



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 012 003 T2** 2009.02.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 443 083 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 012 003.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 000 816.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.01.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **27.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2009**

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

C09D 5/36 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09K 11/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

03002302 03.02.2003 EP

(73) Patentinhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

Bertaux, Stephane Dr., 91100 Villabe, FR;

Reynders, Peter Dr., 64347 Griesheim, DE;

Wichmann, Jens-Uwe Dr., 79117 Freiburg, DE

(54) Bezeichnung: **Perlglanzpigmente auf Basis von aus Chalkogeniden, Oxidchalkogeniden und gemischten Chalkogeniden bestehenden, selektiv absorbierenden Schichten**

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

6174).

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Perlglanzpigmente basierend auf Substraten, die mindestens eine selektiv Licht absorbierende Schicht enthalten, die aus einem Chalkogenid und/oder Oxychalkogenid, vorzugsweise Sulfiden oder Oxysulfiden mit Ausnahme der Seltenerd- und Yttriumsulfide und Seltenerd- und Yttriumoxysulfide besteht. Die Beschichtungen können direkt durch Ausfällen von Chalkogeniden in flüssiger Suspension auf die Substrate hergestellt werden. Vorzugsweise werden Metalloxide oder Mischmetalloxide auf das Substrat aufgetragen; die entstehende Vorstufe wird in einen Ofen eingebracht und in einem schwefelnden Gasstrom kalziniert, um die Oxide je nach Reaktionsparametern in Oxysulfide und/oder Sulfide umzuwandeln. Die Umwandlung in Sulfide und/oder Oxysulfide wird vorzugsweise in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt. Auf diese Weise werden winkelabhängige optische Pigmente erzeugt, die insbesondere in Lacken, Pulverbeschichtungen, Papierbeschichtungen, Kunststoffen, Kosmetika, Farben und sicherheitsverbessernden Merkmalen sowie in dekorativen Anwendungen für Lebens- und Arzneimittel verwendbar sind.

[0002] Absorptionspigmente basierend auf Chalkogenid, Oxychalkogenid und Mischchalkogeniden ohne schichtförmige oder substratbasierende Struktur sind gut bekannt. Eine umfassende Übersicht über diese Stoffe findet sich bei Mane, R. S. und Lokhande, C. D., „Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films“, *Materials Chemistry and Physics*, 65 (2000), 1–31.

[0003] Erste Versuche, die Vorteile dieser Stoffe zur Herstellung hochwertigerer substratbasierender Effektpigmente zu verwenden, sind in der US-A 6 063 179 beschrieben. Dieses Patent beschreibt goniochromatische Glanzpigmente basierend auf Siliziumdioxidplättchen, die mit einer nicht selektiv absorbierenden filmartigen Schicht, die für sichtbares Licht zumindest teilweise transparent ist, und gegebenenfalls einer Deckschicht, die im Wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierendem Metalloxid besteht und/oder ein Phosphat, Chromat und/oder Vanadat enthält, beschichtet sind. Bei der nicht selektiv absorbierenden Schicht kann es sich um ein Metallsulfid, wie Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsulfid handeln. Diese Schichten absorbieren Licht nicht selektiv, was zu vorrangig schwarzen oder dunkel gefärbten Pigmenten führt.

[0004] Eine Schicht absorbiert selektiv, wenn in einem bestimmten Bereich des elektromagnetischen Spektrums eine höhere oder niedrigere Absorption stattfindet. Das Ergebnis ist ein echter Farbeffekt, der von weiß-grau-schwarz verschiedenen ist (Coating (2001)(4) 135; Chroma nach DIN 5033 und DIN

[0005] Eine Anzahl von Pigmenten basierend auf Sulfiden und Oxysulfiden wird in DE-A 19 81 03 17 offenbart. Speziell werden plättchenförmige Substrate genannt, die mit Sulfiden der Formel M_2S_3 und Oxysulfiden der Formel $M_2S_{3-x}O_x$ ($0,05 \leq x \leq 52,5$) beschichtet sind, in denen M ein Seltenerdelement oder Yttrium bedeutet. Die Substrate werden aus natürlichem und synthetischem Glimmer, SiO_2 -, TiO_2 -, Al_2O_3 -Plättchen, Glasplättchen, Graphit, $BiOCl$, Kaolin, Talk, Vermiculit, Eisenoxidplättchen und Metallplättchen ausgewählt. Diese Substrate können unbeschichtet oder mit einer oder mehreren Oxidschichten unter der Sulfid- bzw. Oxysulfidschicht beschichtet sein. Die Sulfid- bzw. Oxysulfidschichten können mit einem oder mehreren Alkalimetallionen, wie Na- oder K-Ionen, dotiert sein. Das Verfahren zur Erzeugung dieser Pigmente umfasst die Beschichtung der Substrate mit einem Oxid, einem Oxidhydrat oder einem Oxalat in einem Fällungsverfahren. Dann werden die Pigmente getrocknet, zwischen $400^\circ C$ und $800^\circ C$ kalziniert und unter S, CS_2 , H_2S oder einer S-haltigen Verbindung in Sulfide bzw. Oxysulfide umgewandelt. Durch die Verwendung von Seltenerdelementen sind diese Pigmente und ihre Herstellung kostspielig, was ihre Verwendbarkeit in Anwendungen einschränkt.

[0006] Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, leicht zugängliche Pigmente mit einer großen Vielfalt an verschiedenen Körperfarben zur Verfügung zu stellen, die ein blickwinkelabhängiges Interferenzphänomen mit der Absorptionsfarbe verbinden, wodurch das Spektrum an Perlglanzpigmenten basierend auf Chalkogeniden/Oxychalkogeniden erweitert wird.

[0007] Überraschenderweise können die Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung die oben genannten Aufgabenstellungen erfüllen. Die vorliegende Erfindung beschreibt daher Perlglanzpigmente basierend auf Substraten, die mindestens eine selektiv Licht absorbierende Schicht enthalten, die aus Chalkogenid und/oder Oxychalkogenid mit Ausnahme der Seltenerd- und Yttriumsulfide und Seltenerd- und Yttriumoxysulfide besteht, nach Anspruch 1. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Chalkogenid und/oder Oxychalkogenid um ein Metallchalkogenid und/oder Metalloxychalkogenid, wobei ein Metall aus Gruppe 2 und/oder 4–16 des Periodensystems ausgewählt ist.

[0008] Die Chalkogenid-, Oxychalkogenid- und Mischchalkogenid-haltigen Beschichtungen können durch Ausfällen von Chalkogeniden auf Substrate in flüssiger Suspension auf die Substrate hergestellt werden. Beispielsweise werden Natriumsulfid und ein Metallchlorid gleichzeitig zu einer Suspension von plättchenförmigen Substraten gegeben, was zu einer wasserhaltigen Metallsulfidbeschichtung auf

den Substraten führt. Auf ähnliche Weise können Ammoniumsulfid, Ammoniumpolysulfid oder Natriumselenid oder -tellurid verwendet werden. Das entstandene beschichtete Substrat, die so genannte Vorstufe, wird von der Mutterlauge abgetrennt, getrocknet und vorzugsweise kalziniert. Die Selenid- oder Tellurid-Hauptkomponenten und Dotierstoffe können auch durch Zersetzung oder Hydrolyse von organischen Vorstufen in Reaktionen in der Gasphase, wässrigen Phase oder nichtwässrigen Hauptphase ausgefällt werden, z. B. unter Verwendung von $R^1\text{-Se-R}^2$ oder $R^1\text{-Te-R}^2$ als Edukte, wobei R^1 bzw. R^2 = Alkyl, Aryl, Me_3Si .

[0009] In dieser Erfindung findet die bevorzugte Synthese der neuen Pigmente jedoch in einem Zweischritt-Verfahren unter Einschluss einer Gasphasenreaktion statt. Der erste Schritt ist die Synthese einer auf einem Substrat basierenden Vorstufe. Der zweite Schritt ist ein Umwandlungsverfahren, das in einem Ofen durchgeführt wird. Die Perlglanzpigmente gemäß der vorliegenden Erfindung können in üblichen statischen Öfen, Bandöfen oder Drehöfen hergestellt werden. Ein wirtschaftlich interessanteres Produkt mit weniger Agglomeraten und schnelleren Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man jedoch in Wirbelschichtreaktoren.

[0010] Im ersten Schritt wird eine Schicht eines Oxids, Hydroxids, Mischoxids und/oder Mischhydroxids auf ein Substrat abgeschieden, wodurch man die Vorstufe erhält, die im zweiten Schritt verwendet wird. Alle bekannten Abscheidetechniken, wie wässrige Fällungsverfahren, CVD- und/oder PVD-Verfahren können verwendet werden. Vorzugsweise wird jedoch ein wässriges Fällungsverfahren wie beispielsweise in US-A 3 087 828, US-A 3 087 829, DE-A 19 59 998, DE-A 20 09 566, DE-A 22 14 545, DE-A 22 44 298, DE-A 23 13 331, DE-A 25 22 572, DE-A 31 37 808, DE-A 31 37 809, DE-A 31 51 354, DE-A 31 51 355, DE-A 32 11 602, DE-A 32 35 107, WO 93/08237 und EP-A 0 763 573 beschrieben verwendet, um die Vorstufe zu erhalten. Zur Fällung von Oxiden, Hydroxiden, Mischoxiden und/oder Mischhydroxiden auf die Substrate werden Halogenid-, Carbonat-, Oxalat-, Chlorid- oder Oxychloridlösungen verwendet. Die Reaktionsparameter wie Temperatur, pH-Wert, Rührgeschwindigkeit und Reaktorgeometrie werden optimiert, so dass eine flache, durchgehende Schicht der unlöslichen Oxide und/oder Hydroxide auf den Substraten entsteht. Die Mischoxide und/oder -hydroxide werden zusammen nach einem analogen Verfahren auf die Substrate gefällt. Lösungen der verschiedenen Metallsalze werden gemischt und dann langsam in den Reaktor gegeben, um das Substrat zu beschichten. Das Oxid, Hydroxid, Mischoxid und/oder Mischhydroxid kann mit Metallionen, Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Schwefel, Phosphationen und/oder Sulfationen dotiert werden. Die Dotierstoffe können sowohl zur Erzeugung von

Farbeffekten (wie Seltenerd-, Vanadium- oder Cobaltionen) als auch zur Steuerung des Kornwachstums (wie SiO_2 oder Aluminiumoxid) im nachfolgenden zweiten Schritt verwendet werden. Für den letzteren Zweck können beispielsweise kleine Mengen Natriumsilikat oder lösliche Borste über die Metallsalz- oder die sauren bzw. alkalischen Lösungen, die zur Einstellung des pH-Wertes verwendet werden, zur Beschichtungslösung hinzugegeben werden. Beispiele für Metallionen als Dotierstoff sind Silizium-, Vanadium-, Chrom-, Aluminium-, Cer-, Neodym-, Praseodym-, Selen-, Cobalt-, Nickel- und/oder Zinkionen, vorzugsweise Vanadium- und/oder Cobaltionen.

[0011] Zu den Substraten, die in der vorliegenden Erfindung als Basismaterial, auf das die Oxide, Hydroxide, Mischoxide und/oder Mischhydroxide gefällt werden, verwendet werden können, zählen plättchen-, kugel- oder nadelförmige Substrate. Vorzugsweise umfassen die Substrate die folgenden, ohne hierauf beschränkt zu sein:

Plättchen: Eisenglimmer, natürliche (z. B. wie in WO 99/48634), synthetische oder dotierte (z. B. wie in EP-A 0 068 311) Glimmer (Muskovit, Phlogopit, Fluor-Phlogopit, synthetischer Fluor-Phlogopit, Talk, Kaolin), basisches Bleicarbonat, plättchenförmiges Bariumsulfat, SiO_2 -, Al_2O_3 -, TiO_2 -, Glas-, ZnO-, ZrO_2 -, SnO_2 -, BiOCl -, Chromoxid-, BN-, MgO-Plättchen, Si_3N_4 , Graphit, Perlglanzpigmente (einschließlich derjenigen, die unter den Wirbelschichtbedingungen zu Nitriden, Oxynitriden oder durch Reduktion zu Suboxiden usw. reagieren)(z. B. EP-A 9 739 066, EP-A 0 948 571, WO 99/61529, EP-A 1 028 146, EP-A 0 763 573, US-A 5 858 078, WO 98/53012, WO 97/43348, US-A 6 165 260, DE-A 15 19 116, WO 97/46624, EP-A 0 509 352), Perlglanz-Mehrschichtpigmente (z. B. EP-A 0 948 572, EP-A 0 882 099, US-A 5 958 125, US-A 6 139 613) und/oder Metalle. Bei dem Metall handelt es sich vorzugsweise um Aluminium und/oder Titan, insbesondere bevorzugt durch anorganische Behandlung passiviert.

Kugeln: beschichtete SiO_2 -Kugeln (z. B. EP-A 0 803 550, EP-A 1 063 265, JP-A 11 322 324), unbeschichtete SiO_2 -Kugeln (Ronaspheres[®], alle als Ausgangsmaterialien beschriebenen Kugeln in EP-A 0 803 550, EP-A 1 063 265, JP-A 11 322 324), Mikroblasen (US-A 4 985 380) sowie nadelförmige Metalloxide, vorzugsweise Eisenoxid.

[0012] Die Größe der Substrate ist nicht kritisch. Der mittlere Durchmesser der Substrate und somit der entstehenden Pigmente kann zwischen 1 und 500 μm , vorzugsweise 5 und 50 μm schwanken. Vorzugsweise kann der mittlere Durchmesser beispielsweise im Falle der plättchenförmigen Substrate zwischen 5 und 200 μm , vorzugsweise zwischen 10 und 150 μm schwanken. Der mittlere Durchmesser der kugelförmigen Substrate kann zwischen 10 nm und 100 μm , vorzugsweise zwischen 500 nm und 50 μm und ins-

besondere bevorzugt von 1 bis 20 µm schwanken. Solche Substrate sind im Handel erhältlich oder können nach bekannten Verfahren erhalten werden.

[0013] Die Chalkogenid- und/oder Oxychalkogenidschicht kann wie oben beschrieben direkt auf das Substrat aufgetragen werden. Auf die gleiche Weise können mit einer Nitrid- bzw. Oxynitridschicht beschichtete Substrate als Substrate zum Fällen der optischen Schichten wie oben beschrieben verwendet werden.

[0014] Im zweiten Schritt zur Herstellung von Pigmenten gemäß der vorliegenden Erfindung werden die im oben beschriebenen ersten Schritt erhaltenen Oxide, Hydroxide, Mischoxide und/oder Mischhydroxide in Chalkogenide und/oder Oxychalkogenide umgewandelt. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man die im ersten Schritt erhaltene Vorstufe in üblichen statischen Ofen, Bandöfen oder Drehöfen kalzinert. Ein besseres Produkt mit weniger Agglomeraten und schnelleren Reaktionsgeschwindigkeiten erhält man jedoch in Wirbelschichtreaktoren. Dieses Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Die Umwandlung wird mit einem reaktiven Gas, das aus H₂S, CS₂, Schwefel und/oder einer Mischung hiervon bestehen kann, durchgeführt. Zusätzlich kann während der Umwandlung ein Inertgas wie Ar oder N₂, vorzugsweise N₂, anwesend sein. Die Zusammensetzung des Gases kann von > 0 bis 100 Vol-%, vorzugsweise von 20 bis 80 Vol-% reaktives Gas im Inertgas schwanken.

[0015] Die Temperatur wird bei einer Wirbelschichttemperatur von etwa 700–1250°C, vorzugsweise 800°C bis 1100°C gehalten. Die Umwandlung zwischen Oxiden, Hydroxiden, Mischoxiden sowie Mischhydroxiden und Chalkogeniden und/oder Oxychalkogeniden wird in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Parametern, wie Gasströmungsgeschwindigkeiten, Reaktionsdauer oder Temperaturprofile, durchgeführt. Je länger die Reaktionsdauer, desto höher das Verhältnis Chalkogenid zu Oxychalkogenid. Dementsprechend bestimmt die Reaktionsdauer die erhaltene Struktur der Verbindung. Die Farbe und die Farbstärke der Perlglanzpigmente gemäß der vorliegenden Erfindung ist mit einer festgelegten Struktur verbunden, und aus diesen Grunde muss die Reaktionsdauer gut gesteuert werden. Außerdem ist aus demselben Grunde die Temperatursteuerung erforderlich. Jeder Fachmann kann die Steuerung und Optimierung der Verfahrensparameter durchführen.

[0016] Um die beinahe idealen Bedingungen beizubehalten, die in einer homogenen Wirbelschicht im Gegenstrom/Gleichstrom vorherrschen, werden kontaktierende spezielle Vorrichtungen verwendet. Instabilitäten wie die Bildung von Kanälen oder von Blasen in der Wirbelschicht werden durch Vibrationen oder Röhreinrichtungen sofort zerstört.

[0017] Wird die Reaktion mit dem Reaktionsgas nicht ganz vollständig durchgeführt, so sind Phasenmischungen erhältlich, darunter Gradient der Phasenkonzentration über die Schichtdicke. Diese unvollständig reagierten Produkte können für eine gewünschte Farbschattierung vorteilhaft sein.

[0018] Die Dicke der Chalkogenid- und/oder Oxychalkogenidschichten kann zwischen 5 und 500 nm schwanken, was schwache Schattierungen und Farbeffekte mit flachem Winkel bei geringer Dicke und sehr ausgeprägte Deckung bei hoher Dicke ergibt. Für den optimalen Interferenzeffekt beträgt die bevorzugte Dicke 50–350 nm, besonders bevorzugt 80–200 nm.

[0019] Die Interferenzfarbe wird durch die optische Dicke bestimmt, welche die geometrische Dicke der Schicht mal dem Brechungsindex ist (Pfaff, G.; Reyners, P. „Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and Pigments“, Chemical Review, 99 (1999), S. 1963–1981). Der letztere ist stark vom gewählten Material abhängig, ist aber im Allgemeinen für die in dieser Erfindung genannten relativ neuen Materialien nicht bekannt. Die Körperfarbe der absorbierenden Pigmente ist auch von der Schichtdicke abhängig. Der gewünschte Farbeffekt wird daher durch Einstellung der Vorstufenmenge, wodurch die Dicke der Vorstufenschicht gesteuert wird, und Regulierung der Umwandlungsreaktion mit dem reaktiven Gas empirisch optimiert.

[0020] Die selektiv Licht absorbierende Schicht aus Chalkogeniden und/oder Oxychalkogeniden besteht aus:

Sulfiden:

1. Sulfide, die ein Metall enthalten:

– A_xS_y, wobei A = Zr, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, Cu, In, Sn, Pb, Ag, Bi, Sb, As, Cr, Mo, W, Rb, Ti
x > 0, y > 0

dotiert mit Ag, Al, Au, Cu, Eu, Sm oder einer Mischung dieser Kationen, wie ZnS:Ag, ZnS:Al, ZnS:Au, ZnS:Cu, ZnS:Cu oder Al, ZnS:Cu oder Al oder Au, SrS:Eu oder Sm, SrS:Ce oder Sm, SrS:Cu und wobei x > 0, y > 0

– A_xS_y, dotiert mit Eu_m, Tr_n und O_pX_q,
wobei A = Erdalkalimetallion,

Tr = ein oder mehrere dreiwertige Seltenerdmetallionen,

X = Halogenid,

0,01 < m < 0,5, 0,01 < p < 2, 0,01 < q < 0,5 (Werte in Atomprozent) oder m, n, p, q ganze Zahlen bedeuten,

wie SrS:Eu:Er:OCl, SrS:Eu_{0,1}:Er_{0,1}:Dy_{0,1}:OCl

2. Sulfide, die zwei oder mehr Metalle enthalten; vorzugsweise

CuInS₂, CuBiS₂, CuFeS₂, Rb₄Ta₂S₁₁, CuPrS₂, Nd₂TeS₂

EuCe_2S_4 , CaLa_2S_4 , Cu_5FeS_4 , CuCr_2S_4 ,
 $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{La}_2\text{S}_4$,
 wie $\text{Pb}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{La}_2\text{S}_4$, PbCeS_4
 – $\text{Na}_4\text{SiS}_{10}$, $\text{Ce}_3\text{Si}_2\text{IS}_8$, ZnSeS , $\text{ZnSe}_{0,53}\text{S}_{0,47}$, TiSeS , $\text{K}_4\text{Nb}_2\text{S}_{10}$, $\text{K}_6\text{Nb}_4\text{S}_{25}$,
 – $\text{Zn}_{3-3x}\text{In}_{2xy}\text{Ga}_{2x-2xy}\text{S}_3$
 wobei $0,2 < x < 0,97$, $0,1 < y < 1$
 – ZnIn_2S_4 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$
 – $\text{A}_6\text{Nb}_4\text{S}_{22}$
 wobei A = Rb, Cs
 CuGa_5S_8 , CuIn_5S_8
 – $\text{AgGa}_x\text{In}_{5-x}\text{S}_8$ wobei $0 \leq x \leq 3$,
 wie $\text{AgGa}_3\text{In}_2\text{S}_8$, AgGa_5S_8 , AgIn_5S_8 , $\text{AgGa}_4\text{InS}_8$
 – $\text{Rb}_4\text{Ti}_3\text{S}_{14}$, $\text{Cs}_4\text{Zr}_3\text{S}_{14}$, $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{S}_{14}$, Ti_2TiS_4 , Cs_2TiS_3 ,
 K_2TiS_3 , Na_2ZrS_3 , $\text{Ba}_3\text{Zr}_2\text{S}_7$, Cu_2HfS_3 , Cu_4TiS_4 ,
 $\text{Ag}_4\text{Hf}_3\text{S}_8$, Ag_2HfS_3
 – KLnMS_4
 wobei Ln = seltene Erde oder Y,
 M = Si, Ge,
 wie KCeSiS_4 , KLaGeS_4
 – $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Yb}_{2/3x}\text{Defekt}_{(1/3x)}\text{S}$ wobei $0 \leq x \leq 1$

Oxysulfiden:

[0021] vorzugsweise
 – ZrOS , $\text{Rb}_4\text{Nb}_2\text{O}_5\text{S}_{10}$
 Na-Sr-Cu-M-O-S
 wobei M = Zn, Ga, In
 vorzugsweise $\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$,
 $\text{Sr}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuGaO}_3\text{S}$ wobei $x > 0$, $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{ZnO}_2\text{S}_2$,
 $\text{Sr}_2\text{CuGaO}_3\text{S}$, $\text{Sr}_2\text{CuInO}_3\text{S}$

Seleniden;

[0022] vorzugsweise
 A_xSe_y
 wobei A = Cd, Zn, Bi, Sb, Ni, Tl, Pb, Cu, Mo, Sn, Co,
 wobei $x > 0$, $y > 0$
 wie ZnSe , Bi_2Se_3 , Sb_2Se_3 , NiSe , TlSe , PbSe , CuSe ,
 MoSe_2 , SnSe , CoSe
 – $\text{Cd}_x\text{Pb}_y\text{Se}$ wobei $x > 0$, $y > 0$
 – CuInSe_2
 – $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,9$)
 – $\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}$ ($0 \leq x \leq 0,9$)

Sulfoseleniden;

[0023] vorzugsweise
 CdS_xSe_y , ZnS_xSe_y wobei $x > 0$, $y > 0$

[0024] Die neuen Perlglanzpigmente können als Substrat für das Fällen weiterer optischer Schichten verwendet werden. Gegebenenfalls können die Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung auf der selektiv Licht absorbierenden Schicht weiterhin mit einer oder mehreren Schichten von Metalloxiden, Metalloxidhydraten, Metallfluoriden und/oder semitransparenten Metallschichten beschichtet werden. Die selektiv Licht absorbierende Schicht kann auch als Zwischenschicht von Metalloxid-, Metalloxidhydrat-,

Metallfluorid- und/oder semitransparenten Metallschichtstapeln angeordnet werden. Das Metalloxid kann aus einem beliebigen Metalloxid ausgewählt werden, vorzugsweise aus Titanoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Antimonoxid, Indiumoxid, Kaliumeisen(III)hexacyanoferrate(II), insbesondere bevorzugt aus Titanoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat und/oder deren Mischungen. Bei dem Metallfluorid handelt es sich vorzugsweise um Magnesiumfluorid. Das Metall der semitransparenten Metallschicht kann aus Chrom, Molybdän, Aluminium, Silber, Platin, Nickel, Kupfer und/oder Gold, vorzugsweise aus Aluminium, Silber ausgewählt sein. Die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallfluorid- und/oder semitransparenten Metallschichten sind insbesondere abwechselnd als Schichten von Metalloxid, Metalloxidhydrat, Metall und/oder Metallfluorid mit einem Brechungsindex $n > 1,8$ und einem Metalloxid, Metalloxidhydrat, Metall und/oder Metallfluorid mit einem Brechungsindex $n \leq 1,8$ angeordnet. Pigmente gemäß dieser Ausführungsform kombinieren die Farbe des komplexen Phosphatsystems mit einem intensiv schimmernden Erscheinungsbild und können eine winkelabhängige Interferenzfarbe aufweisen.

[0025] Bevorzugte Beispiele für Metalloxide, Metalloxidhydrate und/oder Metalle mit einem Brechungsindex $n > 1,8$ sind Titanoxid, Eisenoxid, Eisentitanat, Eisen, Chrom, Silber und/oder Nickel, vorzugsweise Titanoxid, Eisenoxid, Eisentitanat.

[0026] Bevorzugte Beispiele für Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metalle und/oder Metallfluoride mit einem Brechungsindex $n \leq 1,8$ sind Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Aluminium und/oder Magnesiumfluorid.

[0027] Weiterhin können die entstandenen Pigmente mit anorganischen und/oder organischen Verbindungen beschichtet werden, um ihre Witterungs- bzw. Lichtbeständigkeit zu erhöhen. Brauchbare Verfahren sind beispielsweise in US-A 4 134 776, EP-A 0 649 886, WO 97/29059 und den darin zitierten Literaturstellen beschrieben.

[0028] Der Vorteil dieser Erfindung liegt in der Kombination einer großen Vielfalt an Körperfarben der Chalkogenide und abgeleiteten Verbindungen mit einer winkelabhängigen Interferenzfarbe, die über die Schichtdicke der Chalkogenid/Oxychalkogenid-haltigen Schicht eingestellt wird. Die Anwendungen dieser neuen Pigmente sind aufgrund der Verwendung von überwiegend nichttoxischen Materialien zahlreich, wie Lacke, Pulverbeschichtungen, Papierbeschichtungen, Kunststoffstoffe, Kosmetika, Farben und sicherheitsverbessernde Merkmale sowie in dekorativen Anwendungen für Lebens- und Arzneimittel.

[0029] Um in allen Anwendungen neue Farbeffekte zu erzeugen, können die Perlglanzpigmente gemäß der vorliegenden Erfindung im Gemisch mit Füllpigmenten oder transparenten und deckenden organischen und anorganischen Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten und auch mit herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten basierend auf metalloxidbeschichtetem Glimmer, TiO₂-Plättchen, SiO₂-Plättchen oder Al₂O₃-Plättchen und beschichteten oder unbeschichteten Metallpigmenten, BiOCl-Pigmenten, plättchenförmigen Eisenoxiden oder Graphitplättchen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Pigmente können weiterhin mit organischen oder anorganischen Schichten zur Erzeugung von Kombinationspigmenten beschichtet werden.

[0030] Einige Schichten der in dieser Erfindung beschriebenen Pigmente besitzen selber Fluoreszenz-, Photolumineszenz- oder Elektrolumineszenzeigenschaften, z. B. Seltenerd-dotierte ZnS-Schichten. Wenn ein derartiger zeitverzögerter Farbeffekt erwünscht ist, z. B. auf dem Gebiet der Sicherheits-, optischen, Projektionsschirm-, Sicherungs- oder ähnlichen Anwendungen, und die inhärente Eigenschaft der erfindungsgemäßen Pigmente nicht stark genug ist, können physikalische Mischungen der erfindungsgemäßen Pigmente mit herkömmlichen anorganischen oder organischen Fluoreszenz- bzw. Lumineszenzpigmenten verwendet werden.

[0031] Die Pigmente und ihr Herstellungsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung werden durch die folgenden Beispiele ausführlicher dargestellt, aber nicht eingeschränkt.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1:

[0032] 100 g Muskovit-Glimmer (Merck KGaA, Durchmesser 10–50 µm) werden in 2 Litern voll entsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird auf 75°C erhitzt. 467 ml einer FeCl₃-Lösung werden mit Wasser auf 1000 ml verdünnt und langsam in den Reaktor gegeben. Der pH-Wert der Lösung wird durch Zugabe von 15%iger wässriger Natronlauge bei pH 3,1 gehalten. Die Zubereitung wird abfiltriert, mit völlig entsalztem Wasser gewaschen, bei 110°C 12 Stunden getrocknet und bei 800°C 30 Minuten kalziniert. Als Ergebnis werden 70 g Fe₂O₃ auf 100 g Glimmer ausgefällt. Dieses Pigment wird dann in einen Wirbelschichtreaktor eingebracht, unter H₂S bei 900°C 12 Stunden lang kalziniert. Man erhält ein gelbes bis goldenes FeS₂/Glimmer-Pigment.

Beispiel 1:

[0033] 100 g Iridin® 504 (Fe₂O₃/Glimmer, Merck KGaA) werden in 2 Litern voll entsalztem Wasser

suspendiert. Die Suspension wird auf 75°C erhitzt. Eine ZrOCl₂-Lösung (72,3 g verdünnt in 600 ml Wasser) wird langsam in den Reaktor gegeben. Die Lösung wird durch gleichzeitige Zugabe von 15%iger wässriger Natronlauge bei pH 3 gehalten. Die Zubereitung wird abfiltriert, mit völlig entsalztem Wasser gewaschen und bei 110°C 12 Stunden getrocknet. Als Ergebnis werden 50 g ZrO₂ auf 100 g Iridin® 504 ausgefällt. Das Pigment wird dann in einen Wirbelschichtreaktor eingebracht. Die Vorstufe wird mit N₂ auf 750–850°C fluidisiert und dann 360 Minuten mit H₂S behandelt. Man erhält ein Pigment mit rötlich goldener Farbe (Mischeisensulfid) und einer gelben Schattierung (Zirkoniumoxysulfid).

Beispiel 2:

[0034] 100 g SiO₂-Plättchen (Merck KGaA, Durchmesser 10–50 µm) werden in 2 Litern voll entsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird auf 75°C erhitzt. Eine ZrOCl₂-Lösung (72,3 g verdünnt in 600 ml Wasser) wird langsam in den Reaktor gegeben. Die Lösung wird durch Zugabe von 15%iger wässriger Natronlauge bei pH 3 gehalten. Die Zubereitung wird abfiltriert, mit völlig entsalztem Wasser gewaschen, bei 110°C 12 Stunden getrocknet. Als Ergebnis werden 50 g ZrO₂ auf 100 g SiO₂-Plättchen ausgefällt. Das Pigment wird dann in einen Wirbelschichtreaktor eingebracht. Die Vorstufe wird mit N₂ auf 750–850°C fluidisiert und dann 360 Minuten mit H₂S umgewandelt. Man erhält ein Pigment mit gelber Farbe (Zirkoniumoxysulfid).

Beispiel 3:

[0035] 50 g ZrO₂:VCl₃ (Gewichtsverhältnis 10:1) werden unter Verwendung einer ZrOCl₂-Lösung (72,3 g ZrOCl₂-Lösung enthaltend 7,2 g VCl₃ verdünnt in 600 ml Wasser) wie in Beispiel 3 beschrieben auf 100 g SiO₂-Plättchen (Merck KGaA, Durchmesser 10–50 µm) ausgefällt. Das getrocknete Pigment wird dann in die Wirbelschicht eingebracht, unter H₂S bei 800°C 360 Minuten kalziniert. Man erhielt ein Pigment mit blauer Farbe (vanadium-dotiertes Zirkoniumoxysulfid).

Beispiel 4:

[0036] Man stellt ein metallisiertes Zirkoniumoxysulfid-Pigment her, indem man Chromhexacarbonyl in Gegenwart von erhitztem Zirkoniumoxysulfid, das wie in Beispiel 3 beschrieben auf SiO₂-Plättchen aufgetragen wurde, thermisch zersetzt. Dieses Pigment wird mit Stickstoff fluidisiert, um eine nicht blasenbildende Wirbelschicht und eine sauerstofffreie Atmosphäre zu erzeugen und erhalten. Der Reaktor wird dann auf 400–450°C erhitzt und während des folgenden Beschichtungsverfahrens in diesem Zustand gehalten. Indem man Stickstoff durch einen Kolben mit Chromhexacarbonyl, das auf 80°C gehalten wird, lei-

tet, wird ein mit Chromhexacarbonyl beladener Stickstoffstrom hergestellt und anschließend in den Reaktor eingeleitet. Die verdampfte Verbindung wird etwa 90 Minuten lang in das Rohr geleitet. Etwa 5 nm Chrom werden auf dem auf SiO₂-Plättchen basierenden Zirkoniumoxysulfidpigment abgeschieden und bilden eine semitransparente Schicht. Das organische Nebenprodukt der Zersetzungsreaktion wird in einem Wäscher vom Pigment abgetrennt.

Beispiel 5:

[0037] 100 g Muskovit-Glimmer (Merck KGaA, Durchmesser 10–50 µm) werden in 2 Litern voll entsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird auf 75°C erhitzt. Eine ZnCl₂-Lösung (84 g) wird mit einer CuCl₂-Lösung (10 g) gemischt und die Mischung langsam in den Reaktor gegeben. Die Lösung wird durch Zugabe von 15%iger wässriger Natronlauge auf pH 3 gehalten. Die Zubereitung wird abfiltriert, mit völlig entsalztem Wasser gewaschen, bei 110°C 12 Stunden getrocknet und dann bei 850°C 30 Minuten kalziniert. Als Ergebnis werden 50 g ZnO:Cu auf 100 g Glimmer ausgefällt. Dieses Pigment wird dann in einen Wirbelschichtreaktor eingebracht, unter H₂S bei 1000°C 12 Stunden lang kalziniert. Man erhält ein blaues ZnS:Cu/Glimmer-Pigment.

Beispiel 6:

[0038] 100 g Siliziumdioxidplättchen (Merck KGaA, Durchmesser 10–50 µm) werden in 2 Litern voll entsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird auf 65°C erhitzt. Eine Lösung von 83 g ZnSO₄ (120 g/l Zn) enthaltend 0,01 mol-% CuSO₄ wird langsam gleichzeitig mit einer Lösung von 40 g Na₂S (60 g/l Na₂S) in den Reaktor gegeben. Die Lösung wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäurelösung auf pH 3,5 gehalten. Der pH-Wert wird auf 7 erhöht und eine weitere kleine Menge Na₂S in den Reaktor gegeben. Die Zubereitung wird abfiltriert, mit völlig entsalztem Wasser gewaschen, bei 130°C 12 Stunden getrocknet und dann bei 900°C 120 Minuten kalziniert. Als Ergebnis erhält man ein weißes zinksulfidhaltiges Pigment, das Lumineszenz aufweist.

Vergleichsbeispiel 2:

[0039] 100 g Muskovit-Glimmerplättchen (Merck KGaA, Durchmesser 10–50 µm) werden in 2 Litern voll entsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird auf 75°C erhitzt. Eine Lösung von 67,2 g SbCl₃ verdünnt mit 200 g 32%igem HCl wird langsam gleichzeitig mit einer Lösung von 34,54 g Na₂S in den Reaktor gegeben. Die Lösung wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäurelösung auf pH 3,5 gehalten. Die Zubereitung wird abfiltriert, mit völlig entsalztem Wasser gewaschen, bei 110°C 12 Stunden getrocknet und dann bei 450°C 60 Minuten kalziniert. Als Ergebnis erhält man ein orangefarbenes Anti-

mon(III)-sulfidhaltiges Pigment.

Beispiel 7:

[0040] 100 g Siliziumdioxidplättchen (Merck KGaA, Durchmesser 10–50 µm) werden in 2 Litern voll entsalztem Wasser suspendiert. Die Suspension wird auf 65°C erhitzt. (Eine Lösung von 67 g ZnSO₄ (120 g/l Zn) enthaltend 0,01 mol-% CuSO₄ wird langsam gleichzeitig mit einer Lösung von 16 g Na₂S (60 g/l Na₂S) und 26 g Na₂Se in den Reaktor gegeben. Die Lösung wird durch Zugabe von verdünnter Salzsäurelösung auf pH 3,5 gehalten. Der pH-Wert wird auf 7 erhöht und weitere 0,5 g Na₂S in den Reaktor gegeben. Die Zubereitung wird abfiltriert, mit völlig entsalztem Wasser gewaschen, bei 130°C 12 Stunden getrocknet und dann bei 600°C 120 Minuten kalziniert. Als Ergebnis erhält man ein weißes zinksulfoselenidhaltiges Pigment.

Patentansprüche

1. Perlglanzpigmente basierend auf Substraten, die mindestens eine selektiv Licht absorbierende Schicht enthalten, die aus einem Sulfid A_xS_y, wobei A = Zr, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, Cu, In, Sn, Pb, Ag, Bi, Sb, As, Cr, Mo, W, Rb, Ti, x > 0, y > 0, dotiert mit Ag, Al, Au, Cu, Eu, Sm oder einer Mischung dieser Kationen, oder aus einem Sulfid A_xS_y, dotiert mit Eu_m, Tr_n und O_pX_q, wobei A = Erdalkalimetallion, Tr = ein oder mehrere dreiwertige Seltenerdmetallionen, X = Halogenid, 0,01 < m < 0,5, 0,01 < p < 2, 0,01 < q < 0,5 (Werte in Atomprozent) oder wobei m, n, p, q ganze Zahlen bedeuten, oder aus einem Sulfid mit zwei oder mehr Metallen, einem Oxysulfid mit Ausnahme der Seltenerd- und Yttriumoxysulfide, einem Selenid und/oder Sulfoselenid besteht.

2. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxysulfid, Selenid oder Sulfoselenid ein Metalloxysulfid, -selenid oder -sulfoselenid mit einem Metall ist, das aus der Gruppe 2 und/oder 4–16 des Periodensystems ausgewählt ist.

3. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Substrat plättchen-, kugel- oder nadelförmig ist.

4. Perlglanzpigmente nach Anspruch 3, wobei das Substrat plättchenförmig ist und aus Glimmer, SiO₂, Aluminiumoxid, Glas, Eisenglimmer, oxidiertem Graphit, mit Aluminiumoxid beschichtetem Graphit, basischem Bleicarbonat, Bariumsulfat, Chromoxid, BN, MgO, Si₃N₄, Metall, Perlglanzpigmenten oder Perlglanz-Mehrschichtpigmenten, oder aus beschichteten oder unbeschichteten SiO₂-Kugeln oder nadelförmigen Eisenoxiden besteht.

5. Perlglanzpigmente nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Aluminium oder Ti-

tan ist, das durch anorganische Behandlung passiviert ist.

6. Perlglanzpigmente nach einem beliebigen der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der selektiv Licht absorbierenden Schicht zwischen 5 und 500 nm liegt.

7. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente auf der selektiv Licht absorbierenden Schicht weiterhin mit einer oder mehreren Schichten von Metalloxiden, Metalloxidhydraten, Metallfluoriden und/oder semitransparenten Metallschichten beschichtet sind.

8. Perlglanzpigmente nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid aus TiO_2 und/oder Eisenoxid und das Metall aus Al, Mo und/oder Cr ausgewählt ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines Pigments nach Anspruch 1, umfassend das Ausfällen einer Schicht eines Oxids, Hydroxids, Mischoxids und/oder Mischhydroxids auf ein Substrat und anschließendes Umwandeln des Oxids, Hydroxids, Mischoxids und/oder Mischhydroxids in ein Sulfid nach Anspruch 1 oder in ein Sulfid enthaltend zwei oder mehr Metalle, ein Oxysulfid, ein Selenid oder ein Sulfoselenid.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung in einem Wirbelschichtreaktor durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Umwandlung mit einem reaktiven Gas durchgeführt wird, das aus H_2S , CS_2 , Schwefel oder einer Mischung hiervon besteht.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass während der Umwandlung zusätzlich ein Inertgas wie Ar oder N_2 anwesend ist.

13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat plättchenförmig ist und aus Glimmer, SiO_2 , Aluminiumoxid, Glas, Eisenglimmer, oxidiertem Graphit, mit Aluminiumoxid beschichtetem Graphit, basischem Bleicarbonat, Bariumsulfat, Chromoxid, BN, MgO, Si_3N_4 , Metall, Perlglanzpigmenten oder Perlglanz-Mehrschichtpigmenten, oder aus beschichteten oder unbeschichteten SiO_2 -Kugeln oder nadelförmigen Eisenoxiden besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid, Hydroxid, Mischoxid und/oder Mischhydroxid mit Metallionen, Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Schwefel, Phosphationen und/oder Sulfationen dotiert ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch ge-

kennzeichnet, dass die Metalle aus Silicium, Vanadium, Chrom, Aluminium, Cer, Neodym, Praseodym, Cobalt, Nickel und/oder Zink ausgewählt sind.

16. Verwendung eines Pigmentes nach Anspruch 1 in Lacken, Pulverbeschichtungen, Papierbeschichtungen, Kunststoffen, Kosmetika, Farben, dekorativen Anwendungen für Lebens- und Arzneimittel und sicherheitsverbessernden Merkmalen.

17. Verwendung eines Pigmentes nach Anspruch 1 als Phosphoreszenz-, Fluoreszenz- oder Lumineszenzmaterialien in Sicherheits-, optischen oder Projektionsschirm-Anwendungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen