

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Februar 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/018213 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**Nicht klassifiziert**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008710

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. August 2005 (11.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 040 444.5 19. August 2004 (19.08.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **ECKART GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Kaiser-  
strasse 30, 90763 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHUSTER, Thomas**  
[DE/DE]; Frankenstrasse 9, 91207 Lauf (DE). **WEISS,**  
**Harald** [DE/DE]; An der Waldlust 12, 90765 Fürth (DE).

(74) Anwalt: **WALCHER, Armin**; Louis Pöhlau Lohrentz,  
Postfach 30 55, 90014 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,  
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,  
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTRICALLY CONDUCTIVE PIGMENTS HAVING A FERROMAGNETIC CORE, THE PRODUCTION  
THEREOF AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: ELEKTRISCHE LEITFÄHIGE PIGMENTE MIT FERROMAGNETISCHEM KERN, DEREN HERSTEL-  
LUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to electrically conductive pigments having a ferromagnetic core and at least one electrically  
conductive coating. This electrically conductive coating is or comprises a metal or a metal alloy or is or comprises electrically  
conductive polymers or plastics that contain electrically conductive polymers. The invention also relates to a method for producing  
the electrically conductive pigments as well as to the use of these electrically conductive pigments.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft elektrisch leitfähige Pigmente, wobei die Pigmente einen ferromagnetischen Kern  
und wenigstens eine elektrisch leitfähige Beschichtung aufweisen, wobei die elektrisch leitfähige Beschichtung ein Metall oder eine  
Metallegierung ist oder umfasst oder wobei die elektrisch leitfähige Beschichtung elektrisch leitfähige Polymere oder Kunststoffe,  
die elektrisch leitfähige Polymere enthalten, sind oder umfasst. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der  
elektrisch leitfähigen Pigmente als auch die Verwendung der elektrisch leitfähigen Pigmente.

WO 2006/018213 A2

## **Elektrisch leitfähige Pigmente mit ferromagnetischem Kern, deren Herstellung und Verwendung**

5

Die Erfindung betrifft elektrisch leitfähige Pigmente, deren Herstellung und Verwendung.

10 Eisenpigmente finden allgemein Verwendung im dekorativen Bereich sowie als funktionelle Pigmente. Als Anwendungen mit vorwiegend optischen Effekten seien beispielhaft Anstrichmittel und Lackbeschichtungen, Kunststoffeinfärbungen, Druckfarben sowie Färbemittel für Glas und Keramik genannt.

15 Plättchenförmige Eisenpigmente werden üblicherweise durch Stampfen oder Vermahlen von verdüstem Eisengrieß unter Zusatz von Schmiermitteln hergestellt. In der EP 673 980 werden solche Verfahren ausführlich beschrieben. Auf diese Weise werden insbesondere relativ grobe Teilchen mit einer breiten Teilchengrößenverteilung erhalten.

20

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von plättchenförmigen Eisenpigmenten ist die Dampfabscheidung im Vakuum unter Verwendung von PVD-Verfahren, vorzugsweise durch Elektronenstrahl, bei der eine dünne Eisenschicht auf einem Trägermaterial abgeschieden wird, welche anschließend zu Pigmenten zerkleinert  
25 werden kann. So werden Teilchen mit gleichmäßiger Dicke und hohem Reflexionsvermögen erhalten.

Die Herstellung von Eisenpigmenten aus reduzierend behandeltem Carbonyleisenpulver wird in der DE 101 14 446 A1 beschrieben. Bei der Vermahlung, die nass oder  
30 trocken durchgeführt werden kann, erfolgt im wesentlichen nur eine Verformung des Ausgangsmaterials zu Plättchen und keine Zerkleinerung. Um ein Kaltverschweißen der Eisenteilchen bei der Vermahlung zu verhindern, muss ein Schmiermittel,

beispielsweise eine Fettsäure wie Stearin- oder Ölsäure, zugesetzt werden. Ziel der in der DE 101 14 446 A1 beschriebenen Erfindung ist die Bereitstellung von Eisenpigmenten, die in optisch anspruchsvollen Beschichtungen verwendet werden können.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, elektrisch leitfähige Pigmente zu finden, die neue Anwendungsmöglichkeiten erlauben. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, Pigmente bereitzustellen, die nach Aufbringung auf einen Gegenstand oder Einbringung in einen Gegenstand über nachweisbare magnetische und/oder elektrische Eigenschaften verfügen.

10

Die Erfinder haben nunmehr überraschend gefunden, daß sich weitere Anwendungsmöglichkeiten durch die Bereitstellung von elektrisch leitfähigen Pigmenten gemäß Anspruch 1 ergeben, die einen ferromagnetischen Kern und wenigstens eine elektrisch leitfähige Beschichtung aufweisen.

15

Bevorzugte Weiterbildungen der elektrisch leitfähigen Pigmente sind in den Unteransprüchen 2 bis 10 angegeben.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung liegt der ferromagnetische Kern der erfindungsgemäßen Pigmente in plättchenartiger Form vor. Die plättchenförmigen erfindungsgemäßen Pigmente weisen vorzugsweise Größen von 2 bis 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt von 10 bis 50  $\mu\text{m}$  auf.

20

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführung liegt der ferromagnetische Kern der erfindungsgemäßen Pigmente in sphärischer Form vor.

Nach Aufbringung der elektrisch leitfähigen Beschichtung auf einen plättchenartigen ferromagnetischen Kern werden üblicherweise plättchenartige Pigmente erhalten. Bei Aufbringung der elektrisch leitfähigen Beschichtung auf einen sphärischen ferromagnetischen Kern werden üblicherweise sphärische Pigmente erhalten.

25

30

Vorzugsweise enthält der ferromagnetische Kern ein oder mehrere Metalle bzw. Metallverbindungen oder besteht aus diesen, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Eisen, Cobalt, Nickel, Gadolinium, Legierungen, die die  
5 vorgeannten Elemente enthalten,  $\delta$ -FeOOH, EuS, CrO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>MnAl sowie Gemischen davon besteht. Die Legierung des Typs Cu<sub>2</sub>MnAl werden auch als Heuslersche Legierungen bezeichnet.

10 Bevorzugt besteht der ferromagnetische Kern aus Eisen oder enthält Eisen.

Besonders bevorzugt wird der ferromagnetische Kern aus Eisen aus Carbonyleisengrieß durch Nassvermahlung hergestellt und weist vorzugsweise eine Dicke unter 150 nm auf. Beispielsweise wird ein derartiges Pigment gemäß der DE  
15 101 14 446 A1 hergestellt, welche hiermit unter Bezugnahme aufgenommen wird.

Das elektrisch leitfähige Material umfasst oder ist ein Metall oder eine Metalllegierung. Vorzugsweise wird das Metall bzw. die Metalllegierung aus der Gruppe, die aus Rhodium, Nickel, Silber, deren Gemischen und Legierungen, die diese Metalle enthalten, besteht, ausgewählt.

20 Als elektrisch leitfähiges Material können aber auch elektrisch leitfähige Polymere, oder Kunststoffe, die die vorgeannten elektrisch leitfähigen Polymere enthalten, verwendet werden.

25 Vorzugsweise werden die elektrisch leitfähigen Polymere aus der Gruppe ausgewählt, die aus Polypyrrol, Polythiophen, Polyphenylen, Polyanilin, Polyacetylen und Mischungen davon besteht.

Die Dicke der elektrisch leitenden Beschichtung beträgt vorzugsweise 5 bis 200 nm,  
30 besonders bevorzugt 10 bis 100 nm.

Die erfindungsgemäßen leitfähig beschichteten Pigmente, vorzugsweise Eisenpigmente aus Carbylisen, weisen vorzugsweise eine Gesamtdicke von 80 bis 550 nm, bevorzugt von 100 bis 350 nm und besonders bevorzugt von 120 bis 250 nm auf. Es handelt sich vorteilhafterweise um besonders dünne Pigmente, die sich  
5 besonders gut im elektrischen oder magnetischen Feld orientieren.

Gemäß der Erfindung werden mithin Pigmente bereitgestellt, die sowohl elektrisch leitfähig sind als auch über ferromagnetische Eigenschaften verfügen.

10 Elektrisch leitfähige Pigmente, vorzugsweise Eisenpigmente, können – insbesondere unter Berücksichtigung der ferromagnetischen Eigenschaften – zur Herstellung von Sicherheitselementen verwendet werden. Die elektrisch leitfähigen Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung weisen mithin bestimmte elektrische und/oder magnetische Eigenschaften auf, die nachweisbar sind.

15

Die vorgenannten Sicherheitselemente sind dabei regelmäßig als Flächenelemente ausgebildet, die auf zu sichernde Dokumente oder Gegenstände flächig aufgebracht werden. Die erfindungsgemäßen Pigmente können selbstverständlich auch Teil eines zu sichernden Gegenstandes sein, d.h. beispielsweise in einen Kunststoff  
20 eingearbeitet sein. In diesen Fällen ist nur eine einmalige Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente durch Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes vor der Aushärtung des umgebenden Mediums möglich. Der Gegenstand weist dann aufgrund der Orientierung der erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmente definierte bzw. nachweisbare magnetische und/oder elektrische  
25 Eigenschaften auf.

Die Sicherheitselemente werden vorzugsweise in sogenannten intelligenten Schaltern verwendet. Intelligente Schalter zeichnen sich beispielsweise dadurch aus, dass durch Anlegen eines Magnetfeldes und/oder eines elektrischen Feldes die  
30 ferromagnetischen Eisenpigmente in einer Beschichtung oder in einem Gegenstand in eine gewünschte Richtung ausgerichtet werden können. Durch das Anlegen eines elektrischen und/oder magnetischen Feldes können dadurch die elektrische

Leitfähigkeit und/oder die optischen Eigenschaften der Beschichtung bzw. des Gegenstandes weitgehend reversibel, vorzugsweise reversibel, verändert werden. In diesem Fall ist das Applikationsmedium ein viskoses Medium, welches einerseits den Pigmenten genügend Beweglichkeit für eine Umorientierung erlaubt,  
5 andererseits aber genügend Rückstellkraft für ein Zurückkehren der Pigmente in ihre Ausgangslage besitzt.

Das heißt, durch Anlegen eines vorgegebenen elektrischen und/oder magnetischen Feldes an eine Beschichtung, die die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen  
10 Eisenpigmente enthält, können mithin bestimmte elektrische und/oder optische Effekte einstellbar sein. Wenn dann bei Anlegung des vorgegebenen elektrischen und/oder magnetischen Feldes die erwarteten elektrischen und/oder optischen Effekte nicht erhalten werden, ist dies ein Hinweis darauf, daß der gesicherte  
15 Gegenstand eine Fälschung ist.

Im Sinne der Erfindung werden die Sicherheitselemente, wie beispielsweise Hologramme, vorzugsweise zur Identifizierung der Echtheit von Sicherheitsdokumenten wie Banknoten, Ausweisen, Ausweiskarten, Scheckkarten, Kreditkarten, Wertschriften, Sicherheitsgegenständen wie Medikamenten,  
20 Datenträgern, etc. verwendet.

Die elektrisch leitfähigen Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung, vorzugsweise mit einem Eisenpigmentkern, können auch als Beschichtung oder Zwischenschicht von transparenten Trägermaterialien, beispielsweise von Glas- oder  
25 Kunststoffscheiben, verwendet werden. In Abhängigkeit von dem angelegten elektrischen Feld kann die Durchsichtigkeit bzw. die optische Transparenz des an sich transparenten Trägermaterials eingestellt bzw. verändert werden. Beispielsweise können die Glas- oder Kunststoffscheiben für sichtbares Licht, UV-Strahlung und/oder IR-Strahlung undurchlässig gemacht werden.

30 Es ist mithin möglich, die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmente, vorzugsweise mit einem Eisenpigmentkern, als Schutzschicht auf Glas- oder

Kunststoffscheiben aufzubringen, um einstrahlendes Sonnenlicht - nach Anlegung eines elektrischen Feldes - zu reflektieren und somit eine Aufwärmung eines Gebäudes zu verhindern. Die Beschichtung kann - nach Anlegung eines elektrischen Feldes - auch dazu dienen, die Durchsichtigkeit für sichtbares Licht zu verringern, so  
5 daß beispielsweise ein verglaster Raum für Dritte nicht mehr einsehbar ist.

Die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmente können auch zur elektromagnetischen Abschirmung verwendet werden. Beispielsweise kann ein Gehäuse einer elektrischen oder elektronischen Vorrichtung mit einer Beschichtung  
10 versehen werden, die die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmente enthält. Die elektrisch leitfähigen Pigmente können auch in Kunststoffe eingearbeitet werden, aus denen dann beispielsweise Kunststoffgehäuse gefertigt werden können, die die elektromagnetische Strahlung zuverlässig abschirmen.

15 Aufgrund der elektromagnetischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmente ist mithin eine zuverlässige Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung möglich.

Die erfindungsgemäßen leitfähigen Pigmente finden mithin Verwendung in leitfähigen  
20 Beschichtungen, leitfähigen Gegenständen, Beschichtungen oder Gegenständen mit elektromagnetische Strahlung abschirmenden Eigenschaften sowie in Schaltern oder als intelligente Schalter.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird auch durch Bereitstellung einer  
25 Pigmentmischung gelöst, die eine Mischung von plättchenartigen, elektrisch leitfähigen Pigmenten und von sphärischen, elektrisch leitfähigen Pigmenten gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß bei Aufbringung der  
30 erfindungsgemäßen Pigmentmischung, beispielsweise in Form einer Beschichtung, auf einen Gegenstand oder bei Einbringung in einen Gegenstand die elektrische Leitfähigkeit verbessert werden kann. Die verbesserte Leitfähigkeit wird dabei auf die

erhöhte Kontaktwahrscheinlichkeit bzw. die erhöhte Anzahl an Kontakten von sphärischen und plättchenartigen Pigmenten in der Pigmentmischung zurückgeführt.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird des weiteren durch ein Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Pigmente gemäß Anspruch 11, wobei auf einem ferromagnetischen Ausgangspigment wenigstens eine Beschichtung aus wenigstens einem elektrisch leitfähigen Material aufgebracht wird.

Bevorzugte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen 12 bis 24 angegeben.

Für Anwendungen im Bereich der elektromagnetischen Abschirmung oder sogenannter "intelligenter Schalter" sind die durch Mahlverfahren erhaltenen Pigmente, vorzugsweise Eisenpigmente, in der Regel als solche nicht verwendbar, da die Schmiermittelschicht auf den Pigmenten, vorzugsweise Eisenpigmenten, außergewöhnlich stark haftet.

Wenn das Ausgangspigment eine Schicht aus Schmiermittel aufweist, so muss es vor der Beschichtung mit dem leitfähigen Material entfettet werden.

Insbesondere ist bei den bevorzugt verwendeten Eisenpigmenten, die herkömmlicherweise durch Vermahlung, beispielsweise in einer Kugelmühle, unter Zusatz von Schmiermitteln hergestellt werden, die Eisenpigmentoberfläche nachteiligerweise mit einer festanhaftenden Schmiermittelschicht belegt. Die Schmiermittelschicht besteht üblicherweise aus Stearin- oder Ölsäure sowie deren Eisensalzen und Abbauprodukten. Darüber hinaus weisen die Eisenpigmente in der Regel noch eine Oxidschicht an der Eisenpigmentoberfläche auf. Die Schmiermittelschicht und die Oxidschicht bewirken, daß kein elektrisch leitender Kontakt zwischen benachbarten Eisenpigmentteilchen besteht.

Um die durch Vermahlung hergestellten Pigmente, insbesondere die Eisenpigmente, elektrisch leitfähig zu machen, werden die Pigmente, bevorzugt Eisenpigmente,

gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass es nicht bzw. nur schlecht möglich ist, mit  
5 herkömmlichen Methoden nennenswerte Mengen des Schmiermittels von den  
Pigmenten, insbesondere den Eisenpigmenten, zu entfernen. Ein bekanntes  
Verfahren, bei dem Aluminiumpigmente in einem sauerstoffhaltigen Gas bewegt und  
gewünschtenfalls zusätzlich mit Wasserdampf behandelt werden, um die  
Schmiermittelschicht weitgehend zu entfernen, ist beispielsweise in der EP 580 022  
10 B1 beschrieben. Das aus der EP 580 022 bekannte Verfahren ist für die Entfettung  
von Eisenpigmenten ebenfalls geeignet.

Bevorzugt jedoch erfolgt die Entfettung der Ausgangspigmente, vorzugsweise von  
Eisenpigmenten, durch Behandlung derselben mit konzentrierter NaOH in einem  
15 organischen Lösemittel. Vorzugsweise wird als Entfettungslösung eine konzentrierte  
alkoholische NaOH- Lösung wie beispielsweise ca. 10 Gew.-%ige NaOH in Ethanol  
verwendet.

Die Erfinder haben nun überraschenderweise herausgefunden, daß elektrisch  
20 leitfähige Pigmente mit ferromagnetischen Eigenschaften hergestellt werden können,  
wenn ferromagnetische Pigmente, vorzugsweise entfettete Pigmente, weiter  
bevorzugt entfettete Eisenpigmente, mit einer elektrisch leitfähigen Beschichtung  
versehen werden.

25 Als Ausgangsmaterial eignen sich alle ferromagnetischen Pigmente, vorzugsweise  
Eisenpigmente, die nach einem der bekannten Herstellungsverfahren hergestellt  
sind.

Vorzugsweise werden Eisenpigmente aus Carbonyleisen eingesetzt, da diese wegen  
30 ihrer im Vergleich zu herkömmlichen Eisenpigmenten geringeren Dicke ein besseres  
Orientierungsverhalten in einer Beschichtung oder in einem bzw. auf einem  
Gegenstand zeigen.

Bei Verwendung von Eisenpigmenten als Ausgangspigmente werden diese vorzugsweise durch Vermahlen von Eisenpulver, bevorzugt von Carbonyl-Eisenpulver, erhalten.

5

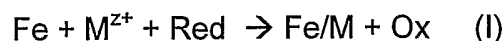
Eisenpigmente eignen sich hervorragend als Ausgangspigment bei der Herstellung der erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmente, da Eisenpigmente relativ preiswert herstellbar sind und gute anwendungstechnische Eigenschaften zeigen.

10 Wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Pigmente ist, dass die ferromagnetischen Eigenschaften des Kerns trotz der Beschichtung mit einem elektrisch leitfähigen Material erhalten bleiben.

Grundsätzlich können auch durch PVD-Verfahren hergestellte Pigmente, vorzugsweise Eisenpigmente, verwendet werden. Aufgrund ihrer aufwendigen Herstellung sind PVD-Pigmente jedoch sehr teuer, so dass sie für den Einsatz als elektrisch leitfähige Pigmente mit ferromagnetischen Eigenschaften nur in Ausnahmefällen in Frage kommen.

20 Das leitfähige Material kann beispielsweise in einem Wirbelbettverfahren aus einer geeigneten Vorstufe, beispielsweise einem Metallcarbonyl, auf das Ausgangspigment aufgebracht werden.

25 Das leitfähige metallische Material M kann auch in einem nasschemischen Verfahren durch stromlose Abscheidung gemäß der Formel (I)



und/oder – wenn M edler ist als Eisen – gemäß der Formel (II)

30



auf das bevorzugt zu verwendende Eisen-Ausgangspigment aufgebracht werden, wobei "Red" für Reduktionsmittel steht, das in eine oxidierte Form "Ox" überführt wird.

- 5 Als Reduktionsmittel kann/können beispielsweise einer oder mehrere Substanzen aus der Gruppe Hydrazin, Aldehyde, Methanol, Ethanol, Zucker, Hypophosphit und/oder Formaldehyd eingesetzt werden.

Bei einer möglichen Ausführungsform kann zunächst das edlere Metall ohne  
10 Gegenwart eines Reduktionsmittels abgeschieden werden und nachfolgend eine Reduktion in Gegenwart eines Reduktionsmittels durchgeführt werden.  
Dies kann nötig sein, da bei der stromlosen Abscheidung nach Formel (II) die Reaktion zum Stillstand kommen kann, sobald die Beschichtung eine solche Dicke und Dichtigkeit erreicht hat, von der an das Eisen als Reaktionspartner nicht mehr  
15 zur Verfügung steht. Um die gewünschten Schichtdicken dennoch zu erhalten, ist eine weitere Abscheidung durch Reduktion einer Metallverbindung mit Hilfe eines Reduktionsmittels nach Formel (I) möglich.

Vorzugsweise werden der stromlosen nasschemischen Abscheidung der Metalle  
20 zusätzlich Additive, die als Glanzbildner wirken, zugesetzt. Hier kann beispielsweise Milchsäure verwendet werden.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird des weiteren durch die  
Verwendung der erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmenten bzw. der  
25 erfindungsgemäßen Pigmentmischung in elektrisch leitfähigen Beschichtungen und/oder elektrisch leitfähigen Gegenständen gelöst.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmente bzw.  
die erfindungsgemäße Pigmentmischung in Beschichtungen oder Gegenständen zur  
30 Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung verwendet.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen elektrisch leitfähigen Pigmenten bzw. der erfindungsgemäßen Pigmentmischung in intelligenten Schaltern oder Beschichtungen, bei denen durch Anlegen eines Magnetfeldes und/oder eines elektrischen Feldes die elektrisch leitfähigen Pigmente  
5 in eine gewünschte Richtung orientiert werden können.

Die Aufgabe der Erfindung wird ferner durch einen Gegenstand, der die erfindungsgemäßen elektrisch leitfähige Pigmente bzw. die erfindungsgemäße Pigmentmischung enthält und/oder aufweist gelöst. Der Gegenstand ist  
10 vorzugsweise ein Sicherheitselement, Sicherheitsdokument, Sicherheitsgegenstand oder transparentes Material.

Die nachstehend angeführten Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

15

### **Beispiel**

100 g Eisenpigment (VP 58031/G) werden in 500 g 10 Gew.-%-iger ethanolischer NaOH-Lsg. für eine Stunde bei 50°C gerührt. Anschließend wird das Produkt  
20 abgenutscht, mehrmals mit Ethanol gewaschen und mit Heißluft getrocknet.

100g derartig entfettetes Eisenpigment werden in 300 g entionisiertem Wasser suspendiert. Anschließend gibt man eine Lösung von 200g  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 g Milchsäure und 5g Hydrazinsulfat in 2l entionisiertem Wasser hinzu und erhitzt auf  
25 60°C. Anschließend wird eine Lösung von 150g Natriumhyposphosphit in 500 ml entionisiertem Wasser hinzugefügt. Durch geregelte Zugabe einer 1 M NaOH-Lsg. wird danach der pH bei 5,4 konstant eingestellt. Nach zwei Stunden Rühren wird der Reaktionsansatz abgenutscht und der Filterkuchen mit Ethanol mehrmals gewaschen. Anschließend trocknet man über Nacht im Vakuumtrockenschrank.

30

2,5 g Pigment wurden in 2,5 Essigsäureethylester/Ethanol 1:1 (Gew./Gew.) gut vordispersiert und mit 2,5g einer Neocryllösung B 725 40%-ig in

Butylacetat/Isopropanol 1:1 (Vol./Vol.) vermischt und mehrmals umgerührt. Die Applikation erfolgt auf einer Hostaphanfolie mittels einer 100 µm-Kastenraker. Nach 5 min Ablüftzeit wird die Folie 30 min lang bei 60°C getrocknet. Die Messung des Widerstands erfolgt mittels Zwei-Punktmessung an drei verschiedenen Orten der

5 Probe. Der Mittelwert betrug  $1,1 \times 10^{-3} \Omega$ .

5

**Patentansprüche**

1. Elektrisch leitfähige Pigmente,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
10 daß die Pigmente einen ferromagnetischen Kern und wenigstens eine elektrisch leitfähige Beschichtung aufweisen, wobei die elektrisch leitfähige Beschichtung ein Metall oder eine Metallegierung ist oder umfasst oder wobei die elektrisch leitfähige Beschichtung elektrisch leitfähige Polymere oder Kunststoffe, die elektrisch leitfähige Polymere enthalten, sind oder umfasst.
- 15 2. Elektrisch leitfähige Pigmente nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der ferromagnetische Kern plättchenartig oder sphärisch ist.
- 20 3. Elektrisch leitfähige Pigmente nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß der ferromagnetische Kern ein oder mehrere Metalle bzw. Metallverbindungen enthält oder aus diesen besteht, die aus der Gruppe, die aus Eisen, Cobalt, Nickel, Gadolinium, Legierungen, die die vorgenannten Metalle enthalten,  $\delta$ -FeOOH, EuS,  
25  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  sowie Gemischen davon besteht, ausgewählt werden.
4. Elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß der ferromagnetische Kern Eisen ist oder enthält.
- 30 5. Elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**

daß der ferromagnetische Kern aus Eisen aus Carbonyleisengrieß durch Nassvermahlung hergestellt wird und vorzugsweise eine Dicke unter 150 nm aufweist.

- 5 6. Elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass das Metall aus der Gruppe, die aus Rhodium, Nickel, Silber, deren Gemischen und Legierungen, die diese Metalle enthalten, besteht, ausgewählt ist.
- 10 7. Elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die elektrisch leitfähigen Polymere aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Polypyrrol, Polythiophen, Polyphenylen, Polyanilin, Polyacetylen und Mischungen davon besteht.
- 15 8. Elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Dicke der Beschichtung 5 bis 200 nm, vorzugsweise 10 bis 100 nm, beträgt.
- 20 9. Elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Größe der Pigmente 2 bis 500 µm, vorzugsweise 5 bis 200 µm, beträgt.
- 25 10. Elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Gesamtdicke der beschichteten Pigmente 80 bis 550 nm, vorzugsweise 100 nm bis 350 nm, beträgt.
- 30 11. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Pigmente, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass auf einem ferromagnetischen Ausgangspigment wenigstens eine Beschichtung aus wenigstens einem elektrisch leitfähigen Material aufgebracht wird, wobei das

elektrisch leitfähige Material ein Metall oder eine Metallegierung ist oder umfaßt oder wobei das elektrisch leitfähige Material elektrisch leitfähige Polymere oder Kunststoffe, die elektrisch leitfähige Polymere enthalten, sind oder umfaßt.

5 12. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger Pigmente nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet,**  
dass das ferromagnetische Ausgangspigment ein oder mehrere Metalle bzw. Metallverbindungen enthält oder aus diesen besteht, die aus der Gruppe, die aus Eisen, Cobalt, Nickel, Gadolinium, Legierungen, die die vorgenannten Metalle  
10 enthalten,  $\delta$ -FeOOH, EuS, CrO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>MnAl sowie Gemischen davon besteht, ausgewählt werden.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet,**  
15 dass die Ausgangspigmente Eisenpigmente sind.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Eisenpigmente durch Vermahlen von Carbonyl-Eisenpulver erhalten  
20 werden.

15. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Eisenpigmente durch PVD-Abscheidung eines Eisenfilms auf einem  
25 flächigen Trägermaterial und nachfolgender Zerkleinerung des Eisenfilms erhalten werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet,**  
30 dass die Eisenpigmente vor Aufbringung der elektrisch leitfähigen Beschichtung entfettet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Entfettung durch Behandlung der Eisenpigmente mit Natriumhydroxid in einem organischen Lösemittel, bevorzugt Ethanol, erfolgt.
- 5
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das elektrisch leitfähige Material nasschemisch durch stromlose Abscheidung mit oder ohne Reduktionsmittel aufgebracht wird.
- 10
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das leitfähige Material aus der Gasphase in einem Wirbelbettverfahren auf die Eisenpigmente aufgebracht wird.
- 15
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das leitfähige Material zunächst durch stromlose Abscheidung ohne Gegenwart von Reduktionsmittel und nachfolgend durch Reduktion mit einem Reduktionsmittel  
20 aufgebracht wird.
21. Verfahren nach Anspruch 18 oder 20,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Reduktionsmittel aus der Gruppe, die aus Hydrazin, Aldehyde, Methanol,  
25 Ethanol, Zucker, Hypophosphit, Formaldehyd und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 21,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
30 dass das Metall oder die Metallegierung aus der Gruppe, die aus Rhodium, Nickel, Silber, deren Gemischen und Legierungen davon besteht, ausgewählt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 21,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die elektrisch leitfähigen Polymere aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Polypyrrol, Polythiophen, Polyphenylen, Polyanilin, Polyacetylen und Mischungen  
5 davon besteht.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 23,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die elektrisch leitfähigen Pigmente sphärisch und/oder plättchenartig sind.  
10
25. Pigmentmischung,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Pigmentmischung eine Mischung von plättchenartigen und sphärischen elektrisch leitfähigen Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 umfaßt.  
15
26. Verwendung von elektrisch leitfähigen Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder einer Pigmentmischung nach Anspruch 25 in elektrisch leitfähigen Beschichtungen und/oder elektrisch leitfähigen Gegenständen.
- 20 27. Verwendung von elektrisch leitfähigen Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder einer Pigmentmischung nach Anspruch 25 in Beschichtungen oder Gegenständen zur Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung.
- 25 28. Verwendung von elektrisch leitfähigen Pigmenten nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder einer Pigmentmischung nach Anspruch 25 in intelligenten Schaltern oder Beschichtungen, bei denen durch Anlegen eines Magnetfeldes und/oder eines elektrischen Feldes die elektrisch leitfähigen Pigmente in eine gewünschte Richtung orientiert werden können.
- 30 29. Gegenstand,  
**dadurch gekennzeichnet,**

dass der Gegenstand elektrisch leitfähige Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder ein Pigmentmischung nach Anspruch 25 enthält und/oder aufweist.

30. Gegenstand nach Anspruch 29,

5 **dadurch gekennzeichnet,**

dass der Gegenstand ein Sicherheitselement, Sicherheitsdokument, Sicherheitsgegenstand oder transparentes Material ist.