

(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
25. Juni 2009 (25.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/077122 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation: **Nicht klassifiziert**
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/010528
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2008 (11.12.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2007 061 692.0
19. Dezember 2007 (19.12.2007) 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): **KRIETSCH,
Burkhard** [DE/DE]; Haefner Weg 10, 64807 Dieburg
(DE). **KUNTZ, Matthias** [DE/DE]; Im Berggarten 16,
64342 Seeheim-Jugenheim (DE). **RUEGER, Reinhold**
[DE/DE]; Schillerstrasse 11, 63322 Rödermark (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts



WO 2009/077122 A2

(54) Title: OPTICALLY VARIABLE PIGMENTS OF HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY

(54) Bezeichnung: OPTISCH VARIABLE PIGMENTE MIT HOHER ELEKTRISCHER LEITFÄHIGKEIT

(57) Abstract: The invention relates to optically variable pigments of high electrical conductivity which comprise a platelet-shaped substrate, substantially consisting of silicon dioxide and/or hydrated silicon oxide, and an electrically conductive layer covering the substrate. The invention also relates to a method for producing said pigments and to the use of the pigments.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft optisch variable Pigmente mit hoher elektrischer Leitfähigkeit, die ein plättchenförmiges Substrat, welches im wesentlichen aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumoxidhydrat besteht, sowie eine das Substrat umhüllende elektrisch leitfähige Schicht umfassen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung derartiger Pigmente.

Optisch variable Pigmente mit hoher elektrischer Leitfähigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft optisch variable Pigmente mit hoher Leitfähigkeit, die ein plättchenförmiges Substrat, welches im wesentlichen aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumoxidhydrat besteht, sowie eine das Substrat umhüllende elektrisch leitfähige Schicht umfassen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung derartiger Pigmente.

Traditionell werden zur Farbgebung in technischen Anwendungen wie Farben, insbesondere Druckfarben, Lacken, Kunststoffen, keramischen Materialien und dergleichen häufig Perlglanzpigmente verwendet, die neben gewünschten Farbeffekten insbesondere eine hohe Glanzwirkung, einen subtilen Schimmer und eine schwache winkelabhängig variierende Farbgebung erzeugen können. Da sie sich auf Grund ihrer hohen Transparenz besonders gut mit anderen organischen oder anorganischen Farbstoffen mischen lassen, sind viele verschiedene technische Anwendungen auf der Basis solcher Gemische gebräuchlich.

Besonders in den letzten Jahren sind für vielfältige Anwendungsmöglichkeiten solche Pigmente ins Blickfeld des Interesses gerückt, die blickwinkelabhängig wechselnde Farbeigenschaften (Farbflop, optisch variables Verhalten) aufweisen. Solche Eigenschaften sind mit den oben genannten Pigmenttypen dann erhältlich, wenn die Substrate und die darauf befindlichen Schichten strengen Qualitätsanforderungen, insbesondere hinsichtlich Glattheit und Gleichmäßigkeit der aufgetragenen Schichten, geringer Porosität der Beschichtungen und hoher Transparenz der Schichten bei gleichzeitig perfekter Abstimmung der einzelnen Schichtdicken aufeinander, genügen.

Bekannt sind ebenso funktionelle Pigmente, die elektrisch leitfähig sind und insbesondere in technischen Anwendungen zum Tragen kommen. Diese Pigmente bestehen entweder aus elektrisch leitfähigen Materialien oder enthalten diese in einer Beschichtung auf einem Trägermaterial. Dabei

können die Trägermaterialien verschiedene geometrische Formen annehmen.

5 Bekannt sind beispielsweise elektrisch leitfähige Pigmente auf der Basis transparenter plättchenförmiger Substrate, wie mit $(\text{SbSn})\text{O}_2$ beschichteter Glimmer oder Glimmer, der eine ein- oder mehrlagige dielektrische Beschichtung und darauf eine äußere $(\text{SbSn})\text{O}_2$ -Schicht aufweist. Diese Pigmente weisen gegenüber den traditionell als elektrisch leitfähige Pigmente eingesetzten Materialien wie Russ oder Graphit den Vorteil auf,
10 dass sie eine helle bis weissliche beziehungsweise hellgraue Farbgebung besitzen und so den optischen Eindruck des Anwendungsmediums nicht zu stark beeinträchtigen. Sie können, in verschiedene Anwendungsmedien eingebracht, zur Ausbildung einer elektrisch leitfähigen Beschichtung, beispielsweise in Kunststoffartikeln, Fußbodenbelägen und dergleichen,
15 beitragen und sind kommerziell erhältlich (z. B. von der Fa. Merck KGaA unter der Bezeichnung Minatec® 31CM oder Minatec® 30 CM). Sie sind z. B. in den Patenten DE 38 42 330, DE 42 37 990, EP 0 139 557, EP 0 359 569 und EP 0 743 654 beschrieben.

20 Da sie weitestgehend transparent sind, lassen sie sich auch gut mit partikulären oder gelösten Farbmitteln, insbesondere mit Farbpigmenten, mischen, wenn das Anwendungsmedium optisch ansprechende bunte Farben aufweisen soll. Je höher jedoch die gewünschte Buntheit, umso grösser muss der Anteil an farbgebenden Pigmenten gewählt werden,
25 wobei es im Anwendungsmedium zu einer anteiligen Verringerung an elektrisch leitfähigen Pigmenten kommt. Damit wird die Ausbildung von Leitpfaden verhindert beziehungsweise werden diese häufig unterbrochen, so dass es zur Störung des elektrischen Leitvermögens im Anwendungsmedium kommt. Selbst schon bei geringen Zusätzen farbgebender
30 Pigmente kann damit, bei einer stets gegebenen Höchstbeladung des Mediums mit Pigmenten, die elektrische Leitfähigkeit des Mediums komplett zusammenbrechen. Wird dem durch überproportionale Erhöhung

des Anteils an leitfähigen Pigmenten entgegengewirkt, muss dagegen mit einer Trübung des Mediums, einer Verwässerung der Farbeigenschaften, einer hohen Viskosität in eventuellen Beschichtungslösungen und gegebenenfalls sogar mit einer schlechten Haftung der Beschichtung auf der jeweiligen Grundlage gerechnet werden.

Für viele Anwendungsgebiete wäre es daher wünschenswert, Pigmente zur Verfügung zu haben, die sowohl bunte Farben als auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. In der EP 310 340 wurden zu diesem Zwecke bereits Pigmente vorgeschlagen, die auf einem Kern aus Eisenoxidpartikeln eine Schicht aus einem Oxid des Siliziums und /oder Titans sowie eine elektrisch leitfähige Schicht aufweisen. Diese Pigmente weisen einen spezifischen Widerstand von kleiner als $5 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ sowie Farben im Bereich von gelb über orange bis rot auf, die der Eigenfarbe der Substrate entsprechen. Bedingt durch die Wahl der Substrate lässt sich jedoch die Farbstellung solcher Pigmente nur in eng begrenzten Bereichen variieren, es sind keine optisch variablen Farbeindrücke beschrieben worden und die erzielbare elektrische Leitfähigkeit ist verbesserungswürdig.

Gerade für Anwendungsgebiete wie Sicherheitsprodukte oder elektronische Artikel wäre es jedoch wünschenswert, elektrisch leitfähige Pigmente mit ausreichend hoher elektrischer Leitfähigkeit und gleichzeitig optisch variabler Farbgebung zur Verfügung zu haben.

Die Aufgabe der Erfindung bestand daher darin, optisch variable Pigmente mit hoher elektrischer Leitfähigkeit zu entwickeln, die eine möglichst einfache Zusammensetzung aufweisen, eine breite Farbpalette abdecken können, gut in verschiedene Anwendungsmedien integriert und für Massenanwendungen einfach und kostengünstig produziert werden können.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung bestand in der Bereitstellung eines einfachen Verfahrens zur Herstellung solcher Pigmente.

5 Zusätzlich bestand eine weitere Aufgabe der Erfindung darin, die Verwendung der oben genannten Pigmente aufzuzeigen.

Die Aufgabe der Erfindung wird durch optisch variable Pigmente mit hoher Leitfähigkeit gelöst, die ein plättchenförmiges Substrat, welches mindestens eine Dicke von 80 nm aufweist und zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf
10 die Gesamtmasse des Substrates, aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumdioxidhydrat besteht, sowie eine das Substrat umhüllende elektrisch leitfähige Schicht umfassen.

Außerdem wird die Aufgabe der Erfindung durch ein Verfahren zur
15 Herstellung von optisch variablen Pigmenten mit hoher Leitfähigkeit gelöst, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) optional Beschichten eines plättchenförmigen Substrates, welches mindestens eine Dicke von 80 nm aufweist und zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Substrates, aus
20 Siliziumdioxid und/oder Siliziumoxidhydrat besteht, mit mindestens einem Schichtpaket aus einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ und einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$, wobei die Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ unmittelbar auf dem Substrat sowie optional zusätzlich auf der
25 Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ aufgebracht wird, mit der Maßgabe, dass jeweils eine Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ direkt unterhalb der elektrisch leitfähigen Schicht aufgebracht wird, wobei ein Trägerplättchen erhalten wird,
- b) umhüllendes Beschichten des in Schritt a) erhaltenen
30 Trägerplättchens mit einer elektrisch leitfähigen Schicht.

Des weiteren wird die Aufgabe der Erfindung durch die Verwendung der genannten Pigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Sicherheitsanwendungen, Fußbodenbelägen, Folien, Formulierungen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, im
5 Wärmeschutz, in Trockenpräparaten und Pigmentpräparationen gelöst.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind optisch variabel und umfassen ein plättchenförmiges Substrat, welches zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Substrates, aus Siliziumdioxid und/oder
10 Siliziumoxidhydrat besteht und eine Mindestdicke von 80 nm aufweist, sowie eine das Substrat umhüllende elektrisch leitfähige Schicht.

Optisch variable Pigmente sind solche Pigmente, die unter verschiedenen Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkeln einen unterschiedlichen
15 visuell wahrnehmbaren Farb- und/oder Helligkeitseindruck hinterlassen. Bei unterschiedlichen Farbeindrücken wird diese Eigenschaft als Farbflop bezeichnet. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen optisch variablen Pigmente unter mindestens zwei verschiedenen Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkeln mindestens zwei und höchstens vier, vorzugsweise
20 aber unter zwei verschiedenen Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkeln zwei oder unter drei verschiedenen Beleuchtungs- und/oder Betrachtungswinkeln drei optisch klar unterscheidbare diskrete Farben auf. Vorzugsweise liegen jeweils nur die diskreten Farbtöne und keine Zwischen
25 schentöne vor, das heißt, dass unter verschiedenen Betrachtungswinkeln ein klarer Wechsel von einer Farbe zu einer anderen Farbe erkennbar ist. Es sind jedoch auch Ausführungsformen geeignet, die beim Wechsel des Betrachtungswinkels einen Farbverlauf zeigen.

Als plättchenförmig im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein flaches
30 Gebilde angesehen, welches mit seiner Ober- und Unterseite zwei annähernd parallel zueinander stehende Oberflächen aufweist, deren Ausdehnung in Länge und Breite die größte Ausdehnung des Pigmentes

darstellt. Der Abstand zwischen den genannten Oberflächen, der die Dicke des Plättchens darstellt, weist dagegen eine geringere Ausdehnung auf.

5 Die Ausdehnung der Substrate für die erfindungsgemäßen Pigmente in Länge und Breite beträgt dabei zwischen 2 und 250 μm , vorzugsweise zwischen 2 und 100 μm , und insbesondere zwischen 5 und 60 μm . Sie stellt auch den Wert dar, der gewöhnlich als Teilchengröße der Substrate bezeichnet wird. Diese ist als solche nicht kritisch, allerdings ist eine enge Teilchengrößenverteilung der Substrate bevorzugt. Die Dicke der Substrate
10 beträgt mindestens 80 nm und bis zu 5 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 4,5 μm und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1 μm .

Die Substrate weisen ein Aspektverhältnis (Verhältnis von Länge zu Dicke) von mindestens 2, bevorzugt von mindestens 10 und besonders bevorzugt
15 von mindestens 50 auf.

Das Substrat besteht zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Substrates, aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumoxidhydrat. Zusätzlich kann es bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des
20 Substrates, an partikulären und/oder gelösten Farbstoffen enthalten. Vorzugsweise besteht das Substrat zu 95 bis nahezu 100 Gew.-% aus Siliziumoxid und/oder Siliziumoxidhydrat, wobei lediglich Spuren oder geringe prozentuale Anteile von Fremdionen enthalten sein können.

25 Solche Substrate werden auch als SiO_2 -Plättchen bezeichnet, selbst wenn sie Anteile an hydratisiertem Siliziumoxid enthalten. Sie sind hochtransparent und, wenn keine Farbstoffe enthalten sind, farblos. Sie weisen ebene und sehr glatte Oberflächen und eine einheitliche Schichtdicke auf. Bedingt durch das weiter unten beschriebene bevorzugte
30 Herstellungsverfahren für die SiO_2 -Plättchen besitzen diese an den Seitenflächen scharfe Bruchkanten, die spitze, zackenartige Ausstülpungen aufweisen können. Besonders bevorzugt sind Substrate, die eine enge

Teilchengrößenverteilung aufweisen, insbesondere solche, bei denen der Feinkornanteil minimiert ist.

5 Als transparent werden die Substrate dann angesehen, wenn sie sichtbares Licht im wesentlichen, d.h. zu mindestens 90%, transmittieren.

Des weiteren umfassen die erfindungsgemäßen Pigmente eine elektrisch leitfähige Schicht, die die oben genannten Substrate umhüllt.

10 Als Material für die elektrisch leitfähige Schicht sind insbesondere dotierte Metalloxide geeignet, wobei die elektrisch leitfähige Schicht ein oder mehrere von diesen umfasst. Bei den Metalloxiden handelt es sich vorzugsweise um Zinnoxid, Zinkoxid, Indiumoxid und/oder Titanoxid, vorzugsweise um Zinnoxid, Indiumoxid und/oder Zinkoxid. Die genannten Metalloxide
15 liegen in der leitfähigen Schicht dotiert vor, wobei die Dotierung mit Gallium, Aluminium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Molybdän, Wolfram und/oder Fluor erfolgen kann. Dabei können in der leitfähigen Schicht einzelne der genannten Dotierstoffe, aber auch Kombinationen hieraus vorliegen. Vorzugsweise werden Aluminium,
20 Indium, Wolfram, Tellur, Fluor und/oder Antimon zur Dotierung der Metalloxide eingesetzt. Der Anteil der Dotierstoffe in der leitfähigen Schicht kann 0,1 bis 30 Gew.-% betragen, vorzugsweise liegt er im Bereich von 2 bis 15 Gew.-%. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als leitfähige Schicht mit Antimon dotiertes Zinnoxid, mit Antimon und Tellur
25 dotiertes Zinnoxid, mit Wolfram dotiertes Zinnoxid, mit Zinn dotiertes Indiumoxid, mit Aluminium dotiertes Zinkoxid oder mit Fluor dotiertes Zinnoxid eingesetzt, wobei mit Antimon dotiertes Zinnoxid besonders bevorzugt ist. Das Verhältnis Zinn zu Antimon in dieser bevorzugten Kombination kann 4:1 bis 100:1 betragen, vorzugsweise liegt das
30 Verhältnis bei 8:1 bis 50:1. Geringere Antimongehalte beeinflussen die Leitfähigkeit in negativer Weise, wohingegen höhere Antimongehalte die

Transparenz der elektrisch leitfähigen Schicht der erfindungsgemäßen Pigmente herabsetzen.

5 Der Anteil der elektrisch leitfähigen Schicht, bezogen auf das plättchenförmige Substrat, kann 10 bis 70 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise bei 20 bis 40 Gew.-%. Wird mit Antimon dotiertes Zinnoxid als Material für die leitfähige Schicht eingesetzt, so liegt der Antimongehalt vorzugsweise bei 1 bis 20 Mol-%, und besonders bevorzugt bei 5 bis 15 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Antimon- und Zinnoxid.

10

Die elektrisch leitfähige Schicht weist eine Schichtdicke von 10 nm bis 200 nm, vorzugsweise von 20 nm bis 50 nm auf. In der Regel ist die elektrisch leitfähige Schicht so dünn, dass die geometrische Form und das Aspektverhältnis der Substrate im elektrisch leitfähigen Pigment weitestgehend erhalten bleibt.

15

Erfindungsgemäß kann sich zwischen dem Substrat und der elektrisch leitfähigen Schicht noch mindestens ein Schichtpaket befinden, welches aus einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ und einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ besteht. Dabei befindet sich die Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ unmittelbar auf dem Substrat und die Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ unmittelbar unterhalb der elektrisch leitfähigen Schicht. Sind zwei oder mehr der oben beschriebenen Schichtpakete vorhanden, befindet sich die Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ außerdem auch auf allen Schichten mit einer Brechzahl $n < 1,8$, die sich nicht unmittelbar unterhalb der elektrisch leitfähigen Schicht befinden. Mindestens eine, bevorzugt jedoch mehrere und ganz besonders bevorzugt jede dieser Schichten tragen dabei durch Interferenz und/oder Eigenfarbe zur Farbgebung des Pigmentes bei.

20

25

30

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Pigmente lediglich ein oder kein oben beschriebenes Schichtpaket auf.

Als dielektrisch wird eine Schicht dann bezeichnet, wenn sie den elektrischen Strom nicht leitet.

Ist ein Schichtpaket aus dielektrischen Schichten vorhanden, so besteht es aus einer hochbrechenden Schicht und einer niedrigbrechenden Schicht. Bei der/den dielektrischen Schicht(en) aus einem Material mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ (hochbrechende Schichten) handelt es sich um Schichten, die vorzugsweise aus TiO_2 , Titanoxidhydrat, Titansuboxiden, Fe_2O_3 , FeOOH , SnO_2 , ZnO , ZrO_2 , Ce_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , V_2O_5 , Cr_2O_3 und/oder Mischphasen davon bestehen. Diese Materialien sind entweder farblos oder besitzen eine Eigenfarbe auf Grund von Eigenabsorption. Besonders bevorzugt sind TiO_2 , Titanoxidhydrat, Fe_2O_3 , FeOOH und SnO_2 . Insbesondere bevorzugt sind TiO_2 und Titanoxidhydrat. Da diese durch Vorabbelegung mit Zinnoxid über eine besonders hohe Brechzahl verfügen, sind auch Mischphasen aus Zinnoxid mit TiO_2 und Titanoxidhydrat besonders bevorzugt, die sich in diesen Fällen aus den geringen Mengen an Zinnoxid und der nachfolgenden Schicht aus TiO_2 und/oder Titanoxidhydrat bilden.

Die dielektrischen Schicht(en) aus einem Material mit einer Brechzahl $n < 1,8$ (niedrigbrechende Schichten) bestehen vorzugsweise aus SiO_2 , Siliziumoxidhydrat, Al_2O_3 , Aluminiumoxidhydrat, aus Mischphasen davon oder aus MgF_2 . Besonders bevorzugt sind SiO_2 und/oder Siliziumoxidhydrat. Wie bereits vorab beschrieben, befindet sich, sofern ein Schichtpaket vorhanden ist, jeweils eine niedrigbrechende Schicht direkt unterhalb der elektrisch leitfähigen Schicht.

Besonders bevorzugt ist ein Schichtpaket, welches aus einer TiO_2 -Schicht und einer SiO_2 -Schicht besteht.

30

Das oder die oben beschriebene Schichtpaket(e) muss/müssen das Substrat nicht zwangsläufig umhüllen. Für die Herstellung der erfin-

5 dungsgemäßen Pigmente ist es ausreichend, wenn diese Schichtpakete beidseitig des Substrates ausgebildet sind, d.h. sich auf den größten Flächen des Substrates befinden. Es sind jedoch die Ausführungsformen bevorzugt, bei denen das oder die Schichtpaket(e), sofern vorhanden, das Substrat weitestgehend vollständig umhüllen.

10 Die Schichtdicken der Schichten im Schichtpaket werden so gewählt, dass mindestens eine, bevorzugt jedoch alle Schichten durch Interferenz und/oder Eigenabsorption einen eigenständigen Beitrag zur Farbgebung der erfindungsgemäßen Pigmente leisten, d.h. optisch aktiv sind. Dieser Beitrag kann sowohl in der Verstärkung, Unterdrückung oder der Modifizierung einer Interferenzfarbe als auch, zusätzlich oder alternativ, in der Verstärkung des optisch variablen Verhaltens der erfindungsgemäßen Pigmente bestehen. Die bevorzugten Schichtdicken für hochbrechende Schichten liegen im Bereich von 10 bis 200 nm, besonders bevorzugt von 15 20 bis 180 nm, während die bevorzugten Schichtdicken für niedrigbrechende Schichten im Bereich von 15 bis 300 nm, besonders bevorzugt von 25 bis 250 nm liegen.

20 Die erfindungsgemäßen Pigmente besitzen eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die, ausgedrückt durch den spezifischen Widerstand des pulverförmigen Pigmentes, gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten Glimmer mit einer leitfähigen Schicht etwa um den Faktor 10 verbessert ist. Gleichzeitig sind sie optisch variabel, d.h. zeigen unter 25 verschiedenen Betrachtungswinkeln im Anwendungsmedium verschiedene diskrete Farben. Das ist besonders überraschend bei den erfindungsgemäßen Pigmenten, die lediglich aus dem oben beschriebenen Substrat und einer darauf befindlichen umhüllenden elektrisch leitfähigen Schicht bestehen. Gewöhnlicherweise beruhen die aus dem Stand der Technik 30 bekannten optisch variablen Pigmente auf einem, teilweise recht komplizierten, Mehrschichtaufbau, der eine sehr genaue Abstimmung von Schichtdicken und Materialien der einzelnen Schichten erfordert. Daher war

es in keiner Weise zu erwarten, dass der erfindungsgemäße einfache Aufbau aus Substrat und einer einzigen elektrisch leitfähigen Schicht bereits zu optisch variablen Pigmenten mit ausnehmend guter elektrischer Leitfähigkeit führt. Der Mechanismus, der zur Ausbildung dieser vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit führt, ist nicht geklärt. Es wird jedoch 5 vermutet, dass sowohl die Tatsache, dass es zwischen dem Substrat und der elektrisch leitfähigen Schicht auch bei einer Wärmebehandlung des Pigmentes nicht zur Ausbildung von Mischoxiden kommt, als auch die scharfkantigen spitzen Seitenflächen der Pigmente zu einer erhöhten 10 elektrischen Leitfähigkeit und im Anwendungsmedium zu einer verbesserten Ausbildung von Leitpfaden führen können. Diese hohe elektrische Leitfähigkeit ermöglicht eine relativ geringe Konzentration der erfindungsgemäßen Pigmente im jeweiligen Anwendungsmedium bei gleichzeitiger optisch ansprechender Farbgebung, die noch dazu, abhängig von der 15 wachsenden Dicke des Substrates, wunschgemäß variiert werden kann. Gleichzeitig weist das Pigmentpulver hohe Helligkeitswerte auf, die den Grautönen elektrisch leitfähiger Pigmente aus dem Stand der Technik an Attraktivität deutlich überlegen sind.

20 Auf Grund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente auch spezifische Wechselwirkungen in elektrischen und elektromagnetischen Feldern. Hierzu gehören z. B. die Dämpfung oder auch Reflexion von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern sowie die gezielte Veränderung der elektrischen Flussdichte in einer dielektrischen 25 Beschichtung im elektrischen Feld. Dieses ist auch dann der Fall, wenn die erfindungsgemäßen leitfähigen Pigmente in einem dielektrischen Bindemittel unterhalb der Konzentrationsschwelle vorliegen, bei der sich durchgehende Leitpfade ausbilden können.

30 Letzteres ist besonders für viele Sicherheitsanwendungen, insbesondere in Sicherheitsprodukten, von Vorteil, die zur Prüfung von ansonsten unsichtbaren Sicherheitsmerkmalen oft dem Einfluss elektromagnetischer Felder

unterliegen. Hier können die erfindungsgemäßen Pigmente beispielsweise zur Ablenkung von Feldlinien eines elektrischen Wechselfeldes dienen, womit eine lokale Verstärkung des elektromagnetischen Feldes erhalten wird (ein so genannter „Hot Spot“). Mit Hilfe dieser Hot Spots können
5 beispielsweise elektrolumineszierende Stoffe zum Leuchten gebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können mit Hilfe eines einfachen und kostengünstigen Herstellungsverfahrens erhalten werden.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von optisch variablen Pigmenten, umfassend die folgenden Schritte:

- 15 a) optional Beschichten eines plättchenförmigen Substrates, welches mindestens eine Dicke von 80 nm aufweist und zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Substrates, aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumoxidhydrat besteht, mit mindestens einem Schichtpaket aus einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ und einer
20 dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$, wobei die Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ unmittelbar auf dem Substrat sowie optional zusätzlich auf der Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ aufgebracht wird, mit der Maßgabe, dass jeweils eine Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ direkt unterhalb
25 der elektrisch leitfähigen Schicht aufgebracht wird, wobei ein Trägerplättchen erhalten wird,
- b) umhüllendes Beschichten des in Schritt a) erhaltenen Trägerplättchens mit einer elektrisch leitfähigen Schicht.

30 Obwohl es möglich ist, das Beschichten des Substrates im Schritt a) so zu gestalten, dass nur die großen Flächen des Substrates jeweils durch die Beschichtung belegt werden, beispielsweise mittels eines CVD- oder PVD-

Verfahrens oder wenn das Substrat gemeinsam mit der Beschichtung in einem Bandverfahren hergestellt wird, sind doch Verfahren bevorzugt, bei denen die Beschichtung des plättchenförmigen Substrates in den Schritten a) und/oder b) im Sol-Gel-Verfahren, oder nasschemisch aus anorganischen Ausgangsstoffen erfolgt.

Bedingt durch die Einfachheit des Verfahrens und die gute Verfügbarkeit an Ausgangsstoffen ist es besonders bevorzugt, wenn die Beschichtung des Substrates in den Schritten a) und/oder b) nasschemisch aus anorganischen Ausgangsstoffen erfolgt.

Vorzugsweise wird als elektrisch leitfähige Schicht in Schritt b) ein mit Antimon dotiertes Zinnoxid aufgebracht.

Die erfindungsgemäß eingesetzten plättchenförmigen Substrate werden vorteilhafterweise nach dem in WO 93/08237 beschriebenen Bandverfahren hergestellt, auf welches hiermit vollinhaltlich Bezug genommen wird. Als Einsatzstoffe für die Erzeugung von SiO₂-Plättchen eignen sich insbesondere Natron- oder Kaliwasserglaslösungen, die auf ein kontinuierliches Band aufgebracht, getrocknet, vom Band in Plättchenform gelöst, mit Wasser und Säure behandelt, und gegebenenfalls gewaschen, getrocknet, gegläht und optional gemahlen und/oder klassiert werden.

Die Ausgangsstoffe können zusätzlich Netzwerkbildner, oberflächenaktive Substanzen, Viskositätserhöher, weitere Additive sowie partikuläre und/oder gelöste Farbstoffe enthalten. Diese sind ebenfalls in WO 93/08237 ausführlicher beschrieben.

Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens lassen sich SiO₂-Plättchen mit einheitlicher Schichtdicke und scharfen Bruchkanten herstellen. Bei der Einstellung der Schichtdicke ist zu beachten, dass während des Trocknens bei einer etwa 15%-igen Wasserglaslösung eine Schichtdickenreduktion

auf etwa 1/10 der aufgetragenen Nassschichtdicke erfolgt. Daher muss die Nassschichtdicke zur Herstellung der Substrate für die erfindungsgemäßen Pigmente mindestens 800 nm, vorzugsweise aber mindestens 1 µm betragen.

5

Vorteilhafterweise werden entweder die erhaltenen Substrate oder aber die mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehenen Pigmente gemäß der vorliegenden Erfindung einer Klassierung unterworfen, die den Feinkornanteil reduziert und eine enge Korngrößenverteilung der Substrate bzw. Pigmente erzielt.

10

Für die Beschichtung mit der elektrisch leitfähigen Schicht wird vorteilhafterweise ebenfalls ein nasschemisches Verfahren mit anorganischen Ausgangsstoffen ausgewählt. Solche Verfahren sind an sich bekannt. Beispielsweise kann das in der EP 139 557 beschriebene Verfahren eingesetzt werden.

15

20

Besonders bevorzugt ist das Aufbringen einer elektrisch leitfähigen Schicht aus mit Antimon dotiertem Zinnoxid. Die gewünschte homogene Verteilung von Zinn und Antimon in der leitfähigen Schicht lässt sich dadurch erreichen, dass Salze von Zinn und Antimon, beispielsweise Chloride, entweder gemeinsam in einer Lösung oder in zwei getrennten Lösungen kontinuierlich und im vorbestimmten Mischungsverhältnis der wässrigen Suspension des Substrates bei einem geeigneten pH-Wert im Bereich von 1 bis 5 und einer geeigneten Temperatur von 50 bis 90°C so zudosiert werden, dass jeweils unmittelbar eine Hydrolyse und Abscheidung auf dem plättchenförmigen Substrat erfolgt.

25

30

Nach der Beendigung der Beschichtung bei Erreichen der gewünschten Schichtdicke werden die Pigmente aus der Suspension abgetrennt, ggf. gewaschen und getrocknet und in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 400°C bis 1100°C, bevorzugt von 700°C bis 950°C gegläht.

Zur Verbesserung der Leitfähigkeit können die Pigmente optional auch unter einer Inertgasatmosphäre oder unter einer reduzierenden Atmosphäre, z.B. unter Formiergas, gegläht werden. Dieses Verfahren ist z. B. im Falle von mit Wolfram dotiertem Zinnoxid vorteilhaft.

5

Die erhaltenen Pigmente sind nahezu vollständig transparent und besitzen eine weissliche bzw. helle Pulverfarbe. Beim Ausrichten auf einer Oberfläche beziehungsweise beim Einbringen in ein Anwendungsmedium, in dem sie sich parallel zu einer Oberfläche ausrichten können, zeigen sie abhängig vom Betrachtungswinkel wechselnde bunte Farben.

10

Für den Fall, dass zwischen dem Substrat und der elektrisch leitfähigen Schicht noch ein oder mehrere Schichtpakete aus einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ und einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ aufgebracht werden sollen, sind als Verfahren zu deren Aufbringung alle für die Beschichtung von Interferenzpigmenten geeigneten nasschemischen Verfahren, die dem Fachmann geläufig sind, geeignet. Diese sind beispielsweise in den Druckschriften DE 14 67 468, DE 19 59 998, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 355, DE 32 11 602 und DE 32 35 017 beschrieben worden.

15

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der vorab beschriebenen erfindungsgemäßen Pigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Sicherheitsanwendungen, Fußbodenbelägen, Folien, Formulierungen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz, in Trockenpräparaten oder in Pigmentpräparationen.

25

30

Bedingt durch ihr optisch variables Farbverhalten sind die erfindungsgemäßen Pigmente gut geeignet, lediglich auf Grund ihrer Farbeigenschaften zur Pigmentierung von Anwendungsmedien der vorab genannten

Art eingesetzt zu werden. Dabei werden sie in der gleichen Weise wie übliche Interferenzpigmente eingesetzt. Besonders vorteilhaft ist jedoch, dass sie neben den attraktiven Farbeigenschaften auch über eine gute elektrische Leitfähigkeit verfügen, die sie insbesondere für den Einsatz in

5 technischen Anwendungen, die elektrisch leitfähige Beschichtungen erfordern, als auch ganz besonders für die Anwendung in verschiedenen Sicherheitsprodukten geeignet machen, die gelegentlich zur Abprüfung von Sicherheitsmerkmalen elektrisch leitfähige Pigmente in Beschichtungen benötigen. Solche Sicherheitsprodukte sind beispielsweise Banknoten,

10 Schecks, Kreditkarten, Aktien, Pässe, Ausweisdokumente, Führerscheine, Eintrittskarten, Wertmarken etc., um nur einige zu nennen.

Beim Einsatz der Pigmente in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobil-

15 lacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb-, oder Flexodruck sowie Lacke in Außenanwendungen. Für die Herstellung von Druckfarben ist eine Vielzahl von Bindern, insbesondere wasserlösliche, aber auch lösemittel-

20 haltige Typen, z.B. auf der Basis von Acrylaten, Methacrylaten, Polyestern, Polyurethanen, Nitrocellulose, Ethylcellulose, Polyamid, Polyvinylbutyrat, Phenolharzen, Melaminharzen, Maleinharzen, Stärke oder Polyvinylalkohol geeignet. Bei den Lacken kann es sich um Wasser- oder lösemittelbasierte Lacke handeln, wobei die Auswahl der Lackbestandteile dem Allgemein-

wissen des Fachmannes unterliegt.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmente können ebenso vorteilhaft zur Herstellung von leitfähigen Kunststoffen und Folien eingesetzt werden, beispielsweise für leitfähige Folien und Scheiben, Kunststoffbehältnisse und Formkörper für alle dem Fachmann bekannten Anwendungen, die eine elektrische Leitfähigkeit erfordern. Als Kunststoffe eignen sich dabei alle

30 gängigen Kunststoffe, beispielsweise Duromere und thermoplastische Kunststoffe. Die erfindungsgemäßen Pigmente unterliegen dabei denselben Bedingungen wie übliche Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente.

Besonderheiten der Einbringung in Kunststoffe sind daher beispielsweise in R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Perlglanzpigmente, Curt Vincentz Verlag, 1996, 83 ff., beschrieben.

5 Die erfindungsgemäßen Pigmente sind auch zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten geeignet, die ein oder mehrere erfindungsgemäße Pigmente, gegebenenfalls weitere Pigmente bzw. Farbmittel (siehe unten), Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive enthalten. Unter Trockenpräparaten sind auch Präparate
10 zu verstehen, die 0 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, an Wasser und/oder eines Lösemittels oder Lösemittelgemisches enthalten. Die Trockenpräparate liegen vorzugsweise als Pearlets, Pellets, Granulate, Chips, Würstchen oder Briketts vor und weisen Teilchengrößen von etwa 0,2 bis 80 mm auf.

15 Es versteht sich von selbst, dass die erfindungsgemäßen Pigmente in den verschiedensten Anwendungsmedien je nach Bedarf mit weiteren organischen und/oder anorganischen Farbmitteln und/oder elektrisch leitfähigen Materialien im Gemisch eingesetzt werden können. Die
20 Mischungsverhältnisse sind hierbei in keiner Weise limitiert, so lange die Pigmentkonzentration im Medium hoch genug ist, um die gewünschten optischen und/oder funktionellen Eigenschaften zu erzielen, aber niedrig genug, um die erforderliche Viskosität bzw. die gewünschten Eigenschaften nicht negativ zu beeinflussen. Dabei können sie in jedem Verhältnis mit
25 handelsüblichen Zusatzstoffen, Füllstoffen und/oder Bindemittelsystemen gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen ein optisch variables Farbverhalten auf und sind daher für viele Anwendungsmedien geeignet,
30 die solche Farbeigenschaften erfordern. Gleichzeitig sind sie jedoch auch elektrisch leitfähig, so dass sie im Anwendungsmedium zur Erzeugung leitfähiger Schichten befähigt sind. Beide Eigenschaften erweisen sich als

besonders vorteilhaft beim Einsatz der erfindungsgemäßen Pigmente in Sicherheitsanwendungen, wo sie zur Erzeugung sowohl sichtbarer als auch unsichtbarer Sicherheitsmerkmale dienen können. Sie lassen sich daher in besonders vorteilhafter Weise in Sicherheitsanwendungen zur Erzeugung
5 multipler Sicherheitsmerkmale einsetzen.

Die vorliegende Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen erläutert werden, die die Erfindung beschreiben, aber nicht beschränken sollen.

10 **Beispiel 1:**

100g SiO₂-Plättchen (Dicke: 300 nm, Teilchengröße 10-50 µm) werden in 1900 ml VE-Wasser suspendiert und die Suspension mit Salzsäure auf pH 2,0 eingestellt. Die SiO₂-Plättchen werden mit einer Schicht aus Antimon
15 dotiertem Zinnoxid belegt, indem bei einer Temperatur von 75°C unter Rühren eine Mischung aus 177,2 g einer 50 Gew.-%igen wässrigen SnCl₄-Lösung, 56 ml HCl (37 Gew.-%), 38,3 g einer 35 Gew.-%igen wässrigen SbCl₃-Lösung kontinuierlich zur Suspension zudosiert wird. Durch
gleichzeitig geregelte Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert konstant
20 gehalten. Nach Zugabe der Gesamtmenge von 290 ml der Lösung wird noch 30 min bei 75°C nachgerührt, anschließend unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung auf pH 3 eingestellt.

Das erhaltene Pigment wird über eine Nutsche abfiltriert, mit Wasser
25 gewaschen, bei 140°C getrocknet und 30 min bei 850°C geglüht. Man erhält 157,4g Pigmentpulver. Das Verhältnis Sn:Sb in der Beschichtung beträgt 85:15.

Zur Messung des spezifischen Widerstandes des Pigmentpulvers wird in einem Acrylglas-Rohr mit einem Durchmesser von 2 cm eine Menge von
30 0,5 g Pigment mit Hilfe eines Gewichts von 10 Kg mit einem Metallstempel gegen eine Metallelektrode zusammengepresst. An den so verpressten Pigmenten wird der elektrische Widerstand R gemessen. Aus der

Schichtdicke L des komprimierten Pigments ergibt sich der spezifische Widerstand ρ gemäß der Beziehung

$$\rho = R \cdot \pi \cdot (d/2)^2 / L \text{ (Ohm} \cdot \text{cm)}$$

5

Das Pigmentpulver ist bläulich weiss und hat einen Pulverwiderstand von 12 Ohm \cdot cm.

Vergleichsbeispiel:

10

100 g Glimmer (10-50 μ m) werden in 1900 ml VE-Wasser suspendiert und die Suspension mit Salzsäure auf pH 2,0 eingestellt. Die Glimmerplättchen werden analog zu Beispiel 1 mit einer Schicht aus Antimon dotiertem Zinnoxid belegt. Das erhaltene Pigment wird über eine Nutsche abfiltriert, mit Wasser gewaschen, bei 140°C getrocknet und 30 min bei 750°C geglüht. Man erhält 158 g Pigmentpulver. Das Verhältnis Sn:Sb in der Beschichtung beträgt 85:15.

15

Das Pigmentpulver ist hellgrau und hat einen Pulverwiderstand von 65 Ohm \cdot cm.

20

Anwendungsbeispiel:

Prüfung der Leitfähigkeit im Lackfilm

25

Die Pigmente aus dem erfindungsgemäßen Beispiel (Pigment 1) und dem Vergleichsbeispiel (Pigment 2) werden jeweils in NC-Lack (6% Collodium und 6% Butylacrylat in einem Lösemittelgemisch) dispergiert.

Mit den Lackzubereitungen werden jeweils 100 μ m dicke PET-Folien beschichtet. Als Blindprobe wird eine Folie mit einem NC-Lack beschichtet, der keine leitfähigen Pigmente enthält. Die Konzentration der Pigmente in der trockenen Lackschicht beträgt etwa 30 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse des Lackes. Die Trockenschichtdicke der Lackschicht beträgt

30

etwa 25 μm . Nach Trocknung der Lackschichten wird mit Hilfe einer Federzungenelektrode der Ableitwiderstand der Lackschicht nach DIN 53482 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

5 Die Farbe der Lackfilme wird gegen einen schwarzen Hintergrund beurteilt. Hierzu werden die Lackfilme auf einen schwarzen Untergrund (schwarze Pappe oder Folie) geklebt und unter steilem (ca. 70 Grad, Farbe 1) und flachem (ca. 150 Grad, Farbe 2) Winkel betrachtet. Die Ergebnisse sind ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich.

10

Tabelle 1:

Pigment	Oberflächenwiderstand	Farbe 1	Farbe 2
15 1 (Erfindung)	45 kOhm	blaugrün	lila
2 (Vergleich)	25 MOhm	grau	grau
3 (Lack ohne Pigment)	> 10 GOhm	schwarz	schwarz

20

Aus dem Vergleich zwischen erfindungsgemäßem und Vergleichspigment ist ersichtlich, dass lediglich das erfindungsgemäße Pigment bei der vorhandenen niedrigen Pigmentkonzentration eine gute elektrische Leitfähigkeit sowie eine intensive winkelabhängige Farbgebung zeigt.

25 Während die elektrische Leitfähigkeit des Lackes, der das Vergleichspigment enthält, um eine Größenordnung schlechter als die des erfindungsgemäßen Beispiels ist, weist der Lack eine unattraktive graue Farbgebung (schwarzer Hintergrund) auf. Erwartungsgemäß weist der Lack ohne elektrisch leitfähiges Pigment eine wiederum um Größenordnungen geringere elektrische Leitfähigkeit und, bedingt durch den schwarzen Hintergrund, eine schwarze Farbe auf.

30

Patentansprüche

- 5 1. Pigmente, umfassend ein plättchenförmiges Substrat, welches mindestens eine Dicke von 80 nm aufweist und zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Substrates, aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumoxidhydrat besteht, sowie eine das Substrat umhüllende elektrisch leitfähige Schicht.
- 10 2. Pigmente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen dem Substrat und der elektrisch leitfähigen Schicht mindestens ein Schichtpaket bestehend aus einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ und einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ befindet, wobei sich die Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ unmittelbar auf dem Substrat sowie optional auf der Schicht mit einer
15 Brechzahl $n < 1,8$ befindet, mit der Maßgabe, dass jeweils eine Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ direkt unterhalb der elektrisch leitfähigen Schicht angeordnet ist.
- 20 3. Pigmente gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein SiO_2 -Plättchen ist.
- 25 4. Pigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrisch leitfähige Schicht ein oder mehrere dotierte Metalloxide umfasst.
- 30 5. Pigmente gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid der leitfähigen Schicht Zinnoxid, Zinkoxid, Indiumoxid und/oder Titanoxid ist.
6. Pigmente gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die leitfähige Schicht aus Metalloxiden mit Gallium,

Aluminium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur, Molybdän, Wolfram und/oder Fluor dotiert ist.

- 5
7. Pigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die dielektrische Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ aus TiO_2 , Titanoxidhydrat, Titansuboxiden, Fe_2O_3 , FeOOH , SnO_2 , ZnO , ZrO_2 , Ce_2O_3 , CoO , Co_3O_4 , V_2O_5 , Cr_2O_3 und/oder Mischphasen davon
- 10 besteht.
8. Pigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die dielektrische Schicht aus einem Material mit einer Brechzahl $n < 1,8$ aus SiO_2 , Siliziumoxidhydrat, Al_2O_3 , Aluminiumoxidhydrat, Mischphasen davon
- 15 oder aus MgF_2 besteht.
9. Pigmente gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat zusätzlich
- 20 partikuläre und/oder gelöste Farbmittel in einem Anteil von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Substrates, enthält.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung von optisch variablen Pigmenten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, umfassend die folgenden Schritte:
- 30 a) optional Beschichten eines plättchenförmigen Substrates, welches mindestens eine Dicke von 80 nm aufweist und zu mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Substrates, aus Siliziumdioxid und/oder Siliziumoxidhydrat besteht, mit mindestens einem Schichtpaket aus einer dielektrischen Schicht mit einer

5 Brechzahl $n \geq 1,8$ und einer dielektrischen Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$, wobei die Schicht mit einer Brechzahl $n \geq 1,8$ unmittelbar auf dem Substrat sowie optional zusätzlich auf der Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ aufgebracht wird, mit der Maßgabe, dass jeweils eine Schicht mit einer Brechzahl $n < 1,8$ direkt unterhalb der elektrisch leitfähigen Schicht aufgebracht wird, wobei ein Trägerplättchen erhalten wird,

10 b) umhüllendes Beschichten des in Schritt a) erhaltenen Trägerplättchens mit einer elektrisch leitfähigen Schicht.

15 11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung des plättchenförmigen Substrates im Sol-Gel-Verfahren oder nasschemisch aus anorganischen Ausgangsstoffen erfolgt.

20 12. Verfahren gemäß den Ansprüchen 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass als elektrisch leitfähige Schicht eine Schicht aus einem mit Antimon dotierten Zinnoxid aufgebracht wird.

25 13. Verwendung von Pigmenten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Sicherheitsanwendungen, Fußbodenbelägen, Folien, Formulierungen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz, in Trockenpräparaten oder in Pigmentpräparationen.

30 14. Verwendung gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente mit organischen und/oder anorganischen Farbstoffen und/oder anderen elektrisch leitfähigen Materialien im Gemisch eingesetzt werden.