminomethyltrimethoxysilan,  
 N,N-Methylethylaminomethyldimethylmethoxysilan,  
 N,N-Methylethylaminomethylmethyldimethoxysilan,  
 N,N-Methylethylaminomethyltrimethoxysilan,  
 Anilinomethyldimethylmethoxysilan,  
 Anilinomethylmethyldimethoxysilan, Anilinomethyltrimethoxysilan, Morpholinomethyldimethylmethoxysilan,  
 Morpholinomethylmethyldimethoxysilan,  
 Morpholinomethyltrimethoxysilan,  
 N,N,N-Trimethylammoniummethyldimethylmethoxysilan,  
 N,N,N-Trimethylammoniummethylmethyldimethoxysilan,  
 N,N,N-Trimethylammoniummethyltrimethoxysilan,  
 N,N,N-Triethylammoniummethyldimethylmethoxysilan,  
 N,N,N-Triethylammoniummethylmethyldimethoxysilan,  
 N,N,N-Triethylammoniummethyltrimethoxysilan,  
 Acryloxymethyldimethylmethoxysilan, Acryloxymethylmethyldimethoxysilan, Acryloxymethyltrimethoxysilan,  
 Methacryloxymethyldimethylmethoxysilan, Methacryloxymethylmethyldimethoxysilan, Methacryloxymethyltri-  
 methoxysilan, Isocyanatomethyldimethylmethoxysilan, Isocyanatomethylmethyldimethoxysilan, Isocyanatom-  
 ethyltrimethoxysilan,  
 Methylcarbamatomethyldimethylmethoxysilan,  
 Mercaptornethyltrimethoxysilan, Glycidoxymethyldimethylmethoxysilan, Glycidoxymethylmethyldimethoxysi-  
 lan, Glycidoxymethyltrimethoxysilan, Aminomethyldimethylethoxysilan, Aminomethylmethyldiethoxysilan,  
 Aminomethyltriethoxysilan, N-Methylaminomethyldimethylethoxysilan, N-Methylaminomethylmethyldiethoxy-  
 silan, N-Methylaminomethyltriethoxysilan, N-Ethylaminomethyldimethylethoxysilan, N-Ethylaminomethylme-  
 thyldiethoxysilan,  
 N-Ethylaminomethyltriethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethyltriethoxysilan, N-Cyclohexylaminomethylmethyldi-  
 ethoxysilan, N-Phenylaminotriethoxysilan, N-Phenylaminomethyltriethoxysilan, N,N-Dimethylaminomethyl-  
 dimethylethoxysilan  
 N,N-Dimethylaminomethylmethyldiethoxysilan,  
 N,N-Dimethylaminomethyltriethoxysilan,  
 N,N-Diethylaminomethyldimethylethoxysilan  
 N,N-Diethylaminomethylmethyldiethoxysilan  
 N,N-Diethylaminomethyltriethoxysilan, N,N-Dipropylaminomethyldimethylethoxysilan,  
 N,N-Dipropylaminomethylmethyldiethoxysilan,  
 N,N-Dipropylaminomethyltriethoxysilan,  
 N,N-Dipropylaminomethyltriethoxysilan,  
 N,N-Methylethylaminomethyldimethylethoxysilan.  
 N,N-Methylethylaminomethylmethyldiethoxysilan,  
 N,N-Methylethylaminomethyltriethoxysilan,  
 Anilinomethyldimethylethoxysilan, Anilinomethylmethyldiethoxysilan, Anilinomethyltriethoxysilan, Morpholi-  
 nomethyldimethylethoxysilan, Morpholinomethylmethyldiethoxysilan, Morpholinomethyltriethoxysilan,  
 N,N,N-Trimethylammoniummethyldimethylethoxysilan,  
 N,N,N-Trimethylammoniummethylmethyldiethoxysilan,  
 N,N,N-Trimethylammoniummethyltriethoxysilan,  
 N,N,N-Triethylammoniummethyldimethylethoxysilan,  
 N,N,N-Triethylammoniummethylmethyldiethoxysilan,  
 N,N,N-Triethylammoniummethyltriethoxysilan,  
 Acryloxymethyldimethylethoxysilan, Acryloxymethylmethyldiethoxysilan, Acryloxymethyltriethoxysilan,  
 Methacryloxymethyldimethylethoxysilan, Methacryloxymethylmethyldiethoxysilan, Methacryloxymethyltrietho-

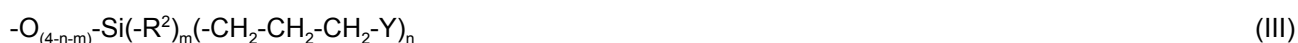
xysilan, Isocyanatomethylmethylethoxysilan, Isocyanatomethylmethyldiethoxysilan, Isocyanatomethyltrietoxysilan, Methylcarbamatomethylmethylethoxysilan, Methylcarbamatomethylmethyldiethoxysilan, Methylcarbamatomethyltriethoxysilan, Mercaptomethylmethylethoxysilan, Mercaptomethylmethyldiethoxysilan, Mercaptomethyltriethoxysilan, Glycidoxymethylmethylethoxysilan, Glycidoxymethylmethyldiethoxysilan oder Glycidoxymethyltriethoxysilan oder Mischungen hiervon.

**[0033]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform besteht die organisch-chemische Nachbeschichtung aus einem oder mehreren voneinander verschiedenen  $\alpha$ -Silanen mit der Formel (I)  $-O_{(4-n-m)}-Si(-R^1)_m(-CH_2-Y)_n$ .

**[0034]** Bei bevorzugten Ausführungsformen ist in Formel (I)  $n = 1$  und  $m = 1$ . Weiterhin ist bevorzugt, daß der Rest  $R^1$  ein unsubstituierter  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt eine Methylgruppe, ist. Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante ist  $n = 1$  und  $m = 0$ .

**[0035]** Gemäß einer weiteren Variante der vorliegenden Erfindung enthält die organisch-chemische Nachbeschichtung kein Silan ohne funktionelle Bindungsgruppe Y und ohne funktionelle Bindungsgruppen bei  $R^1$ . Es hat sich überraschend gezeigt, daß die Anwendungseigenschaften im Schwitzwassertest und bei der Abbildungsschärfe (DOI) der erfindungsgemäßen Metalloxid-haltigen Perlglanzpigmente noch weiter verbessert werden können, wenn keine Silane ohne funktionelle Bindungsgruppe, also beispielsweise keine Alkylsilane, in der organisch-chemischen Nachbeschichtung enthalten sind.

**[0036]** Bei einer weiteren Ausführungsform umfasst die organisch-chemische Nachbeschichtung des erfindungsgemäßen Perlglanzpigmentes zusätzlich wenigstens ein  $\gamma$ -Silan mit der Formel (III)



wobei  $1 \leq n + m \leq 3$ ;  $m = 0 - 2$ ;  $n = 1 - 3$  ist und

$R^2$  ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder  $C_1$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N-, -N=N-, oder P= ersetzt sein können, wobei

$R^2$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann, und  $R^x$  ein Wasserstoffatom oder linearer, verzweigter und/oder cyclischer  $C_1$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoff- oder Arylrest ist und Y eine mit einem Bindemittelsystem oder einer Kunststoffkomponente funktionelle Bindungsgruppe ist.

**[0037]** Die Gruppe  $R^2$  ist vorzugsweise ein Si-C gebundener  $C_1$ - $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt um einen  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffrest und besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl.

**[0038]** Es hat sich überraschend gezeigt, daß die gleichzeitige Verwendung von  $\alpha$ -Silan(en) und  $\gamma$ -Silan(en) die anwendungstechnischen Eigenschaften wie Schwitzbeständigkeit und Abbildungsschärfe (DOI) ebenfalls verbessert.

**[0039]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Si-C gebundene  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest  $R^2$  mit wenigstens einer mit einem Bindemittelsystem reaktiven funktionellen Bindungsgruppe substituiert, wobei die reaktive funktionelle Bindungsgruppe aus der Gruppe, die aus -CN, -NCO, -NR<sup>x</sup>, -COOH, -COOR<sup>x</sup>, -Acryl, -Methacryl, -Epoxy, -SH, -OH, Ureido, -CONR<sup>x</sup> und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.

**[0040]** Die mit einem Bindemittelsystem oder einer Kunststoffkomponente reaktive funktionelle Bindungsgruppe Y wird bevorzugt aus der Gruppe, die aus Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Amino-,  $\gamma$ -(2-Aminoethyl)amino-, Cyanat-, Isocyanat-, Epoxy-, Hydroxy-, Thiol-, Ureido-, Carboxylgruppen und Mischungen davon besteht, ausgewählt.

**[0041]** Bevorzugt ist in Formel (III)  $n = 1$  und  $m = 1$ . Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsformen ist in Formel (III)  $n = 1$  und  $m = 0$ .

**[0042]** Derartige  $\gamma$ -Silane sind kommerziell verfügbar und werden beispielsweise von der Fa. Degussa, Rheinfelden, Deutschland, hergestellt und unter dem Handelsnamen „Dynasylan<sup>®</sup>“ vertrieben. Weitere Produkte können von der Fa. OSi Specialties (Silquest<sup>®</sup>-Silane) oder von der Fa. Wacker (Standard- $\gamma$ -Silane aus der

GENIOSIL<sup>®</sup>-Produktgruppe) bezogen werden.

**[0043]** Beispiele hierfür sind 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (Dynasytan MEMO, Silquest A-174NT), Vinyltri(m)ethoxysilan (Dynasytan VTMO bzw. VTEO, Silquest A-151 bzw. A-171), 3-Mercaptopropyltri(m)ethoxysilan (Dynasytan MTMO oder 3201; Silquest A-189), 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan (Dynasytan GLYMO, Silquest A-187), tris-(3-Trimethoxysilylpropyl)isocyanurat (Silquest Y-11597), gamma-Mercaptopropyltrimethoxysilan (Silquest A-189), Bis-(3-Triethoxysilylpropyl)polysulfid (Silquest A-1289), gamma-Isocyanatopropyltrimethoxysilan (Silquest A-Link 35, GENIOSIL GF40) oder 3-(Triethoxysilyl)propylbernsteinsäureanhydrid (GENIOSIL GF 20).

**[0044]** Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das die SiO<sub>2</sub>-Schicht modifizierende organofunktionelle Silangemisch neben wenigstens einem α-Silan wenigstens ein aminofunktionelles γ-Silan. Die Aminofunktion ist eine funktionelle Gruppe, die mit den meisten in Bindemitteln, beispielsweise von Lacken oder Farben, vorhandenen Gruppen verschiedene chemische Wechselwirkungen oder Reaktionen eingehen kann. Dies kann eine kovalente Bindung, wie z.B. mit Isocyanat- oder Carboxylatfunktionen des Bindemittels, oder Wasserstoffbrückenbindungen wie mit OH- oder COOR- Funktionen oder auch ionische Wechselwirkungen beinhalten. Ein aminofunktionelles γ-Silan ist daher für den Zweck der chemischen Anbindung des Effektpigmentes an verschiedenartige Bindemittel sehr gut geeignet.

**[0045]** Bevorzugt werden hierzu folgende Verbindungen genommen:

Aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan AMMO; Silquest A-1110), Aminopropyltriethoxysilan (Dynasytan AMEO) oder N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (Dynasytan DAMO, Silquest A-1120) oder N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilan, Bis-(gammatriethoxysilylpropyl)amin (Silquest A-1170), N-ethyl-gammaaminoisobutyltrimethoxysilan (Silquest A-Link 15), N-Phenyl-gammaaminopropyltrimethoxysilan (Silquest Y-9669) und deren Mischungen.

**[0046]** Bei einer weiterhin besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt die organisch-chemische Nachbeschichtung ein oder mehrere α-Silane mit der Formel  $-O_{(4-n-m)}-Si(-R^1)_m(-CH_2-Y)_n$  und ein oder mehrere γ-Silane mit der Formel  $-O_{(4-n-m)}Si(-R^2)_m(-CH_2-CH_2-CH_2-Y)_n$ .

**[0047]** Besonders bevorzugt besteht die organisch-chemische Nachbeschichtung aus den vorstehend genannten α-Silane und γ-Silane.

**[0048]** Das Mischungsverhältnis von α-Silan(en) zu γ-Silan(en) beträgt vorzugsweise 1:10 bis 10:1 mol-%. und bevorzugt 1:5 bis 5:1 mol-%. und besonders bevorzugt 1:3 bis 3:1 mol-%.

**[0049]** Bei weiteren bevorzugten Ausführungsformen umfaßt die organisch-chemische Nachbeschichtung ein oder mehrere Silane der Formel



und/oder ein oder mehrere Silane der Formel



Hierbei ist x eine natürliche Zahl im Bereich  $3 < x < 20$ .

**[0050]** Y, R<sup>1</sup>, m und n haben die gleiche Bedeutung bzw. Wertigkeiten wie oben angegeben.

**[0051]** Der Anteil der organisch-chemischen Nachbeschichtung liegt bevorzugt zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes. Der Anteil des mindestens einen α-Silans beträgt bevorzugt zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes.

**[0052]** Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass eine ausgezeichnete UV- und Wetterstabilität von Perlglanzpigmenten erreicht wird durch ein Perlglanzpigment mit Metalloxid-haltigem, plättchenförmigen Substrat, welches auf dem plättchenförmigem Substrat eine erste Schutzschicht, umfassend eine vorzugsweise direkt auf dem Metalloxid-haltigen, plättchenförmigen Substrat aufgebraachte Schicht mit oder aus Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und im weiteren Schichtaufbau eine Schicht aus SiO<sub>2</sub>, die eine organisch-chemische Nachbeschichtung, wie im Anspruch 1 angegeben, besitzt, aufgebracht ist.



**[0053]** Trotz des niedrigen Brechungsindex von  $\text{SiO}_2$  weisen die Pigmente überraschenderweise einen sehr guten Glanz auf. Es hat sich ferner überraschend gezeigt, dass bereits dünne Schichtdicken an  $\text{SiO}_2$  für eine hohe UV-Stabilität ausreichend sind. Dies im Hinblick auf die Ausführungen in der DE 4207723 A1, S. 2, Zeile 19–21: „Mit Silicat- bzw. mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtete Pigmente sind schwer dispergierbar und weisen zusätzlich Glanzeinbußen in Druckfarben und Lackabstrichen auf“ nicht zu erwarten.

**[0054]** Die Menge an eingesetztem Cer, vorzugsweise in Form von Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid, liegt vorzugsweise zwischen 0,05 bis 3,0 Gew.-%, weiter vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-% und bevorzugt zwischen 0,2 und 0,7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes. Der Gewichtsanteil sollte, bezogen auf die eingesetzte Menge an Pigment, vorzugsweise nicht über 1,0 Gew.-% liegen, da andernfalls Verluste der optischen Qualität des Pigmentes zu stark sein könnten. Unterhalb eines Gewichtsanteils von 0,1 Gew.-% wiederum ist die zusätzliche UV-Stabilisierung in der Regel nicht ausgeprägt genug.

**[0055]** Im Einzelfall kann der Gewichtsanteil von der Feinheit und damit einhergehend von der spezifischen Oberfläche des Perlglanzpigmentes sowie von der Schichtdicke der  $\text{TiO}_2$ -Schicht abhängen. Feinere Pigmente und dickere  $\text{TiO}_2$ -Schichten können auch einen höheren Gehalt an Ceroxid und/oder Cerhydroxid und/oder Ceroxidhydrat erfordern.

**[0056]** Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente liegt vorzugsweise bei einem Anteil von 0,5 bis 8 Gew.-% des Pigmentes, bevorzugt von 0,6 bis 7 Gew.-%, weiter bevorzugt von 0,7 Gew.-% bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,8 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes. Auch hier kann im Einzelfall die  $\text{SiO}_2$ -Menge von der Feinheit und damit einhergehend von der spezifischen Oberfläche des Perlglanzpigmentes sowie von der Schichtdicke der  $\text{TiO}_2$ -Schicht abhängen. Feinere Pigmente und dickere  $\text{TiO}_2$ -Schichten können ebenfalls einen höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalt erfordern. Oberhalb von 8 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  beobachtet man im allgemeinen keinerlei weitere Verbesserung der Wetter- und UV-Stabilität. Oft sogar werden die Eigenschaften schlechter, vermutlich da die dickeren Schutzschichten spröde und/oder brüchig sind und leichter Risse entstehen, so dass die Photoaktivität des beschichteten  $\text{TiO}_2$  nicht mehr wirksam genug unterdrückt wird. Unterhalb von 0,5 Gew.-% kann die schützende Wirkung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu gering sein.

**[0057]** In der  $\text{SiO}_2$ -Schicht können neben  $\text{SiO}_2$  auch Hydroxide, Suboxide und/oder Oxidhydrate des Siliziums enthalten sein.

**[0058]** Es wird vermutet, dass die besseren Wetter- und UV-Beständigkeiten der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente u.a. auf die optimale Schichtenfolge der beiden Oxide zurückzuführen ist. Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid ist als sehr wirksames Mittel zur Unterdrückung der photochemischen Aktivität von  $\text{TiO}_2$  an sich bekannt. Die Wirksamkeit beruht wohl vor allem auf dem bekannten Ce(III)/Ce(IV) Redoxsystem. Hierdurch können Radikale, die infolge der photochemischen Aktivität des  $\text{TiO}_2$  an dessen Oberfläche generiert werden, wirksam abreagieren. Offenbar ist diese Reaktion besonders wirksam, wenn Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid bereits als erste Schicht mit direktem Kontakt zur  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche des vorgelegten Pigments abgeschieden wird.

**[0059]** Bei der vorliegenden Erfindung ist es daher bevorzugt, die Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid -Schicht direkt auf der  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufzubringen. Die Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid-Schicht muß aber nicht direkt auf der  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufgebracht werden. Die Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxidschicht wird vorzugsweise durch alleinige Fällung, d.h. nicht als Mischfällung aufgebracht, so dass die Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxidschicht vorzugsweise im wesentlichen frei von weiteren Metalloxiden ist.

**[0060]** Bevorzugt ist die Cer-haltige Schicht aus Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid eine diskrete Schicht, die mit der darunterliegenden Schicht, beispielsweise Metalloxidschicht wie Titanoxidschicht, keine Mischschicht ausbildet.

**[0061]** Des weiteren ist es bevorzugt, die  $\text{SiO}_2$ -Schicht direkt auf der Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxidschicht aufzubringen. Äußerst bevorzugt wird die  $\text{SiO}_2$ -Schicht aus einem überwiegend organischen Lösungsmittelgemisch unter Verwendung von Sol-Gel-Verfahren, wie nachstehend erläutert, aufgebracht. Es ist ferner bevorzugt, dass die  $\text{SiO}_2$ -Schicht ebenfalls eine diskrete Schicht ist, die mit der darunterliegenden Cerhaltigen Schicht aus Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid keine Mischschicht ausbildet.

**[0062]** Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen mithin vorzugsweise einen Schutzschichtaufbau aus einer Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxidschicht, direkt nachfolgend einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht, auf die die angegebene Oberflächenmodifizierung mit wenigstens einem  $\alpha$ -Silan mit wenigstens einer funktionellen Bindungsgruppe aufgebracht ist. Dieser Schutzschichtaufbau wird vorzugsweise direkt auf eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufgebracht.

**[0063]** Die nachfolgende  $\text{SiO}_2$ -Schicht, d.h. die zweite Schutzschicht, stellt in jedem Fall eine weitere Barriere dar. Sie schützt die Perlglanzpigmentoberfläche vor eindringendem Wasser und hält umgekehrt radikalische Spezies, die die Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxidschicht möglicherweise passiert haben, zurück.

**[0064]** Zudem kann die Silikatschicht auch vermutlich aufgrund ihrer elektronischen Natur stabilisierend wirken. Es wird vermutet, dass die energetische Lage der Bandkanten von  $\text{SiO}_2$  im Vergleich zu jener von  $\text{TiO}_2$  derart günstig ist, dass der Transfer insbesondere von Löchern, aber auch von Elektronen, die nach Absorption von UV-Photonen im Halbleiter  $\text{TiO}_2$  entstehen, an die Grenzfläche des Pigmentes wirksam unterdrückt wird („Diodeneffekt“).

**[0065]** Eine weitere erfindungsgemäße Ausführung besteht darin, dass das plättchenförmige Substrat eine oder mehrere Metalloxidschichten, vorzugsweise eine Schicht aus Zinnoxid, aufweist. Die Schicht aus Zinnoxid kann aufgebracht werden, wie beispielsweise in Beispiel 1 und 5 der DE 3535818 A1 beschrieben, die hiermit unter Bezugnahme aufgenommen wird. Diese Schicht wird vorzugsweise bereits beim Herstellungsprozess des Substrates aufgebracht und anschließend calciniert.

**[0066]** Zinnoxid wird bei der Herstellung von Perlglanzpigmenten verwendet, um einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht, die auf das Substrat, vorzugsweise Glimmerplättchen, gefällt wird, eine Rutilstruktur zu induzieren.  $\text{TiO}_2$  wächst auf Glimmer in einer Anatasstruktur auf, die aufgrund ihrer höheren Photoaktivität unerwünscht ist. Eine Vorbeschichtung des Substrats mit  $\text{SnO}_2$  jedoch induziert eine Rutilmodifikation der nachfolgenden  $\text{TiO}_2$ -Schicht, da beide Oxide eine ähnliche Kristallstruktur aufweisen.

**[0067]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass eine zusätzliche Beschichtung mit  $\text{SnO}_2$  nach einer  $\text{TiO}_2$ -Beschichtung, d.h. vor Aufbringung der ersten Schutzschicht aus oder mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und der zweiten Schutzschicht aus  $\text{SiO}_2$  die Wetterstabilität nochmals steigert. Die  $\text{SnO}_2$ -Schicht wird dabei vorzugsweise direkt auf die  $\text{TiO}_2$ -Schicht aufgebracht.

**[0068]** Bei weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsformen können zwischen der ersten Schutzschicht aus oder mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und der zweiten Schutzschicht aus  $\text{SiO}_2$  weitere Schichten, vorzugsweise Metalloxidschichten, angeordnet sein. Bei diesen Metalloxiden handelt es sich bevorzugt um  $\text{ZrO}_2$ .

**[0069]** Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die erste Schutzschicht aus Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und die zweite Schutzschicht aus  $\text{SiO}_2$ .

**[0070]** Als Perlglanzpigmente können alle gängigen kommerziell erhältlichen Pigmente eingesetzt werden, wie beispielsweise die nachstehend angeführten.

**[0071]** Die Perlglanzpigmente weisen ein plättchenförmiges Substrat auf, welches vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus Glimmer, Talkum, Sericit, Kaolin sowie  $\text{SiO}_2$ -, Glas-, Graphit-,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen und deren Mischungen, ausgewählt wird. Bevorzugte Substrate sind hierbei natürlicher oder synthetischer Glimmer,  $\text{SiO}_2$ -, Glas-, oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen.

**[0072]** Bevorzugt sind  $\text{SiO}_2$ -, Glas-, oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen als Substrate, deren Standardabweichung der Dickenverteilung geringer als 20%, bevorzugt geringer als 15% und besonders bevorzugt geringer als 10% ist. Diese Substrate verfügen über besonders glatte Oberflächen. Mit diesen Substraten lassen sich daher besonders farbintensive Perlglanzpigmente mit starken Farbflops herstellen.

**[0073]** Besonders bevorzugt sind hierbei Glasplättchen, da diese am leichtesten herzustellen sind. Ganz besonders bevorzugt ist die mittlere Dicke der Glasplättchen geringer als 500 nm und noch weiter bevorzugt geringer als 350 nm. Derart dünne Glasplättchen eignen sich besonders gut für Automobilanwendungen, da hier die Schichtdicken der Basislackschichten sehr gering sind (12–15  $\mu\text{m}$ ) und der Trend zu noch geringeren Schichtdicken geht. Derart dünne Substrate sind die Voraussetzung für relativ dünne Perlglanzpigmente, die

erst sich in derart dünnen Lacksystemen optimal orientieren können. Optimal orientierte Pigmente bewirken auch optimale optische Eigenschaften wie beispielsweise Glanz und Farbflop.

**[0074]** Auf dieses niedrig brechende plättchenförmige Substrat werden weitere, bevorzugt hochbrechende, Schichten abgeschieden. Derartige Schichten werden vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus Metallchalkogeniden, insbesondere Metalloxiden, Metallhydroxiden, Metalloxydhydraten, Metallsuboxiden und Metallsulfiden, Metallfluoriden, Metallnitriden, Metallcarbiden und deren Mischungen, ausgewählt.

**[0075]** Bevorzugt werden die Substrate der Perlglanzpigmente mit einem mehrschichtigen Schichtaufbau mit oder aus Metalloxyd, Metallhydroxyd, Metallsuboxyd und/oder Metalloxydhydrat beschichtet, wobei die Reihenfolge der Schichten variabel ist. Die Metalloxide, Metallhydroxyde, Metallsuboxide und/oder Metalloxydhydrate können auch nebeneinander in derselben Schicht vorliegen.

**[0076]** Bevorzugt werden dabei die Substrate der Perlglanzpigmente mit einer oder mehreren Metalloxydschichten aus der Gruppe, bestehend aus oder umfassend  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  und deren Mischungen, beschichtet. Besonders bevorzugt sind  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**[0077]** Besonders bevorzugt ist  $\text{TiO}_2$  in der Rutilmodifikation.

**[0078]** Bei einer weiteren Ausführungsform weist der mehrschichtige Schichtaufbau eine Schichtenfolge auf, bei dem wenigstens eine hochbrechende Schicht und wenigstens eine niedrig brechende Schicht in alternierender Weise auf einem Substrat angeordnet sind.

**[0079]** Bei der alternierenden Anordnung ist es auch möglich, ein oder mehrere hochbrechende Schichten unmittelbar übereinander und nachfolgend ein oder mehrere niedrig brechende Schichten unmittelbar übereinander anzuordnen. Wesentlich ist jedoch, dass in dem Schichtaufbau hoch und niedrig brechende Schichten vorkommen.

**[0080]** Bevorzugt ist, dass der mehrschichtige Schichtaufbau eine Schichtenfolge aufweist, bei dem wenigstens eine hoch brechende Schicht, wenigstens eine niedrig brechende Schicht und wenigstens eine hoch brechende Schicht auf einem Substrat nacheinander angeordnet sind.

**[0081]** Auch bei dieser Variante können ein oder mehrere niedrig bzw. hoch brechende Schichten jeweils unmittelbar übereinander angeordnet sein. Wesentlich ist jedoch, dass in dem Schichtaufbau von innen nach außen hoch und niedrig und wiederum hoch brechende Schichten angeordnet sind.

**[0082]** Vorzugsweise enthält oder besteht die wenigstens eine hochbrechende Schicht aus Metalloxyd und/oder Metallhydroxyd aus der Gruppe, bestehend aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiFe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  und deren Mischungen. Die niedrig brechende Schicht enthält oder besteht vorzugsweise aus Metalloxyd und/oder Metallhydroxyd aus der Gruppe, bestehend aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon.

**[0083]** Perlglanzpigmente, die hoch und niedrig brechende Schichten aufweisen, ergeben besonders intensive Interferenzfarben. Insbesondere Perlglanzpigmente mit hoch brechenden und einer niedrig brechenden und wiederum einer hoch brechenden Schicht sind besonders bevorzugt. Eine Schichtfolge mit oder aus  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  und optional noch einer Schicht mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  intensive Goldtöne ergeben können und sind besonders bevorzugt.

**[0084]** Bei einer weiteren Ausführungsform bestehen die Perlglanzpigmente aus Glassplättchen als Substrate, welche beidseitig mit semitransparenten Metallschichten beschichtet sind.

**[0085]** Die Metalle der semitransparenten Metallschichten sind bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Aluminium, Chrom, Nickel, Gold, Platin, Palladium, Kupfer, Zink, deren Mischungen und deren Legierungen, ausgewählt. Die Dicken der semitransparenten Schichten liegen vorzugsweise in einem Bereich von ca. 2 bis ca. 30 nm, weiter bevorzugt von ca. 5 bis ca. 20 nm.

**[0086]** Als Metalloxyd-haltiges plättchenförmiges Substrat, welches erfindungsgemäß mit der Schutzdeckschicht versehen wird, werden vorzugsweise folgende Substrate verwendet:

- $\text{TiO}_2$  und/oder Eisenoxyd beschichteten Glimmerplättchen,

- TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichteten Glasplättchen,
- TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichteten Aluminiumoxidplättchen,
- TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichteten SiO<sub>2</sub>-Plättchen,
- Bismutoxychloridplättchen,
- reine TiO<sub>2</sub>-Plättchen sowie Mischungen all dieser Substrate.

**[0087]** Der Brechungsindex der Metalloxidschicht ist, um einen guten Perlglanzeffekt zu ergeben, größer als 1,8, bevorzugt größer als 2,2, weiter bevorzugt größer als 2,3, noch weiter bevorzugt größer als 2,4, und besonders bevorzugt 2,5 oder größer.

**[0088]** Bevorzugt werden bei der vorliegenden Erfindung mit TiO<sub>2</sub> beschichtete Substrate mit der vorstehend beschriebenen Schutzschicht versehen. Mit TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichtete Glimmerpigmente sind beispielsweise unter dem Namen PHOENIX® (Fa. Eckart) im Handel erhältlich. Mit TiO<sub>2</sub> und/oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Flakes werden unter dem Handelsnamen Xirallic® und entsprechend beschichtete SiO<sub>2</sub>-Flakes unter dem Handelsnamen Colorstream® von der Fa. Merck angeboten. Mit TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichtete Glasflakes werden z.B. von der Fa. Engelhard, USA unter der Bezeichnung Firemist® oder von der Fa. Merck, Darmstadt, unter der Bezeichnung MIRAVAL® angeboten. Auch mehrschichtige Interferenzpigmente, wie sie z.B. in der DE 19618569 beschrieben werden, bestehend aus einem Trägermaterial, das mit alternierenden Schichten von Metalloxiden mit niedriger und hoher Brechzahl beschichtet ist, können erfindungsgemäß nachbeschichtet werden.

**[0089]** Die vorgenannten Pigmente lassen sich hervorragend zunächst mit einer ersten Schutzschicht aus oder mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und dann mit einer zweiten Schutzschicht aus SiO<sub>2</sub> und nachfolgender organisch-chemischer Nachbeschichtung gegenüber der durch UV-Licht induzierten photokatalytischen Aktivität stabilisieren.

**[0090]** Das erfindungsgemäße Verfahren zur Bereitstellung der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente umfasst die folgenden Schritte:

- (a) Suspendieren von Metalloxid-haltigem, plättchenförmigen Substrat in einer Flüssigphase, wobei das Metalloxid einen Brechungsindex von größer als 1,8 hat,
- (b) Aufbringen einer Schicht mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid auf das plättchenförmige Substrat,
- (c) optionales Aufbringen einer oder mehrerer Metalloxidschichten auf das in Schritt (b) beschichtete Pigment,
- (d) Aufbringen einer im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus SiO<sub>2</sub>-bestehenden Schicht auf das in Schritt (b) oder Schritt (c) beschichtete Pigment,
- (e) Beschichten der Pigmentes nach Schritt d) mit einer organisch-chemischen Nachbeschichtung umfassend wenigstens ein α-Silan mit der Formel (III)



wobei  $1 \leq n + m \leq 3$ ;  $m = 0 - 2$ ;  $n = 1 - 3$  ist und

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest ist, in den jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N-, -N=N-, oder P= ersetzt sein können, wobei

R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann und

R<sup>x</sup> ein Wasserstoffatom oder ein linearer, verzweigter und/oder cyclischer C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoff- oder Arylrest sein kann und

X eine hydrolysier- und/oder kondensationsfähige Gruppe ist, die aus der Gruppe, die aus Alkoxy, Hydroxy, Acetyloxy, Halogen und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird und

Y eine mit einem Bindemittelsystem oder einer Kunststoffkomponente reaktive funktionelle Bindungsgruppe ist.

**[0091]** Y, R<sup>1</sup> und R<sup>x</sup> haben die gleichen Bedeutungen wie oben in Formel (I) angegeben.

**[0092]** Die Gruppe X ermöglicht aufgrund ihrer hydrolysier- und/oder kondensationsfähigen Eigenschaften die Bildung wenigstens einer -O-Si-Bindung zum Substrat. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Alkoxygruppen, besonders bevorzugt um Methoxygruppen und ganz besonders bevorzugt um Ethoxygruppen. Die Etho-

xygruppe hat den Vorteil, lediglich das toxikologisch unbedenkliche Ethanol freizusetzen.

**[0093]** Da die Hydrolysegeschwindigkeiten bei  $\alpha$ -Silanen generell deutlich erhöht sind, reagieren auch die Ethanolate im Vergleich zu den Methanolaten mit befriedigender Geschwindigkeit ab. Bei der Verwendung von  $\gamma$ -Silanen hingegen werden aufgrund der größeren Trägheit der Ethanolate häufig auf die das giftige Methanol freisetzenden Methanolate verwendet.

**[0094]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Pigment nach Schritt (e) vom Lösemittel getrennt und ggfs. getrocknet werden. Weiterhin kann optional eine Größenklassierung durchgeführt werden.

**[0095]** Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante umfasst in Schritt (e) die organischchemischen Nachbeschichtung wenigstens ein weiteres  $\gamma$ -Silan mit der Formel (IV)



**[0096]** Bei einer weiteren erfindungsgemäßen Verfahrensvariante ist das wenigstens eine  $\alpha$ -Silan mit der Formel  $X_{(4-n-m)}\text{Si}(\text{R})_m(\text{CH}_2-\text{Y})_n$  ein Monomer.

**[0097]** Gemäß einer weiteren Verfahrensvariante ist das wenigstens eine  $\alpha$ -Silan mit der Formel  $X_{(4-n-m)}\text{Si}(\text{R})_m(-\text{CH}_2-\text{Y})_n$  ein zu nicht mehr als 50% vorhydrolysiertes Silan, vorzugsweise ein nicht vorhydrolysiertes Silan.

**[0098]** Bei einer weiteren Verfahrensvariante ist das wenigstens eine  $\gamma$ -Silan mit der Formel  $X_{(4-n-m)}\text{Si}(-\text{R}^2)_m(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y})_n$  ein zu nicht mehr als 50% vorhydrolysiertes Silan, vorzugsweise ein nichtvorhydrolysiertes Silan.

**[0099]** Die Fällung der Cerhydroxidschicht findet bevorzugt bei Reaktionstemperaturen von Raumtemperatur bis zur Siedetemperatur des Lösemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators statt. Die während der Abscheidungsreaktion freigesetzten Protonen können durch Zusatz einer Base neutralisiert oder teilweise neutralisiert werden, bevor die Abscheidung von Silikat, vorzugsweise  $\text{SiO}_2$  gestartet wird. Die Base kann dabei gleichzeitig mit dem Cer-Reagenz zudosiert oder nach dem Einleiten der Cer-Salzlösung zugesetzt werden. Es hat sich überraschend gezeigt, dass die Fällung der eingesetzten Cer-Reagenzien in einem pH-Wertbereich von 3–8, vorzugsweise von 4 bis 7, nahezu vollständig, vorzugsweise vollständig, erfolgt, so dass bei der nachfolgenden Zugabe von vorzugsweise Tetraalkoxysilan und Fällung von  $\text{SiO}_2$  eine nahezu reine, vorzugsweise reine,  $\text{SiO}_2$ -Schicht aufgebracht wird.

**[0100]** Erfindungsgemäß erfolgt die Aufbringung der Cer-haltigen Schicht und der  $\text{SiO}_2$ -Schicht sequentiell, so dass vorzugsweise voneinander getrennte und diskrete Schichten aufgebracht werden.

**[0101]** Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht wird vorzugsweise durch ein Sol-Gel-Verfahren in überwiegend organischem Lösemittelgemisch aufgebracht. Hierbei wird in Schritt (d) die  $\text{SiO}_2$ -Schicht unter Verwendung von vorzugsweise Tetraalkoxysilan und optionaler Zugabe von Wasser aufgebracht. Derartige Sol-Gel-Prozesse, die in einem überwiegend organischen Lösemittelgemisch durchgeführt werden, haben Vorteile gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen  $\text{SiO}_2$ -Abscheidungen, die von wässrigen Silikatlösungen ausgehen. Moderne Bindemittelsysteme sind sehr empfindlich in bezug auf die Anwesenheit von Salzen. Diese stören beispielsweise die kolloidale Stabilität von Bindemittelteilchen und können somit eine unkontrollierte Koagulation des Bindemittelsystems eines Lackes bedingen. Dadurch wird der Lack unbrauchbar. Außerdem fördern wasserlösliche Bestandteile wie Salze in Lackierungen osmotische Prozesse, so dass es durch Ansammlung von Wasser in der Lackschicht zu Blasenbildung und Enthaftungsproblemen kommen kann. Durch ein salzfreies bis salzarmes Herstellungsverfahren eines Perlglanzpigmentes entfallen aufwendige Reinigungsschritte. Das heißt, die erfindungsgemäßen Pigmente weisen nach Aufschlammung geringere Leitfähigkeiten auf als sonst üblich.

**[0102]** Als überwiegendes Reaktionsnebenprodukt entstehen Alkohole, die zusammen mit dem alkoholischen Lösemittel beispielsweise durch eine Destillation aufgearbeitet und recycelt werden können.  $\text{Si}(\text{OR})_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{ROH}$

**[0103]** Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung entspricht die Alkoxygruppe des Tetraalkoxysilans nach ihrer Hydrolyse dem verwendeten organischen Lösemittel. Bei Hydrolyse des Tetraalkoxysilans kommt es zur Freisetzung des korrespondierenden Alkohols, beispielsweise von Methanol, Ethanol oder Propanol wenn R  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  bzw.  $\text{C}_3\text{H}_7$  ist. Bei Verwendung von Methanol, Ethanol bzw. Propanol als organischem

Lösemittel entsteht nach der Hydrolyse mithin kein Gemisch aus verschiedenen Lösemitteln, was prozeßtechnisch einen sehr großen Vorteil im Hinblick auf die Aufarbeitung bzw. Wiederverwendung des Lösemittels darstellt.

**[0104]** Ein weiterer Vorteil liegt in der Verwendung einer monomeren Ausgangssubstanz zur Herstellung der  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Beim Sol-Gel-Prozeß in organischem Lösungsmittel beginnt die Reaktion mit der Hydrolyse des Tetraalkoxysilans, d.h. einem molekularen Monomeren. Wässrige Silikatlösungen wie Wasserglas hingegen liegen stets schon in einer oligomeren Form vorkondensierter -O-Si-O-Einheiten vor. Der Hydrolyseschritt sowie die nachfolgende Kondensation kann daher beim erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Sol-Gel-Prozeß besser kontrolliert werden. Dies wirkt sich vorteilhaft auf die Qualität und Morphologie der gebildeten Schicht aus. Vermutlich ist auch die kontrollierte Abscheidung des  $\text{SiO}_2$  im Sol-Gel-Prozeß in überwiegend organischem Lösemittelgemisch für die hohe Qualität der Schicht und die dadurch erhaltene sehr gute Barriere-wirkung verantwortlich.

**[0105]** Als Ausgangsverbindungen für die  $\text{SiO}_2$ -Schicht werden bevorzugt Tetraalkoxysilane verwendet. Beispiele hierfür sind: Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrapropoxysilan, Tetraisopropoxysilan oder Tetra-butoxysilan oder Mischungen hieraus.

**[0106]** Die Katalyse des Sol-Gel-Prozesses zur  $\text{SiO}_2$ -Abscheidung findet bevorzugt in basischem Milieu statt. Als Katalysatoren werden bevorzugt stickstoffhaltige Basen verwendet. Beispiele hierfür sind Ammoniak, Hydrazin, Methylamin, Ethylamin, Triethanolamin, Dimethylamin, Diethylamin, Methylethylamin, Trimethylamin, Triethylamin, Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, 1-Propylamin, 2-Propylamin, 1-Butylamin, 2-Butylamin, 1-Propylmethylamin, 2-Propylmethylamin, 1-Butylmethylamin, 2-Butylmethylamin, 1-Propylethylamin, 2-Propylethylamin, 1-Butylethylamin, 2-Butylethylamin, Piperazin und Pyridin.

**[0107]** Diese Basen eignen sich auch für die Neutralisation der bei der Cerhydroxid-Abscheidung gegebenenfalls freigesetzten Protonen.

**[0108]** Zur Neutralisation von gegebenenfalls freigesetzten basischen Bestandteilen bei der Cerhydroxid-Abscheidung eignen sich beispielsweise  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HCl}$ .

**[0109]** Bei einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Flüssigphase in Schritt (a) ein überwiegend organisches Lösemittelgemisch. Weiterhin bevorzugt wird die gesamte Beschichtung (b) bis (e) des Perlglanzpigmentes in einem überwiegend organischen Lösemittelgemisch bzw. in einer Flüssigphase mit einem überwiegenden Anteil an organischem Lösemittel durchgeführt. Unter einem überwiegend organischen Lösemittelgemisch wird hierbei ein solches verstanden, welches vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% Wasser enthält.

**[0110]** Als organische Lösemittel finden beispielsweise Ether, Ester, Alkohole, Ketone, Aldehyde oder Testbenzin Verwendung.

**[0111]** Bevorzugt werden als überwiegend organische Lösemittelgemische alkoholische Lösemittel mit einem Alkoholanteil von 50 bis 99 Gew.-% verwendet. Bevorzugt liegt der Alkoholanteil bei 60 bis 95 Gew.-% und besonders bevorzugt bei 70 bis 90 Gew.-%. Unterhalb eines Alkoholanteils von 50 Gew.-% können die anwendungstechnischen Eigenschaften der beschichteten Perlglanzpigmente beeinträchtigt werden. Dies kann beispielsweise bei einer Beschichtung einen Glanzverlust bedingen. Oberhalb von 99 Gew.-% schließlich enthält das Reaktionsgemisch offenbar zu wenig Wasser, was zu einer verzögerten Hydrolyse der Alkoxysilane führt, wodurch die Reaktionszeit zu lang wird.

**[0112]** Als Alkohole selbst kommen beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, 2-Methylpropanol, 2-Methoxypropanol, Butylglycol, etc. in Frage. Möglich sind auch Mischungen dieser Alkohole in beliebigen Verhältnissen.

**[0113]** Der Restanteil des Gemisches setzt sich zum einen aus dem Reaktionspartner Wasser zusammen, zum anderen können weitere organische Lösemittel vorhanden sein.

**[0114]** Der Vorteil bei der Verwendung überwiegend organischer Lösemittel insbesondere bei Schritt (e) liegt in der sehr guten Löslichkeit vieler Silane insbesondere  $\alpha$ -Silane, in organischen Lösemitteln. Dadurch können neben hydrophilen Silanen insbesondere auch hydrophobe Silane zur Oberflächenmodifizierung verwendet werden. In wäßrigen Lösungen hingegen sind viele Silane nicht löslich. Man behilft sich hier mit einer kontrol-

lierten Vorhydrolyse der Silane [US 5,759,255] oder der Synthese von speziellen wasserlöslichen Oligomersystemen [DE 196 39 783]. Vorhydrolysierte Silansysteme sind jedoch nicht sehr lagerungsfähig. Durch weitere Hydrolyse oder Kondensationsprozesse können die Silane weiter vernetzen, oligomerisieren und schließlich für den Zweck der Oberflächenmodifizierung unbrauchbar werden. Wasserlösliche Oligomersysteme schließlich müssen erst aufwendig synthetisiert werden, sind ebenfalls schwieriger zu lagern und sind in der Vielfalt der Variationsmöglichkeiten der organofunktionellen Gruppen beschränkt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ein effektiver Materialeinsatz der relativ teuren Silane möglich.

**[0115]** Aminosilane hingegen sind zwar i.d.R. in Wasser löslich, werden jedoch autokatalytisch hydrolysiert und kondensieren zu oligomeren und polymeren Systemen. Sie besitzen daher in Wasser eine nur eingeschränkte Lagerungsstabilität.

**[0116]** Durch die größere Anzahl als Oberflächenmodifizierungsmittel zur Verfügung stehender Silane kann man die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente in variabler Weise an die verschiedenen Lacksysteme anpassen.

**[0117]** Die Schritte (a) bis (e) des beschriebenen Verfahrens werden vorzugsweise im gleichen Flüssigmedium durchgeführt. Bei dieser Ausführungsform werden für Schritt (c) in überwiegend organischem Lösemittel hinreichend lösliche Cersalze verwendet. Bevorzugte Beispiele hierfür sind Cer(III)acetat, Cer(III)octoat, Cer(III)acetylacetonat, Cer(III)nitrat oder Cer(III)chlorid oder Cer(IV)ammoniumnitrat.

**[0118]** Die hier beschriebene bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zeichnet sich durch ein Eintopfverfahren aus, bei dem die organisch-chemische Nachbeschichtung unmittelbar im Anschluss an die Beschichtung mit Ceroxid/hydroxid und nachfolgend SiO<sub>2</sub> erfolgt. Die Silane werden dabei direkt, d.h. ohne Vorhydrolyse zur Reaktionslösung zugegeben, hydrolysieren in situ und kondensieren schließlich mit Hydroxylgruppen der SiO<sub>2</sub>-Schicht, so daß eine kovalente Anbindung an der Pigmentoberfläche erfolgt. Dadurch ist eine äußerst einfache Prozeßführung bei gleichzeitig sehr guter Auswahl an verwendbaren Silanen gegeben.

**[0119]** Bei einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann nach Aufbringung der Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid-Beschichtung aus wässriger Lösung die SiO<sub>2</sub>-Beschichtung auch in wässrigem Milieu aus Silikatlösungen erfolgen. Die Bedingungen zur Abscheidung von Cer- oder Silikatverbindungen aus wässriger Lösung werden beispielsweise in Beispiel 2, Zeilen 30–37 der EP 0141174 bzw. in Beispiel 1 der EP 649886 B1 sowie in Beispiel 1 der DE 4207723 bzw. in Beispiel 1 der DE 2106613 beschrieben, die hiermit unter Bezugnahme aufgenommen werden. Anschließend kann gegebenenfalls ein Kalzinierungsschritt durchgeführt werden. Die hierzu notwendigen Bedingungen sind dem Fachmann an sich bekannt und können beispielsweise der DE 2106613 oder der DE 3535818 entnommen werden.

**[0120]** Ein weitere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente mit einer weiteren Metalloxidschicht auf dem Substrat besteht darin, daß diese Schicht bereits im Herstellungsprozeß des Substrates aufgebracht und anschließend ggfs. kalziniert wird. Die Details dazu sind dem Fachmann bekannt und können z.B der DE 2106613 oder der DE 3535818 entnommen werden.

**[0121]** Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente mit einer weiteren Metalloxidschicht zwischen der Schicht aus Ceroxid und/oder Cerhydroxid und der SiO<sub>2</sub>-Schicht besteht in der Fällung dieser Metalloxidschicht nach der Aufbringung der Ceroxid-/Cerhydroxidschicht. Diese Metalloxidschichtfällung kann entweder in überwiegend organischem Lösemittelgemisch oder in wässriger Lösung erfolgen.

**[0122]** Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente werden vorzugsweise in Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen und Coatings verwendet.

**[0123]** Insbesondere finden die erfindungsgemäßen beschichteten Perlglanzpigmente Verwendung als wetterechte Perlglanzpigmente in Automobillacken sowie in Pulverlacken und Coatings für Außenanwendungen.

#### Beispiele

##### Beispiel 1:

**[0124]** 100g kommerziell erhältliches, blaues Perlglanzpigment auf Basis von TiO<sub>2</sub> beschichtetem Glimmer der Feinheit (Pigmentdurchmesser) 10–40 µm (PHOENIX PX 1261, Fa. Eckart) wurden in 300 ml Ethanol suspendiert und auf Siedetemperatur gebracht. Unter Rühren gab man zunächst 20 g Wasser und anschließend

innerhalb einer Stunde eine Lösung aus 2,2 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  in 10 g Wasser hinzu. Anschließend wurde eine Lösung von 2,0 g Ammoniak (25 Gew.-%) in 8,0 g Wasser hinzugegeben. Danach leitete man über einen Zeitraum von 2 h 10,6 g Tetraethoxysilan und 25 g Ethanol mit einer Dosierpumpe (Ismatec) kontinuierlich ein. Anschließend ließ man die Suspension noch 6 h lang weiter reagieren. Dann gab man 0,6 g Geniosil XL 926 und 0,4 g Dynasytan AMEO hinzu und ließ langsam abkühlen. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff am nächsten Tag abfiltriert. Der Pigmentfilterkuchen wurde anschließend bei 80°C über Nacht unter Vakuum getrocknet.

**[0125]** Das Produkt hatte einen theoretischen Cer-Gehalt von 0,7 Gew.-% und einen  $\text{SiO}_2$ - Gehalt von 3,0 Gew.-%.

Beispiel 2:

**[0126]** wie Bsp. 1, jedoch unter Verwendung von 100 g eines silberweißen Perlglanzpigments der Feinheit 10–40  $\mu\text{m}$  (PHOENIX PX 1001, Fa. Eckart).

Beispiel 3:

**[0127]** wie Bsp. 1, jedoch unter Verwendung von 0,6 g Geniosil XL 924 anstelle von Geniosil XL 926.

Beispiel 4:

**[0128]** wie Beispiel 2, jedoch unter Verwendung von 0,6 g Geniosil XL 924 anstelle von Geniosil XL 926.

Beispiel 5:

**[0129]** 100g kommerziell erhältliches, blaues Perlglanzpigment auf Basis von  $\text{TiO}_2$  beschichtetem Glimmer der Feinheit 10–40  $\mu\text{m}$  (PHOENIX PX 1261, Fa Eckart) wurde in 900 g Wasser suspendiert. Anschließend wurde eine Lösung von 2.30 g  $\text{SnCl}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  in 45 ml verdünnter Salzsäure mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/min zudosiert, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen von 20%iger Natronlauge konstant gehalten wurde. Nach 30 min Nachrühren wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet.

**[0130]** Das trockene, beschichtete Pigment wurde in 300 ml Ethanol suspendiert und auf Siedetemperatur gebracht. Unter Rühren gab man zunächst 20 g Wasser und anschließend innerhalb einer Stunde eine Lösung aus 2,2 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  in 10 g Wasser hinzu. Anschließend wurde eine Lösung von 2,0 g Ammoniak (25 Gew.-%) in 8,0 g Wasser hinzugegeben. Danach leitete man über einen Zeitraum von 2 h 10,6 g Tetraethoxysilan und 25 g Ethanol mit einer Dosierpumpe (Ismatec) kontinuierlich ein. Anschließend ließ man die Suspension noch 6 h lang weiter reagieren. Dann gab man 0,6 g Geniosil XL 926 und 0,4 g Dynasytan AMEO hinzu und ließ langsam abkühlen. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und der Feststoff am nächsten Tag abfiltriert. Der Pigmentfilterkuchen wurde anschließend bei 80°C über Nacht unter Vakuum getrocknet.

**[0131]** Das Pigment hatte einen theoretischen  $\text{SnO}_2$ -Gehalt von 1,0%, einen Cer-Gehalt von 0,7 und einen  $\text{SiO}_2$ - Gehalt von 4,2 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel 1:

**[0132]** Kommerziell erhältliches Exterior CFS Mearlin Super Blue 6303Z (10–40  $\mu\text{m}$ ) der Fa. Engelhard, Iselin, New Jersey.

Vergleichsbeispiel 2:

**[0133]** Kommerziell erhältliches Iriodin 9225 SW (10–40  $\mu\text{m}$ ) der Fa. Merck, Darmstadt.

Vergleichsbeispiel 3:

**[0134]** Kommerziell erhältliches Exterior CFS Mearlin Bright Silver 1303Z (10–40  $\mu\text{m}$ ) der Fa. Engelhard, Iselin, New Jersey.



## Vergleichsbeispiel 4:

[0135] Kommerziell erhältliches Iridin 9103 SW (10–40 µm) der Fa. Merck, Darmstadt.

## Vergleichsbeispiel 5:

[0136] wie Bsp. 1, jedoch wurde kein  $\alpha$ -Silan zugesetzt. Als Reagenz zur Oberflächenmodifizierung wurde lediglich 0,4 g Dynasylan AMEO zugesetzt.

[0137] Die Pigmente der erfindungsgemäßen Beispiele und die Vergleichsbeispiele wurden verschiedenen Tests zur Wetterstabilität und zur UV-Stabilität unterzogen. Nachfolgend sind die Testmethoden beschrieben und die Ergebnisse aufgeführt.

## A Schweißwassertest

[0138] Einige Pigmentproben wurden in ein Wasserlacksystem eingearbeitet und die Prüfabplikationen durch Spritzlackierung hergestellt. Der Basislack wurde mit einem handelsüblichen 1K-Klarlack überlackiert und anschließend eingebrannt. Diese Applikationen wurden nach DIN 50 017 (Kondenswasser-Konstantklimate) geprüft. Die Haftfestigkeit wurde mittels Gitterschnitt nach DIN EN ISO 2409 sofort nach Testende und eine Stunde später im Vergleich zur unbelasteten Probe geprüft. Hierbei bedeutet Gt 0 keine Veränderung und Gt 5 eine sehr starke Veränderung.

[0139] Das Quellverhalten wurde unmittelbar nach Schweißwasserbelastung in Anlehnung an die DIN 53230 visuell beurteilt. Hierbei bedeutet die Kennzahl 0: keine Veränderung und die Kennzahl 5: sehr starke Veränderung.

[0140] Der Blasengrad wurde visuell nach DIN 53209 beurteilt. Auch hier reicht die relative Bewertungsskala von 0 („sehr gut“) bis 5 („sehr schlecht“). Mit „m“ bezeichnet man die Häufigkeit und mit „g“ die Größe der Blasen.

[0141] Schließlich wurde der DOI (distinctness of image) visuell nach DIN 53209 beurteilt. Er kann sich im Wesentlichen aufgrund der Quellvorgänge durch Wassereinlagerung verändern.

Tab. 1: Schweißwasser und Gitterschnittprüfungen

Probe	Gitterschnitt			Blasengrad	Quellung	DOI	
	0-Muster	0 h	1h			0 h	1 h
Beispiel 1	0	0	0	m1/g1	0	0	0
Beispiel 2	0	0	0	m1/g1	0	0	0
Beispiel 3	0	0-1	0	m1/g1	0	0	0
Beispiel 4	0	0	0	m1/g1	1	0	0
Beispiel 5	0	0-1	0	m1/g1	1	1	0
Vergl. Beispiel 1	0	0	0	m2/g1	1-2	0	0
Vergl. Beispiel 2	0	0	0	m3/g1	2	1	0
Vergl. Beispiel 3							
Vergl. Beispiel 4	0	0	0	m3/g1	2	1	0
Vergl. Beispiel 5	0	0	0	m3/g1	3	3	2

[0142] Wie die Resultate zeigen, sind die Pigmente der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 5 mit denen der

Vergleichsbeispiele 1–5 aus dem Stand der Technik im Hinblick auf den Schweißwassertest vergleichbar und bestehen diesen ebenfalls ausgezeichnet. Im Unterschied zu den Pigmenten der Vergleichsbeispiele sind der Blasengrad und die Quellung geringer und der DOI besser als im Stand der Technik. Eine Nachbeschichtung, die nur aus einem funktionellen Aminosilan wie AMEO besteht, weist nach Schweißwasserbelastung hingegen deutliche Nachteile in den Aspekten Quellung, Blasengrad und Abbildungsschärfe auf.

#### B WOM-Test

**[0143]** Die Pigmentproben wurden in ein Wasserlacksystem eingearbeitet und die Prüfapplikationen durch Spritzlackierung hergestellt. Der Basislack wurde mit einem handelsüblichen Klarlack überlackiert und anschließend eingebrannt. Die beschleunigte Bewitterungsprüfung erfolgte nach SAE-J 1960 in einem Atlas Ci-65 A Xeno-Testgerät mit wassergekühltem 6.5 kW Xenonstrahler. Die Bestimmung der  $\Delta E^*$ -Werte sowie die Einstufung nach der Grauskala erfolgte jeweils relativ zur entsprechenden unbelasteten Probe.

#### C UV-Beständigkeit an Rakelabzügen

**[0144]** Dieser Test wurde in Anlehnung an den in der EP 0 870 730 beschriebenen UV-Schnelltest zur Bestimmung der photochemischen UV-Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Pigmenten durchgeführt.

**[0145]** Hierzu wurden 1.0 g des Perlglanzpigmentes in 9.0 g eines doppelbindungsreichen melaminhaltigen Lackes eindispersiert. Es wurden Rakelabzüge auf kartoniertem Papier angefertigt und diese bei Raumtemperatur getrocknet. Die Rakelabzüge wurden geteilt und jeweils einer der beiden Abschnitte als unbelastetes Vergleichsmuster im Dunkeln gelagert. Anschließend wurden die Proben 150 min lang in einem QUV-Gerät der Fa. Q-Panel mit UV-haltigem Licht (UVA-340 Lampe, Bestrahlungsstärke 1,0  $\text{W/m}^2/\text{nm}$ ) bestrahlt. Unmittelbar nach dem Testende wurden mit einem Farbmessgerät CM-508i der Fa. Minolta Farbwerte der belasteten Prüflinge relativ zum jeweiligen Rückstellmuster ermittelt. Die resultierenden  $\Delta E^*$ -Werte sind, nach der Hunter-L\*a\*b\*-Formel berechnet, in Tab.2 dargestellt.

**[0146]** Im Test wird im Wesentlichen eine graublauere Verfärbung der  $\text{TiO}_2$ -Schicht des Perlglanzpigmentes in den Rakelabzügen aufgrund von unter UV-Lichteinfluss gebildeten Ti(III)-Zentren beobachtet. Bedingung hierfür ist, dass das Elektronenloch das  $\text{TiO}_2$  räumlich verlassen hat und – etwa durch Reaktion mit olefinischen Doppelbindungen des Bindemittels – nicht unmittelbar wieder mit dem verbleibenden Elektron rekombinieren kann. Da eine melaminhaltige Lackschicht die Diffusion von Wasserdampf) und Sauerstoff an die Pigmentoberfläche deutlich verlangsamt, findet eine Reoxidation der Titan(III)-Zentren deutlich verzögert statt, so dass die Vergrauung gemessen und der  $\Delta E$ -Wert als Maß für die Lichtstabilität der Pigmente herangezogen werden kann. Ein größerer  $\Delta E^*$ -Zahlenwert der belasteten Probe relativ zum unbelasteten Rückstellmuster bedeutet somit eine geringere Lichtstabilität des untersuchten Pigments.

**[0147]** Die Ergebnisse des WOM-Tests sowie des UV-Rakeltests mit den Pigmenten der erfindungsgemäßen Beispiele sowie der Vergleichsbeispiele sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: WOM- und UV-Rakeltestergebnisse

Probe	WOM-Test		UV-Test	
	$\Delta E^*$	Grauskala	$\Delta E^*$ (ohne OFM)	$\Delta E^*$ (mit OFM)
<b>Beispiel 1</b>			1,1	1,2
500h	0,1	5		
1000h	0,2	5		
2000h	0,2	5		
3000h	0,3	5		
4000h	0,3	4 - 5		

<b>Beispiel 2</b>			0,7	0,8
500h	0,2	5		
1000h	0,2	5		
2000h	0,2	5		
3000h	0,2	5		
4000h	0,2	5		
<b>Beispiel 3</b>			1,3	1,1
500h	0,1	5		
1000h	0,2	5		
2000h	0,2	5		
3000h	0,3	5		
4000h	0,3	4 - 5		
<b>Beispiel 4</b>			0,9	0,8
500h	0,2	5		
1000h	0,2	5		
2000h	0,2	5		
3000h	0,2	5		
4000h	0,2	5		
<b>Vergleichs- beispiel 1 (Exterior CFS Mearlin Super Blue 6303Z)</b>			--	2,3 +/- 0,3
500h	0,4	5		
1000h	0,5	5		
2000h	0,8	4 - 5		

3000h	0,8	4 - 5		
4000h	1,0	4		
<b>Vergleichsbeispiel 2</b>			-	12,1
<b>Vergleichsbeispiel 3</b>				2,1
<b>Vergleichsbeispiel 4</b>				8,5

OFM: Oberflächenmodifizierung

**[0148]** Vergleicht man die Farbänderungen  $\Delta E^*$  des WOM-Testes der blauen Pigmente der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 4 mit jenem den Stand der Technik repräsentierenden Vergleichsbeispielen (Tab. 2), so erhält man niedrigere Werte und daher bessere Wetterbeständigkeiten. Zudem werden geringere Vergrauungsgrade bei den erfindungsgemäßen Beispielen beobachtet. Vor allem die UV-Lichtbeständigkeiten, die anhand des Rakeltestes ermittelt werden, sind deutlich besser.

**[0149]** Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente vermögen daher die Wetter- und UV-Stabilität mit einer optimalen Schichtfolge von zuerst Ceroxid/-hydroxid und anschließend  $\text{SiO}_2$  sowie organisch-chemischer Nachbeschichtung mit  $\alpha$ -Silan gegenüber den Pigmenten der Vergleichsbeispiele aus dem Stand der Technik zu verbessern.

UV-Beständigkeit:

**[0150]** Zur näheren Untersuchung des Aufbaus der Oxidschicht und des Einflusses der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke wurden weitere erfindungsgemäße Beispiele und Vergleichsbeispiele hergestellt und im Rakeltest hinsichtlich ihrer UV-Beständigkeit untersucht. Auf eine organisch-chemische Nachbeschichtung wurde hier verzichtet, um nur die Wirkweise der oxidischen Schutzschichten zu untersuchen.

Beispiele 6 und 7:

**[0151]** 100g kommerziell erhältliches, blaues Perlglanzpigment auf Basis von  $\text{TiO}_2$  beschichtetem Glimmer der Feinheit 10–40  $\mu\text{m}$  (PHOENIX PX 1261, Fa Eckart) wurden in 300 ml Isopropanol suspendiert und auf Siedetemperatur gebracht. Unter Rühren gab man zunächst 2,0 g  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließend innerhalb einer Stunde eine Lösung aus 0,93 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  in 8 g Isopropanol hinzu. Anschließend wurde eine Lösung von 0,45 g Ethylendiamin in 3,0 g  $\text{H}_2\text{O}$  hinzugegeben. Danach leitete man über einen Zeitraum von 2h eine bestimmte Menge Tetraethoxysilan (s. Tabelle 3) und 22 g Isopropanol mit einer Dosierpumpe (Ismatec) kontinuierlich ein. Anschließend ließ man die Suspension noch 6 h lang weiter reagieren. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag abgenutscht. Der Pigmentfilterkuchen wurde anschließend 6 h lang bei 100°C unter Vakuum getrocknet.

**[0152]** In analoger Weise wurden verschiedene Mengen  $\text{SiO}_2$  abgeschieden (siehe Tabelle 3).

Vergleichsbeispiele 6 und 7:

**[0153]** Zum Vergleich wurden auch verschiedene Schutzschichten mit variierendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt hergestellt, ohne dass zusätzlich Cersalze abgeschieden wurden.

Vergleichsbeispiel 8:

**[0154]** Ebenfalls wurde ein Vergleichsbeispiel mit cerhaltiger Schutzschicht (0,3% Ce-Gehalt), ohne das zusätzlich  $\text{SiO}_2$  abgeschieden wurde, hergestellt.

Vergleichsbeispiel 9 und 10 (Mischschicht):

**[0155]** 100g kommerziell erhältliches, blaues Perlglanzpigment auf Basis von  $\text{TiO}_2$  beschichtetem Glimmer der Feinheit 10–40  $\mu\text{m}$  (PHOENIX PX 1261, Fa. Eckart) wurden in 300 ml Isopropanol suspendiert und auf Siedetemperatur gebracht. Unter Rühren gab man zunächst 2,0 g  $\text{H}_2\text{O}$  und anschließend eine Lösung von 0,45 g Ethylendiamin in 3,0 g  $\text{H}_2\text{O}$  zu. Danach leitete man über einen Zeitraum von 2h gleichzeitig eine Lösung von Tetraethoxysilan (siehe Tabelle 3) in 100 g Isopropanol und eine Lösung 0,93 g  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  in 100 g Isopropanol mit einer Dosierpumpe (Ismatec) kontinuierlich ein. Anschließend ließ man die Suspension noch 6 h lang weiter reagieren. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag abgenutscht. Der Pigmentfilterkuchen wurde anschließend bei 80°C unter Vakuum getrocknet.

**[0156]** In analoger Weise wurden verschiedene Mengen  $\text{SiO}_2$  abgeschieden (siehe Tabelle 3).

Vergleichsbeispiele 11 und 12:

**[0157]** Die Vergleichsbeispiele 11 und 12 wurden in Anlehnung an die für Bsp. 6 und 7 beschriebene Be-

schichtungsmethode dargestellt, wobei hier zunächst die Silikatverbindung und dann das Cersalz eingeleitet und gefällt wurde.

**[0158]** Von allen Beispielen wurden die  $\Delta E^*$ -Werte des oben beschriebenen UV-Beständigkeitstests an Rakelabzügen bestimmt. Die eingesetzten Chemikalienmengen, theoretische Schutzschichtkomponentengehalte und die  $\Delta E^*$ -Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: UV-Rakeltestergebnisse

Probe	Schicht 1	Schicht 2	Verwendete Menge Tetraethoxysilan	$\Delta E^*$
Beispiel 6	0,3 % Ce	1 % SiO <sub>2</sub>	3,47 g	1,5
Beispiel 7	0,3 % Ce	2 % SiO <sub>2</sub>	6,94 g	1,0
Vergleichsbeispiel 6	----	1 % SiO <sub>2</sub>	3,47 g	5,8
Vergleichsbeispiel 7	----	2 % SiO <sub>2</sub>	6,94 g	3,1
Vergleichsbeispiel 8	0,3 % Ce	----	----	8,4
Vergleichsbeispiel 9	0,3 % Ce / 1 % SiO <sub>2</sub>	-	3,47 g	3,1
Vergleichsbeispiel 10	0,3 % Ce / 2 % SiO <sub>2</sub>	-	6,94 g	2,3
Vergleichsbeispiel 11	1 % SiO <sub>2</sub>	0,3 % Ce	3,47 g	6,0
Vergleichsbeispiel 12	2 % SiO <sub>2</sub>	0,3 % Ce	6,94 g	3,3

**[0159]** Tab. 3 ist klar zu entnehmen, dass eine Schichtfolge aus 1. Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und 2. SiO<sub>2</sub> die beste UV-Beständigkeit bringt. Nur mit SiO<sub>2</sub> sowie nur mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid geschützte Perlglanzpigmente oder die Schichtenfolge 1. SiO<sub>2</sub>, 2. Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid haben vergleichsweise deutlich niedrigere Beständigkeiten. Ebenso weisen Mischschichten aus SiO<sub>2</sub> und Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid eine geringere stabilisierende Wirkung auf. Diese Befunde sind ein deutlicher Hinweis auf die synergetischen Effekte einer kombinierten, nacheinander gefällten Cerhydroxid- und SiO<sub>2</sub>-Beschichtung, die nur dann wirksam werden, wenn zunächst die Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und erst anschließend die Siliziumoxidschicht gefällt wird.

**[0160]** Nachfolgend wurden die Glanzeigenschaften von gemäß Beispiel 1 und 2 mit einer Ceroxid-Schicht und einer SiO<sub>2</sub>-Schicht beschichteten PHOENIX PX 1261 bzw. PHOENIX PX 1001 Perlglanzpigmenten mit

nicht-nachbeschichteten PHOENIX PX 1261 bzw. PX 1001 Perlglanzpigmenten verglichen.

**[0161]** Hierzu wurden die Perlglanzpigmente mit einer Schicht aus Ceroxid und einer Schicht aus SiO<sub>2</sub> (siehe Beispiel 1 und 2) bzw. ohne organisch-chemische Nachbeschichtung in ein handelsübliches NC-Lacksystem in einer Pigmentierungshöhe von 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lackes, eingearbeitet. Von den pigmentierten NC-Lacksystemen wurden Rakelabzüge mit einer Naßfilmdicke von 36 µm angefertigt. Die Rakelabzüge wurden dabei auf Prüfkarten mit schwarzer und weißer Fläche, erhältlich bei der Fa. BYK-Gardner, Deutschland, aufgebracht und für 30 min Minuten bei 25°C getrocknet.

**[0162]** Die Glanzmessungen wurden mit einem micro-TRI-Gloss µ – Gerät der Fa. BYK-Gardner gemäß Herstellerangaben bei einer Meßgeometrie von 60°, bezogen auf Vertikale, durchgeführt. Eine Meßgeometrie von 60° ist für den sogenannten „Mittelglanz“ im Bereich von 10 bis 70 Glanzpunkten geeignet, wobei ein höherer Zahlwert bei den Glanzpunkten bei einem höheren Glanz gemessen wird. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4: Glanzwerte von PHOENIX PX 1261 mit (Beispiel 1) und ohne SiO<sub>2</sub>-Beschichtung

<b>Probe</b>	<b>60°-Glanz auf weißem Untergrund</b>	<b>60°-Glanz auf schwarzem Untergrund</b>
PHOENIX PX 1261 mit Ceroxid und SiO <sub>2</sub> -Beschichtung (Bsp. 1)	36,7 (0,3)	33,6 (0,2)
PHOENIX PX 1261 ohne Nachbeschichtung	34,7 (0,1)	31,4 (0,5)

Tabelle 5: Glanzwerte von PHOENIX PX 1001 mit (Beispiel 2) und ohne SiO<sub>2</sub>-Beschichtung

<b>Probe</b>	<b>60°-Glanz auf weißem Untergrund</b>	<b>60°-Glanz auf schwarzem Untergrund</b>
PHOENIX PX 1001 mit Ceroxid und SiO <sub>2</sub> -Beschichtung (Bsp. 2)	63,9 (0,2)	60,8 (0,2)
PHOENIX PX 1001 ohne Nachbeschichtung	60,2 (0,2)	57,5 (0,3)

**[0163]** Den Tabellen 4 und 5 ist zu entnehmen, dass die Beschichtung von Perlglanzpigmenten mit einer Schicht aus Ceroxid und einer Schicht aus SiO<sub>2</sub>, das einen niedrigen Brechungsindex aufweist, überraschenderweise zu einem besseren Glanz als die Perlglanzpigmente ohne Schutzdeckschicht führt. Im Hinblick auf den niedrigen Brechungsindex von SiO<sub>2</sub> wäre zu erwarten gewesen, dass die mit SiO<sub>2</sub> beschichteten Perlglanzpigmente deutlich geringere Glanzeigenschaften aufweisen.

### Patentansprüche

1. Perlglanzpigment mit Metalloxid-haltigem, plättchenförmigen Substrat und mit einer ersten und einer zweiten Schutzschicht, wobei das Metalloxid einen Brechungsindex von größer als 1,8 hat, **dadurch gekennzeichnet,**

dass

- a) die erste Schutzschicht Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid umfaßt,
- b) die zweite Schutzschicht im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus  $\text{SiO}_2$  besteht, wobei die zweite Schutzschicht nach der ersten Schutzschicht angeordnet ist und zwischen der ersten und der zweiten Schutzschicht Metalloxidschichten, die verschieden von Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und  $\text{SiO}_2$  sind, angeordnet sein können, wobei
- c) die zweite Schutzschicht eine organisch-chemische Nachbeschichtung aufweist und die organisch-chemische Nachbeschichtung wenigstens ein über wenigstens ein Sauerstoffatom an der zweiten Schutzschicht gebundenes  $\alpha$ -Silan mit der Formel (I)



umfasst, wobei  $1 \leq n + m \leq 3$ ;  $m = 0 - 2$ ;  $n = 1 - 3$  ist und

$\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, in den jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können, wobei  $\text{R}^1$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann,

$\text{R}^x$  ein Wasserstoffatom oder linearer, verzweigter und/oder cyclischer  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoff- oder Arylrest sein kann, und

Y eine mit einem Bindemittelsystem reaktive funktionelle Bindungsgruppe ist.

2. Perlglanzpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Si-C gebundene  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest  $\text{R}^1$  mit wenigstens einer mit einem Bindemittelsystem reaktiven funktionellen Bindungsgruppe substituiert ist, wobei die reaktive funktionelle Bindungsgruppe aus der Gruppe, die aus -CN, -NCO, -NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -COOH, -COOR<sup>x</sup>, -Acryl, -Methacryl, -Epoxy, Epoxycohexyl, Ureido, -SH, -OH, -CONR<sup>x</sup><sub>2</sub> und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.

3. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einem Bindemittelsystem reaktive funktionelle Bindungsgruppe Y aus der Gruppe, bestehend aus -CN, -NCO, -NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -CHNR<sup>x</sup><sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NR<sup>x</sup>, Morpholino, -COOH, -COOR<sup>x</sup>, -OC(O)C(R)CH<sub>2</sub>, -Epoxy, bevorzugt Glycidoxy, Epoxycohexyl, Ureido, -C(O)-NH-C(O)-NR<sup>x</sup><sub>2</sub>, -SH, -OH und Mischungen davon, ausgewählt wird.

4. Perlglanzpigment nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet,

dass  $\text{R}^x$  aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffatom, linearer, verzweigter und/oder cyclischer  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoff- oder Arylrest, wobei  $\text{R}^x$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann, ausgewählt wird.

5. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $n = 1$  und  $m = 1$  ist.

6. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $\text{R}^1$  ein unsubstituierter  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt eine Methylgruppe, ist.

7. Perlglanzpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass  $n = 1$  und  $m = 0$  ist.

8. Perlglanzpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-chemische Nachbeschichtung ein oder mehrere  $\alpha$ -Silane mit der Formel  $-\text{O}_{(4-n-m)}-\text{SiR}^1_m(-\text{CH}_2-\text{Y})_n$  aufweist oder daraus besteht.

9. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass die organisch-chemische Nachbeschichtung zusätzlich wenigstens ein  $\gamma$ -Silan mit der Formel (II)





umfasst, wobei  $1 \leq n + m \leq 3$ ;  $m = 0 - 2$ ;  $n = 1 - 3$  ist und

$\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoffoxyrest, in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ , oder  $-\text{OCOO}-$ ,  $-\text{S}-$ , oder  $-\text{NR}^x$  ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen,  $-\text{N}=\text{}$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ , oder  $-\text{P}=\text{}$  ersetzt sein können, wobei  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann,

$\text{R}^x$  ein Wasserstoffatom oder linearer, verzweigter und/oder cyclischer  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{15}$ -Kohlenwasserstoff- oder Arylrest, wobei  $\text{R}^x$  gleich oder verschieden sein kann, und

Y eine mit einem Bindemittelsystem reaktive funktionelle Bindungsgruppe ist.

10. Perlglanzpigment nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Si-C gebundene  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoffrest  $\text{R}^2$  mit wenigstens einer mit einem Bindemittelsystem reaktiven funktionellen Bindungsgruppe substituiert ist, wobei die reaktive funktionelle Bindungsgruppe aus der Gruppe, die aus  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{NR}_2^x$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}^x$ ,  $-\text{Acryl}$ ,  $-\text{Methacryl}$ ,  $-\text{Epoxy}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OH}$ , Ureido,  $-\text{CONR}_2^x$  und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.

11. Perlglanzpigment nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einem Bindemittelsystem reaktive funktionelle Bindungsgruppe Y aus der Gruppe, die aus Acrylat-, Methacrylat-, Vinyl-, Amino-,  $\gamma$ -(2-Aminoethyl)amino-, Cyanat-, Isocyanat-, Epoxy-, Hydroxy-Thiol-, Ureido-, Carboxylgruppen und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.

12. Perlglanzpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-chemische Nachbeschichtung ein oder mehrere  $\alpha$ -Silanen mit der Formel  $-\text{O}_{(4-n-m)}\text{Si}(\text{R}^1)_m(-\text{CH}_2-\text{Y})_n$  und ein oder mehrere  $\gamma$ -Silane mit der Formel  $-\text{O}_{-(4-n-m)}\text{Si}(\text{R}^2)_m(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y})_n$  aufweist oder daraus besteht.

13. Perlglanzpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-chemische Nachbeschichtung kein Silan ohne funktionelle Bindungsgruppe aufweist.

14. Perlglanzpigment nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die organisch-chemische Nachbeschichtung kein Alkylsilan aufweist.

15. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der organisch-chemischen Nachbeschichtung zwischen 0,1 und 6 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes, beträgt.

16. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht mit Ceroxid und/oder Ceroxidhydrat und/oder Cerhydroxid ferner  $\text{SiO}_2$  enthalten kann.

17. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der ersten Schutzschicht mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und der zweiten im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus  $\text{SiO}_2$  bestehenden Schutzschicht weitere Schichten, vorzugsweise Metalloxidschichten, angeordnet sind.

18. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das plättchenförmige Substrat eine oder mehrere Metalloxidschichten, vorzugsweise eine oder mehrere Schichten aus Zinnoxid, aufweist, wobei das mit der einen oder mehreren Metalloxidschichten beschichtete plättchenförmige Substrat vorzugsweise calciniert ist.

19. Perlglanzpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass a) die erste Schutzschicht aus Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid und b) die zweite Schutzschicht aus  $\text{SiO}_2$  besteht.

20. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Pigmentes 0,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes, beträgt.

21. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil von Cer 0,05 bis 3,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes, beträgt.

22. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das plättchenförmige Substrat aus der Gruppe, die aus TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichteten Glimmerplättchen, TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichteten Glasplättchen, TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichteten Aluminiumoxidplättchen, TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichteten SiO<sub>2</sub>-Plättchen, Bismutoxychloridplättchen, reinen TiO<sub>2</sub>-Plättchen und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.

23. Perlglanzpigment nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das plättchenförmige Substrat TiO<sub>2</sub> und/oder Eisenoxid beschichtetes Glasplättchen ist, wobei die mittlere Dicke des Glasplättchens geringer als 500 nm, bevorzugt geringer als 350 nm ist.

24. Perlglanzpigment nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Schicht aus TiO<sub>2</sub> umfaßt oder ist.

25. Verfahren zur Herstellung eines Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 24, das die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Suspendieren von Metalloxid-haltigem, plättchenförmigen Substrat in einer Flüssigphase, wobei das Metalloxid einen Brechungsindex von größer als 1,8 hat,
- (b) Aufbringen einer Schicht mit Ceroxid und/oder Ceroxid-Hydrat und/oder Cerhydroxid auf das plättchenförmige Substrat,
- (c) optionales Aufbringen einer oder mehrerer Metalloxidschichten auf das in Schritt (b) beschichtete Pigment,
- (d) Aufbringen einer im wesentlichen, vorzugsweise vollständig, aus SiO<sub>2</sub>-bestehenden Schicht auf das in Schritt (b) oder Schritt (c) beschichtete Pigment,
- (e) Beschichten der Pigmentes nach Schritt d) mit einer organischchemischen Nachbeschichtung umfassend wenigstens ein  $\alpha$ -Silan mit der Formel (III)



wobei  $1 \leq n + m \leq 3$ ;  $m = 0 - 2$ ;  $n = 1 - 3$  ist und

R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder ein Si-C gebundener C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffoxyrest, in den jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleneinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR<sup>x</sup>ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder P= ersetzt sein können, wobei R<sup>1</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein kann,

R<sup>x</sup> ein Wasserstoffatom oder linearer, verzweigter und/oder cyclischer C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoff- oder Arylrest sein kann und

X eine hydrolysier- und kondensationsfähige Gruppe ist, die aus der Gruppe, die aus Alkoxy, Hydroxy, Acetyloxy, Halogen und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird und

Y eine mit einem Bindemittelsystem reaktive funktionelle Bindungsgruppe ist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (a) die Flüssigphase einen überwiegenden Anteil an organischem Lösemittel, das vorzugsweise weniger als 50 Gew.-% Wasser enthält, enthält.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) die Schicht mit Ceroxid und/oder Cerhydroxid unter Verwendung von in organischem Lösemittel löslichen Cerverbindungen, vorzugsweise von Cer(III)acetat, Cer(III)octoat, Cer(III)acetylacetonat, Cer(III)nitrat, Cer(III)chlorid oder Cer(IV)ammoniumnitrat oder Mischungen davon, unter optionaler Zugabe von Wasser aufgebracht wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (e) die organisch-chemischen Nachbeschichtung zusätzlich wenigstens ein  $\gamma$ -Silan mit der Formel (IV)



umfasst, wobei X, R<sup>2</sup> und Y sind, wie in Anspruch 25 für das  $\alpha$ -Silan angegeben.

29. Perlglanzpigment nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe X

Methoxy und/oder Ethoxy ist.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (d) die SiO<sub>2</sub>-Schicht unter Zugabe von Tetraalkoxysilan zu dem in Schritt (b) oder (c) beschichteten Pigment unter optionaler Zugabe von Wasser aufgebracht wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Tetraalkoxysilan aus der Gruppe, die aus Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetraisopropoxysilan, Tetrabutoxysilan und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (d) zusätzlich stickstoffhaltige Basen zugegeben werden.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (e) die SiO<sub>2</sub>-Schicht in einer Flüssigphase mit einem überwiegenden Anteil an organischem Lösemittel organisch-chemisch oberflächenmodifiziert wird.

34. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (d) die in Schritt (b) oder Schritt (c) beschichteten Pigmente in Wasser oder in überwiegend wässrigem Medium suspendiert werden und die SiO<sub>2</sub>-Schicht unter Verwendung von wässrigen Silikatlösungen wie Wasserglas aufgebracht wird.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass die mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht beschichteten Pigmente in einer Flüssigphase mit überwiegendem Anteil an organischem Lösemittel aufgenommen und nachfolgend organisch-chemisch oberflächenmodifiziert werden.

36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 25 bis 33 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel Essigester, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, 2-Methylpropanol, 2-Methoxypropanol, Butylglycol oder Mischungen davon ist.

37. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 25 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine α-Silan mit der Formel X<sub>(4-n-m)</sub>Si(-R)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>-Y)<sub>n</sub> ein Monomer ist.

38. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 25 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine α-Silan mit der Formel X<sub>(4-n-m)</sub>Si(-R)<sub>m</sub>(-CH<sub>2</sub>-Y)<sub>n</sub> ein zu nicht mehr als 50% vorhydrolysiertes Silan, vorzugsweise ein nichtvorhydrolysiertes Silan, ist.

39. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 28 bis 36, dadurch gekennzeichnet, dass das wenigstens eine γ-Silan mit der Formel X<sub>(4-n-m)</sub>Si(-R<sup>2</sup>)<sub>m</sub>(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Y)<sub>n</sub> ein zu nicht mehr als 50% vorhydrolysiertes Silan, vorzugsweise ein nichtvorhydrolysiertes Silan, ist.

40. Verwendung eines Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 24 in Coatings, Lacken, Pulverlacken, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Zubereitungen.

41. Verwendung eines Perlglanzpigmentes nach einem der Ansprüche 1 bis 24 in bewitterungsstabilen Automobillacken sowie Pulverlacken und Coatings für bewitterungsstabile Außen- und Fassadenanwendungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen