



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 17 926 T2** 2008.10.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 563 015 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 17 926.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/50817**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 778 351.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/046254**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.11.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **03.06.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.08.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.10.2008**

(30) Unionspriorität:

02406007 **21.11.2002** **EP**

(73) Patentinhaber:

Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(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:

**BUJARD, Patrice, 1784 Courtepin, CH; BUGNON,
Philippe, CH-1724 Le Mouret, CH**

(54) Bezeichnung: **INTERFERENZPIGMENTE MIT EINER ASYMMETRISCHEN SCHICHTSTRUKTUR**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmente, umfassend (a) auf einer parallelen Fläche des Kerns eine SiO_y -Schicht, worin $0,95 < y \leq 2,0$, (b) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_x -Schicht, worin $0,03 \leq x \leq 0,95$ und (c) auf der SiO_x -Schicht eine SiO_z -Schicht, worin $0,95 < z \leq 2,0$, ein Verfahren zur Herstellung davon und die Verwendung davon in Anstrichstoffen, Textilien, Tintenstrahldrucken, Kosmetika, Beschichtungszusammensetzungen, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramik und Glas.

[0002] EP-A-803 549 betrifft gefärbte Glanzpigmente mit (a1) einem Kern, bestehend aus einem im Wesentlichen transparenten oder metallisch reflektierenden Material und (a2) mindestens einer Beschichtung, bestehend im Wesentlichen aus einem oder mehreren Siliziumoxiden, worin das Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium im Durchschnitt 0,25 bis 0,90 ist.

[0003] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass leicht gefärbte Pigmente mit einem starken Metallic-Effekt erhalten werden können, wenn eine SiO_x -Schicht nur auf einer parallelen Fläche von einem Metallkern vorliegt, wobei die SiO_x -Schicht von dem Kern durch eine SiO_y -Schicht getrennt wird.

[0004] Die vorliegende Erfindung betrifft folglich Pigmente, deren Teilchen eine Länge von 2 μm bis 5 μm , eine Breite von 2 μm bis 2 μm und eine Dicke von 50 nm bis 1,5 μm und ein Verhältnis von Länge zu Dicke von mindestens 2:1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern von einem metallisch reflektierenden Material mit zwei im Wesentlichen parallelen Flächen aufweisen, wobei der Abstand zwischen ihnen die kürzeste Achse des Kerns ist, umfassend

- (a) auf einer parallelen Fläche von dem Kern eine SiO_y -Schicht, worin $0,95 < y \leq 2,0$, insbesondere $0,95 < y \leq 1,80$,
- (b) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_x -Schicht, worin $0,03 \leq x \leq 0,95$, insbesondere $0,05 \leq x \leq 0,5$, vor allem $0,10 \leq x \leq 0,30$ und
- (c) auf der SiO_x -Schicht eine SiO_z -Schicht, worin $0,95 < z \leq 2,0$, insbesondere $1,0 \leq z \leq 2,0$, vor allem $1,4 \leq z \leq 2,0$,

ein Verfahren zur Herstellung davon und die Verwendung davon in Anstrichstoffen, Textilien (siehe z. B. PCT/EP03/11188 (WO 04/035511)), Tintenstrahldruck (siehe z. B. PCT/EP03/11189 (WO 04/035684)), Kosmetika (siehe z. B. PCT/EP03/02196 (WO 03/076520)), Beschichtungszusammensetzungen, Kunststoffen, Druckfarben und in Glasuren für Keramik und Glas.

[0005] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Pigmente, deren Teilchen eine Länge von 2 μm bis 5 μm , eine Breite von 2 μm bis 2 μm und eine Dicke von 50 nm bis 1,5 μm aufweisen und ein Verhältnis von Länge zu Dicke von mindestens 2:1, wobei die Teilchen einen Kern von einem metallisch reflektierenden Material mit im Wesentlichen zwei parallelen Flächen aufweisen, wobei der Abstand zwischen ihnen die kürzeste Achse von dem Kern ist, umfassend:

- (a) auf einer parallelen Fläche von dem Kern eine SiO_y -Schicht, worin $0,95 < y \leq 1,80$, insbesondere $1,0 \leq y \leq 1,80$, vor allem $1,40 \leq y \leq 1,80$,
- (b) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_x -Schicht, worin $0,03 \leq x \leq 0,95$, insbesondere $0 \leq x \leq 0,5$, vor allem $0,10 \leq x \leq 0,30$ und
- (c) auf der SiO_x -Schicht eine SiO_z -Schicht, worin $1,0 < z \leq 2,0$, insbesondere $1,4 \leq z \leq 2,0$, vor allem $z = 2,0$.

[0006] Die Pigmentteilchen haben vorzugsweise Längen und Breiten von 5 bis 20 μm und eine Dicke von 60 nm bis 1,0 μm .

[0007] Die Pigmentflocken der vorliegenden Erfindung sind nicht von gleichförmiger Form. Der Kürze halber wird trotzdem angegeben, dass die Flocken einen „Durchmesser“ aufweisen. Es wird gegenwärtig bevorzugt, dass der Durchmesser der Flocken in einem bevorzugten Bereich von etwa 1 bis 60 μm , insbesondere 2 bis 50 μm mit einem bevorzugteren Bereich von etwa 5–40 μm liegt. Folglich ist das Aspektverhältnis (Verhältnis von Durchmesser zu Dicke) von 2:1 bis 1200:1, insbesondere 7:1 bis 258:1.

[0008] „ SiO_y oder SiO_z , worin $0,95 < y$ oder $z \leq 2,0$ “ bedeutet, dass das Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium im Durchschnitt von $> 0,95$ bis 2,0 ist.

[0009] „ SiO_x , worin $0,03 \leq x \leq 0,95$ “ bedeutet, dass das Molverhältnis von Sauerstoff zu Silizium im Durchschnitt 0,03 bis 0,95 ist.

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff „Aluminium“ Aluminium und Legierungen von Aluminium. Legierungen von Aluminium werden z. B. in G. Wassermann in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Band 7, Seite 281 bis 292 beschrieben. Besonders geeignet sind die korrosionsstabilen Aluminiumlegierungen, die auf Seite 10 bis 12 von WO00/12634 beschrieben werden, die neben dem Aluminium Silizium, Magnesium, Mangan, Kupfer, Zink, Nickel, Vanadium, Blei, Antimon, Zinn, Cadmium, Wismut, Titan, Chrom und/oder Eisen in Mengen von weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, umfassen.

[0011] Als metallisch reflektierendes Material sind Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Ti, Zn, Legierungen davon, Graphit, Fe_2O_3 oder MOS_2 bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Al.

[0012] Die Dicke des metallischen Kerns hängt von dem verwendeten metallischen Material ab und liegt z. B. in dem Fall von Aluminium von 20 bis 100 nm, vorzugsweise 40 bis 60 nm.

[0013] Die Dicke der SiO_y -Schicht (a) ist im Allgemeinen von 20 bis 500 nm, vorzugsweise von 100 bis 500 nm.

[0014] Die Dicke der SiO_x -Schicht (b) ist im Allgemeinen 5 bis 200 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm.

[0015] Die Dicke der SiO_z -Schicht ist im Allgemeinen von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm, insbesondere 10 bis 50 nm.

[0016] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente wird genauer hierin nachstehend mit Bezug auf Aluminium als Metall erläutert:

Die Aluminiumflocken, beschichtet mit SiO_x und/oder SiO_y , können im Prinzip mit Hilfe des Verfahrens erhalten werden, umfassend die nachstehenden Schritte (EP-B-990 715):

- a) Dampfabcheidung eines Abscheidungsmittels auf einem Träger, um eine Abscheidungsmittelschicht herzustellen,
- b) Dampfabcheidung von einer Al-Schicht auf der Abscheidungsmittelschicht,
- c) Dampfabcheidung von einer SiO_y -Schicht auf der Al-Schicht,
- d) Dampfabcheidung von einer SiO_x -Schicht auf der SiO_y -Schicht, worin $0,95 \leq y \leq 1,80$, insbesondere $1,0 \leq y \leq 1,80$, vor allem $1,1 \leq y \leq 1,50$,
- e) gegebenenfalls Dampfabcheidung von einer SiO_y -Schicht auf der SiO_x -Schicht,
- f) Auflösung der Abscheidungsmittelschicht in einem Lösungsmittel,
- g) Abtrennung der SiO_x -beschichteten Aluminiumflocken von dem Lösungsmittel.

[0017] Die SiO_y -Schicht wird vorzugsweise aus einem Vaporisator dampfabgeschieden, worin eine Beschickung vorliegt, die ein Gemisch von Si und SiO_2 , SiO_y und Gemischen davon umfasst.

[0018] Die SiO_x -Schicht wird durch Verdampfen des Silizium in Gegenwart von Sauerstoff hergestellt, wobei es möglich ist, genau das Verhältnis von Silizium zu Sauerstoff bei einer speziellen Dampfabscheidungsrate durch Einstellen des Partialdrucks von dem Sauerstoff zu steuern (siehe z. B. EP-A-803 549).

[0019] Das hierin vorstehend erwähnte Verfahren stellt $\text{Si-O}_y/\text{SiO}_x$ beschichtete Aluminiumflocken zur Verfügung, die einen hohen Grad von ebenen Parallelismus und eine definierte Dicke in dem Bereich von $\pm 10\%$, vorzugsweise $\pm 5\%$, der mittleren Dicke aufweisen.

[0020] Die SiO_y -Schichten werden durch Erhitzen eines vorzugsweise stöchiometrischen Gemisches von feinem Silizium und Quarz (SiO_2)-Pulver in einem z. B. in DE 4 342 574 C1 und in US-A-6 202 591 beschriebenen Vaporisator auf mehr als 1300°C in einem Hochvakuum erhalten. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas, das im Vakuum direkt auf den Durchgangsträger gerichtet ist, auf dem es als SiO kondensiert wird. Es ist auch möglich, keine stöchiometrischen Gemische anzuwenden. Die in dem Vaporisator vorliegende Beschickung umfasst ein Gemisch von Si und SiO_2 und SiO_y und Gemischen davon, wobei die Teilchengröße der Substanzen, die miteinander (Si und SiO_2) reagieren, vorteilhafterweise weniger als 0,3 mm ist. Das Gewichtsverhältnis von Si zu SiO_2 liegt vorteilhafterweise in dem Bereich von 0,15:1 bis 0,75:1 (Gewichtsteile); vorzugsweise liegt ein stöchiometrisches Gemisch vor. In dem Vaporisator vorliegendes SiO_y verdampft direkt. Si und SiO_2 reagieren bei einer Temperatur von mehr als 1300°C , um Siliziummonoxiddampf zu bilden.

[0021] Das Abtrennmittel, das auf dem Träger in Schritt a) dampfabgeschieden ist, kann ein Lack (Oberflächenbeschichtung), ein Polymer wie z. B. die (thermoplastischen) Polymere, insbesondere Acryl- oder Styrol-

polymere oder Gemische davon, wie in US-B-6 398 999 beschrieben, eine organische Substanz, die in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslich ist und im Vakuum verdampfbar ist, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetylsalicylsäure, Kampfersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis (4-hydroxyphenyl)sulfon, Dihydroxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoesäure, 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäuremonohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthalimid und dessen Kaliumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin, Saccharin und dessen Salze, Tetraphenylmethan, Triphenylen, Triphenylmethanol oder ein Gemisch von mindestens zwei von diesen Substanzen sein. Das Abtrennmittel ist vorzugsweise ein anorganisches Salz, das in Wasser löslich und im Vakuum verdampfbar ist (siehe z. B. DE 198 44 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat.

[0022] Gewöhnlich wird Schritt f) bei einem Druck ausgeführt, der höher als der Druck in Schritten a) bis e) und niedriger als Atmosphärendruck ist.

[0023] Der (bewegliche) Träger umfasst vorzugsweise ein oder mehrere kontinuierliche Metallbänder mit oder ohne eine Polymerbeschichtung oder ein oder mehrere Polyimid- oder Polyethylenterephthalatbänder. Der bewegliche Träger kann weiterhin eine oder mehrere Scheiben, Zylinder oder andere rotationssymmetrische Körper, die um eine Achse rotieren, umfassen.

[0024] Die SiO_x -beschichteten Aluminiumflocken werden von dem Abtrennmittellösungsmittel, vorzugsweise durch Auswaschen und anschließend Filtration, Sedimentation, Zentrifugierung, Abdekantieren oder Verdampfung, getrennt. Weiterhin können die Si-O_x -beschichteten Aluminiumflocken nach Auswaschen des abgelösten Trennmittels, das in dem Lösungsmittel enthalten ist, zusammen mit dem Lösungsmittel gefroren werden und anschließend einem Verfahren des Gefriertrocknens unterzogen werden, wonach das Lösungsmittel im Ergebnis von Sublimation unter dem Triplepunkt abgetrennt wird und die trockenen Flocken bleiben in Form von einzelnen ebenen Parallelstrukturen übrig.

[0025] Das kondensierte Siliziumsuboxid entspricht der Formel SiO_y , worin $0,95 < y \leq 1,8$, vorzugsweise worin ungefähr $1 \leq y \leq 1,5$, y-Werte von weniger als 1 werden mit Hilfe eines Überschusses an Silizium in dem Verdampfermaterial erreicht. SiO_y , worin $y > 1,0$ durch die Verdampfung von SiO in Gegenwart von Sauerstoff erhalten. Ausgenommen unter Ultrahochvakuum, kondensiert in industriellem Vakuum von einigen 10^{-2} Pa verdampftes SiO immer als SiO_y , worin $1 \leq y \leq 1,8$, insbesondere worin $1,1 \leq y \leq 1,8$, weil Hochvakuumvorrichtungen immer im Ergebnis der Gasemission von Oberflächen, Spuren von Wasserdampf enthält, der mit dem leicht reaktiven SiO bei Verdampfungstemperatur reagiert.

[0026] Im Ergebnis der so genannten reaktiven Verdampfung von SiO in einer reinen Sauerstoffatmosphäre ist es möglich, z. B. $\text{SiO}_{1,5}$ -Schichten zu erhalten, die nicht in sichtbarem Bereich absorbieren und der Brechungsindex davon bei 550 nm ist 1,55 (E. Ritter, J. Vac. Sci Technol. 3 (1966) 225).

[0027] Im Wesentlichen werden absorptionsfreie Schichten erhalten, wenn die wachsende SiO Schicht mit UV-Licht während des Dampfabscheidungsverfahrens bestrahlt wird (DE-A-1 621 214).

[0028] Im Einzelnen werden ein Salz, z. B. NaCl, nacheinander gefolgt von Schichten von Aluminium, SiO_y und SiO_x , auf einem Träger dampfabgeschieden, der ein kontinuierliches Metallband sein kann, das den Weg der Verdampfung unter einem Vakuum von $< 0,5$ Pa überquert. Die Dicken von dampfabgeschiedenem Salz sind etwa 20 bis 100 nm, vorzugsweise 30 bis 60 nm, jene von Aluminium von 20 bis 100 nm, jene von SiO_y 20 bis 500 nm und jene von SiO von 5 bis 200 nm. Bei seinem weiteren Verlauf verläuft der Bandformträger, der unter Bildung einer Schleife geschlossen ist, durch dynamische Vakuumverschlusskammern von bekanntem Aufbau (vergleiche US 6 270 840) in einen Bereich von 1 bis 5×10^4 Pa Druck, vorzugsweise von 600 bis 109 Pa Druck und insbesondere von 10^3 bis 5×10^3 Pa Druck, während es in ein Auflösungsbad getaucht wird. Die Temperatur des Lösungsmittels sollte derart ausgewählt sein, dass sein Dampfdruck in dem ausgewiesenen Druckbereich liegt. Unter mechanischer Unterstützung löst sich die Trennmittelschicht schnell und die Produktschicht zerbricht in Flocken, die dann in dem Lösungsmittel in Form einer Suspension vorliegen. In seinem weiteren Verlauf wird das Band getrocknet und von beliebigen Verunreinigungen, die noch daran haften, befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakuumverschlusskammern zurück in die Verdampfungskammer, wo das Verfahren der Beschichtung mit Abtrennmittel und Produktschicht wiederholt wird.

[0029] Die Suspension, die dann in beiden Fällen vorliegt, welche Produktstrukturen und Lösungsmittel und das daran gelöste Abtrennmittel umfasst, wird dann in einem weiteren Vorgang gemäß einer bekannten Technik abgetrennt. Für diesen Zweck werden zuerst die Produktstrukturen in der Flüssigkeit aufkonzentriert und einige Male mit frischem Lösungsmittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Das Produkt in Form eines Feststoffs, der noch feucht ist, wird dann durch Filtration, Sedimentation, Zentrifugierung, Abdekantieren oder Verdampfung abgetrennt und getrocknet.

[0030] Das Abtrennen der ebenen parallelen Strukturen nach Auswaschen bei Atmosphärendruck kann unter milden Bedingungen durch Gefrieren der Suspension, die zu einem Feststoffgehalt von etwa 50% aufkonzentriert wurde, und Unterziehen derselben in bekannter Weise Gefriertrocknen bei etwa -10°C und 50 Pa Druck ausgeführt werden. Die trockene Substanz bleibt als Produkt zurück, die dann den Schritten von weiterem Verarbeiten mit Hilfe von Beschichtung und chemischer Umwandlung unterzogen wird. Anstelle des Anwendens eines kontinuierlichen Bandes ist es möglich, das Produkt durch Ausführen der Schritte von Vakuumabscheidung des Abtrennmittels und SiO_x , Al und SiO_y der Auflösung und des Trocknens des Trägers in einer Vorrichtung mit einem rotierenden Körper gemäß DE-A-199 52 032 herzustellen. Der rotierende Körper kann ein oder mehrere Scheiben, ein Zylinder oder beliebiger anderer rotationssymmetrischer Körper sein.

[0031] Wenn unter industriellem Vakuum von einigen 10^2 Pa Si anstelle von SiO_y verdampft wird, werden Siliziumoxide, die einen geringeren als äquimolaren Sauerstoffgehalt aufweisen, erhalten, d. h. SiO_x , worin $0,03 \leq x \leq 0,95$, insbesondere $0,05 \leq x \leq 0,5$, vor allem $0,10 \leq x \leq 0,3$, die eine erstaunlich hohe Stabilität gegen Oxidation zusammen mit einem hohen Brechungsindex, selbst in dünnen Schichten, aufweisen. Das Erhitzen in Gegenwart von Sauerstoff auf 150 bis 500°C , vorzugsweise von 175 bis 300°C , ergibt in unerwarteter Weise eine sehr dünne, z. B. ungefähr 20 nm dicke Oberflächensiliziumdioxidschicht, die ein sehr bequemes Verfahren zur Herstellung von Strukturen mit der Schichtsequenz $\text{Al}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ darstellt. Wenn dickere Siliziumdioxidschichten erwünscht sind, können sie in bequemer Weise wie vorstehend beschrieben mit Hilfe von Dampfabscheidung von SiO_y und oxidativer Wärmebehandlung davon oder durch nass-chemisches Beschichten der Flocken mit SiO_2 hergestellt werden.

[0032] Für oxidative Wärmebehandlung wird Luft oder etwas anderes Sauerstoff-enhaltendes Gas durch die Plättchen geleitet, die z. B. in Form von loser Material oder in einer Wirbelschicht bei einer Temperatur von mehr als 200°C , vorzugsweise mehr als 400°C , zum Oxidieren des SiO_y vorliegen.

[0033] Folglich kann eine SiO_z -Schicht, wie vorstehend beschrieben, mit Hilfe von Dampfabscheidung von SiO_y und gegebenenfalls oxidativer Wärmebehandlung davon hergestellt werden.

[0034] Zum nass-chemischen Beschichten der Flocken mit SiO_2 kann z. B. das nachstehende Verfahren verwendet werden: eine Sodawasserglaslösung wird in eine Suspension des zu beschichtenden Materials abgemessen, wobei die Suspension auf etwa 50 bis 100°C , insbesondere 70 bis 80°C , erhitzt wurde. Der pH-Wert wird bei 4 bis 10, vorzugsweise 6,5 bis 8,5, durch gleichzeitiges Zusetzen von 10%iger Salzsäure gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird das Rühren für 30 Minuten ausgeführt (siehe z. B. WO98/53011).

[0035] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Pigmente, deren Teilchen eine Länge von 2 μm bis 5 mm, eine Breite von 2 μm bis 2 mm und eine Dicke von 50 nm bis 1,5 μm und ein Verhältnis von Länge zu Dicke von mindestens 2:1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern aus Aluminium mit im Wesentlichen zwei parallelen Flächen aufweisen, wobei der Abstand zwischen ihnen die kürzeste Achse des Kerns darstellt, umfassend

- (a) auf einer parallelen Fläche des Kerns eine SiO_y -95Schicht, worin $0 < y \leq 1,8$,
- (b) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_x -Schicht, worin $0,03 \leq x \leq 0,95$ und
- (c) auf der SiO_x -Schicht eine SiO_z -Schicht, worin $1,0 \leq z \leq 2,0$, insbesondere $1,4 \leq z \leq 2,0$, vor allem $z = 2,0$.

[0036] Die wie hierin vorstehend beschriebene SiO_z -Schicht kann in eine SiO_2 -Schicht umgewandelt werden, wobei im Ergebnis davon Pigmente erhalten werden, deren Teilchen eine Länge von 2 μm bis 5 mm, eine Breite von 2 μm bis 2 mm und eine Dicke von 50 nm bis 1,5 μm und ein Verhältnis von Länge zu Dicke von mindestens 2:1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern von Aluminium mit zwei im Wesentlichen parallelen Flächen aufweisen, der Abstand dazwischen, der die kürzeste Achse des Kerns darstellt, umfassend

- (a) auf einer parallelen Fläche des Kerns eine SiO_y -95Schicht, worin $0 < y \leq 1,8$,
- (b) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_y -Schicht, worin $0,03 \leq x \leq 0,95$ und
- (c) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_2 -Schicht.

[0037] Die Dicke des Aluminiumkerns in der Ausführungsform ist 20 bis 100 nm, vorzugsweise 40 bis 60 nm.

Die Dicke der SiO₂-Schicht (a) in der Ausführungsform ist 20 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 500 nm. Die Dicke der SiO_x-Schicht (b) in der Ausführungsform ist 5 bis 200 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm. Die Dicke der SiO₂-Schicht (c) in der Ausführungsform ist 5 bis 100 nm, vorzugsweise 10 bis 50 nm.

[0038] Um die physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften der Pigmente zu verbessern, können weitere Schichten abgeschieden werden.

[0039] Gemäß R. Besold, Aluminiumpigmente für wässrige Beschichtungen – Widerspruch oder Wirklichkeit?, Farbe + Lack 97 (1991) 311–314, sind eine breite Anzahl von Verfahren, die in zwei Gruppen eingeteilt werden können, für die Stabilisierung von Aluminiumpigmenten bekannt:

- Adsorption von Korrosionsinhibitoren auf die Pigmentoberfläche,
- Phosphorsäureester: DE-A-30 20 073, EP-A-170 474, EP-A-133 644, US-A-4 565 716, US-A-4 808 231,
- Phosphate und Phosphite: US-A-4 565 716, US-A-4 808 231, EP-A-240 367,
- Vanadate: EP-A-305 560, EP-A-104 075,
- Chromate: US-A-2 904 523, US-A-4 693 754, EP-A-259 592,
- dimere Säuren: DE-A-30 02 175, und
- Einkapselung der Pigmente mit einer kontinuierlichen anorganischen Schutzschicht:
- SiO₂: US-A-2 885 366, US-A-3 954 496,
- Fe₂O₃: DE-A-30 03 352,
- TiO₂: DE-A-38 13 335,
- oder organische Schutzschicht:
- DE-A-36 30 356, DE-A-31 47 177, EP-A-477 433, insbesondere Harze, modifiziert mit Phosphorsäure: EP-A-170474, CA-A-1 273 733, AT-A-372 696, DE-A-38 07 588, EP-A- 319 971.

[0040] Es ist z. B. möglich, dass das fertige Pigment anschließend Beschichten oder anschließender Behandlung unterzogen wird, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöhen, oder die die Handhabung des Pigments, insbesondere Einverleiben in verschiedene Medien, erleichtern. Z. B. sind Verfahren, beschrieben in DE-A-22 15 191, DE-A-31 51 354, DE-A-32 35 017 oder DE-A-33 34 598, zur anschließenden Behandlung und/oder anschließenden Beschichtung geeignet.

[0041] Weitere Metalloxidschichten, insbesondere TiO₂- oder ZrO₂-Schichten, können weiterhin, vorzugsweise durch nasschemische Mittel, auf die Pigmente aufgetragen werden, um die Farbeffekte zu verbessern. Für den Zweck werden die Pigmente in Wasser suspendiert und durch Zusetzen von einer oder mehreren Metallsalzlösungen bei einem pH-Wert, der zur Abscheidung der in Frage kommenden Metalloxide und Metallhydroxide geeignet ist, auf eine glatte Metalloxid- oder Hydroxidschicht beschichtet. Es ist möglich, dass die gemischten Oxid- oder Hydroxid-Schichten abgeschieden werden. Nass-chemisches Beschichten ist bekannt und wird z. B. in DE-A-14 67 468, DE-A-19 59 988, DE-A-20 09 566, DE-A-22 14 545, DE-A-22 15 191, 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 51 343, DE-A-31 51 354, DE-A-31 51 355, DE-A-32 11 602 und DE-A-32 35 017, DE 195 99 88, WO 93/08237 und WO 98/53001 beschrieben.

[0042] Die erfindungsgemäßen Pigmente zeichnen sich durch sehr gleichförmige Dicke aus, im Ergebnis davon wird sehr hohe Farbreinheit und Intensität erreicht.

[0043] Metallische oder nichtmetallische, anorganische, plättchenförmige Teilchen oder Pigmente sind Effektpigmente (insbesondere Metalleffektpigmente oder Interferenzpigmente), d. h. Pigmente, die neben dem Verleihen von Farbe für ein Auftragsmedium zusätzliche Eigenschaften, z. B. Winkelabhängigkeit der Farbe (Flop), Glanz (nicht Oberflächenglanz) oder Textur verleihen. Auf Metalleffektpigmenten findet im Wesentlichen orientierte Reflexion bei directional orientierten Pigmentteilchen statt. Im Fall von Interferenzpigmenten erfolgt der Farbverleihende Effekt aufgrund des Phänomens von Interferenz von Licht mit dünnen hochbrechenden Schichten.

[0044] Die erfindungsgemäßen (Effekt)Pigmente können für alle üblichen Zwecke verwendet werden, z. B. zum Färben von Polymeren in der Masse, Beschichtungen (einschließlich Effektlacke, einschließlich jene für den Kraftfahrzeugsektor) und Druckfarben (einschließlich Offset-Drucken, Tief-Drucken, Bronzieren und flexographisches Drucken) und auch z. B. für Anwendungen in der Kosmetik, in Tintenstrahldrucken, zum Deinken von Textilien, Glasieren von Keramik und Glas, sowie Lasererzeugung von Papier und Kunststoff. Solche Anwendungen sind aus Standardwerken bekannt, z. B. „Industrielle Organische Pigmente“ (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (New York, 2. vollständig revidierte Ausgabe 1995).

[0045] Wenn die erfindungsgemäßen Pigmente Interferenzpigmente (Effektpigmente) darstellen, sind sie goniochromatisch und ergeben brillante, stark gesättigte (glänzende) Farben. Sie sind folglich vor allem für die Kombination mit herkömmlichen transparenten Pigmenten, z. B. organischen Pigmenten, wie z. B. Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw., geeignet, wobei es möglich ist, dass das transparente Pigment eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment hat. Besonders interessante Kombinationseffekte, werden jedoch in Analogie zu beispielsweise EP-A-388 932 oder EP-A-402 943 erhalten, wenn die Farbe des transparenten Pigments und jene des Effektpigments komplementär sind.

[0046] Die erfindungsgemäßen Pigmente können mit ausgezeichneten Ergebnissen für das Pigmentieren von organischem Material mit hohem Molekulargewicht verwendet werden.

[0047] Das organische Material mit hohem Molekulargewicht zum Pigmentieren, wovon die Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann von natürlichem oder synthetischem Ursprung sein. Organische Materialien mit hohem Molekulargewicht haben gewöhnlich Molekulargewichte von etwa 10^3 bis 10^8 g/Mol oder auch mehr. Sie können z. B. Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein oder natürliche davon abgeleitete Substanzen, wie chlorierter Kautschuk, Öl-modifizierte Alkydharze, Viskose, Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose, sein, jedoch insbesondere vollsynthetische organische Polymere (wärmehärtende Kunststoffe und Thermokunststoffe), wie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten. Von der Klasse der Polymerisationsharze können insbesondere Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylen, erwähnt werden und substituierte Polyolefine, wie Polymerisationsprodukte von Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Butadien und auch Copolymerisationsprodukte der Monomere, wie insbesondere ABS oder EVA.

[0048] Aus den Reihen der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze können z. B. Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, so genannte Phenoplaste und Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff oder Melamin, so genannte Aminoplaste und die Polyester, die als Beschichtungsharze eingesetzt werden, entweder gesättigt, wie Alkydharze, oder ungesättigt, wie Maleatharze; auch lineare Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone erwähnt werden.

[0049] Die Verbindungen mit hohem Molekulargewicht können einzeln oder in Gemischen in Form von Kunststoffmassen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in der Form ihrer Monomere oder in dem polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Beschichtungen oder Druckfarben, wie z. B. gekochtes Leinsamenöl, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoffformaldehydharze oder Acrylharze vorliegen.

[0050] In Abhängigkeit von dem beabsichtigten Zweck hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen gemäß der Erfindung als Toner oder in Form von Zubereitungen anzuwenden. In Abhängigkeit von dem konditionierenden Verfahren oder der beabsichtigten Anwendung kann es vorteilhaft sein, bestimmte Mengen an Textur-verbessernden Mitteln zu dem Effektpigment vor oder nach dem Konditionierungsverfahren zuzusetzen, vorausgesetzt, dass dies keine negative Wirkung auf die Anwendung der Effektpigmente zum Färben von organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht, insbesondere Polyethylen, aufweist. Geeignete Mittel sind insbesondere Fettsäuren, die mindestens 18 Kohlenstoffatome enthalten, z. B. Stearin oder Behensäure oder Amide oder Metallsalze davon, insbesondere Magnesiumsalze und auch Weichmacher, Wachse, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen, die 8 bis 22 Kohlenstoffatome enthalten, wie 1,2-Dodecandiol und auch modifizierte Kolophoniummaleatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze. Die Textur-verbessernden Mittel werden in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

[0051] Die erfindungsgemäßen (Effekt) Pigmente können in jeder färbend wirksamen Menge zu dem zu pigmentierenden organischen Material mit hohem Molekulargewicht gegeben werden. Eine pigmentierte Substanzzusammensetzung, die ein organisches Material mit hohem Molekulargewicht und 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das organische Material mit hohem Molekulargewicht, von einem erfindungsgemäßen Pigment umfasst ist, vorteilhaft. Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 10 Gew.-%, können häufig in der Praxis verwendet werden.

[0052] Hohe Konzentrationen, z. B. jene oberhalb 30 Gew.-%, liegen gewöhnlich in Form von Konzentraten („Masterbatches“) vor, die als Färbemittel zum Erzeugen von pigmentierten Materialien mit einem relativ niedrigen Pigment verwendet werden können, wobei die erfindungsgemäßen Pigmente eine außerordentlich nied-

rige Viskosität in üblichen Formulierungen aufweisen, so dass sie noch gut verarbeitet werden können.

[0053] Für den Zweck des Pigmentierens von organischen Materialien können die erfindungsgemäßen Effektpigmente einzeln verwendet werden. Es ist jedoch auch möglich, um verschiedene Tönungen oder Farbeffekte zu erreichen, beliebige erwünschte Mengen von anderen Farb-verleihenden Bestandteilen, wie weiß, gefärbt, schwarz oder Effektpigmente, zu den organischen Substanzen mit hohem Molekulargewicht zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Effektpigmenten zuzusetzen. Wenn gefärbte Pigmente in Anmischung mit den erfindungsgemäßen Effektpigmenten verwendet werden, ist die Gesamtmenge vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische Material mit hohem Molekulargewicht. Insbesondere wird hohe Goniochromizität durch die bevorzugte Kombination eines erfindungsgemäßen Effektpigments mit einem gefärbten Pigment von anderer Farbe, insbesondere einer Komplementärfarbe mit Färbungen, hergestellt unter Verwendung des Effektpigments und Färbungen, hergestellt unter Verwendung des gefärbten Pigments mit einem Messungswinkel von 10° , einem Unterschied in der Tönung (ΔH^*) von 20 bis 340, insbesondere 120 bis 210, bereitgestellt.

[0054] Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen (Effekt)Pigmente mit transparenten gefärbten Pigmenten kombiniert, wobei es möglich ist, dass die transparenten gefärbten Pigmente entweder in dem gleichen Medium, wie die erfindungsgemäßen Effektpigmente oder in einem benachbarten Medium vorliegen. Ein Beispiel einer Anordnung, worin das Effektpigment und das gefärbte Pigment vorteilhafterweise in benachbarten Medien vorliegen, ist eine Mehrschichteffektbeschichtung.

[0055] Das Pigmentieren der organischen Substanz mit hohem Molekulargewicht mit den erfindungsgemäßen Pigmenten wird z. B. durch Anmischen eines solchen Pigments, falls geeignet in Form eines Masterbatches, mit den Substraten unter Verwendung von Walzen, Mühlen oder Vermischen oder Vermahlvorrichtungen ausgeführt. Das pigmentierte Material wird dann in die gewünschte Endform unter Verwendung von an sich bekannten Verfahren, wie Kalandrieren, Pressformen, Extrusion, Beschichtung, Gießen oder Spritzgießformen, gebracht. Beliebige Additive, die in der Kunststoffindustrie üblich sind, wie Weichmacher, Fallstoffe oder Stabilisatoren können zu dem Polymer in üblichen Mengen vor oder nach der Einarbeitung des Pigments gegeben werden. Insbesondere um nichtstarre Formgegenstände herzustellen oder deren Brüchigkeit zu vermindern, ist es erwünscht, Weichmacher, z. B. Ester von Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure zu den Verbindungen mit hohem Molekulargewicht vor dem Formen zuzusetzen.

[0056] Für Pigmentierungsbeschichtungen und Druckfarben werden die organischen Materialien mit hohem Molekulargewicht und die erfindungsgemäßen (Effekt)Pigmente, falls geeignet, zusammen mit üblichen Additiven, wie z. B. Füllstoffen, anderen Pigmenten, Sikkativen oder Weichmachern in dem gleichen organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert oder gelöst, wobei es möglich ist, dass die einzelnen Komponenten getrennt gelöst oder dispergiert werden oder dass eine Anzahl von Komponenten zusammen gelöst oder dispergiert wird und dass nur anschließend alle Komponenten zusammengebracht zu werden.

[0057] Dispergieren eines Effektpigments gemäß der Erfindung in dem zu pigmentierenden organischen Material mit hohem Molekulargewicht und Verarbeiten einer erfindungsgemäßen Pigmentzusammensetzung werden vorzugsweise unter Bedingungen, unter denen sie relativ schwachen Scherkräften ausgesetzt sind, ausgeführt, so dass das Effektpigment nicht in kleinere Teile zerbrochen wird.

[0058] Kunststoffe umfassen das erfindungsgemäße Pigment in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7 Gew.-%. In dem Beschichtungssektor werden die erfindungsgemäßen Pigmente in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% angewendet. Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen, z. B. für Anstrichstoffe und Druckfarben, für Tief-, Offset- und Siebdruck wird das Pigment in die Druckfarbe in Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 8 bis 15 Gew.-% eingearbeitet.

[0059] Die z. B. in Kunststoffen, Beschichtungen oder Druckfarben, insbesondere in Beschichtungen oder Druckfarben, spezieller in Beschichtungen erhaltenen Färbungen, zeichnen sich durch ausgezeichnete Eigenschaften, insbesondere durch extrem hohe Sättigung, außergewöhnliche Echtheitseigenschaften, hohe Farbreinheit und/oder hohe Goniochromizität aus.

[0060] Wenn das zu pigmentierende Material mit hohem Molekulargewicht eine Beschichtung darstellt, ist es insbesondere eine spezielle Beschichtung, vor allem ein Kraftfahrzeuglack.

[0061] Die erfindungsgemäßen (Effekt)Pigmente sind auch zum Make-up der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel geeignet.

[0062] Die Erfindung betrifft folglich auch eine kosmetische Zubereitung oder Formulierung, umfassend 0,0001 bis 90 Gew.-% eines Pigments, insbesondere eines Effektpigments gemäß der Erfindung und 10 bis 99,9999% eines kosmetisch verträglichen Trägermaterials, das auf dem Gesamtgewicht der kosmetischen Zubereitung oder Formulierung basiert.

[0063] Solche kosmetischen Zubereitungen oder Formulierungen sind z. B. Lippenstifte, Rouge, Grundierungen, Nagellacke und Haarshampoos.

[0064] Die Pigmente können einzeln oder in Form von Gemischen verwendet werden. Es ist außerdem möglich, erfindungsgemäße Pigmente zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Färbemitteln, z. B. in Kombination wie hierin vorstehend beschrieben, oder wie in kosmetischen Zubereitungen bekannt, anzuwenden. Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen enthalten vorzugsweise das erfindungsgemäße Pigment in einer Menge von 0,005 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0065] Geeignete Trägermaterialien für die kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen gemäß der Erfindung schließen die üblichen in solchen Zusammensetzungen verwendeten Materialien ein.

[0066] Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen können in Form von z. B. Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Sie sind z. B. Lippenstifte, Mascara Zubereitungen, Rouges, Lidschatten, Grundierungen, Eyeliners, Puder oder Nagellacke.

[0067] Wenn die Zubereitungen in Form von Stiften, z. B. Lippenstiften, Lidschatten, Rouge oder Grundierungen, vorliegen, bestehen die Zubereitungen aus einem beträchtlichen Teil von Fettkomponenten, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, z. B. Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candelillawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, weißes Vaseline, Mono-, Di- oder Triglyceride oder Fettester davon, die bei 25°C fest sind, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxypolysiloxan und Poly(dimethylsiloxo)-stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glycolabietate und Glycerinabietate, hydrierte Öle, die bei 25°C fest sind, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

[0068] Die Fettkomponente kann auch aus einem Gemisch von mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in dem Fall die nachstehenden Öle z. B. geeignet sind: Paraffinöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen, Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt von etwa 310 bis 410°C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol, Oleylalkohol, Cerealkornöle, wie Weizenkeimöle, Lanolinsäureisopropylester, Palmitinsäureisopropylester, Myristinsäureisopropylester, Myristinsäurebutylester, Myristinsäurecetyylester, Stearinsäurehexadecylester, Stearinsäurebutylester, Ölsäuredecylester, Acetylglyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, z. B. von Glycol und Glycerin, Ricinoleate von Alkoholen und Polyalkoholen, z. B. von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Laurinsäurehexylester und Octyldodecanol.

[0069] Die Fettkomponenten in solchen Zubereitungen in Form von Stiften können im Allgemeinen bis zu 99,91 Gew.-% des Gesamtgewichts der Zubereitung ausmachen.

[0070] Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen können zusätzlich weitere Bestandteile, wie z. B. Glycole, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Monoalkanolamide, nichtgefärbte Polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter von anderen Hilfsmitteln und Additive, die in üblichen Kosmetika, z. B. ein natürliches oder synthetisches oder teilweise synthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder Ester davon, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkbestandteil, einschließlich Sonnenschutzfilter oder ein Gemisch von solchen Substanzen umfassen.

[0071] Ein lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkbestandteil, der für Hautkosmetika geeignet ist, eine Wirkbestandteilszusammensetzung oder ein Wirkbestandteilsextrakt ist ein Bestandteil oder ein Gemisch von Bestandteilen, die sich zur dermalen oder topischen Applikation bewährt haben. Die nachstehenden können mit Hilfe von Beispielen erwähnt werden:

- Wirkbestandteile mit einer Reinigungswirkung auf der Hautoberfläche und dem Haar; diese schließen alle Substanzen ein, die zum Reinigen der Haut dienen, wie Öle, Seifen, synthetische Waschmittel und feste Substanzen;

- Wirkbestandteile mit einer desodorierenden oder schweißhemmenden Wirkung; sie schließen Antitranspirantien, die auf Aluminiumsalzen oder Zinksalzen basieren, Deodorantien, umfassend Bakterizide oder bakteriostatische desodorierende Substanzen, z. B. Triclosan, Hexachlorophen, Alkohole und kationische Substanzen, wie z. B. quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorptionsmittel, z. B. ®Grillocin (Kombination von Zinkricinoleat und verschiedenen Additiven) oder Triethylcitrat (gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidationsmittel, wie z. B. Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauscherharze ein;
- Wirkbestandteile, die Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkbestandteile sind Filtersubstanzen (Sonnenschutzmittel), die in der Lage sind, UV-Strahlung von dem Sonnenlicht zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln; in Abhängigkeit von der gewünschten Wirkung, wobei die nachstehenden Lichtschutzmittel bevorzugt sind: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand verursachende Hochenergie-UV-Strahlung in dem Bereich von ungefähr 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorptionsmittel) und die den längerwelligen Bereich von z. B. 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) übertragen, sowie Lichtschutzmittel, die nur Strahlung der längeren Wellenlänge des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-Absorptionsmittel);
Geeignete Lichtschutzmittel sind z. B. organische UV-Absorptionsmittel der Klasse von p-Aminobenzoesäurederivaten, Salicylsäurederivaten, Benzophenonderivaten, Dibenzoylmethanderivaten, Diphenylacrylatderivaten, Benzofuranderivaten, polymere UV-Absorptionsmittel, die einen oder mehrere Organosilikonreste umfassen, Zimtsäurederivate, Kampferderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und Salze davon, Menthylantranilate, Benzotriazolderivate und/oder ein anorganisches Mikropigment, ausgewählt aus Aluminiumoxid- oder Siliziumdioxid-beschichtetem TiO₂, Zinkoxid oder Glimer;
- Wirkbestandteile gegen Insekten (abweisende Mittel) sind Mittel, die beabsichtigt sind, um Insekten, am Berühren der Haut und dort aktiv zu werden, zu hindern; sie treiben Insekten weg und verdampfen langsam; das am häufigsten verwendete abweisende Mittel ist Diethyltoluamid (DEET); andere übliche abweisende Mittel werden z. B. in „Pflegekosmetik“ (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York, 1991) auf Seite 161 gefunden;
- Wirkbestandteile zum Schutz gegen chemische und mechanische Einflüsse: diese schließen alle Substanzen ein, die eine Sperre zwischen der Haut und äußeren schädlichen Substanzen bilden, wie z. B. Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin, zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildende Mittel, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Celluloseether zum Schutz gegen die Wirkung von organischen Lösungsmitteln oder Substanzen, die auf Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen basieren, wie in „Gleitmittel“ für den Schutz gegen schwere mechanische Belastungen der Haut;
- Befeuchtungssubstanzen: die nachstehenden Substanzen werden z. B. als Feuchtigkeitssteuerungsmittel (Befeuchtungsmittel) verwendet: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglycol, Kollagen, Elastin und Hyaluronsäure;
- Wirkbestandteile mit einem keratoplastischen Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcinol;
- antimikrobielle Mittel, wie z. B. Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate, die auf der Haut angewendet werden können: z. B. Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder Derivaten davon), Panthenol, Pantothenäure, Folsäure und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), Vitamin F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nikotinsäureamid);
- auf Vitamin basierende Placentaextrakte: WirkbestandE, teilszusammensetzungen, die insbesondere Vitamin A, C, B₁, B₂, B₆, B₁₂, Folsäure und Biotin umfassen, Aminosäuren und Enzyme, sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silizium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer;
- Hautreparaturkomplexe: erhältlich aus inaktivierten und disintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidus-Gruppe;
- Pflanzen und Pflanzenextrakte: z. B. Arnika, Aloe, Bartflechten, Efeu, Brennnessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Sago, Schachtelhalm oder Thymian;
- tierische Extrakte: z. B. Royal-Gelee, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- kosmetische Öle, die dermal aufgetragen werden können: neutrale Öle von Miglyol 812-Typ, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsaamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, γ-Oryzanol, Hagebuttensaamenöl, Hanföl, Haselnussöl, Öl von schwarzem Johannisbeerensamen, Jojobaöl, Kirschkernöl, Lachsöl, Leinsaamenöl, Baumwollsaamenöl, Macadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pecannussöl, Pfirsichkernöl, Pistaziennussöl, Rapsöl, Reissamenöl, Rizinusöl, Färberdistelöl, Sesamöl, Sojabohnenöl, Sonnenblumenöl, Teebaumöl, Traubenkernöl und Weizenkeimöl.

[0072] Die Zubereitungen in Stiftform sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine bestimmte Menge an Wasser umfassen, die jedoch im Allgemeinen 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtge-

wicht der kosmetischen Zubereitung, nicht übersteigt.

[0073] Wenn die kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen gemäß der Erfindung in Form von halbfesten Produkten vorliegen, d. h. in Form von Salben oder Cremes, können sie gleichfalls wasserfrei oder wässrig sein. Solche Zubereitungen und Formulierungen sind z. B. Mascaras, Eyeliner, Grundierungen, Rouge, Lidschatten oder Zusammensetzungen zum Behandeln von Ringen unter den Augen.

[0074] Wenn andererseits solche Salben oder Cremes wässrig sind, sind sie insbesondere Emulsionen vom Wasser-in-Öl-Typ oder vom Öl-in-Wasser-Typ, die neben dem Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgators umfassen.

[0075] Solche Salben und Cremes können auch weitere herkömmliche Additive, wie z. B. Parfums, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gel-bildende Mittel, UV-Filter, Färbemittel, Pigmente, Perlglanzmittel, nicht-färbende Polymere, sowie anorganische oder organische Füllstoffe umfassen. Wenn die Zubereitungen in Form eines Pulvers vorliegen, bestehen sie im Wesentlichen aus einem Mineral oder anorganischem oder organischem Füllstoff, wie z. B. Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsmittel, wie Bindemittel, Färbemittel, usw.

[0076] Solche Zubereitungen können gleichfalls verschiedene Hilfsmittel, die üblicherweise in Kosmetika angewendet werden, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, usw., umfassen.

[0077] Wenn die kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen gemäß der Erfindung Nagellacke darstellen, bestehen sie im Wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei es möglich ist, dass die Lösung andere Hilfsmittel, wie z. B. Perlglanzmittel, umfasst.

[0078] In der Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einer Menge von ungefähr 0,1 bis 5 Gew.-% vor.

[0079] Die kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen gemäß der Erfindung können auch zum Färben des Haars verwendet werden, wobei sie in dem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen, die aus den Grundsubstanzen üblicherweise in der kosmetischen Industrie angewendet werden und einem erfindungsgemäßen Pigment zusammengesetzt sind.

[0080] Die kosmetischen Zubereitungen und Formulierungen gemäß der Erfindung werden in herkömmlicher Weise z. B. durch Vermischen und Rühren der Komponenten miteinander, gegebenenfalls unter Erhitzen, hergestellt, so dass die Gemische schmelzen.

[0081] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne den Umfang davon zu begrenzen. Sofern nicht anders ausgewiesen, sind Prozentsätze und Teile Gewichtsprozentsätze, bzw., Gewichtsteile.

Beispiele

Beispiel 1

[0082] In einer Vakuuminstallation, aufgebaut in ihren Grundpunkten analog zu der Installation, die in US 6 270 840 beschrieben wurde, werden aus Verdampfern in Folge Natriumchlorid (90 nm, NaCl) als Abtrennmittel bei etwa 900°C, Aluminium (90 nm) bei etwa 1400 bis 1500°C, SiO_y (150 nm, y = 1,0 ± 5 %) als Reaktionsprodukt von Si und SiO₂ bei 1350 bis 1550°C und Si (120 nm, SiO_x, worin x = 0,3 ± 10 %) bei einer Temperatur von etwa 1600°C verdampft. Die Verdampfung wird bei etwa 0,02 Pa ausgeführt. Zur anschließenden Ablösung der Schichten durch Auflösung des Trennmittels wird der Träger, auf dem Dampfabcheidung ausgeführt wurde, bei etwa 3000 Pa mit desionisiertem Wasser besprüht und unter Verwendung von mechanischer Unterstützung mit Hilfe von Kratzern und unter Verwendung von Ultraschall behandelt. Das NaCl gelangt in die Lösung und die Produktschicht, die unlöslich ist, welche in Flocken aufbricht. Die Suspension wird kontinuierlich von der Auflösungskammer entfernt und wird bei Atmosphärendruck durch Filtration aufkonzentriert und einige Male mit desionisiertem Wasser gespült, um Na⁺- und Cl⁻ Ionen, die vorliegen, zu entfernen. Nach Trocknen und Vermahlen werden Flocken erhalten, deren mittlere größte Durchmesser in dem Bereich von 20 bis 40 µm liegen.

[0083] Eine Tinte mit der nachstehenden Zusammensetzung wird hergestellt:

Nitrocellulose A250	10,5%
Dowanol® PM	8,5%
Essigsäureethylester	19%
Ethanol	57%
Pigmentflocken von Beispiel 1	5%

[0084] Die Pigmentflocken von Beispiel 1 werden in der Zusammensetzung durch Rühren dispergiert. Die Tinte wird auf ein Kontrastpapier mit einer Nassschichtdicke von 36 μm aufgetragen. Nach Trocknen zeigt der opake Druck brillante metallische, leicht grünliche Farbe. Die Reflexionsfarbe (CIE- L^* , C^* h) wird auf einem weißen Hintergrund bestrahlt mit einem D_{65} -Standardlicht bei einem Blickwinkel von 10 Grad (CIE (1964), Dacolor D3890) gemessen.

L^* (Helligkeit) = 83, C^* (Sättigung) = 7 und h (Tönung) = 110

Beispiel 2

[0085] Die in Beispiel 1 vor dem Vermahlen erhaltenen Flocken auf deren Oberfläche eine natürliche SiO_2 -Schicht mit einer Dicke von etwa 1 bis 2 nm vorliegt, können in Form von loser Material in einer Sauerstoffatmosphäre von 200 bis 300°C für einige Stunden kalziniert werden, um die Echtheit gegen Bewitterung und Lichtechtheit zu erhöhen, wobei die Dicke der SiO_2 -Schicht sich auf etwa 20 nm erhöht.

Patentansprüche

1. Pigment, dessen Teilchen eine Länge von 2 μm bis 5 μm , eine Breite von 2 μm bis 2 μm und eine Dicke von 50 nm bis 1,5 μm und ein Verhältnis von Länge zu Dicke von mindestens 2:1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern von einem metallisch reflektierenden Material mit zwei im Wesentlichen parallelen Flächen aufweisen, wobei der Abstand zwischen ihnen die kürzeste Achse des Kerns ist, umfassend

(a) auf einer parallelen Fläche von dem Kern eine SiO_y -Schicht, worin $0,95 < y \leq 2,0$, insbesondere $0,95 < y \leq 1,80$,

(b) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_x -Schicht, worin $0,03 \leq x \leq 0,95$, insbesondere $0,05 \leq x \leq 0,5$, vor allem $0,10 \leq x \leq 0,30$ und

(c) auf der SiO_x -Schicht eine SiO_z -Schicht, worin $0,95 < z \leq 2,0$, insbesondere $1,0 \leq z \leq 2,0$.

2. Pigment nach Anspruch 1, umfassend

(a) auf einer parallelen Fläche von dem Kern eine SiO_y -Schicht, worin $0,95 < y \leq 1,80$, insbesondere $1,0 \leq y \leq 1,80$, vor allem $1,40 \leq y \leq 1,80$,

(b) auf der SiO_y -Schicht eine SiO_x -Schicht, worin $0,03 \leq x \leq 0,95$, insbesondere $0,05 \leq x \leq 0,5$, vor allem $0,10 \leq x \leq 0,30$ und

(c) auf der SiO_x -Schicht eine SiO_z -Schicht, worin $1,0 < z \leq 2,0$, insbesondere $1,4 \leq z \leq 2,0$, vor allem $z = 2,0$.

3. Pigment nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, worin das metallisch reflektierende Material aus Ag, Al, Au, Cu, Cr, Ge, Mo, Ni, Ti, Zn, Legierungen davon, Graphit, Fe_2O_3 und MOS_2 ausgewählt ist.

4. Pigment nach Anspruch 3, worin die Dicke des Kerns 20 bis 100 nm, vorzugsweise 40 bis 60 nm, ist.

5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die Dicke der SiO_x -Schicht (b) 5 bis 200 nm, vorzugsweise 5 bis 100 nm, ist.

6. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Dicke der SiO_y -Schicht (a) 20 bis 500 nm, vorzugsweise 100 bis 500 nm, ist.

7. Verfahren zur Herstellung des Pigments nach Anspruch 1, umfassend die nachstehenden Schritte:

a) Dampfabcheidung eines Abscheidungsmittels auf einem Träger, um eine Abscheidungsmittelschicht herzustellen,

b) Dampfabcheidung von einer Al-Schicht auf der Abscheidungsmittelschicht,

- c) Dampfabscheidung von einer SiO_y -Schicht auf der Al-Schicht,
- d) Dampfabscheidung von einer SiO_x -Schicht auf der SiO_y -Schicht, worin $0,95 \leq y \leq 1,80$, insbesondere $1,0 \leq y \leq 1,80$, vor allem $1,1 \leq y \leq 1,50$,
- e) gegebenenfalls Dampfabscheidung von einer SiO_y -Schicht auf der SiO_x -Schicht,
- f) Auflösung der Abscheidungsmittelschicht in einem Lösungsmittel,
- g) Abtrennung der SiO_x -beschichteten Aluminiumflocken von dem Lösungsmittel.

8. Zusammensetzung, umfassend ein Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

9. Verwendung eines Pigments nach einem der Ansprüche 1 bis 6 bei bzw. in Anstrichstoffen, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Beschichtungszusammensetzungen, Kunststoffen, Druckfarben und Glasuren für Keramik und Glas.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen