

(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 2006/018196 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/008658

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. August 2005 (10.08.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 039 554.3 13. August 2004 (13.08.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MELSON, Sabine**
[DE/DE]; Engelstrasse 45, 55124 Mainz (DE). **EN-**
TENMANN, Marc [DE/DE]; Am Sandgraben 13,
70734 Fellbach (DE). **JEKEL, Marita** [DE/DE]; Te-
ichhausstrasse 51, 64287 Darmstadt (DE). **MATHIAS,**
Marcus [DE/DE]; Bleichstrasse 4A, 64579 Gernsheim
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH;**
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (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:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

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: NACREOUS PIGMENTS

(54) Bezeichnung: PERLGLANZPIGMENTE

(57) Abstract: The invention relates to glass platelet-based nacreous pigments which are characterized by the following layer struc-
ture: A) optionally an SiO₂ layer, B) a highly refractive coating having a refractive index $n > 1.8$ and substantially consisting of TiO₂,
C) a low refractive-index layer containing SiO₂ and/or Al₂O₃ and optionally D) an outer protective layer. The invention also relates
to the use of these pigments in paints, lacquers, car paints, coating powders, printing inks, security printing inks, plastic materials,
ceramic materials, glasses, papers, in toners for electrophotographic printing processes, in seeds, in greenhouse films and tarpaulins,
as absorbing agents used in laser marking of paper and plastic materials, as absorbing agents used in laser welding of plastic materi-
als, in cosmetic formulations, for producing pigment pasting compounds with water, organic and/or aqueous solvents, for producing
pigment preparations and dry preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Perlglanzpigmente auf der Basis von Glasplättchen, die sich dadurch
auszeichnen, dass sie folgenden Schichtaufbau aufweisen: A) optional eine Schicht aus SiO₂, B) eine hochbrechende Beschichtung
mit einem Brechungsindex $n > 1,8$, die im wesentlichen aus TiO₂ besteht, C) eine niedrigbrechende Schicht enthaltend SiO₂ und/oder
Al₂O₃ und optional D) eine äußere Schutzschicht, sowie deren Verwendung in Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken,
Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektrophotographische
Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststof-
fen, als Absorber zum Laserschweißen von Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen
mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

WO 2006/018196 A1

Perlglanzpigmente

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Perlglanzpigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten Glasplättchen sowie deren Verwendung, u.a. in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen. Die erfindungsgemäßen Pigmente sind insbesondere geeignet zur Pigmentierung von Kunststoffen, da sie eine erhöhte chemische und mechanische Stabilität aufweisen.

10

Silberweißpigmente werden als Glanz- oder Effektpigmente in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, insbesondere in der dekorativen Beschichtung, im Kunststoff, in Farben, Lacken, Druckfarben sowie in kosmetischen Formulierungen.

15

Kunststoffe kommen im Außen- und Innenbereich zur Anwendung und enthalten zur Verbesserung der Eigenschaften in der Regel eine Reihe von Zusatzstoffen, wie z.B. Weichmacher, Füllstoffe, Stabilisatoren und Alterungsschutzmittel, Gleit- und Trennmittel, Antistatika und Farbmittel.

20

Für dekorative Zwecke werden die Kunststoffe mit Pigmenten, insbesondere Silberweißpigmenten oder Effektpigmenten, versetzt. Dabei wird häufig insbesondere zwischen den Pigmenten einerseits und Stabilisatoren und Alterungsschutzmitteln andererseits eine unerwünschte Wechselwirkung beobachtet, die vermutlich darin besteht, dass die Stabilisator- und/oder Alterungsmittelmoleküle zu der Oberfläche der Pigmentteilchen diffundieren und dort zu einer Vergilbungsreaktion führen, die vielfach auch im Dunkeln abläuft, insbesondere wenn die Kunststoffe phenolische Komponenten als Antioxidantien, Thermostabilisatoren oder UV-Stabilisatoren enthalten.

25

30

Kunststoffe mit phenolischen Bestandteilen zeigen bereits ab einer Pigmentkonzentration von 0,01 Gew.% schon eine Vergilbung. Insbesondere wenn sterisch leicht zugängliche Phenolverbindungen im Kunststoff enthalten sind, kann sich die Vergilbungsreaktion schon bei der Verarbeitung zeigen. Bei sterisch schwer zugänglichen Verbindungen dagegen, tritt die Vergilbung manchmal erst 18 Monate nach der Verarbeitung auf. In der Regel ist die Vergilbungsreaktion bei einer

35

- 2 -

Verarbeitung von 80 °C und einer Pigmentkonzentration von z.B. 0,1 Gew.% innerhalb von 2 h mit dem Auge sichtbar. Die Vergilbungsreaktion führt insbesondere bei Pigmenten mit hellem Farbton zu unschönen Effekten und beeinträchtigt erheblich den ästhetischen Eindruck des Kunststoffsystems. Ursache für die Vergilbungsreaktion ist häufig die Photoaktivität der Titandioxidschicht von Effektpigmenten, welche die photolytische Zersetzung der organischen Bestandteile im Kunststoff oder Lack außerordentlich beschleunigt.

Ein weiteres Problem bei Kunststoffen stellt die Pigmentierung mit Effektpigmenten auf Basis plättchenförmiger Substrate dar, da bei der Einarbeitung der Pigmente in den Kunststoff diese sehr stark beansprucht werden. Die Beanspruchung kann so groß werden, dass die Pigmente brechen und sich dadurch der optische Effekt verändert. Je größer die Plättchen, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Plättchenform bei der Einarbeitung in den Kunststoff zerstört wird. Insbesondere Effektpigmente mit einem Aspect Ratio (Durchmesser / Plättchendicke) von > 50, ganz besonders bevorzugt von > 100, machen häufig Probleme bei der Einarbeitung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Perlglanzpigmente, insbesondere Interferenzpigmente und Silberweißpigmente, mit hohem Glanz und mit brillanten Interferenzfarben zur Verfügung zu stellen, die eine erhöhte mechanische Stabilität aufweisen und gleichzeitig lagerstabil sind in Polymeren, insbesondere in phenolhaltigen Kunststoffen und Lacken.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Perlglanzpigmente auf der Basis von Glasplättchen, die einen bestimmten Schichtaufbau zeigen und als äußere Schicht eine kalzinierte SiO₂- und/oder Al₂O₃-Schicht aufweisen, eine deutlich höhere mechanische und chemische Stabilität bei der Einarbeitung in Polymeren, insbesondere Kunststoffen, aufweisen, als beispielsweise Silberweißpigmente auf Basis von Glimmerplättchen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Perlglanzpigmente auf der Basis von Glasplättchen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie folgenden Schichtaufbau aufweisen:

- 3 -

- (A) optional eine Schicht aus SiO_2 ,
- 5 (B) eine hochbrechende Beschichtung mit einem Brechungsindex $n > 1,8$,
die im wesentlichen aus TiO_2 besteht,
- (C) eine niedrigbrechende Schicht enthaltend SiO_2 und/oder Al_2O_3
- 10 und optional
- (D) eine äußere Schutzschicht.

15 Die erfindungsgemäßen Pigmente zeichnen sich nicht nur durch ihre optischen Effekte aus, sondern zeigen in Polymeren, insbesondere in phenolhaltigen Kunststoffen und Lacken, eine deutlich verbesserte Lagerstabilität. Weiterhin zeichnen sich die Pigmente durch eine erhöhte mechanische Stabilität aus. Im Vergleich zu Silberweißpigmenten auf Basis von Glimmerplättchen wird im Kunststoff keine oder nur eine geringe Hell-/Dunkel-Vergilbung beobachtet, d.h. die erfindungsgemäßen Pigmente

20 zeigen keine und nur eine geringe Oberflächenreaktion mit dem Kunststoff.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente in Farben, Lacken, insbesondere Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, als Absorber beim Laserschweißen von Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen

25 Pigmente auch zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten, wie z. B. Granulaten, Chips, Pellets, Briketts, etc., geeignet. Die Trockenpräparate sind insbesondere

30 für Druckfarben und in der Kosmetik geeignet.

35 Geeignete Basissubstrate sind aufgrund ihrer glatten Oberflächen und ihres sehr hohen Reflexionsvermögens Glasplättchen. Die Größe der

- 4 -

Basissubstrate ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. Besonders bevorzugt sind Glasplättchen mit einer durchschnittlichen Dicke von $< 2 \mu\text{m}$. Dickere
5 Plättchen können in den gängigen Druckverfahren und bei anspruchsvollen Lackierungen in der Regel nicht eingesetzt werden. Vorzugsweise besitzen die Glasplättchen Dicken von $< 1 \mu\text{m}$, insbesondere von $< 0,9 \mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt von $< 0,7 \mu\text{m}$. Insbesondere bevorzugt sind Glasplättchen mit Dicken von $0,25\text{-}0,7 \mu\text{m}$. Der Durchmesser der
10 Glasplättchen liegt vorzugsweise bei $5\text{-}300 \mu\text{m}$, insbesondere bevorzugt bei $10\text{-}100 \mu\text{m}$, ferner bei $5\text{-}60 \mu\text{m}$. Glasplättchen mit diesen Dimensionen können z. B. nach dem in der EP 0 289 240 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

15 Die Glasplättchen können aus allen dem Fachmann bekannten Glastypeen bestehen, wie z.B. Fensterglas, C-Glas, E-Glas, ECR-Glas, Duran[®]-Glas, Laborgeräteglas oder optisches Glas. Insbesondere bevorzugt ist E-Glas oder ECR-Glas. Der Brechungsindex der Glasplättchen liegt vorzugsweise bei $1,45\text{-}1,80$, insbesondere bei $1,50\text{-}1,70$.

20 Die chemische Zusammensetzung der Glasplättchen ist bei einer Belegung mit einer SiO_2 -Schicht (Schicht (A)) allerdings von untergeordneter Bedeutung für die weiteren Beschichtungen und die resultierenden anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente.

25 Durch die SiO_2 -Belegung wird die Glasoberfläche vor chemischer Veränderung wie Quellung, Auslaugen von Glasbestandteilen oder Auflösung in den aggressiven sauren Belegungslösungen geschützt.

30 Unter hochbrechenden Beschichtungen sind Schichten mit einem Brechungsindex von $> 1,8$, unter niedrigbrechenden Schichten solche mit $n \leq 1,8$ zu verstehen.

35 Die Dicke der Schicht (A) auf dem Substrat kann in Abhängigkeit vom gewünschten Effekt in weiten Bereichen variiert werden. Die Schicht (A) weist Dicken von $2\text{-}350 \text{ nm}$, vorzugsweise von $5\text{-}200 \text{ nm}$, auf. Für die Steuerung von Glanz und Farbstärke sind Schichtdicken von $20\text{-}150 \text{ nm}$ bevorzugt:

- 5 -

Bei der Schicht (B) handelt es sich vorzugsweise um eine TiO_2 -Schicht, die sowohl in der Rutil- als auch in der Anatasmodifikation vorliegen kann, vorzugsweise handelt es sich um eine Rutilschicht. Die TiO_2 -Schicht kann
5 aber auch mit Ruß und/oder organischen oder anorganischen Farbmitteln dotiert sein, wobei der Anteil der Dotierung 10 Gew.% bezogen auf die TiO_2 -Schicht nicht überschreiten sollte. Die Herstellung von Rutil erfolgt vorzugsweise nach dem Verfahren aus der EP 0 271 767. Die Dicke der hochbrechenden TiO_2 -Schicht (B) richtet sich nach der gewünschten
10 Interferenzfarbe und der Dicke der Glasplättchen. Vorzugsweise beträgt die Dicke der Schicht (B) 20-300 nm, vorzugsweise 30-150 nm und insbesondere 40-100 nm. Durch die Kombination der dünnen SiO_2 -Schicht, sofern vorhanden, mit einer hochbrechenden Metalloxidschicht lassen sich beispielsweise Interferenzfarben von reinem Silberweiß über Gold bis zu
15 einem intensiven Grün erhalten.

Sofern es sich bei der Schicht (B) um eine Schicht handelt, die im wesentlichen aus Rutil besteht, erfolgt vorzugsweise vor der Belegung mit TiO_2 eine flächendeckende oder partielle Belegung mit SnO_2 oder eine
20 partielle Belegung mit SnO_2 -Keimen. Diese sehr dünne SnO_2 -Schicht weist Dicken von maximal 10 nm, vorzugsweise ≤ 5 nm, auf.

Die niedrigbrechende Beschichtung (C) besteht vorzugsweise aus ein oder mehreren niedrigbrechenden Oxiden, insbesondere aus SiO_2 und/oder
25 Al_2O_3 , vorzugsweise aus SiO_2 . Sofern es sich um ein Gemisch aus SiO_2 und Al_2O_3 handelt, beträgt das Mischungsverhältnis 1 : 100 bis 100 : 1, vorzugsweise 1 : 50 bis 50 : 1, insbesondere 1 : 10 bis 10 : 1. Die Schicht (C) kann 0,005 - 10 Gew.%, vorzugsweise 0,01 – 8 Gew.%, insbesondere 0,05 – 5 Gew.% an weiteren Oxiden aus der Gruppe V, Zr, Zn, Ce, Ti, B,
30 Na, K, Mg, Ca und/oder Mn enthalten. Von den genannten Oxiden sind insbesondere bevorzugt die Oxide von V, Zr, Ce und/oder Zn. Die Dicke der finalen Schicht (C) beträgt 2-200 nm, vorzugsweise 10-80 nm, insbesondere 10-60 nm.

35 Besonders bevorzugte Perlglanzpigmente werden nachfolgend genannt:

Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2

- 6 -

- 5 Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3
Glasplättchen + TiO_2 + SiO_2
5 Glasplättchen + TiO_2 + $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Glasplättchen + TiO_2 + Al_2O_3

10 Die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente lassen sich in der Regel relativ leicht herstellen.

Die Metalloxidschichten werden vorzugsweise nasschemisch aufgebracht, wobei die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten nasschemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden können. Derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, 15 DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44, 298, DE 23 13 331, DE 15 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602, DE 32 35 017 oder auch in weiteren dem Fachmann bekannten Patentdokumenten und sonstigen Publikationen.

20 Bei der Nassbeschichtung werden die Substratpartikel in Wasser suspendiert und mit ein oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen oder einer Wasserglaslösung bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Metalloxide bzw. Metalloxydhydrate 25 direkt auf den Plättchen ausgefällt werden, ohne dass es zu Nebenfällen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Anschließend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und bei 50-150 °C für 6-18 h getrocknet und 0,5-3 h geglüht, wobei die Glühtemperatur im Hinblick auf die jeweils vorliegende Beschichtung optimiert werden kann. In der Regel 30 liegen die Glühtemperaturen zwischen 500 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 600 und 900 °C. Falls gewünscht, können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. geglüht werden, um dann zur Auffällung der weiteren Schichten wieder resuspendiert zu werden.

35

- 7 -

Die Auffällung der SiO₂-Schicht auf das Substrat erfolgt in der Regel durch Zugabe einer Kalium- oder Natronwasserglas-Lösung bei einem geeigneten pH-Wert.

5

Weiterhin kann die Beschichtung auch in einem Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgen, wobei z. B. die in EP 0 045 851 und EP 0 106 235 zur Herstellung von Perlglanzpigmenten vorgeschlagenen Verfahren entsprechend angewendet werden können.

10

Der Farbton der Perlglanzpigmente kann in sehr weiten Grenzen durch die unterschiedliche Wahl der Belegungsmengen bzw. der daraus resultierenden Schichtdicken variiert werden. Die Feinabstimmung für einen bestimmten Farbton kann über die reine Mengenwahl hinaus durch visuell oder messtechnisch kontrolliertes Anfahren der gewünschten Farbe erreicht werden.

15

Zur Erhöhung der Licht-, Wasser- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig, in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese Nachbeschichtung (Schicht D) wird die chemische und photochemische Stabilität weiter erhöht oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit, Dispergierbarkeit und/oder Verträglichkeit mit den Anwendermedien können beispielsweise funktionelle Beschichtungen aus Al₂O₃ oder ZrO₂ oder deren Gemische auf die Pigmentoberfläche aufgebracht werden. Weiterhin sind organische Nachbeschichtungen möglich, z.B. mit Silanen, wie beispielsweise beschrieben in der EP 0 090259, EP 0 634 459, WO 99/57204, WO 96/32446, WO 99/57204, U.S. 5,759,255, U.S. 5,571,851, WO 01/92425 oder in J.J. Ponjeé, Philips Technical Review, Vol. 44, No. 3, 81 ff. und P.H. Harding J.C. Berg, J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 11 No. 4, S. 471-493.

20

25

30

35

- 8 -

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben, Druckfarben und kosmetischen Formulierungen. Für die Herstellung der Druckfarben, z. B. für den Tiefdruck, Flexodruck, Offsetdruck, Offsetüberdrucklackierung, ist eine Vielzahl von Bindern, insbesondere wasserlösliche Typen, geeignet, wie sie z. B. von den Firmen BASF, Marabu, Pröll, Sericol, Hartmann, Gebr. Schmidt, Sicpa, Aarberg, Siegberg, GSB-Wahl, Follmann, Ruco oder Coates Screen INKS GmbH vertrieben werden. Die Druckfarben können auf Wasserbasis oder Lösemittelbasis aufgebaut sein. Weiterhin sind die Pigmente auch für die Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen sowie für die Anwendungen im Agrarbereich, z. B. für Gewächshausfolien, sowie z. B. für die Farbgebung von Zeltplanen, geeignet.

Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente infolge ihrer erhöhten chemischen und mechanischen Stabilisierung für Polymere, insbesondere Kunststoffe. Die Kunststoffe enthalten vorzugsweise 0,01-10 Gew.%, insbesondere 0,3-5 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,5-2,5 Gew.%, der erfindungsgemäßen Pigmente. Selbst bei Pigmentkonzentrationen von 5 Gew.% zeigt sich keine signifikante Dunkelvergilbung von Kunststoffen enthaltend phenolhaltige Additive. Weiterhin sind die Perlglanzpigmente für Lackformulierungen geeignet.

Da die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente eine besonders klare Farbe mit intensiven Interferenzfarben und hoher Brillanz verbinden, lassen sich mit ihnen besonders wirksame Effekte in den verschiedenen Anwendungsmedien erzielen, z. B. in kosmetischen Formulierungen, wie Nagellacken, Lippenstiften, Presspudern, Gelen, Lotionen, Emulsionen, Seifen, Zahnpasten.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können weiterhin auch mit kosmetischen Wirkstoffen kombiniert werden. Geeignete Wirkstoffe sind z.B. Insect Repellents, UV A/BC-Schutzfilter (z.B. OMC, B3, MBC), Anti-Ageing-Wirkstoffe, Vitamine und deren Derivate (z.B. Vitamin A, C, E, etc.), Selbstbräuner (z.B. DHA, Erytrolyse, u.a.) sowie weitere kosmetische

Wirkstoffe, wie z.B. Bisabolol, LPO, Ectoin, Emblica, Allantoin, Bioflavanoide und deren Derivate.

5 Bei Selbstbräunungscremes, -lotionen, -sprays, etc. enthaltend beispielsweise den Selbstbräuner DHA (Dihydroxyaceton) und ein Effektpigment mit abschließender TiO₂-Schicht, z.B. ein mit TiO₂ (Anatas) beschichtetes Glasplättchen, wird das DHA langsam in der Formulierung abgebaut. Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente in der
10 Formulierung bleibt das DHA in seiner Wirkung voll erhalten.

Die die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente enthaltenden Formulierungen können dem lipophilen, hydrophilen oder hydrophoben Typ angehören. Bei heterogenen Formulierungen mit diskreten wässrigen
15 und nichtwässrigen Phasen können die erfindungsgemäßen Pigmente in jeweils nur einer der beiden Phasen enthalten oder auch über beide Phasen verteilt sein.

Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Perlglanzpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal
20 Polymers) und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und SiO₂-Plättchen, etc., verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Pigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.
25
30

Als Füllstoffe sind z. B. zu nennen natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaminharze, Talcum, SiO₂, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink, BiOCl, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat,
35 Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe.

- 10 -

Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z. B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

5

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmente in den Formulierungen auch mit jeder Art von Roh- und Hilfsstoffen kombiniert werden. Dazu gehören u.a. Öle, Fette, Wachse, Filmbildner, Konservierungsmittel und allgemein anwendungstechnische Eigenschaften bestimmende Hilfsstoffe, wie z. B. Verdickter und rheologische Zusatzstoffe wie etwa Bentonite, Hektorite, Siliciumdioxide, Ca-Silicate, Gelatinen, hochmolekulare Kohlenhydrate und/oder oberflächenaktive Hilfsmittel, etc.

10

15

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Perlglanzpigmente in Formulierungen wie Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, im Papierstrich, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, als Absorber beim Laserschweißen von Kunststoffen, kosmetischen Formulierungen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z. B. Granulaten.

20

25

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

30

I. Herstellung der Pigmente

Beispiel 1: Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 (Rutil) + SiO_2

35

150 g Glasplättchen mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm der Fraktion 20-200 μm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit einer 5 %igen Salzsäure der pH-Wert der Suspension

- 11 -

5 auf 7,5 eingestellt. Anschließend wird eine Natronwasserglaslösung (112 g Natronwasserglaslösung enthaltend 26,8 % SiO_2 gelöst in 112 g VE-Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren einer 5 %igen Salzsäure konstant bei 7,5 gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension auf 1,8 eingestellt, 15 Minuten nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachlorid-Lösung (3 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 15 ml 25 %iger Salzsäure und 85 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 Minuten nachgerührt.

15 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während der Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton ($\text{Bunttonwinkel } \arctan b^*/a^*$) gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 Minuten nachgerührt.

20 Der pH-Wert wird mit verdünnter Natronlauge auf pH 9,0 eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden werden 100 ml einer Natriumwasserglaslösung mit einem Kieselsäuregehalt von 5 % zugegeben, wobei der pH-Wert mittels 2,5 %iger Schwefelsäure konstant gehalten wird. Anschließend wird 25 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert mit Schwefelsäure innerhalb von 30 Minuten auf 7,5 gestellt.

30 Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird das nachbeschichtete Pigment durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150 °C wird das Pigment 45 Minuten bei 700 °C calciniert und entsprechend der gewünschten Korngröße gesiebt.

35 Das so erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von Siliziumdioxid mit einer Schichtdicke von ca. 18-28 nm.

- 12 -

Beispiel 2A: Glasplättchen + TiO₂ (Anatas) + SiO₂

5 150 g Glasplättchen mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm der Fraktion 20-200 µm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit konz. Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 2,0 eingestellt.

10 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während der Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton (Bunttonwinkel $\arctan b^*/a^*$) gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 Minuten nachgerührt.

Der pH-Wert wird mit verdünnter Natronlauge auf pH 9,0 eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden werden 100 ml einer Natriumwasserglaslösung mit einem Kieselsäuregehalt von 5 % zugegeben, wobei der pH-Wert 20 mittels 2,5 %iger Schwefelsäure konstant gehalten wird. Anschließend wird 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert mit Schwefelsäure innerhalb von 30 Minuten auf 7,5 gestellt.

25 Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird das nachbeschichtete Pigment durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150 °C wird das Pigment 45 Minuten bei 700 °C calciniert.

30 Das so erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von Siliziumdioxid mit einer Schichtdicke von ca. 18-28 nm.

Beispiel 2 B: Glasplättchen + TiO₂ (Rutil) + SiO₂

35 150 g Glasplättchen mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm der Fraktion 20-200 µm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird der pH-Wert der Suspension auf 2,0 eingestellt, 15

- 13 -

5 Minuten nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachlorid-Lösung (3 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in 15 ml 25 %iger Salzsäure und 85 ml voll entsalztem Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird 15 Minuten nachgerührt.

10 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während der Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton (Bunttonwinkel $\arctan b^*/a^*$) gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endproduktes wird 15 Minuten nachgerührt.

15 Der pH-Wert wird mit verdünnter Natronlauge auf pH 9,0 eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden werden 100 ml einer Natriumwasserglaslösung mit einem Kieselsäuregehalt von 5 % zugegeben, wobei der pH-Wert mittels 2,5 %iger Schwefelsäure konstant gehalten wird. Anschließend wird 20 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert mit Schwefelsäure innerhalb von 30 Minuten auf 7,5 gestellt.

25 Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird das nachbeschichtete Pigment durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150 °C wird das Pigment 45 Minuten bei 700 °C calciniert.

30 Das so erhaltene Pigment erhält eine Beschichtung von Siliziumdioxid mit einer Schichtdicke von ca. 18-28 nm.

Beispiel 3: Glasplättchen + TiO_2 + Al_2O_3

35 150 g Glasplättchen mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm der Fraktion 20-200 μm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit konz. Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 2,0 eingestellt.

- 14 -

5 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während der Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton (Bunttonwinkel $\arctan b^*/a^*$) gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 Minuten nachgerührt.

10 Die erhaltene Pigmentsuspension wird mit 32 % NaOH auf pH 6,5 eingestellt. Nach 15 Minuten Rühren werden 5,33 g $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 3,20 g Natriumsulfat in fester Form zugegeben. Die erhaltene Suspension wird 1 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wird die wässrige Lösung abgesaugt, chloridfrei gewaschen und das Produkt getrocknet. Das Produkt wird 15 Minuten bei 700 °C geglüht.

Beispiel 4: Glasplättchen + TiO_2 + 5% SiO_2 / 2,5% Al_2O_3 (2 : 1)

20 150 g Glasplättchen mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit konz. Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 2,0 eingestellt.

25 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während der Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton (Bunttonwinkel $\arctan b^*/a^*$) gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15 Minuten nachgerührt.

30 Die erhaltene Pigmentsuspension wird mit 32 % NaOH auf pH 9 eingestellt. Nach Zugabe der Natronwasserglaslösung (im Verhältnis 1 : 1 mit Wasser verdünnt; 39 ml in 1000 ml Wasser) wird 15 Minuten gerührt und der pH mit konz. HCl auf pH 6,5 eingestellt. Nach 15 Minuten Rühren werden 5,33 g $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ und 3,20 g Natriumsulfat in fester Form zugegeben. Die erhaltene Suspension wird 1 h bei 90 °C gerührt.

- 15 -

Anschließend wird die wässrige Lösung abgesaugt, chloridfrei gewaschen und das Produkt getrocknet. Das Produkt wird 30 Minuten bei 700 °C

5

Beispiel 5: Glasplättchen + TiO₂ + SiO₂ (dotiert mit K⁺)

10

150 g Glasplättchen mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm der Fraktion 20 - 200 µm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C erhitzt. Nun wird mit konz. Salzsäure der pH-Wert der Suspension auf 2,0 eingestellt.

15

Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titanetetrachloridlösung, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer konz. Kalilauge konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird die Koloristik während der Herstellung des Pigments kontrolliert und der Fällungsprozess nach dem Buntton (Bunttonwinkel $\arctan b^*/a^*$) gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15

20

Minuten nachgerührt. Der pH-Wert wird mit verdünnter Kalilauge auf pH 9,0 eingestellt. Innerhalb von 2 Stunden werden 100 ml einer Kaliumwasserglaslösung mit einem Kieselsäuregehalt von 5 % zugegeben, wobei der pH-Wert mittels 2,5

25

%iger Schwefelsäure konstant gehalten wird. Anschließend wird 30 Minuten nachgerührt und dann der pH-Wert mit Schwefelsäure innerhalb von 30 Minuten auf 7,5 gestellt.

30

Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird das nachbeschichtete Pigment durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach Trocknung bei 100 bis 150 °C wird das Pigment 45 Minuten bei 700 °C calciniert.

35

Das so erhaltene Pigment enthält eine Beschichtung von Siliziumdioxid mit einer Schichtdicke von ca. 18-28 nm.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel für ein Pigment, das Vergilbung zeigt):
Glasplättchen + TiO₂ (Rutil)

5 150 g Glasplättchen mit einer mittleren Schichtdicke von 900 nm der
Fraktion 20 - 200 µm werden in 1,9 l VE-Wasser unter Rühren auf 75 °C
erhitzt. Nun wird der pH-Wert der Suspension auf 2,0 eingestellt, 15
Minuten nachgerührt und eine salzsaure Zinntetrachloridlösung (3 g SnCl₄
* 5 H₂O, gelöst in 15 ml 25 %iger Salzsäure und 85 ml voll entsalztem
10 Wasser) zugetropft, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen
einer 32 %igen Natronlauge konstant gehalten wird. Nach vollständiger
Zugabe wird 15 Minuten nachgerührt.

15 Es folgt ein Zudosieren einer 30 %igen Titantetrachloridlösung, wobei der
pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %igen Natronlauge
konstant gehalten wird. Durch Farbmessung während des Prozesses wird
die Koloristik während der Herstellung des Pigments kontrolliert und der
Fällungsprozess nach dem Buntton (Bunttonwinkel $\arctan b^*/a^*$)
gesteuert. Nach Erreichen des gewünschten Silber-Endpunktes wird 15
20 Minuten nachgerührt.

Nach einer Nachrührzeit von 30 Minuten wird das nachbeschichtete
Pigment durch Filtration vom Überstand abgetrennt und gewaschen. Nach
Trocknung bei 100 bis 150 °C wird das Pigment 45 Minuten bei 700 °C
25 calciniert.

II. Stabilitätsuntersuchungen

30 2.1 Vergilbung (Kunststoff)

Das Phänomen „Vergilbung“ ist chemisch nicht einfach zu beschreiben.
Der Effekt wird unter anderem beim Einsatz von TiO₂-haltigen Pigmenten
beobachtet, die zusammen mit phenolischen Substanzen, je nach deren
35 Struktur unter verschiedenen Umgebungseinflüssen, gelbliche Komplexe
bilden. Das Ergebnis der "Vergilbung" ist die Änderung der Farbe der
Probe in Richtung gelb. Da sich die Farbe im Gelbton ändert, kann bei

- 17 -

farbmetrischer Beschreibung der "Vergilbung" im Lab-System am besten der b-Wert herangezogen werden.

- 5 In thermoplastischen Kunststoffen wird diese Vergilbung am Beispiel 7 der folgenden Einfärbungen beobachtet, während Beispiel 8 den erfindungsgemäßen Zustand ohne Vergilbung zeigt. Besonders auffällig ist die Vergilbung natürlich bei sehr hellen oder silberweißen Farben.

10

Beispiel 7:

- 15 1,6 kg PE-LLD Pulver (Escorene 6101 RQ von Fa. Exxon) werden mit 400 g Pigment gemäß Beispiel 6 in einem geeigneten Mischer 10 Minuten gemischt und anschließend auf einem Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen, gemischt und über eine Granuliereinrichtung zu einem silbrig glänzenden Masterbatchgranulat verarbeitet.

- 20 Dieses Masterbatch verändert seine silbrig weiße Farbe beim Lagern in einem mäßig hell beleuchteten Lagerraum in Laufe von zwei Wochen an der dem Licht zugewandten Seite deutlich nach gelb. Nach dem Graumaßstab (DIN EN 20105-A02) beurteilt, ergibt sich eine Bewertung von 2 G (gelb).

25

Beispiel 8:

- 30 1,6 kg PE-LLD Pulver (Escorene 6101 RQ von Fa. Exxon) werden mit 400 g eines erfindungsgemäßen Pigments (nach Beispiel 2B hergestellt) in einem geeigneten Mischer 10 Minuten gemischt und anschließend auf einem Doppelschneckenextruder aufgeschmolzen, gemischt und über eine Granuliereinrichtung zu einem silbrig glänzenden Masterbatchgranulat verarbeitet.

- 35 Dieses Masterbatch ändert beim Lagern in einem mäßig hell beleuchteten Lagerraum in Laufe von zwei Wochen seine silbrig weiße Farbe nicht.

Nach dem Graumaßstab (DIN EN 20105-A02) beurteilt, ergibt sich eine Bewertung von 5, d. h. keine farbliche Veränderung.

5

2.2 Quantitative Bestimmung der Vergilbung

Mit Hilfe der nachfolgenden Methode kann die Vergilbung quantitativ bestimmt werden:

10

In eine Meßküvette wird 0,1 g der zu testenden Probe gegeben. Hinzu kommen 0,4 ml einer Lösung bestehend aus 5 % Propanol/95 % Dibutylphthalate. Die Suspension wird eine Minute geschüttelt und anschließend der b-Wert mit einem Calorimeter Minolta CR 300 gemessen. Der b-Wert wird unter dem Winkel 45°/0 bestimmt. Anschließend wird 0,5 ml einer Propylgalat- (Propyl 3,4,5,-Trihydroxybenzoat)-Lösung (10 % in 40 % Propanol/60 % Dibutylphthalate) hinzugefügt. Die Suspension wird 3 Minuten geschüttelt und anschließend 1 Minute stehen gelassen. Der b-Wert wird erneut vermessen und die Differenz des b-Wertes zwischen der ersten und der zweiten Messung bestimmt. Anhand der Änderung des b-Wertes ergibt sich die Vergilbung.

15

20

Beispiel 9:

25

a) Muster nach Beispiel 6 zeigt Vergilbung: delta b-Wert von + 4,5

b) Muster nach Beispiel 2B zeigt keine Vergilbung: delta b-Wert von + 0,1

30

2.3 Stabilitätsuntersuchung

10 g Perlglanzpigment werden jeweils in 100 ml Wasser suspendiert und durch schnelles Rühren mechanisch belastet.

35

Die Ergebnisse der mechanischen Stabilitätsuntersuchung bezüglich Größe und Fraktionsverteilung der Pigmente sind nachfolgend in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

	Unbelastet D ₅₀	Belastet D ₅₀	Unbelastet D ₉₅	Belastet D ₉₅
Pigment gemäß Beispiel 6 (Vergleich)	82	71	188	147
Pigment gemäß Beispiel 2B (erfindungsgemäß)	82	82	179	179

Anwendungsbeispiele:Anwendungsbeispiel 1: Pflegende Selbstbräunungscreme (O/W)

Inhaltsstoffe		INCI	[%]
Phase A			
Montanov 68	(1)	Cetearyl Alcohol, Cetearyl Glucoside	4,00
Span 60	(2)	Sorbitan Stearate	1,50
Lanette O	(3)	Cetearyl Alcohol	1,00
Cosmacol ELI	(4)	C12-13 Alkyl Lactate	3,00
Cosmacol EMI	(4)	DI-C12-13 Alkyl Malate	1,50
Arlamol HD	(2)	Isohexadecane	3,00
Dow Corning 9040 Silicone Elastomer Blend	(5)	Cyclomethicone, Dimethicone Crosspolymer	1,00
RonaCare [®] Tocopherol Acetate	(6)	Tocopheryl Acetate	0,50
Propyl-4-hydroxybenzoate	(6)	Propylparaben	0,05
Phase B			
RonaCare [®] Ectoin	(6)	Ectoin	0,50
Pigment nach Beispiel 1 oder Beispiel 2			2,00
Glycerol, anhydrous	(6)	Glycerin	2,00
FD&C Yellow No. 6 W082	(8)	CI 15985	0,01
Methyl-4-hydroxybenzoate	(6)	Methylparaben	0,15
Water, demineralized		Aqua (Water)	64,09

- 20 -

Phase C			
Sepigel 305	(1)	Laureth-7, Polyacrylamide, C13-14 Isoparaffin	0,50
Phase D			
Dihydroxyacetone	(6)	Dihydroxyacetone	5,00
Water, demineralized		Aqua (Water)	10,00
Phase E			
Fragrance Babylon	(9)	Parfum	0,20

Herstellung:

Phase A und B werden separat auf 75 °C erwärmt. Dann wird zu Phase A langsam Phase B unter Rühren zugemischt. Bei 60 °C wird Phase C zu der Phase A/B mit einem Handrührer zugemischt und homogenisiert. Auf 40 °C abkühlen lassen und die Phase D und Phase E unterrühren.

Bemerkungen:

pH_{23°C} = 4,0

Viskosität: 18,600 cps (Brookfield model RVT DV-II, Helipath Spindle C, 10 rpm) bei 23 °C

Bezugsquellen:

- (1) Seppic
- (2) Uniqema
- (3) Cognis GmbH
- (4) Condea Chimica D.A.C. S.p.A.
- (5) Dow Corning
- (6) Merck KGaA/Rona®
- (7) D.D.Williamson
- (8) Les Colorants Wackherr SA
- (9) Drom

Anwendungsbeispiel 2: Selbstbräunungscreme (O/W)

Inhaltsstoffe		INCI	[%]
Phase A			
Tego Care 150	(1)	Glyceryl Stearate, Steareth-25, Ceteth-20, Stearyl Alcohol	8,00

	Paraffin liquid	(2)	Parffinum Liquidum (Mineral Oil)	12,00
	Paraffin schüttfähig	(2)	Paraffin	2,00
5	Miglyol 812 N	(3)	Caprylic/Capric Triglyceride	3,00
	Isopropyl myristate	(4)	Isopropyl Myristate	2,00
	Propyl-4-hydroxybenzoate	(2)	Propylparaben	0,15
	Phase B			
	1,2-Propanediol	(2)	Propylene Glycol	4,00
10	Sorbitol F liquid	(2)	Sorbitol	2,00
	Water, demineralized		Aqua (Water)	47,40
	Methyl-4-hydroxybenzoate	(2)	Methylparaben	0,15
	Pigment nach Beispiel 1 oder Beispiel 2			2,00
15	Phase C			
	Dihydroxyacetone	(2)	Dihydroxyacetone	5,00
	Water, demineralized		Aqua (Water)	11,80
	Phase D			
	Fragrance (q.s.)		Parfum	0,50

Herstellung:

Phase A wird auf 80 °C erwärmt und Phase B auf 75 °C. Dann wird Phase A unter Rühren langsam zu Phase B gegeben. Mit einem Handrührer wird die Mischung bei 65 °C für eine Minute homogenisiert. Auf 40 °C abkühlen lassen und die Phase C unterrühren. Weiter auf 35 °C abkühlen und Phase D unter Rühren untermischen.

Bemerkungen:

pH_{23°C} = 4,6

Viskosität: 42,500 mPas (Brookfield RVT, Sp. C, 10 rpm) bei 23 °C

Bezugsquellen:

- (1) Degussa-Goldschmidt AG
- (2) Merck KGaA/Rona®
- (3) Sasol Germany GmbH
- (4) Cognis GmbH

Patentansprüche

- 5 1. Perlglanzpigmente auf der Basis von Glasplättchen, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Schichtenfolge aus
- (A) optional eine Schicht aus SiO_2 ,
- 10 (B) eine hochbrechende Beschichtung mit einem Brechungsindex $n > 1,8$, die im wesentlichen aus TiO_2 besteht,
- (C) eine niedrigbrechende Schicht enthaltend SiO_2 und/oder Al_2O_3
- 15 und optional
- (D) eine äußere Schutzschicht.
- aufweisen.
- 20 2. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht (A) 2-350 nm beträgt.
3. Perlglanzpigmente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht (B) 20-300 nm beträgt.
- 25 4. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht (C) 2-200 nm beträgt.
- 30 5. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht (C) zusätzlich mit ein oder mehreren Oxiden aus der Gruppe V, Zr, Zn, Ce, Ti, B, Na, K, Mg, Ca und/oder Mn dotiert ist.
- 35 6. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das TiO_2 der Schicht (B) in der Rutilmodifikation vorliegt.

- 5 7. Perlglanzpigmente nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Belegung mit TiO_2 eine Zwischenschicht aus SnO_2 bzw. SnO_2 -Keimen aufgebracht wird.
- 10 8. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie folgenden Schichtaufbau besitzen:
Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + SiO_2
Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Glasplättchen + SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3
Glasplättchen + TiO_2 + SiO_2
Glasplättchen + TiO_2 + $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Glasplättchen + TiO_2 + Al_2O_3
- 15 9. Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie zu Erhöhung der Licht-, Temperatur- und Wetterstabilität eine äußere Schutzschicht (D) aufweisen.
- 20 10. Verfahren zur Herstellung der Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung der Glasplättchen nasschemisch durch hydrolytische Zersetzung von Metallsalzen in wässrigem Medium oder im Wirbelbettreaktor durch Gasphasenbeschichtung erfolgt.
- 25 11. Verwendung der Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in Farben, Lacken, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, in Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, im Saatgut, in Gewächshausfolien und Zeltplanen, als
30 Absorber bei der Lasermarkierung von Papier und Kunststoffen, als Absorber beim Laserschweißen von Kunststoffen, in kosmetischen Formulierungen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur
35 Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

- 24 -

12. Verwendung der Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Vergilbungsinhibierung von Polymeren enthaltend phenolische Additive.
- 5
13. Verwendung der Perlglanzpigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in kosmetischen Formulierungen enthaltend Dihydroxyaceton.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/008658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09C1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/055119 A (MERCK PATENT GMBH; RUEGER, REINHOLD; AMBROSIUS, KLAUS; MATHIAS, MARCUS) 1 July 2004 (2004-07-01) page 4, line 6 - page 11, line 37 example 22	1-11, 13
X	WO 03/006558 A (MERCK PATENT GMBH; AMBROSIUS, KLAUS; ANSELMANN, RALF; SCHOEN, SABINE) 23 January 2003 (2003-01-23) page 5, line 14 - line 17 page 8, line 10 - page 11, line 16	1-11, 13
X	EP 0 644 242 A (THE MEARL CORPORATION; ENGELHARD CORPORATION) 22 March 1995 (1995-03-22)	12
A	page 2, line 5 - line 44 page 3, line 17 - line 21	1
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 December 2005		Date of mailing of the international search report 19/12/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Nobis, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/008658

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2004055119	A	01-07-2004	AU	2003292216 A1	09-07-2004
			EP	1572812 A1	14-09-2005
WO 03006558	A	23-01-2003	CN	1622981 A	01-06-2005
			JP	2005502738 T	27-01-2005
			MX	PA04000119 A	21-05-2004
			US	2004170838 A1	02-09-2004
EP 0644242	A	22-03-1995	AT	176679 T	15-02-1999
			CA	2132570 A1	22-03-1995
			DE	69416476 D1	25-03-1999
			DE	69416476 T2	17-06-1999
			ES	2130347 T3	01-07-1999
			JP	3500543 B2	23-02-2004
			JP	7228730 A	29-08-1995
			US	5376698 A	27-12-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008658

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C09C1/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/055119 A (MERCK PATENT GMBH; RUEGER, REINHOLD; AMBROSIUS, KLAUS; MATHIAS, MARCUS) 1. Juli 2004 (2004-07-01) Seite 4, Zeile 6 - Seite 11, Zeile 37 Beispiel 22	1-11,13
X	WO 03/006558 A (MERCK PATENT GMBH; AMBROSIUS, KLAUS; ANSELMANN, RALF; SCHOEN, SABINE) 23. Januar 2003 (2003-01-23) Seite 5, Zeile 14 - Zeile 17 Seite 8, Zeile 10 - Seite 11, Zeile 16	1-11,13
X	EP 0 644 242 A (THE MEARL CORPORATION; ENGELHARD CORPORATION) 22. März 1995 (1995-03-22)	12
A	Seite 2, Zeile 5 - Zeile 44 Seite 3, Zeile 17 - Zeile 21	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Dezember 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/12/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Nobis, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/008658

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004055119 A	01-07-2004	AU 2003292216 A1 EP 1572812 A1	09-07-2004 14-09-2005
WO 03006558 A	23-01-2003	CN 1622981 A JP 2005502738 T MX PA04000119 A US 2004170838 A1	01-06-2005 27-01-2005 21-05-2004 02-09-2004
EP 0644242 A	22-03-1995	AT 176679 T CA 2132570 A1 DE 69416476 D1 DE 69416476 T2 ES 2130347 T3 JP 3500543 B2 JP 7228730 A US 5376698 A	15-02-1999 22-03-1995 25-03-1999 17-06-1999 01-07-1999 23-02-2004 29-08-1995 27-12-1994