



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 11 049 T2 2004.09.16**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 153 088 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 11 049.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/00278**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 901 104.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/43457**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.01.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **27.07.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.09.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09C 1/62**  
**C09C 1/00**

(30) Unionspriorität:

**177008 P 25.01.1999 US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**POLONKA, Jack, Peekskill, US; BUJARD, Patrice,  
CH-4153 Reinach, CH; BONNARD, Natacha, 68510  
Uffheim, FR; HERREN, Fritz, CH-3186 Düringen,  
CH**

(54) Bezeichnung: **FARBEFFEKT-PIGMENTE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung ist auf das Gebiet der Farbefekt-Pigmente gerichtet. Im Falle einer angestrichenen Oberfläche, werden sich die Effekt-Pigmentteilchen, die darin eingeschlossen sind, innerhalb der Beschichtung selbst parallel zu der Oberfläche anordnen, so daß die farbige Anstrichoberfläche, wenn sie durch eine fixierte Weißlichtquelle beleuchtet wurde, verschiedene Farben zeigen kann oder eine Irisfarbe in Abhängigkeit des Blickwinkels aufzuweisen scheint. Deshalb erhöhen Effekt-Pigmente, die beispielsweise in eine Anstrichbeschichtung eingeschlossen sind, welche auf die Karosserie eines Fahrzeuges aufgetragen wird, die optische Wirkung und folglich den Wert des Fahrzeugs.

[0002] Effekt-Pigmente sind historisch durch eines von zwei Verfahren hergestellt worden. In dem ersten Verfahren, wie es beispielsweise in US-3,438,796 beschrieben wird, wird ein Pigment mit goniochromatischem Effekt, das eine winkelabhängige Farbveränderung zeigt und aus einem zentralen opaken Aluminiumfilm, der mit einer relativ dicken Schicht aus  $\text{SiO}_2$  symmetrisch beschichtet wird, einem transparenten Aluminiumfilm und einem dünnen  $\text{SiO}_2$ -Film besteht, durch abwechselndes Beschichten eines Substratfilms mit  $\text{SiO}_2$  und Aluminiumdampf unter einem hohen Niveau an Vakuum und Schaben oder anderweitiges Entfernen der resultierenden Mehrschichtstruktur aus dem Substrat gebildet, um Pigmentteilchen bereitzustellen.

[0003] Eine Verbesserung des vorhergehenden Verfahrens wird beispielsweise in US-5,135,812 beschrieben. Dieses Patent beschreibt ein Verfahren, in dem Mehrschichten durch Vakuumaufdampfung entweder auf einem löslichen Gewebe, das dann gelöst wird, um eine Folie der Mehrschichtstruktur bereitzustellen, die beim Lösen des Gewebes in Stücke zerbricht, um Pigmentteilchen bereitzustellen, oder auf einer Trennschicht, die auf einem flexiblen Gewebe bereitgestellt wird, gebildet werden. In dem letzteren Fall wird die Mehrschichtstruktur abgetrennt und beim Biegen des Gewebes auseinander gebrochen, um Teilchen bereitzustellen, die dann auf die gewünschte Größe zerkleinert werden.

[0004] Beide dieser Verfahren erfordern Mehrfachbeschichtungs- und/oder Vakuumaufdampfungsschritte, die genau kontrolliert werden müssen, um ein geeignetes Effekt-Pigment bereitzustellen. Aufgrund der Zahl an Schritten, die mit dem Verfahren verbunden sind, der spezialisierten Ausrüstung und der genauen Verfahrenskontrolle, die erforderlich ist, sind die resultierenden Pigmente sehr teuer.

[0005] Das Zweite der zwei allgemein eingesetzten Verfahren zum Bilden metallischer Effekt-Pigmente, die goniochromatische Eigenschaften zeigen, wird beispielsweise in US-5,364,467 beschrieben. Das Verfahren, das hierin beschrieben wird, umfaßt die Bildung von mehrfachen Metalloxidschichten direkt auf metallischen Teilchensubstraten durch Dampf-

phasenzerersetzung einer entsprechenden flüchtigen Metallverbindung, d. h. Carbonylen, Halogeniden und insbesondere Chloriden und Alkoxiden.

[0006] Farbige Pigmente sind ebenso aus US-4,328,042 bekannt, die metallische Kerne aufweisen, deren Oberfläche zumindest teilweise durch Eisenoxid beschichtet worden sind. Die metallischen Kerne, die zum Herstellen eines metallischen Glanzes fähig sein müssen, werden in einen Fließbettreaktor eingebracht und auf die gewünschte Reaktionstemperatur vorerwärmt. Die vorerwärmten metallischen Kernteilchen, wie Kupfer und seine Legierungen mit Zink und/oder Zinn, oder Aluminium und seine Legierungen mit Kupfer, werden dann mit einem Eisenpentacarbonyldampf, der unter Bildung von Eisenoxid und Kohlendioxid oxidiert, kontaktiert.

[0007] Die letzten zwei Verfahren weisen im Vergleich zu den vorhergehenden einige Vorteile auf, aber es ist ebenso notwendig, alle Verfahrensschritte sehr sorgfältig zu kontrollieren, so daß diese Pigmente ebenfalls ziemlich teuer sind.

[0008] JP-10/110113 (Nippon Chemical) offenbart ein Verfahren zum Herstellen einer Pigmentflocke, dadurch gekennzeichnet, daß eine Edelstahlflocke mit einem nicht-spezifizierten Gemisch aus Titanverbindungen, umfassend Oxide und Hydroxide, das auf den Edelstahlflocken in einer wässrigen Lösung, die ein anorganisches Salz von Titan enthält, abgeschieden wird, beschichtet wird. Das anorganische Salz wird, wenn notwendig, mit Hilfe einer Säure in geringer Menge (beispielsweise im Fall von basischem Titanoxidsulfat) vollständig in Wasser gelöst. Titandioxid wird bei der Kalzinierung teilweise gebildet, wobei die Interferenzfarbe von der Trocknungs- und Kalzinierungstemperatur abhängt. Jedoch führt dieses Verfahren nicht zu Pigmenten, die mit reinem, kristallinem Titandioxid beschichtet sind. Die Ergebnisse sind auch farblich schwer zu reproduzieren, und die Pigmente verfügen über kein zufriedenstellendes Abscheidungsverhalten beispielsweise in flüssigen Anstrichzusammensetzungen.

[0009] US-5,766,334 offenbart farbige Titanpigmentflocken mit einer dünnen (25 bis 200 nm dicken) Oberflächenoxidschicht, die durch Oxidation gebildet wurde. EP-A-0 328 906 offenbart ein Verfahren zum Beschichten von Metallflocken, einschließlich Titan- und Edelstahlflocken, mit einer Beschichtung aus Titandioxid, die durch Hydrolyse eines hydrolysierbaren organischen Titanatesters unter speziellen Bedingungen abgeschieden worden ist. Um die Flocken nicht in einem stark sauren wässrigen Medium zu lösen, wird die Abscheidung in einem organischen Medium bei einem pH von 4 bis 8 durchgeführt.

[0010] Die erhaltenden Beschichtungen sind jedoch in beiden Fällen in bezug auf die Dicke nicht zufriedenstellend einheitlich, und die Farbeigenschaften (insbesondere die Sättigung) entsprechen nicht den hohen Erwartungen.

[0011] Perlmuttsilikatpigmente sind ebenso dafür bekannt, daß sie Silikatflocken mit einer Schicht aus

Rutil-Titandioxid oder Eisenoxid aufweisen. Ein derartiges Perlmuttpigment wird in US-5,753,371 offenbart, worin die beschichteten Teilchen durch Dispergieren von C-Glasteilchen in einem sauren wässrigen Medium, das Eisen(III)-chlorid, Titan-tetrachlorid oder Titanoxidsulfat enthält, hergestellt werden. Eine Schicht aus Zinnoxid kann gegebenenfalls als ein Keimbildner vor dem Titanoxid abgeschieden werden, damit Rutil bei der Kalzinierung gebildet wird. Jedoch weisen die farbigen Perlmuttpigmente von US-5,753,371 Farbeigenschaften auf, die die hohen Erfordernisse in dem Gebiet noch nicht zufriedenstellend erfüllen.

[0012] Verfahren, die die Abscheidung einer Metalloxidschicht mittels Flüssigphasenzersetzung (Hydrolyse) eines entsprechenden Metallsalzes (d. h. Sulfat oder Halogenid) einbeziehen, sind an sich bekannt und sind verwendet worden, um Glanz- oder Perlmuttpigmente zu bilden, die lichtdurchlässige, nicht-reflektierende Glimmerkerne aufweisen. Jedoch sind diese Verfahren, die beispielsweise in US-3,087,827 und US-5,733,371 beschrieben werden, zum Bilden von Effekt-Pigmenten mit reflektierenden metallischen Kernen in den stark sauren wässrigen Lösungen (pH von weniger als 4), die für diese Verfahren erforderlich sind, als nicht geeignet betrachtet worden. Probleme, die mit dem Beschichten von reflektierenden Metallkernen mit einer Metalloxidschicht durch Hydrolyse des entsprechenden Metallsalzes verbunden sind, werden beispielsweise in US-5,213,618 erläutert.

[0013] Die Anmelder fanden überraschend heraus, daß durch Auswählen bestimmter Metallkerne und gegebenenfalls deren Behandeln in einer Weise, daß sie korrosionsbeständiger gemacht werden, preisgünstige Effekt-Pigmente mit einer einfachen Metalloxid-Metall-Metalloxid-Struktur, aber mit ausgezeichneten optischen Eigenschaften, in einer wirtschaftlicheren Weise erhalten werden können, indem eine Deckschicht aus Metalloxid auf der Oberfläche des Metallkerns oder -substrats durch Hydrolyse des entsprechenden anorganischen Metallsalzes unter stark sauren Bedingungen und anschließender Kalzinierung gebildet wird.

[0014] Die metallischen Kerne oder Substrate müssen ein Reflexionsvermögen von 40% bis 80 zeigen, um optische Varianz in dem resultierenden Pigment zu erzeugen, und sind geeigneterweise gegen Wasserkorrosion ausreichend resistent, um dem Eintauchen in stark saure wässrige Lösungen (pH 1,0 bis 4,0) in Gegenwart von Anionen von Metallsalzen, insbesondere Chloriden, zu widerstehen. Ein günstiger Test zum Überprüfen der Beständigkeit gegen Korrosion ist, eine polierte Platte des metallischen Materials in wässrige Chlorwasserstoffsäure von pH 2 bei 80°C 1 Stunde einzutauchen, wobei sich ihr Reflexionsvermögen nicht um mehr als  $\pm 5\%$  verändern sollte, und ihre Dicke sollte sich um nicht mehr als 1  $\mu\text{m}$  verringern, vorzugsweise um nicht mehr als 0,1  $\mu\text{m}$  verringern. Geeignete Metalle umfassen Übergangs-

metallelemente und Legierungen davon, vorzugsweise Titan, Tantal, Zirkonium, Edelstahl oder Hastelloy (eine nickelbasierende „Superlegierung“). Effekt-Pigmente, die auf Titansubstraten basieren, werden aufgrund ihrer überraschend hohen Abscheidungsstabilität in Anstrichmedien am stärksten bevorzugt.

[0015] Im Hinblick auf die oben beschriebenen Probleme und Nachteile, die mit konventionellen Verfahren zum Bilden von Effekt-Pigmenten verbunden sind, ist es ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, goniochromatische Effekt-Pigmente bereitzustellen, die durch ein Verfahren gebildet werden, das einfach ist, reproduzierbar ist, hohe Ausbeute bereitstellt, keine spezielle Verarbeitungs-ausrüstung erfordert und zu einem Qualitätsprodukt führt, das relativ preisgünstig herzustellen ist und ausgezeichnete Farbeigenschaften aufweist.

[0016] Folglich bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Effekt-Pigment, umfassend:

- (a) einen Kern, gebildet aus einem metallischen Material mit einem Reflexionsvermögen von 40% bis 80%, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Tantal, Zirkonium, Edelstahl und Hastelloy;
- (b) eine nicht interferierende Schicht einer Schicht, gebildet aus Zinndioxid;
- (c) mindestens eine dielektrische Schicht, bestehend aus einem oder mehreren Oxiden eines Metalls, ausgewählt aus Elementen der Gruppen 3 bis 15 des Periodensystems, vorzugsweise dem Oxid von Fe, Ti oder Zr; und
- (d) gegebenenfalls eine Farbabsorptionsschicht (d), die weiter von dem Kern entfernt ist, als die dielektrische Schicht, wobei die Farbabsorptionsschicht aus mindestens einem von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CoTiO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  oder  $\text{SiO}_x$ , worin x kleiner als eins ist, ausgewählt ist, und eine Dicke von 5 bis 50 nm aufweist,

wobei die nicht interferierende Schicht (b) zwischen dem Kern (a) und der Schicht (c) vorliegt.

[0017] Die Gruppen werden gemäß der neuen IUPAC-Nomenklatur benannt. Bevorzugte Elemente der Gruppen 3 bis 15 des Periodensystems sind Fe, Ti oder Zr. Die dielektrische Schicht (c) wird auf dem Kern durch Suspendieren der Flocken des Kernmaterials in einer wässrigen Lösung eines entsprechenden Metallsalzes unter stark sauren Bedingungen und bei erhöhten Temperaturen leicht gebildet, gefolgt von Kalzinierung, um im wesentlichen alle Hydroxygruppen zu beseitigen. Die Zahl der dielektrischen Schichten (c) beträgt zweckmäßigerweise 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3, am stärksten bevorzugt 1 oder 2.

[0018] Es ist überraschend herausgefunden worden, daß die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen dem Kern (a) und der dielektrischen Schicht (c) ein wichtiger Parameter ist. Vorzugsweise unterscheiden sich der Kern (a) und die dielektrische

Schicht (c) deutlich voneinander ohne eine Übergangszone, bestehend aus einem Gemisch aus Kern und Dielektrikum oder, wenn dasselbe Metall in dem Kern und dem Dielektrikum vorliegt, aus Verbindungen, die sich stöchiometrisch von dem Kern und dem Dielektrikum unterscheiden. Beispielsweise sollte es keine niederen Metalloxide zwischen einem Kern, der aus einem Metall besteht, und einem Dielektrikum, das aus demselben Metalloxid besteht, wie  $\text{TiO}_x$  zwischen Ti und  $\text{TiO}_2$  ( $0 < x < 2$ ), geben, wobei aus diesem Grund eine nicht interferierende Schicht (b) eines anderen Metalloxids vorliegen sollte, wenn die dielektrische Schicht (c) ein Oxid des Metalls des Kerns (a) umfaßt. „Nicht interferierend“ bezieht sich auf die Abwesenheit sichtbarer optischer Interferenzphänomene.

[0019] Überraschenderweise scheint die Anwendung einer nicht interferierenden Schicht (b) eines anderen Metalloxids sogar die negative Wirkung von Kernmetalloxiden bei oder nahe der Oberfläche des Kerns (a) zu neutralisieren. Daher ist es vorteilhaft möglich, ebenso oberflächlich oxidierte Kerne (a) zu verwenden.

[0020] Die Gegenwart einer nicht interferierenden Schicht (b) ist ebenso bevorzugt, wenn das Metall des Kerns (a) und das Dielektrikum der Schicht (c) in einer derartigen Kombination vorliegen, daß sie Reaktionen unterliegen können, wie beispielsweise einer Redoxreaktion oder der Diffusion von Kernmetallatomen in die dielektrische Oxidschicht oder umgekehrt bei beispielsweise der Kalzinierungstemperatur.

[0021] Die nicht interferierende Schicht (b) kann außerdem die Korrosionsbeständigkeit des Kerns erhöhen.

[0022] Die nicht interferierende Schicht (b) weist eine chemische Zusammensetzung auf, die sich von der dielektrischen Schicht (c) unterscheidet, und besteht im wesentlichen aus Zinndioxid. Ausreichende Dicken, um Interferenz zu vermeiden, betragen 0,1 nm bis 20 nm, vorzugsweise weniger als 16,7 nm, vorzugsweise 1 bis 10 nm.

[0023] Die vorliegenden Effekt-Pigmente weisen einen hohen Glanz, attraktive goniochromatische Verschiebung im allgemeinen mit einem stark dunklen Flopeffekt sowie überraschend kräftige gesättigte Farben und ein gutes Deckvermögen auf.

[0024] Gegebenenfalls können die optischen Merkmale der vorliegenden Effekt-Pigmente außerdem durch Oxidieren des Metalls des reflektierenden metallischen Kerns, um die dünne Nicht-Interferenz-Oxidschicht (d. h.  $\text{TiO}_2$ -Schicht) vor der Abscheidung aufzubauen, oder durch Beizen der reflektierenden metallischen Kerne verbessert werden, ein Verfahren, in dem ein Hilfsmittel, wie Perchlorsäure oder Natriummolybdenat, in die Suspension von Metallteilchen vor der Abscheidung der Metalloxidschicht eingebracht wird. In diesem Fall wird es stark empfohlen, aus den oben erläuterten Gründen eine nicht interferierende Schicht (b) anzuwenden.

[0025] Der Kern ist normalerweise ein Teilchen in Blättchenform, wobei seine Größe an sich nicht kritisch ist und der speziellen Verwendung angepaßt werden kann. Im allgemeinen weisen die Flocken eine Länge und eine Breite von jeweils etwa 2 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 5 bis 50  $\mu\text{m}$ , und Dicken von etwa 1 bis 5  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1 bis 2  $\mu\text{m}$ , auf, einschließlich irgendeiner oberflächlichen Oxidschicht. Unter Blättchen sind Teilchen zu verstehen, die zwei im wesentlichen flache und parallele Oberflächen mit einem Aspektverhältnis von Länge zu Dicke von 2 : 1 bis 1000 : 1, vorzugsweise 10 : 1 bis 100 : 1, und einem Länge/Breite-Verhältnis von 3 : 1 bis 1 : 1 aufweisen. Die Verwendung einer zu kleinen Teilchengröße wird zur diffusen Lichtstreuung führen. Eine zu große Teilchengröße wird die Abscheidung der Metalloxidschicht beeinträchtigen, was zur unregelmäßigen Abscheidung führt. Verfahren zum Bilden dieser Teilchen sind allgemein bekannt. Um beispielsweise geeignete Titanflocken zu bilden, wird zerkleinertes Titanpulver (ungefähr 37 bis 44  $\mu\text{m}$  (325 Mesh) Korngröße) in einer geeigneten Dispersionsflüssigkeit (beispielsweise Lösungsbenzin) und Benetzungsmittel (beispielsweise Stearinsäure oder Ölsäure) dispergiert und in einer Kugelmühle flach gemahlen. Die organischen Komponenten werden dann von der Flockenoberfläche durch Waschen mit Lösungsmitteln (beispielsweise Cyclohexan und Methylchlorid) entfernt, wobei die restlichen organischen Komponenten verdampft oder in einem Ofen bei geringen Temperaturen (etwa 300°C) abgebrannt werden.

[0026] Zum Herstellen eines gemischten Interferenz/Absorptions-Effektpigments ist das Metalloxid der dielektrischen Schicht (c) vorzugsweise ein farbiges (selektiv absorbierend, nicht grau oder schwarz) Oxid oder farbiges gemischtes Oxid von Elementen der Gruppen 5 bis 12. Eine am stärksten bevorzugte Metalloxidschicht umfaßt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Das Verfahren, das verwendet wird, um die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Schicht auf dem Titansubstrat abzuscheiden, ist ähnlich dem, das verwendet wird, um Glimmerteilchen bei der Herstellung von Glanzpigmenten und Perlmuttpigmenten zu beschichten. Speziell werden die Metallkernteilchen in deionisiertem Wasser mit einem pH von 0 bis 4, vorzugsweise 1,0 bis 3,0, bei einer Temperatur von 50°C bis 90°C suspendiert. Bei einem geringeren pH können sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Teilchen in der Suspension bilden, was die Abscheidung auf dem Kern verhindert. Bei einem höheren pH kann eine nicht-einheitliche Beschichtungsdicke beobachtet werden. Eine wässrige Lösung aus Metallsalz, vorzugsweise  $\text{FeCl}_3$ , wird zu der Suspension zugegeben, um die Metalloxidschicht abzuscheiden. Der pH kann während des Einbringens der wässrigen Lösung durch Zugabe eines Alkalis, wie NaOH, aufrechterhalten werden.

[0027] Zum Herstellen eines reinen Interferenz-Effektpigments ist das Metalloxid der dielektrischen Schicht (c) vorzugsweise ein im wesentlichen farbloses Oxid eines Elements der Gruppen 3 oder 4. Eine am stärksten bevorzugte Metalloxidschicht umfaßt

TiO<sub>2</sub>. Das Verfahren, das verwendet wird, um die TiO<sub>2</sub>-Schicht auf dem Titansubstrat abzudecken, ist dem ähnlich, das verwendet wird, um Glimmerteilchen bei der Herstellung von Glanzpigmenten und Perlmuttpigmenten zu beschichten. Speziell werden die Metallkernteilchen in deionisiertem Wasser mit einem pH von 0 bis 4, vorzugsweise 1,0 bis 3,0, bei einer Temperatur von etwa 50°C bis 90°C suspendiert. Bei einem geringeren pH können sich TiO<sub>2</sub>-Teilchen in der Suspension bilden, was die Abscheidung auf dem Kern verhindert. Bei einem höheren pH kann eine nicht-einheitliche Beschichtungsdicke beobachtet werden. Eine wässrige Lösung aus Metallsalz, vorzugsweise TiCl<sub>4</sub>, wird zu der Suspension zugegeben, um die Metalloxidschicht abzuschneiden. Der pH kann während des Einbringens der wässrigen Lösung durch Zugabe eines Alkalis, wie NaOH, aufrechterhalten werden.

[0028] Wenn die Zugabe des Metallsalzes einmal beendet ist und die gewünschte Metalloxidschichtdicke erreicht ist, kann die Metallflockensuspension filtriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen, getrocknet und bei einer Temperatur von 100°C bis 900°C, vorzugsweise 400°C bis 600°C, insbesondere etwa 450°C bis 500°C, für etwa 15 bis 30 Minuten, am stärksten bevorzugt unter einer nicht-oxidierenden Atmosphäre kalzinieren werden. Bei einer zu hohen Temperatur können die Kernmetallflocken oxidieren oder zusammen sintern. Bei einer zu geringen Temperatur werden die gemischten Hydroxide/Oxide (Oxidhydrate) von einigen Metallen, wie Eisen, nicht vollständig kalzinieren, und die Umwandlung von anderen, wie die von Titan, zu dem bevorzugten Oxidkristallgitter höchster Dichte ist unvollständig.

[0029] Um die geeignete Farbe zu erzeugen, sollte die Metalloxidschicht eine physikalische Dicke von 100 bis 400 nm und einen Brechungsindex von 2,0 bis 3,2 für farbige Oxide und 2,0 bis 2,7 für farblose Oxide aufweisen. Einzelne Metalloxidschichten von diesen Dicken können nicht durch Dampfabscheidung in zufriedenstellender Homogenität und Einheitlichkeit abgeschieden werden. Während daher die Farbverschiebungspigmente, die gemäß der Technik gebildet wurden, aus mehrfachen Metalloxidschichten bestehen, tun es die, die gemäß der vorliegenden Erfindung gebildet wurden, nicht. Die Metalloxidschichten weisen vorzugsweise eine physikalische Dicke von mindestens 150 nm, am stärksten bevorzugt 250 bis 400 nm auf.

[0030] Wenn eine Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder TiO<sub>2</sub>-Schicht auf einer Titankernflocke gebildet wird, wird eine nicht interferierende Schicht eines Schutzmetalloxids, wie SnO<sub>2</sub> (unter 1,0 Gew.-% als Sn, entsprechend einer Dicke von weniger als 16,7 nm) auf der Flocke vor der Abscheidung des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> gebildet. Die Gegenwart der Schutzmetalloxidschicht verbessert die Abscheidung und das Haften der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder TiO<sub>2</sub>-Schicht an der Flockenoberfläche, indem die Menge an kolloidem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder TiO<sub>2</sub> verringert wird, und wandelt ebenso das TiO<sub>2</sub> in die Rutilform um.

Das SnO<sub>2</sub> wird auf der Flocke beispielsweise durch Zugabe einer Zinnsalzlösung zu der Suspension vor der Zugabe der wässrigen Lösung der Titansalzlösung abgeschieden.

[0031] Die Erfindung bezieht sich folglich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Effekt-Pigments gemäß der obigen Definition, umfassend die Schritte:

- (1) Ausfällen von Zinndioxid auf dem Kern,
- (2) Hydrolysieren einer Verbindung eines Metalls, ausgewählt aus Elementen der Gruppen 3 bis 15 des Periodensystems, vorzugsweise Fe, Ti oder Zr, in einem wässrigen Medium mit einem pH von 1,0 bis 4,0, so daß das Metall auf dem Kern in Form seiner Verbindungen, ausgewählt aus Oxiden, Hydroxiden und gemischten Hydroxiden/Oxiden, ausgefällt wird; und
- (3) Erwärmen des Kerns mit dem Niederschlag des Metalls darauf auf eine Temperatur von 100°C bis 900°C, so daß im wesentlichen alle Hydroxide in dem Niederschlag des Metalls in Oxide umgewandelt werden und Wasser entfernt wird.

[0032] Die Umwandlung findet am stärksten bevorzugt vollständig statt. Jedoch können einige Hydroxidgruppen noch in Form von Verunreinigungen in geringen Mengen (bis zu etwa 0,05 Hydroxidgruppen pro Metallatom) verbleiben, so lange dies die Farbeigenschaften nicht beeinflusst. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,001 bis 0,02 Hydroxidgruppen pro Metallatom.

[0033] Die vorliegenden metallischen Kerne oder Substrate zeigen ein Reflexionsvermögen von 40% bis 80%. Bei höherem Niveau an Reflexionsvermögen können sie sich sogar auswaschen und den irisierenden Effekt verringern. Die vorliegenden Effekt-Pigmente erfordern vorteilhafterweise nur eine dielektrische Schicht aus Metalloxid, um einen metallischen irisierenden Effekt bereitzustellen. Dieses Niveau an Reflexionsvermögen steht im Gegensatz zu konventionellen Effekt-Pigmenten, die auf die Interferenz angewiesen sind, die durch den Durchtritt von Licht durch zahlreiche Schichten von unterschiedlichen Materialien erzeugt wurde, um den Farbverschiebungseffekt bereitzustellen. Da das Licht durch eine Zahl von Schichten dringen muß, um eine Farbverschiebung zu erzeugen, erfordern diese Pigmente einen stark reflektierenden Kern, wie Aluminium (oder Gold oder Silber), das ein Reflexionsvermögen von 90% oder mehr aufweist.

[0034] Gegebenenfalls können die Effekt-Pigmente trotzdem mit einer zusätzlichen, äußeren, halbtransparenten, lichtabsorbierenden Metalloxidschicht (d), die aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, CoTiO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> oder einem Siliziumsuboxid SiO<sub>x</sub>, worin x kleiner als eins ist und vorzugsweise etwa 0,2 beträgt, gebildet wird, bereitgestellt werden. Diese lichtabsorbierende Metalloxidschicht absorbiert mindestens einen Teil aller, aber bestimmter Wellenlängen des Lichts, um einen verbesserten Eindruck der ausgewählten Farbe bereitzustellen. Die SiO<sub>x</sub> Schicht kann durch bekannte

Verfahren beispielsweise durch thermisches Zersetzen von  $\text{SiH}_4$  in Gegenwart der beschichteten Metallflocken in einem Fließbettreaktor gebildet werden. Die Gegenwart der zusätzlichen lichtabsorbierenden Schicht kann sowohl die Sättigung als auch die optische Farbverschiebungsvarianz des Pigments erhöhen. Die zusätzliche lichtabsorbierende Schicht sollte eine Dicke von 5 bis 50 nm, vorzugsweise 5 bis 30 nm, aufweisen. Die Effekt-Pigmente, die gemäß der vorliegenden Erfindung gebildet wurden, können außerdem einer Nachbehandlung (Oberflächenmodifikation) unter Verwendung irgendeines konventionell bekannten Verfahrens unterzogen werden, um die Witterungsbeständigkeit, Dispergierbarkeit und/oder Wasserstabilität eines Pigments zu verbessern.

[0035] Die erfindungsgemäßen Effekt-Pigmente können geeigneterweise verwendet werden, um organischen Materialien (Kunststoffe) hohen Molekulargewichts ( $10^3$  bis  $10^8$  g/mol), Glas, Keramikprodukten, Kosmetikzusammensetzungen, Tintenzusammensetzungen und insbesondere Beschichtungszusammensetzungen und Anstrichen Farbe zu verleihen. Die metallischen Effekt-Pigmente der vorliegenden Erfindung können ebenso für diese Zwecke in Beimischung mit transparenten und deckweißen, farbigen und schwarzen Pigmenten, Ruß und transparenten, farbigen und schwarzen Glanzpigmenten (d. h. die, die auf Metalloxidbeschichteten Glimmer basieren) und Metallpigmenten, einschließlich goniochromatischen Interferenzpigmenten, basierend auf metallischen oder nicht-metallischen Kernen, blättchenförmigen Eisenoxiden, Graphit, Molybdensulfid und blättchenförmigen organischen Pigmenten, vorteilhaft verwendet werden. Die Farbeigenschaften der vorliegenden Effekt-Pigmente können ebenso durch Umsetzen dieser Pigmente in Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak oder einer Kombination davon geändert werden, um eine Oberflächenschicht von reduziertem Metalloxid oder -nitrid (beispielsweise Fe oder Ti) zu bilden, wobei die Oberflächenschicht die Dunkelfärbung der Pigmentfarbe verursachen wird.

[0036] Eine Anstrich- oder Beschichtungszusammensetzung der Erfindung kann ein filmbildendes Bindemittel, das mit dem oben beschriebenen metallischen Effekt-Pigment gemischt wird, umfassen. Das filmbildende Bindemittel der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung ist nicht besonders eingeschränkt und irgendein konventionelles Harz kann gemäß der beabsichtigten Anwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung verwendet werden. Beispiele von geeigneten filmbildenden Bindemittelharzen umfassen synthetische Harze, wie Acrylharze, Polyesterharze, Harzgemische eines Acrylharzes und Celluloseacetatbutyrat, hierin nachstehend als CAB bezeichnet, CAB-gepfropfte Acrylharze, Alkydharze, Urethanharze, Epoxyharze, Silikonharze, Polyamidharze, Epoxy-modifizierte Alkydharze, Phenolharze und dergleichen sowie verschiedene Arten von natürlichen Harzen und

Cellulosederivaten. Diese filmbildenden Bindemittelharze können entweder einzeln oder in Kombination von zwei oder mehr je nach Bedarf verwendet werden. Wenn notwendig, werden die obengenannten filmbildenden Bindemittelharze in Kombination mit einem Härtemittel, wie Melaminharzen, Isocyanatverbindungen, Isocyanatverbindungen mit einer blockähnlichen Struktur, Polyaminverbindungen und dergleichen, verwendet.

[0037] Zusätzlich zu den oben beschriebenen filmbildenden Bindemittelharzen, chromatisch farbigen Metallflockenpigmenten und farbigen Pigmente von anderen Typen, die gegebenenfalls zu der Zusammensetzung zugegeben wurden, kann die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung mit verschiedenen Arten von Hilfsmitteln, die in Beschichtungszusammensetzungen konventionell verwendet werden, einschließlich beispielsweise Oberflächenkonditionierungsmitteln, Füllstoffen, Trocknungsbeschleuniger, Weichmachern, Photostabilisatoren, Antioxidationsmitteln und dergleichen, je nach Bedarf vermischt werden.

[0038] Die Form der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung ist nicht besonders eingeschränkt und umfaßt Dispersionen in einem organischen Lösungsmittel, wässrige Dispersionen, Pulver und Emulsionen. Das Verfahren zum Filmbilden der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung kann durch Trocknen bei Raumtemperatur, Härten durch Bakken und Härten durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronenstrahlen ohne besondere Einschränkungen durchgeführt werden.

[0039] Wenn die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung in Form einer Dispersion in einem organischen Lösungsmittel vorliegt, ist das Lösungsmittel, das dafür geeignet ist, nicht besonders eingeschränkt und umfaßt die organischen Lösungsmittel, die konventionell in Lösungsbeschichtungszusammensetzungen verwendet werden. Beispiele von geeigneten organischen Lösungsmitteln umfassen aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Toluol, Xylen und dergleichen, Olefinverbindungen, Cycloolefinverbindungen, Benzine, Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohole, Ketone, wie Methylethylketon und Methylisobutylketon, Ester, wie Ethylacetat und Butylacetat, chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Methylenchlorid und Trichlorethylen, Glykolether, wie Ethylenglykolmonoethylether und Ethylenglykolmonobutylether, Glykolmonoethermonoester, wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat und Ethylenglykolmonoethyletheracetat usw.

[0040] Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung kann mittels irgendeines Verfahrens, das zur Herstellung von konventionellen Beschichtungszusammensetzungen des jeweiligen Typs verwendet wird, hergestellt werden. Die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung kann auf irgendein Substratmaterial, einschließlich beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Kera-

mik und dergleichen, ohne besondere Einschränkungen aufgetragen werden. Das Beschichtungsverfahren ist ebenso nicht besonders eingeschränkt und jedes konventionelle Beschichtungsverfahren kann übernommen werden, einschließlich Luftspritzen, luftloses Beschichten, elektrostatisches Beschichten, Walzenstreichverfahren und dergleichen. Die Beschichtung kann unter Verwendung eines Einschichtverfahrens, Zweischichtverfahrens usw. in Abhängigkeit der beabsichtigten Anwendung der beschichteten Gegenstände aufgetragen werden.

[0041] Eine erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung enthält ein filmbildendes Material und ein Farbmittel, umfassend das oben beschriebene metallische Effekt-Pigment. Alle filmbildenden Materialien, die verwendet werden, um konventionelle Tintenzusammensetzungen zu bilden, können verwendet werden, um die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen ohne besondere Einschränkung zu bilden. Beispiele von filmbildenden Materialien, die für diese Zwecke geeignet sind, umfassen beispielsweise synthetische Harze, wie Phenolharze, Alkydharze, Polyamidharze, Acrylharze, Harnstoffharze, Melaminharze und Polyvinylchloridharze, natürliche Harze, wie Gilsonite, Cellulosederivate und Pflanzenöle, wie Leinöl, Tungöl und Sojabohnenöl. Gegebenenfalls können zwei oder mehr Arten von diesen filmbildenden Materialien in Kombination gemäß der beabsichtigten Anwendung der Tintenzusammensetzung verwendet werden.

[0042] Zusätzlich zu dem oben beschriebenen filmbildenden Material, dem chromatisch farbigen Metallflockenpigment und farbigen Pigmenten, die gegebenenfalls nach Bedarf zugegeben wurden, kann die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung mit verschiedenen Arten an Hilfsmitteln, die in Tintenzusammensetzungen konventionell verwendet werden, wie Wachse, Weichmacher, Dispergiermittel und dergleichen, je nach Bedarf vermischt werden. Außerdem ist die Form der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung nicht besonders eingeschränkt und umfaßt Lösungen in einem organischen Lösungsmittel, wässrige Lösungen und wässrige Emulsionen.

[0043] Wenn die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung in Form einer Dispersion in einem organischen Lösungsmittel vorliegt, können verschiedene Arten von organischen Lösungsmitteln daher ohne besondere Einschränkungen verwendet werden und umfassen die, die in konventionellen Lösungstintenzusammensetzungen verwendet werden. Beispiele von geeigneten organischen Lösungsmitteln umfassen beispielsweise aromatische Kohlenwasserstofflösungsmittel, wie Toluol und Xylen, Olefinverbindungen, Cycloolefinverbindungen, Benzine, Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohole, Ketone, wie Methylethylketon und Methylisobutylketon, Ester, wie Ethylacetat und Butylacetat, chlorierte Kohlenwasserstoffverbindungen, wie Methylenchlorid und Trichlorethylen; Glykolether, wie Ethylenglykolmonoethylether und Ethylenglykolmonobu-

tylether, Glykolmonoethermonoester, wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat und Ethylenglykolmonomethyletheracetat usw.

[0044] Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann mittels irgendeines Verfahrens, das zur Herstellung von konventionellen Tintenzusammensetzungen der jeweiligen Typen im Stand der Technik verwendet wird, hergestellt werden. Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann beim Drucken in irgendeiner konventionellen Weise, wie Siebdruck, Rotationstiefdruck, Bronzedruck und Flexodruck, verwendet werden.

[0045] Ein farbiges Formmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung enthält ein Kunststoffharz und als Farbmittel das oben beschriebene metallische Effekt-Pigment. Das Kunststoffharz, das den prinzipiellen Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Formverbindung bildet, ist nicht besonders eingeschränkt und alle Kunststoffharze, die in der Technik zum Formen von Formgegenständen konventionell verwendet werden, können eingesetzt werden. Beispiele von diesen Kunststoffharzen umfassen Polyvinylchloridharze, weichgemachte Polyvinylchloridharze, Polyethylenharze, Polypropylenharze, ABS-Harze, Phenolharze, Polyamidharze, Alkydharze, Urethanharze, Melaminharze und dergleichen.

[0046] Gegebenenfalls wird das Kunststoffharz der erfindungsgemäßen Formverbindung mit anderen chromatisch farbigen Metallflockenpigmenten und/oder mit farbigen Pigmenten von anderen Typen vermischt, um außerdem den ästhetischen Farbeffekt zu verstärken. Die erfindungsgemäße Formverbindung von Kunststoffharz enthält gegebenenfalls ebenso verschiedene Arten von Füllstoffen und andere Hilfsmittel, die bei Kunststoffharz-basierenden Formverbindungen der Technik verwendet werden. Verschiedene Formen von Formkörpern können aus der erfindungsgemäßen Formverbindung durch ein bekanntes Verfahren, wie Extrudieren und Spritzgießen, hergestellt werden.

[0047] Daher betrifft die Erfindung ebenso eine Zusammensetzung, umfassend ein organisches Material hohen Molekulargewichts und eine farblich wirksame Menge eines vorliegenden Effekt-Pigments sowie die Verwendung der vorliegenden Effekt-Pigmente zum Pigmentieren eines organischen Materials hohen Molekulargewichts, insbesondere eine Automobilbeschichtung. Das vorliegende Pigment wird vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-% verwendet, basierend auf dem Gewicht des organischen Materials hohen Molekulargewichts, das pigmentiert werden soll.

[0048] Die folgenden Beispiele stellen die vorliegende Erfindung ausführlicher dar, ohne dabei die Einschränkung des Umfangs der Erfindung in irgendeiner Weise zu beabsichtigen. Prozente werden in bezug auf das Gewicht angegeben.

## Beispiel 1:

[0049] 200 g Tantalflockenpulver (durchschnittlicher Durchmesser von 8 µm) werden in 200 ml deionisiertem Wasser durch schnelles Rühren (280 U/min) suspendiert. Die Aufschlammung wird bei konstanter Temperatur von 75°C und bei einem pH von 1,4 (durch Zugabe verdünnter wässriger Salpetersäure) gehalten. Eine 30%ige Lösung aus  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser wird dann für 8 min bei einer Geschwindigkeit von 0,4 ml/min zugegeben, wobei in dieser Zeit der pH bei 1,4 durch Zugabe einer 35%igen wässrigen NaOH-Lösung konstant gehalten wird. Dann wird eine 40%ige Lösung aus  $\text{TiCl}_4$  in Wasser tropfenweise zu der Aufschlammung bei demselben pH (durch kontinuierliche Zugabe von 35%igem wässrigem NaOH konstant gehalten) zugegeben und über einen Zeitraum von 8 bis 10 Stunden hydrolysiert, bis eine Gesamtmenge von 97,2 g  $\text{TiCl}_4$  zugegeben wurde. Das Flockenpulver, das mit hydrolysiertem  $\text{TiO}_2$  beschichtet wurde, wird filtriert und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Danach wird das Material bei 450°C für 15 Minuten unter nichtoxidierender Atmosphäre kalziniert. Das Endprodukt ist ein irisierendes Blau mit einer rotvioletten spekularen Farbe.

## Beispiel 3:

[0050] Titanflocken werden durch Mahlen von 130 g  $\text{Ti-050-Metallpulver}$  (von Micron Metals) in einer Kugelmühle, die 750 ml Lösungsbenzin (SP ~200°C), 10 ml Ölsäure und 5 kg Edelstahlkugeln (Durchmesser ~1 cm) enthält, für 24 h bei 60 U/min hergestellt. Die organischen Komponenten werden dann durch Wiederaufschlännen in Cyclohexan, Filtration nach dem Wiederaufschlännen in einer Pufferlösung bei pH 10/60°C, Filtrieren und Waschen entfernt. Die so erhaltenen Flocken werden auf 350°C 30 min erwärmt, um letzte Spuren von organischen Komponenten zu verbrennen.

## Beispiel 4:

[0051] 100 g Titanflockenpulver (durchschnittlicher Durchmesser von 40 µm) werden in 200 ml deionisiertem Wasser bei 75°C und pH 1,4 suspendiert. Eine 30%ige Lösung aus  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser wird dann für 8 min bei einer Geschwindigkeit von 0,4 ml/min zugegeben, wobei in dieser Zeit der pH bei 1,4 durch Zugabe einer 35%igen wässrigen NaOH-Lösung konstant gehalten wird. Dann wird eine 40%ige Lösung aus  $\text{TiCl}_4$  in Wasser bei einer Geschwindigkeit von 0,3 ml/min zu der Aufschlammung bei demselben pH (durch kontinuierliche Zugabe von 35%igem wässrigem NaOH konstant gehalten) zugegeben und über einen Zeitraum von etwa 10 Stunden hydrolysiert, bis grüne Flocken erhalten werden. Das Material wird filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen, getrocknet und schließlich kalziniert unter nichtoxidierender Atmosphäre für 15 min bei 450°C.

Das endgültige Material ist ein irisierendes Grün mit einer hellblau-grünen nicht-spekularen Farbe.

## Beispiel 5:

[0052] 100 g Titanflockenpulver mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 25 µm werden in 200 ml Wasser suspendiert und unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 beschichtet, mit den Unterschieden, daß der pH 1,6 beträgt und 43,2 g  $\text{TiCl}_4$  zu der Aufschlammung zugegeben werden. Nach dem Beschichten wird das Material wie in Beispiel 1 filtriert, gewaschen und kalziniert. Das endgültige Material ist grün mit einer blaugrünen nicht-spekularen Farbe.

## Beispiel 6:

[0053] 100 g Titanflockenpulver mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 25 µm werden suspendiert und unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 4 beschichtet, mit den Unterschieden, daß der pH 1,8 beträgt und 28,8 g  $\text{TiCl}_4$  zu der Aufschlammung zugegeben und über einen Zeitraum von etwa 4 bis 5 Stunden hydrolysiert werden. Nach dem Beschichten wird das Material wie in Beispiel 1 filtriert, gewaschen und kalziniert. Das endgültige Material ist rotviolett mit einer goldenen nicht-spekularen Farbe.

## Vergleichsbeispiel 1:

[0054] 300 g Titanflockenpulver (durchschnittlicher Durchmesser von 30 µm) werden in 600 ml Wasser durch schnelles Rühren suspendiert. Die Aufschlammung wird bei einer konstanten Temperatur von 75°C und bei einem pH von 3,2 konstant gehalten. Eine Lösung aus 70,2 g  $\text{FeCl}_3$  in 500 ml Wasser wird zu der Aufschlammung bei demselben pH (durch Zugabe einer 35%igen wässrigen NaOH-Lösung konstant gehalten) zugegeben und über einen Zeitraum von 8 bis 10 Stunden hydrolysiert. Das Flockenpulver, das mit hydrolysiertem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beschichtet wurde, wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Danach wird das Material bei 450°C für 15 Minuten unter Stickstoff kalziniert. Das Endprodukt ist rotbraun in der Farbe und enthält etwas kolloides Eisenoxid.

## Beispiel 8:

[0055] Beispiel 7 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß eine 30%ige Lösung aus  $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser bei 0,2 ml/min für 8 min vor  $\text{FeCl}_3$  zugegeben wird. Nach 7 Stunden Hydrolyse wird ein rotbraunfarbiges Produkt erhalten, das weniger kolloides Material als das Produkt von Beispiel 7 enthält.

## Beispiel 9:

[0056] Beispiel 8 wird wiederholt, mit dem Unterschied, daß 48,0 g  $\text{FeCl}_3$  in 4 1/2 Stunden hydroly-



siert werden. Ein bronze/gold-farbiges Produkt, das wenig kolloides Material enthält, wird erhalten.

Vergleichsbeispiel 2 und Beispiele 11 bis 12:

[0057] Vergleichsbeispiel 1 und Beispiele 8 bis 9 werden bei einem pH von 3,6 mit ähnlichen Ergebnissen wiederholt.

Beispiel 13:

[0058] 12,0 g des Pigments, das gemäß Beispiel 4 erhalten wurde, und 8,0 g Solvesso 150 werden zusammen in einem Disperser (<sup>®</sup>Dispermat) für 60 Minuten bei 800 U/min dispergiert. Dann werden 40,0 g einer Anstrichgrundierung, bestehend aus 12,0 g einer CAB-Lösung, bestehend aus 41,0 Gewichtsteilen von 20% Celluloseacetobutyrat in Butanol/Xylen 2 : 1 (<sup>®</sup>CAB 531, 1, Eastman Chem.) 1,5 Gewichtsteilen Zirkoniumoctoat, 18,5 Gewichtsteilen <sup>®</sup>Solvesso 150\* (ESSO), 21,5 Gewichtsteile Butylacetat und 17,5 Gewichtsteile Xylen; 16,0 g Polyesterharz (<sup>®</sup>Dynapol H700, Dynamit Nobel); und 12,0 g Melaminharz (<sup>®</sup>Maprenal MF650, Hoechst) zugegeben und der Anstrich wird außerdem in dem Dispermat für 80 min bei 800 U/min dispergiert.

[0059] Der Anstrich wird mit einem automatischen Sprühgerät bei einer Naßfilmdicke von ~20 µm aufgetragen. Nachdem Abdunsten bei Raumtemperatur für 30 min werden ~50 µm einer klaren Beschichtung, bestehend aus

29,60 g Acrylharz <sup>®</sup>URACRON 2263XB, 50% in Xylen/Butanol (Chemische Fabrik Schweizerhalle), 5,80 g Melaminharz <sup>®</sup>CYMEL 327, 90% in Isobutanol, 2,75 g Butylglykolacetat, 5,70 g Xylen, 1,65 g n-Butanol, 0,50 g Silikonöl, 1% in Xylen, 3,00 g <sup>®</sup>TINUVIN 900, 10% in Xylen (Ciba), und 1,00 g <sup>®</sup>TINUVIN 292, 10% in Xylen (Ciba), durch Sprühen aufgetragen. Nach 30 min Abdunstungszeit wird der Anstrich bei 130°C 30 min gehärtet.

[0060] Ein brillantgrüner Farbton mit einem starken metallischen Effekt und einer blaugrünen nichtspekularen Farbe wird erhalten.

### Patentansprüche

1. Effekt-Pigment, umfassend:

- (a) einen Kern, gebildet aus einem metallischen Material mit einem Reflexionsvermögen von 40% bis 80%, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Titan, Tantal, Zirkonium, Edelstahl und Hastelloy;
- (b) eine nicht interferierende Schicht einer Schicht, gebildet aus Zinndioxid;
- (c) mindestens eine dielektrische Schicht, bestehend aus einem oder mehreren Oxiden eines Metalls, aus-

gewählt aus Elementen der Gruppen 3 bis 15 des Periodensystems, vorzugsweise dem Oxid von Fe, Ti oder Zr; und

(d) gegebenenfalls eine Farbabsorptionsschicht (d), die weiter von dem Kern entfernt ist, als die dielektrische Schicht, wobei die Farbabsorptionsschicht aus mindestens einem von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, CoTiO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> oder SiO<sub>x</sub>, worin x kleiner als eins ist, ausgewählt ist, und eine Dicke von 5 bis 50 nm aufweist, wobei die nicht interferierende Schicht (b) zwischen dem Kern (a) und der Schicht (c) vorliegt.

2. Pigment nach Anspruch 1, wobei das Metalloxid der dielektrischen Schicht (c) ein farbiges Oxid oder farbiges gemischtes Oxid von Elementen der Gruppen 5 bis 12, vorzugsweise Eisen(III)-oxid, ist, und eine physikalische Dicke von 100 bis 400 nm, vorzugsweise 250 bis 400 nm, und einen Brechungsindex von 2,0 bis 3,2 aufweist.

3. Pigment nach Anspruch 1, wobei das Metalloxid der dielektrischen Schicht (c) ein im wesentlichen farbloses Oxid eines Elements der Gruppen 3 oder 4, vorzugsweise Titandioxid, ist, und eine physikalische Dicke von 100 bis 400 nm, vorzugsweise 250 bis 400 nm, und einen Brechungsindex von 2,0 bis 2,7 aufweist.

4. Pigment nach Anspruch 1, wobei die Schicht (b) eine Dicke von 0,1 nm bis 20 nm aufweist.

5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Kern Titan ist.

6. Pigment nach Anspruch 5, wobei der Kern (a) auf eine Tiefe von 0,1 nm bis 20 nm oberflächlich oxidiert ist.

7. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Effekt ein goniochromatischer Effekt ist.

8. Verfahren zur Herstellung eines Effekt-Pigments nach Anspruch 1, umfassend die Schritte:

- (1) Ausfällen von Zinndioxid auf dem Kern,
- (2) Hydrolysieren einer Verbindung eines Metalls, ausgewählt aus Elementen der Gruppen 3 bis 15 des Periodensystems, vorzugsweise Fe, Ti oder Zr, in einem wässrigen Medium mit einem pH von 1,0 bis 4,0, so daß das Metall auf dem Kern in Form seiner Verbindungen, ausgewählt aus Oxiden, Hydroxiden und gemischten Hydroxiden/Oxiden, ausgefällt wird; und
- (3) Erwärmen des Kerns mit dem Niederschlag des Metalls darauf auf eine Temperatur von 100°C bis 900°C, so daß im wesentlichen alle Hydroxide in dem Niederschlag des Metalls in Oxide umgewandelt werden und Wasser entfernt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Verbindung, die in Schritt (2) hydrolysiert wird, ein Metall-

chlorid ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Verbindung, die in Schritt (2) hydrolysiert wird, Eisen(III)-chlorid ist, die Temperatur in Schritt (3) 400°C bis 600°C beträgt, und die dielektrische Schicht (c) eine Dicke von 100 bis 400 nm, vorzugsweise 250 bis 400 nm, aufweist.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Verbindung, die in Schritt (2) hydrolysiert wird, Titantetrachlorid ist, die Temperatur in Schritt (3) 400°C bis 600°C beträgt, und die dielektrische Schicht (c) eine Dicke von 100 bis 400 nm, vorzugsweise 250 bis 400 nm, aufweist.

12. Zusammensetzung, vorzugsweise eine Automobilbeschichtung, umfassend ein organisches Material hohen Molekulargewichts und eine farblich wirksame Menge eines Pigments nach Anspruch 1.

13. Verfahren zum Pigmentieren eines organischen Materials hohen Molekulargewichts, wobei ein Effekt-Pigment nach Anspruch 1 in das Material eingebracht wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen