

(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
24. Dezember 2014 (24.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/202179 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/00 (2006.01) C09C 1/36 (2006.01)
C01G 23/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/001435

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Mai 2014 (28.05.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13003084.4 17. Juni 2013 (17.06.2013) EP

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **RUEGER, Reinhold**; Schillerstrasse 11, 63322
Roedermark (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)



WO 2014/202179 A1

(54) **Title:** TRANSPARENT, ELECTRICALLY SEMICONDUCTING INTERFERENCE PIGMENTS WITH HIGH COLOR STRENGTH

(54) **Bezeichnung :** TRANSPARENTE, ELEKTRISCH HALBLEITFÄHIGE INTERFERENZPIGMENTE MIT HOHER FARBSTÄRKE

(57) **Abstract:** The present invention relates to transparent, electrically semiconducting interference pigments with high color strength, and in particular platelet-shaped interference pigments, which have an oxygen-deficient TiO_{2-x} layer, to a method for producing said pigments and to the use of the pigments produced in this way.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft transparente, elektrisch halbleitfähige Interferenzpigmente mit hoher Farbstärke, und insbesondere plättchenförmige Interferenzpigmente, die eine sauerstoff-defizitäre Schicht aus TiO_{2-x} enthalten, ein Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente sowie die Verwendung der so hergestellten Pigmente.

Transparente, elektrisch halbleitfähige Interferenzpigmente mit hoher Farbstärke

5

Die vorliegende Erfindung betrifft transparente, elektrisch halbleitfähige Interferenzpigmente mit hoher Farbstärke, und insbesondere plättchenförmige Interferenzpigmente, die eine sauerstoff-defizitäre Schicht aus TiO_{2-x} enthalten, ein Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente sowie die

10 Verwendung der so hergestellten Pigmente.

15

In vielen Anwendungen von Druckfarben, Lacken, Kunststoffen, etc., ist es erwünscht, die elektrischen Eigenschaften der Materialien gezielt einstellen zu können. Dies geschieht durch Einsatz geeigneter Additive wie Füllstoffe oder Pigmente mit entsprechenden elektrischen Eigenschaften. So ist es

beispielsweise bekannt, die elektrische Leitfähigkeit von Schichten, welche dielektrische Bindemittel enthalten, durch den Zusatz leitfähiger Füllstoffe oder Pigmente stark zu erhöhen.

20

Neben Ruß, welcher eine hohe elektrische Leitfähigkeit, aber auch eine dunkle Farbgebung aufweist, sind in letzter Zeit transparente, farblose bzw. hellfarbige elektrisch leitfähige Pigmente entwickelt worden, die helle elektrisch leitfähige Beschichtungen, beispielsweise für Fußböden, ermöglichen. Solche Pigmente basieren in der Regel auf Glimmerplättchen und

25 weisen Schichten aus mit Antimon oder anderen Dotierstoffen dotiertem Zinnoxid auf. Sie sind beispielsweise in den Patentschriften DE 38 42 330, DE 42 37 990, EP 0 139 557, EP 0 359 569 und EP 0 743 654 beschrieben, und werden unter anderem von der Merck KGaA unter der Bezeichnung Minatec® 31 CM oder Minatec® 30 CM angeboten.

30

Glimmerplättchen, welche mit dotierten Zinnoxidschichten beschichtet sind, können jedoch auch Pigmente mit halbleitenden Eigenschaften darstellen, wenn die Dotierung gemäß DE 10 2010 052 888 modifiziert wird. Die dort beschriebenen Pigmente sind unbunt und hell. Sie zeigen ein nichtohm-

sches elektrisches Verhalten bei hohen Feldstärken und können vorteilhaft in feldsteuernden Isolierstoffen eingesetzt werden.

5

Da die vorab beschriebenen, auf Glimmerplättchen basierenden Pigmente hell und transparent sind, können sie im Anwendungsmedium mit verschiedenen Farbmitteln kombiniert werden, wodurch die Farbgestaltung für das Anwendungsmedium variabel ausgelegt werden kann. Allerdings kann der Zusatz von Farbmitteln zu unerwünschten Wechselwirkungen zwischen farbgebenden Komponenten und elektrisch leitfähigen Komponenten im Applikationsmedium führen. So setzen elektrisch isolierende Farbmittel die elektrische Leitfähigkeit der elektrisch leitfähigen Additive herab, aber letztere beeinflussen, insbesondere wenn sie in größeren Mengen eingesetzt werden, durch ihre Eigenfarbe und Lichtstreuung den Farbort und die Farbintensität der Erzeugnisse. Eine bloße Erhöhung der jeweiligen Anteile der Komponenten zur Erzeugung gewünschter Farb- und Leitfähigkeitseffekte ist unwirtschaftlich und kann darüber hinaus auch zur einer Beeinträchtigung der physikalisch-mechanischen Eigenschaften, beispielsweise deren Viskosität, Haftung, Festigkeit oder Elastizität, während der Verarbeitung und im Gebrauch der sie enthaltenden Zubereitungen führen.

10

15

20

25

Es ist daher wünschenswert, Pigmente zur Verfügung zu haben, die sowohl über eine attraktive Farbgebung als auch über definierte elektrisch leitfähige Eigenschaften verfügen.

30

Aus EP 0 632 821 sind plättchenförmige farbige Interferenzpigmente bekannt, welche auf Glimmerplättchen eine Beschichtung aufweisen, die Titandioxid, ein oder mehrere Titansuboxide und ein oder mehrere Oxide eines oder mehrerer Metalle und/oder Nichtmetalle enthält. Die Beschichtung ist dabei über ihre Dicke graduell unterschiedlich zusammengesetzt. Die erhaltenen Pigmente sind farbig und elektrisch leitfähig, weisen jedoch neben Interferenzfarben auch dunkle Körperfarben auf und verfügen über

eine solch große Bandbreite an elektrischer Leitfähigkeit, dass eine gezielte Beeinflussung letzterer unwahrscheinlich erscheint.

5

Interferenzpigmente, die verschiedene Titansuboxide und gegebenenfalls auch Titanoxinitride enthalten, sind beispielsweise auch in den Dokumenten EP 0 332 071 und EP 0 735 115 beschrieben. Diese Pigmente weisen eine blaue Interferenzfarbe und eine blaue bis blauschwarze Körperfarbe auf.

10

Insbesondere die dunklen, braunen, grauen oder blauschwarzen Körperfarben der vorab beschriebenen Pigmente schränken deren Anwendbarkeit in verschiedenen Anwendungsmedien jedoch erheblich ein, bei denen transparente oder transluzente Beschichtungen erwünscht sind. Das Einstellen von satten, klaren Interferenzfarben bei gleichzeitig gegebener Transparenz der Beschichtung sowie das Vorhandensein verlässlicher elektrischer Kenngrößen stellt eine große Herausforderung dar, die bisher mit Hilfe eines einzigen Pigmentes nicht bewältigt werden konnte.

15

Neben Beschichtungen, die elektrisch leitfähige Pigmente mit hoher elektrischer Leitfähigkeit enthalten, die insbesondere für antistatische Zwecke eingesetzt werden, werden Additive mit attraktiver Farbigekeit auch für Anwendungen benötigt, bei denen ein elektrisch halbleitfähiges Verhalten ausreichend ist, beispielsweise zur antistatischen Ausrüstung von Beschichtungen oder zum Einsatz in bestimmten Sicherheitsprodukten, die einem elektrischen Feld ausgesetzt werden, wo die Additive zur Auslenkung der elektrischen Feldlinien und damit zur Maschinenlesbarkeit der Sicherheitsprodukte beitragen.

20

Es besteht daher immer noch ein Bedarf an transparenten, elektrisch leitfähigen Interferenzpigmenten, die über attraktive bunte Interferenzfarben und eine nur geringfügige, insbesondere keine, Körperfarbe (Absorptions-

farbe) verfügen und deren elektrische Eigenschaften gezielt im halbleitfähigen Bereich eingestellt werden können.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein transparentes Interferenzpigment mit bunter Interferenzfarbe und definierten elektrisch leitenden Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, welches keine oder nur eine äußerst geringe Eigenabsorption aufweist.

10

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung der vorab beschriebenen Pigmente zur Verfügung zu stellen.

15

Darüber hinaus besteht eine zusätzliche Aufgabe der Erfindung darin, die Verwendung derartiger Pigmente aufzuzeigen.

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein transparentes, elektrisch halbleitfähiges, plättchenförmiges Interferenzpigment, enthaltend eine Schicht aus TiO_{2-x} , wobei $0,001 \leq x < 0,05$ ist.

25

Des Weiteren wird die Aufgabe der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Pigmentes, bei welchem ein transparentes, plättchenförmiges Interferenzpigment, welches aus TiO_2 besteht, oder welches aus einem beschichteten transparenten, plättchenförmigen Träger, welcher auf seiner äußeren Oberfläche eine Schicht aus TiO_2 aufweist, besteht, in einer Gasphase unter Zusatz eines Reduziergases über einen Zeitraum im Bereich von 5 bis 60 Minuten thermisch behandelt wird, wobei das TiO_2 zu TiO_{2-x} umgesetzt wird und $0,001 \leq x < 0,05$ ist.

30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird darüber hinaus auch gelöst durch die Verwendung des vorab beschriebenen Interferenzpigmentes in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Sensoren, Sicherheitsanwendungen, Fußbodenbelägen, Textilien, Folien, keramischen Materialien,

Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz, als Photohalbleiter, in pigmenthaltigen Formulierungen, Pigmentpräparationen und
5 Trockenpräparaten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein transparentes, elektrisch halbleitfähiges, plättchenförmiges Interferenzpigment, welches eine Schicht enthält, die die Zusammensetzung TiO_{2-x} aufweist, wobei gilt:
10 $0,001 \leq x < 0,05$. Bei einer solchen Zusammensetzung handelt es sich nicht um ein Titansuboxid, sondern vielmehr um ein sauerstoffdefizitäres Titan-
dioxid. Da die Bildung von niederen Titanoxiden, Titansuboxiden oder Magnéli-Phasen wie TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_2O , Ti_3O , Ti_6O bzw. Ti_nO_{2n-1} stets mit einer Eigenabsorption der diese enthaltenden Schichten einhergeht, ist
15 es gemäß der vorliegenden Erfindung von besonderer Bedeutung, dass die aus TiO_{2-x} bestehende Schicht solche niederen Titanoxide, Titansuboxide oder Magnéli-Phasen nicht enthält. Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung der TiO_{2-x} -Schicht von $TiO_{1,96}$ bis $TiO_{1,99}$, wobei gilt: $0,01 \leq x \leq 0,04$.

20 Die Transparenz T von Interferenzpigmenten lässt sich über Helligkeitswerte L^* von Beschichtungen, welche die Interferenzpigmente enthalten, auf Schwarz/Weiß-Lackkarten bestimmen. Die Messungen erfolgen im CIEL*a*b*-Farbraum mittels eines geeigneten Messgerätes, beispielsweise
25 einem ETA-Device (STEAG-ETA Optic GmbH, Inc.) Die Messungen werden im Körperfarbenwinkel $45^\circ/90^\circ$ jeweils über der beschichteten schwarzen und weißen Lackkarte ausgeführt. Die ermittelbare Transparenz T verhält sich dabei umgekehrt proportional zum Deckvermögen und kann nach der Gleichung:

30
$$T = (L^*_{45/90/weiß} - L^*_{45/90/schwarz}) / 100$$
 ermittelt werden.

- (Ermittlung des Deckvermögens DV nach Hofmeister (Colorimetric evaluation of pearlescent pigments, Congress „Mondial Couleur 85“, Monte carlo, 1985 nach der Gleichung $DV = 100 / (L^*_{45/90/weiß} - L^*_{45/90/schwarz})$).
- 5 Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente weisen eine nach der vorab genannten Gleichung ermittelte Transparenz von $>0,35$, vorzugsweise von $>0,45$ und insbesondere von $>0,50$, auf.
- 10 Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente weisen vorzugsweise eine nur sehr geringe und vorzugsweise keine Körperfarbe (Absorptionsfarbe) auf. Ein Maß für die Körperfarbe stellt die oben genannte Messung des L^* -Wertes bei einem Winkel von $45^\circ/90^\circ$ über der weißen Lackkarte dar. Da jede Körperfarbe die Reflexion über weiß und damit den erhältliche L^* -
- 15 Wert vermindert und die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente lediglich eine sehr geringe bis keine Körperfarbe aufweisen dürfen, liegt der L^* -Wert über weiß bei $45^\circ/90^\circ$ ($=45^\circ/0^\circ$) der erfindungsgemäßen Pigmente bei einem Pigmentauftrag von 5 g/m^2 bei einem Wert $L^* \geq 70$ und damit sehr hoch.
- 20 Als plättchenförmig werden Pigmente oder Trägermaterialien bezeichnet, wenn ihre äußere Form einem flachen Gebilde entspricht, welches mit seiner Ober- und Unterseite zwei annähernd parallel zueinander stehende Oberflächen aufweist, deren Ausdehnung in Länge und Breite die größte
- 25 Ausdehnung des Pigmentes oder des Trägermaterials darstellt. Der Abstand zwischen den genannten Oberflächen, der die Dicke des Plättchens darstellt, weist dagegen eine geringere Ausdehnung auf.
- 30 Die Ausdehnung der Pigmente in Länge und Breite beträgt dabei zwischen 2 und $250 \text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen 2 und $100 \text{ }\mu\text{m}$, und insbesondere zwischen 5 und $60 \text{ }\mu\text{m}$. Sie stellt auch den Wert dar, der gewöhnlich als die Teilchengröße der Interferenzpigmente bezeichnet wird. Diese ist als solche nicht kritisch, allerdings ist eine enge Teilchengrößenverteilung der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente bevorzugt. Besonders bevorzugt

ist ein reduzierter Feinanteil. Dabei liegt der Anteil von Partikeln mit einer Teilchengröße unterhalb von 10 µm bei <5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Pigmente. Der d_{90} -Wert liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 45 µm.

Die Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung können über verschiedene fachübliche Methoden ermittelt werden. Bevorzugt wird erfindungsgemäß jedoch die Laserbeugungsmethode in einem Standardverfahren mittels eines Malvern Mastersizer 2000, APA200 (Produkt der Fa. Malvern Instruments Ltd., UK) eingesetzt. Diese Verfahren hat den Vorteil, dass Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung gleichzeitig unter Standardbedingungen bestimmt werden können.

Die Partikelgröße sowie die Dicke von Einzelpartikeln lässt sich außerdem mit Hilfe von SEM (Scanning Electron Microscope) Bildern ermitteln. Bei diesen können Partikelgröße und geometrische Partikeldicke über direktes Ausmessen ermittelt werden. Zur Ermittlung von Durchschnittswerten werden mindestens 1000 Partikel einzeln ausgewertet und die Ergebnisse gemittelt.

Die Dicke der Interferenzpigmente beträgt zwischen 0,2 und 4 µm, insbesondere zwischen 0,3 und 2,5 µm.

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente weisen einen Formfaktor (Verhältnis von Länge bzw. Breite zu Dicke) im Bereich von 2:1 bis 500:1 auf, bevorzugt im Bereich von 20:1 bis 300:1.

Als elektrisch halbleitfähig im Sinne der vorliegenden Erfindung wird ein Pigment dann angesehen, wenn es einen spezifischen Pulverwiderstand im Bereich von 0,1 bis 100 MegaOhm*cm aufweist. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente einen spezifischen Pulverwiderstand im Bereich von 1 bis 80 MegaOhm*cm, insbesondere im Bereich von

10 bis 60 MegaOhm*cm, auf. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf Feldstärken von bis zu 10 V/mm, wobei sich die Feldstärke auf die angelegte Meßspannung bezieht.

Die Messung des spezifischen Pulverwiderstandes erfolgt dabei in der Weise, dass in einem Acrylglas-Rohr mit einem Durchmesser von 2 cm eine Menge von jeweils 0,5 g Pigment mit Hilfe eines Gewichts von 10 kg mit einem Metallstempel gegen eine Metallelektrode zusammengepresst wird. An den so verpressten Pigmenten wird der elektrische Widerstand R gemessen. Aus der Schichtdicke L des komprimierten Pigmentes ergibt sich der spezifische Widerstand ρ gemäß der folgenden Beziehung:

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

In einer ersten, einfachsten Ausführungsform besteht das transparente, plättchenförmige Interferenzpigment gemäß der vorliegenden Erfindung aus einem plättchenförmigen TiO_{2-x} -Partikel mit $0,001 \leq x < 0,05$ in den oben genannten Ausmaßen. Dabei kann TiO_{2-x} sowohl in der Anatase- als auch in der Rutilmodifikation vorliegen. Ausgangsprodukt für die Herstellung solcher Pigmente sind plättchenförmige TiO_2 -Pigmente, die kommerziell erhältlich sind. Solche TiO_2 -Plättchen können auch gemäß dem in WO 93/08237 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die analog zu diesem Verfahren hergestellten TiO_2 -Pigmente sollten jedoch keine gelösten oder ungelösten Farbstoffe enthalten. Sie werden aus dem entsprechenden, vorzugsweise anorganischen, Precursor-Material in einem Bandverfahren erzeugt, wobei der Precursor auf das Band aufgebracht, mit Säure in die oxidische Form bzw. in das Oxidhydrat überführt, verfestigt und anschließend vom Band abgelöst wird. Die erhaltenen Pigmente können in getrockneter Form oder nach Kalzinierung in Luft bei höheren Temperaturen verwendet werden. Die geometrische Schichtdicke der Plättchen wird über die Auftragsmenge bzw. Nassschichtdicke der Precursor-schicht eingestellt, was sehr präzise möglich ist. Die Überführung von

TiO₂ in TiO_{2-x} gemäß der vorliegenden Erfindung wird weiter unten beschrieben.

5

Plättchenförmige Pigmente aus TiO_{2-x} mit $0,001 \leq x < 0,05$ weisen, ebenso wie die entsprechenden plättchenförmigen TiO₂-Pigmente, eine hohe Brechzahl n im Bereich von $n = 2,0$ bis $2,7$ auf. Daher sind sie in Applikationsmedien wie beispielsweise Lacken, Farben und Kunststoffen, deren Grundstoffe in der Regel Brechzahlen im Bereich von $1,3$ bis $1,6$ aufweisen, bei entsprechender Ausrichtung zur Ausbildung von Interferenzeffekten in der Lage. Bedingt durch die recht hohen Brechzahlunterschiede zwischen Grundstoffen (in der Regel Binde- und Hilfsmittel) und plättchenförmigen Pigmenten und abhängig von der jeweiligen Dicke der Plättchen können die Pigmente in den damit pigmentierten Anwendungsmedien klare Interferenzfarben ausbilden. Das Sauerstoffdefizit in der TiO_{2-x}-Schicht, d.h. hier, im gesamten Interferenzpigment, führt jedoch zu einer gewissen elektrischen Leitfähigkeit, so dass das Interferenzpigment neben der Interferenzfarbe noch einen spezifischen Pulverwiderstand im Bereich von $0,1$ bis $100 \text{ MegaOhm} \cdot \text{cm}$ aufweist, wodurch es im Anwendungsmedium ein halbleitfähiges Verhalten zeigt und dem Anwendungsmedium bei ausreichend großer Pigmentkonzentration auch ein solches halbleitfähiges Verhalten verleiht.

10

15

20

25

30

Trägerfreie, kristalline TiO₂-Plättchen sind jedoch in bestimmten Abmessungen vergleichsweise kompliziert herstellbar und insbesondere in ihrer Handhabung bei weiteren Prozessen schwierig, weil ihre mechanische Festigkeit gering ist. Daher ist es von Vorteil, wenn als Ausgangsprodukt für die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente plättchenförmige Interferenzpigmente dienen, die auf einem transparenten Träger eine Schicht aus TiO₂ aufweisen, wobei die Schicht aus TiO₂ zumindest auf der äußerster Oberfläche des Trägers vorliegt. Diese Schicht aus TiO₂ wird gemäß der vorliegenden Erfindung in eine Schicht aus TiO_{2-x} mit $0,001 \leq x < 0,05$ überführt, wie es weiter unten beschrieben wird.

Vorzugsweise ist daher das erfindungsgemäße Interferenzpigment derart ausgebildet, dass sich die Schicht aus TiO_{2-x} mit den oben angeführten Beschränkungen für x auf einem transparenten, plättchenförmigen Träger befindet. Insbesondere umhüllt die Schicht aus TiO_{2-x} den plättchenförmigen Träger vollständig.

Dabei stellt die Schicht aus TiO_{2-x} gemäß der vorliegenden Erfindung die äußerste, optisch aktive, anorganische Schicht auf dem plättchenförmigen Träger dar. Als optisch aktive Schichten werden in Interferenzpigmenten solche Schichten angesehen, die auf Grund ihrer optischen Dicke (Produkt aus geometrischer Dicke und Brechzahl des Materials) einen eigenständigen Beitrag zur Interferenzfarbe liefern können. Das ist bei hochbrechenden Materialien ($n \geq 1,8$) ab einer geometrischen Schichtdicke von etwa 10 nm der Fall, bei niedrig brechenden Materialien ($n < 1,8$) dagegen erst ab einer geometrischen Schichtdicke von etwa 20 nm.

Nicht zu den optisch aktiven Schichten zählen beispielsweise übliche Nachbeschichtungen, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein können und Pigmenten bei Bedarf eine bessere Einarbeitung in die jeweiligen Applikationsmedien ermöglichen.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten transparenten, plättchenförmigen Trägern handelt es sich um natürliche oder synthetische Glimmerplättchen, Plättchen aus Kaolin, Sericit oder Talk, Glasplättchen, Borosilikatplättchen, Al_2O_3 -Plättchen oder Gemische aus zwei oder mehreren von diesen. Bevorzugt werden natürlicher oder synthetischer Glimmer eingesetzt. Neben einer Transparenz im oben beschriebenen Sinne sind solche Plättchen außerdem auch farblos oder nahezu farblos. Deren Ausdehnung in Länge und Breite liegt, wie bei den erfindungsgemäßen Interferenzpigmenten selbst, im Bereich zwischen 2 und 250 μm , vorzugsweise zwischen 2 und 100 μm , und insbesondere zwischen 5 und 60 μm . Die Dicke der

Trägerplättchen liegt im Bereich von 0,2 bis 1,5 μm , insbesondere im Bereich von 0,3 bis 1 μm .

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das erfindungsgemäße Interferenzpigment aus einem plättchenförmigen Träger und einer den Träger umhüllenden Schicht aus TiO_{2-x} , mit x in den vorab genannten Bereichen. Die Schicht aus TiO_{2-x} liegt dabei kristallin vor und kann sowohl in der Anatasmodifikation als auch in der Rutilmodifikation vorliegen.

10

Es ist dem Fachmann bekannt, dass eine Rutilmodifikation von TiO_2 durch Dotierung der Schicht mit SnO_2 oder durch Unterschichten einer TiO_2 -Schicht mit einer Schicht aus SnO_2 begünstigt werden kann. Dies trifft auch auf die sauerstoffdefizitäre TiO_{2-x} -Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung zu. Vorteilhafterweise befindet sich daher zwischen dem transparenten, plättchenförmigen Träger und der Schicht aus TiO_{2-x} eine zusätzliche Schicht aus SnO_2 . Um die Rutilisierung der Schicht aus TiO_{2-x} beeinflussen zu können, befindet sich die Schicht aus SnO_2 direkt unterhalb der Schicht aus TiO_{2-x} .

15

20

Für die Induzierung einer Rutil-Kristallphase in der TiO_{2-x} -Schicht ist es ausreichend, wenn eine SnO_2 -Schicht mit sehr geringer Schichtdicke unterhalb der TiO_{2-x} -Schicht vorhanden ist. Die geometrische Schichtdicke dieser SnO_2 -Schicht liegt daher im Bereich von 0,5 bis 15 nm, insbesondere von 1 bis 10 nm, womit diese Schicht ebenfalls eine optisch nicht aktive Schicht gemäß der obigen Definition darstellt.

25

Alternativ oder zusätzlich zu einer derartigen SnO_2 -Schicht zwischen TiO_{2-x} -Schicht und Träger kann die TiO_{2-x} -Schicht in einer bevorzugten Ausführungsform mit 0,1 bis 3 Mol-% Sn dotiert sein.

30

TiO₂-Schichten auf Trägerplättchen, die so beschichtet als Interferenzpigmente eingesetzt werden sollen, lassen sich nach bekannten Verfahren in Schichtdicken bis zu etwa 170 nm homogen und in guter Qualität erzeugen. Damit sind Interferenzfarben der II. Ordnung gut herstellbar. Für besonders intensive Interferenzfarben III. Ordnung ist jedoch die einfache Erhöhung der Schichtdicke der TiO₂-Schicht durch den simplen Auftrag größerer Materialmengen und verlängerte Auffällzeiten der Titanoxidhydrate auf den Träger nicht ausreichend, da die auf den Träger aufgebrauchte TiO₂-Schicht mit über 170 nm hinaus zunehmender Schichtdicke poröser und mechanisch instabiler wird.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht daher die TiO_{2-x}-Schicht aus zwei oder drei Teilschichten, wobei die Teilschichten aus TiO_{2-x} jeweils durch eine Zwischenschicht aus einem transparenten Material mit einer Brechzahl n voneinander separiert sind, wobei $n < 1,8$ ist und die Zwischenschicht jeweils eine geometrische Schichtdicke $d \leq 15$ nm aufweist. Dabei ist auf dem plättchenförmigen Träger ein System ausgebildet, welches aus zwei Teilschichten mit einer Zwischenschicht oder aus drei Teilschichten mit zwei Zwischenschichten mit jeweils einer äußeren, abschließenden Teilschicht aus TiO_{2-x} besteht.

Als Material für die Zwischenschichten sind transparente, farblose Materialien mit einer Brechzahl $n \leq 1,8$ geeignet, die sich gut auf eine Schicht aus TiO_{2-x} aufbringen lassen. Als geeignete Materialien kommen insbesondere SiO₂, Al₂O₃, Siliziumoxidhydrat, Aluminiumoxidhydrat, MgF₂, oder Gemische aus zwei oder mehreren von diesen in Frage. Besonders bevorzugt besteht die Zwischenschicht oder die Zwischenschichten aus SiO₂. Durch die geringe Schichtdicke von 0,5 bis maximal 15 nm und die geringe Brechzahl zählen solche Schichten zu den optisch nicht aktiven Schichten im Sinne der obigen Definition. Sie dienen zur mechanischen Stabilisierung der optisch aktiven TiO_{2-x}-Schicht und gestatten den Aufbau einer qualitativ hochwertigen TiO_{2-x}-Schicht im Bereich von Interferenz-

5 farben III. Ordnung. Die geometrische Gesamtdicke von derart stabilisierten TiO_{2-x} -Schichten kann 170 nm deutlich überschreiten und kann eine Stärke von bis zu 350 nm erreichen.

10 Als Beispiel für ein Grün III. Ordnung in der Gesamtschichtdicke (300 nm) ist daher eine Aufteilung in 2 oder 3 Teilschichten aus TiO_{2-x} möglich, von denen (bei insgesamt zwei Teilschichten aus TiO_{2-x} mit einer Zwischenschicht) eine Teilschicht eine geometrischen Dicke von 160 nm und die zweite Teilschicht eine geometrische Dicke von 140 nm aufweist, oder eine Aufteilung in drei Teilschichten aus TiO_{2-x} , die jeweils eine geometrische Dicke von 100 nm aufweisen, mit insgesamt zwei Zwischenschichten, die die Teilschichten jeweils voneinander separieren.

15 Eine Zwischenschicht kann aber auch zwei TiO_{2-x} -Teilschichten gleicher geometrischer Dicke voneinander trennen. Auch diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist bevorzugt.

20 Die Teilung der TiO_{2-x} -Schicht in Teilschichten hat neben der erzielbaren höheren Farbstärke der Interferenzfarben und der Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Gesamtschicht aus TiO_{2-x} noch den weiteren Vorteil, dass die elektrische Leitfähigkeit der jeweiligen TiO_{2-x} -Teilschichten unterschiedlich gestaltet werden kann. Da jede Teilschicht separat von TiO_2 in TiO_{2-x} überführt werden muss, kann durch die jeweils unterschiedliche
25 Gestaltung der Bedingungen für die erforderliche Reduktionsreaktion das Sauerstoffdefizit in den einzelnen Teilschichten unterschiedlich stark ausfallen. Bei Verminderung des Sauerstoffdefizits in der oder den trägernahen TiO_{2-x} - Teilschicht(en) erhöht sich die Transparenz des Gesamtpigmentes
30 weiter, ohne dass die Gesamtleitfähigkeit des erfindungsgemäßen Interferenzpigmentes stark vermindert wird, da die Leitfähigkeit der Pigmente im Wesentlichen durch die Leitfähigkeit der äußeren Schicht bestimmt wird.

Werden die trägernahen TiO_{2-x} -Teilschichten jedoch keiner reduzierenden
Behandlung unterzogen, ist in diesen Teilschichten (1. oder 1. und 2.
5 Teilschicht aus TiO_{2-x} auf dem Träger) $x=0$. Das heißt es handelt sich um
eine oder zwei stöchiometrische TiO_2 -Schicht(en) und lediglich die äußere,
abschließende Teilschicht aus TiO_{2-x} genügt der Bedingung $0,001 \leq x <$
10 $0,05$. Interferenzpigmente dieses Aufbaus zeigen eine besonders hohe
Transparenz bei gleichzeitig hoher Farbstärke und halbleitende elektrische
Eigenschaften. Insbesondere bei Gesamtschichtdicken der TiO_{2-x} -Schicht
von größer als 200 nm ist diese Ausführungsform besonders bevorzugt.

Auch bei den vorab beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden
Erfindung ist es bevorzugt, wenn zumindest unterhalb der ersten TiO_{2-x} -
15 Teilschicht auf dem Träger, also zwischen Teilschicht und Träger, noch
eine SnO_2 -Schicht aufgebracht ist, welche wie vorab beschrieben
ausgestaltet ist und welche die Rutilmodifikation in der darauf folgenden
 TiO_{2-x} -Teilschicht begünstigt.

20 Vorzugsweise ist eine solche SnO_2 -Schicht unterhalb jeder TiO_{2-x} -
Teilschicht aufgebracht. Darüber hinaus kann, alternativ oder zusätzlich zur
 SnO_2 -Schicht, eine, zwei oder jede der TiO_{2-x} -Teilschichten mit 0,1 bis 2
Mol.-% Zinn dotiert sein, was besonders bevorzugt ist.

25 Die geometrische Gesamtdicke der TiO_{2-x} -Schicht auf dem Träger beträgt
erfindungsgemäß 50 bis 350 nm, insbesondere 60 bis 300 nm.
Die geometrische Dicke der äußeren, abschließenden TiO_{2-x} -Teilschicht auf
dem Träger beträgt 30 bis 200 nm, vorzugsweise 50 bis 150 nm.

30 Bei allen vorab genannten Ausführungsformen gemäß der vorliegenden
Erfindung ist die Rutilphase in der TiO_{2-x} -Schicht bevorzugt.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente mit hoher Farbstärke und elektrisch halbleitfähigem Verhalten.

10 Zur Herstellung dieser Pigmente wird ein transparentes, plättchenförmiges Interferenzpigment, welches aus TiO_2 besteht, oder welches aus einem beschichteten transparenten, plättchenförmigen Träger, welcher auf seiner äußeren Oberfläche eine Schicht aus TiO_2 aufweist, besteht, in einer Gasphase unter Zusatz eines Reduziergases über einen Zeitraum im Bereich von 5 bis 60 Minuten thermisch behandelt, wobei das TiO_2 zu TiO_{2-x} umgesetzt wird und $0,001 \leq x < 0,05$ ist.

15 Besonders bevorzugt wird x im Bereich $0,01 \leq x \leq 0,04$ eingestellt.

20 Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ist ein plättchenförmiges Interferenzpigment, welches aus TiO_2 besteht, oder ein Interferenzpigment, welches aus einem plättchenförmigen Träger besteht, der zumindest auf seiner äußeren Oberfläche mit einer TiO_2 -Schicht beschichtet ist.

25 Als TiO_2 bzw. TiO_2 -Schicht wird hier auch ein Material oder eine Schicht bezeichnet, die ganz oder überwiegend aus Titandioxidhydrat besteht, weil eine Trocknung der entsprechenden Oxidhydratschicht ohne Kalzinierung nicht immer verlässlich zu einer Titandioxidschicht führt, sondern aus Titandioxidhydrat bestehen oder eine Mischzusammensetzung aus Titandioxid und Titandioxidhydrat aufweisen kann. Die aufgebrauchte und getrocknete Titandioxidschicht kann direkt dem erfindungsgemäßen Verfahren unterzogen werden, kann aber auch zunächst bei höherer Temperatur unter Luft geglüht und in einem weiteren Schritt erfindungsgemäß reduzierend behandelt werden.

30

Interferenzpigmente aus TiO_2 können kommerziell erhalten oder beispielsweise auch nach dem vorab beschriebenen Verfahren gemäß WO
5 93/08237 hergestellt werden.

Die Herstellung von Interferenzpigmenten, die auf einem Träger zumindest mit einer äußeren Schicht aus TiO_2 beschichtet sind, erfolgt nach den üblichen Verfahren zur Herstellung von Interferenzpigmenten mittels
10 vorzugsweise nasschemischer Verfahren. 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.

15 Dazu werden die Substratplättchen in Wasser suspendiert. Das Aufbringen einer TiO_2 -Schicht erfolgt dabei vorzugsweise analog zu dem in US 3,553,001 beschriebenen Verfahren. Dabei wird eine wässrige Titansalzlösung langsam zu einer Suspension des zu beschichtenden Pigmentes
20 gegeben, die Suspension auf 50 bis 100 °C erhitzt und der pH-Wert im Bereich von 0,5 bis 5,0 durch gleichzeitige Zugabe einer Base, beispielsweise einer wässrigen Ammoniumhydroxidlösung oder einer wässrigen Alkalihydroxidlösung, nahezu konstant gehalten. Wenn die gewünschte TiO_2 -Schichtdicke auf den Pigmentplättchen erreicht ist, wird die Zugabe
25 der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Da die Zugabe der Titansalzlösung so langsam erfolgt, dass eine quasi vollständige Abscheidung des Hydrolyseproduktes auf den Pigmentplättchen erfolgt, kommt es praktisch nicht zu Nebenfällungen. Das Verfahren ist als Titrationsverfahren bekannt.

30 Wird eine Schicht aus TiO_2 aufgebracht, die in mehrere Teilschichten mit Zwischenschichten aus einem niedrig brechenden Material unterteilt ist, erfolgt das Aufbringen der niedrig brechenden Schicht, bei der es sich vorzugsweise um eine SiO_2 -Schicht (kann aus Siliziumdioxid, Silizium-

dioxidhydrat oder einer Mischung daraus bestehen) handelt, beispielsweise wie folgt:

5

Für die Aufbringung einer SiO_2 -Schicht wird in der Regel eine Natrium- oder Kaliumwasserglaslösung eingesetzt. Die Ausfällung einer Siliziumdioxid- bzw. Siliziumdioxidhydratschicht erfolgt bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 10, vorzugsweise von 7 bis 9.

10

Vorzugsweise wird dabei das vorab bereits mit einer Schicht, die aus TiO_2 oder TiO_{2-x} besteht, beschichtete Trägerteilchen in Wasser suspendiert und die Suspension auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 100°C erhitzt. Der pH-Wert wird im Bereich von 6 bis 10 eingestellt und durch gleichzeitige Zugabe einer verdünnten Mineralsäure, beispielsweise von HCl , HNO_3 oder H_2SO_4 , konstant gehalten. Zu dieser Suspension wird eine Natrium- oder Kaliumwasserglaslösung gegeben. Sobald die gewünschte Schichtdicke an SiO_2 auf dem beschichteten Substrat erhalten ist, wird die Zugabe der Silikatlösung gestoppt und der Ansatz für weitere 0,5 Stunden nachgerührt.

15

20

25

Alternativ kann eine hydrolytische Beschichtung mit SiO_2 auch unter Verwendung organischer Siliziumverbindungen, wie beispielsweise TEOS, in einem sauer oder basisch katalysierten Verfahren über eine Sol-Gel-Reaktion erfolgen. Auch hierbei handelt es sich um ein nasschemisches Verfahren.

30

Als äußerste optisch aktive Schicht wird in jedem Falle eine TiO_2 -Schicht aufgebracht.

Die Überführung der TiO_2 -Schicht in TiO_{2-x} erfolgt erfindungsgemäß unter schwach reduzierenden Bedingungen im Gasstrom. Diesem wird ein Reduziergas zugesetzt und die Pigmente darin über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten thermisch behandelt.

Besitzt das Ausgangspigment eine Mehrschichtstruktur durch Aufteilung einer TiO_2 -Schicht in zwei oder drei TiO_2 -Teilschichten mit jeweiliger Unterbrechung dieser Teilschichten durch eine optisch nicht aktive Zwischenschicht aus einem niedrig brechenden Material, wie vorab beschrieben, so kann die Überführung der TiO_2 -Teilschichten in TiO_{2-x} -Teilschichten wahlweise in der Art erfolgen, dass jede der Teilschichten separat in eine TiO_{2-x} -Schicht überführt wird, deren Zusammensetzung der Bedingung $0,001 \leq x < 0,05$ genügt (die Belegung mit allen weiteren Schichten erfolgt dann jeweils nach dem Reduzierschritt), oder aber die trägernahen TiO_2 -Teilschicht oder die beiden trägernahen TiO_2 -Teilschichten (1 und/oder 2. TiO_2 -Teilschicht auf dem Träger) werden keiner reduzierenden Behandlung unterworfen, so dass in diesen Schichten x gleich 0 ist, während die äußerste TiO_2 -Teilschicht des Ausgangspigmentes der reduzierenden Behandlung wie beschrieben unterworfen wird und in dieser Schicht die Bedingung $0,001 \leq x < 0,05$ gilt. Im Sinne einer hohen Verfahrensökonomie ist die letztere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, wenn die resultierende TiO_{2-x} -Schicht insgesamt eine hohe geometrische Schichtdicke (>170 nm) aufweisen soll.

Es ist vorteilhaft, wenn die Pigmente bei der Reduktion in Bewegung gehalten werden. Die thermische Behandlung kann dabei beispielsweise in einem gasdichten Drehrohrföfen unter Durchleitung des Gasstroms oder in einem Wirbelbettreaktor unter Durchleitung des Gasgemischs durch die Wirbelschicht stattfinden.

Erfindungsgemäß ist es von besonderer Bedeutung, dass bei der Reduktion von TiO_2 keine niederen Titanoxide, Titansuboxide oder Magnéli-Phasen gebildet werden. Die Reduktion findet daher unter sehr schwach reduzierenden Bedingungen kontrolliert statt. So ist beispielsweise der Gehalt an Reduziergas im Gasgemisch gegenüber allgemein üblichen Reduzierbedingungen vermindert.

5 Der Anteil an Reduziergas im Gasgemisch liegt im Bereich von 0,05 bis 10 Vol.%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Gasgemischs. Dabei wird der Anteil an Reduziergas abhängig von der Reaktionstemperatur gestaffelt.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzte Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 400°C bis 800°C und ist damit auch vergleichsweise moderat. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird, umso geringer muss erfindungsgemäß der Anteil an Reduziergas im Gasgemisch sein, damit es nicht zur Ausbildung von Titansuboxiden kommt. Bei niedrigerer Reaktionstemperatur im vorab genannten Bereich kann dagegen der Gehalt an Reduziergas im Gasgemisch höher gewählt werden.

15 So kann der Anteil an Reduziergas im Gasgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 400°C 5 bis 10 Vol.% betragen, während er bei einer Reaktionstemperatur von 800°C lediglich im Bereich von 0,05 bis <5 Vol.% liegen darf.

20 Insbesondere werden im Detail vorzugsweise die folgenden Abstimmungen von Reaktionstemperatur und Reduziergasanteil im Gasgemisch vorgenommen:

$T \leq 550^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 500^\circ\text{C}$: Reduziergasanteil: 5-10 Vol.%, insbesondere 5-8 Vol.%,

$T \leq 650^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 600^\circ\text{C}$: Reduziergasanteil: 2-5 Vol.%,

25 $T \leq 750^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\leq 700^\circ\text{C}$: Reduziergasanteil: 1-2 Vol.%,

$T \leq 800^\circ\text{C}$, Reduziergasanteil: 0,05-1 Vol.%.

30 Unter Einhaltung der genannten Bedingungen für die Reduktion kommt es nicht zur Ausbildung von Titansuboxiden in der TiO_2 -Schicht, sondern lediglich zur Ausbildung eines Sauerstoffdefizits, so dass die entstehende Schicht die Zusammensetzung TiO_{2-x} mit $0,001 \leq x < 0,05$ aufweist.

Im Röntgendiffraktogramm der entsprechenden Pigmentproben ist lediglich die jeweilige Kristallmodifikation Anatase und/oder Rutil zu finden.

Als Reduziergas können Wasserstoff, Ammoniak oder Kohlenwasserstoffverbindungen mit 1 bis 4 C-Atomen (C_1 - C_4) eingesetzt werden. Diese sind dem Fachmann als Reduziergase bekannt, werden in der Regel ansonsten jedoch mit höherem Anteil im Gasstrom eingesetzt. Als C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffverbindungen kommen insbesondere Methan, Ethylen oder Propanon im Betracht. Als Trägergase kommen insbesondere Stickstoff oder Argon in Frage, die die weiteren Bestandteile des Gasgemischs darstellen. Besonders bevorzugt wird Formiergas (N_2/H_2) mit dem oben genannten geringen Anteil an Wasserstoff eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente können auch durch Glühen der Ausgangspigmente im Vakuum erhalten werden. Allerdings sind in diesem Falle die reduzierenden Bedingungen und damit die endgültige Zusammensetzung der TiO_{2-x} -Schicht schwerer zu kontrollieren. Aus diesem Grunde ist eine reduzierende Behandlung im Vakuum nicht bevorzugt.

Nach der thermischen Behandlung werden die erhaltenen Interferenzpigmente entweder unter den vorhandenen reduzierenden Bedingungen oder unter Schutzgas abgekühlt und klassiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Sensoren, Sicherheitsanwendungen, Fußbodenbelägen, Textilien, Folien, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz, als Photohalbleiter, in pigmenthaltigen Formulierungen, Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

Bedingt durch ihre hohe Interferenzfarbstärke und Transparenz 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 halb-
5 leitende elektrische Eigenschaften verfügen, die sie insbesondere für den Einsatz in technischen Anwendungen, die elektrisch halbleitfähige Beschichtungen erfordern, aber auch ganz besonders für die Anwendung in verschiedenen Sicherheitsprodukten geeignet machen, die gelegentlich zur
10 Abprüfung von Sicherheitsmerkmalen elektrisch leitfähige oder halbleitfähige Pigmente in Beschichtungen benötigen. Solche Sicherheitsprodukte sind beispielsweise Banknoten, Schecks, Kreditkarten, Aktien, Pässe, Ausweisdokumente, Führerscheine, Eintrittskarten, Wertmarken, Steuermarken, etc., um nur einige zu nennen.

15 Beim Einsatz der Pigmente in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobil-
lacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb-, oder Flexodruck sowie Lacke in Außenanwendungen. Für die Herstellung von Druckfarben ist eine
20 Vielzahl von Bindern, insbesondere wasserlösliche, aber auch lösemittelhaltige 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
25 Lacke handeln, wobei die Auswahl der Lackbestandteile dem Allgemeinwissen des Fachmannes unterliegt.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können ebenso vorteilhaft zur Herstellung von elektrisch halbleitfähigen Kunststoffen und Folien eingesetzt
werden, und zwar für alle dem Fachmann bekannten Anwendungen, die
30 eine elektrische Halbleitfähigkeit erfordern. Als Kunststoffe eignen sich dabei alle 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, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive
10 enthalten. Unter Trockenpräparaten sind auch Präparate 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
15 von etwa 0,2 bis 80 mm auf.

Bedingt durch ihre halbleitenden Eigenschaften lassen sich die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente mit besonderem Vorteil beispielsweise in antistatisch ausgerüsteten dekorativen Oberflächen einsetzen. Neben den
20 durch den Herstellungsprozess gut steuerbaren elektrischen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente transparent, ohne Eigenabsorption und von hoher Interferenzfarbstärke, so dass sie zur Farbgebung für ansonsten transparente, dielektrische Schichten in den vorab beschriebenen Anwendungsbereichen optimal verwendbar sind und nicht
25 mit absorbierenden Farbmitteln oder anderen Effektpigmenten gemischt werden müssen, um dem Anwendungsmedium neben den halbleitenden Eigenschaften auch eine ansprechende Farbgebung unter Beibehaltung der Transparenz des Anwendungsmediums zu verleihen.

30 Die Kombination von optisch attraktiven Interferenzfarben und halbleitenden Eigenschaften in einem einzigen Pigment macht die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente besonders geeignet zur Anwendung in Sicherheitsprodukten. Sie verfügen über ansprechende Interferenzfarben im Gold-, Rot-, Grün-, und Blau-Bereich, die vorher für halbleitfähige

Pigmente nicht zur Verfügung standen. Da es sich bei den erfindungsgemäßen Pigmenten um nicht absorbierende Effektpigmente handelt, sind sie problemlos und sehr vorteilhaft in Sicherheitsanwendungen mit Interferenzpigmenten kombinierbar, die über den gleichen Schichtaufbau und die gleiche Farbgebung der Interferenzfarben verfügen, aber anstatt der TiO_{2-x} -Schicht oder der TiO_{2-x} -Schichten ausschließlich TiO_2 -Schichten aufweisen.

10

So können kombinierte Sicherheitsmerkmale erstellt werden, die beispielsweise aus zwei benachbarten Feldern bestehen, von denen eines in einer Beschichtung ein Interferenzpigment gemäß der vorliegenden Erfindung enthält, während das benachbarte Feld ein herkömmliches Interferenzpigment gleicher Größe, Zusammensetzung, Schichtaufbau und Interferenzfarbe in einer Beschichtung enthält mit dem einzigen Unterschied, dass keine der TiO_2 -Schicht(en) des Vergleichspigmentes der Bedingung TiO_{2-x} mit $0,001 \leq x < 0,05$ genügt, sondern aus stöchiometrischem TiO_2 besteht. Während die Farbgebung und selbst die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Pigmente in dem ersten und zweiten Feld völlig übereinstimmen, unterscheiden sich beide Felder durch ihre elektrischen Eigenschaften, die sich bei dem mit den erfindungsgemäßen Interferenzpigmenten beschichteten Feld mit Detektoren durch beispielsweise Messung des elektrischen Widerstands der Schicht oder durch Mikrowellenabsorption als verstecktes Sicherheitsmerkmal identifizieren lassen.

15

20

25

Besonders bevorzugt erfolgt die Anwendung der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente in Sicherheitsprodukten, die zu ihrer Prüfung dem Einfluss eines elektromagnetischen Feldes ausgesetzt werden. In einer solchen Anwendung zeigen die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente beispielsweise eine Dämpfung oder auch Reflexion von hochfrequenten elektromagnetischen Feldern sowie eine gezielte Veränderung der elektrischen Flussdichte in einer ansonsten dielektrischen Beschichtung im elektrischen Feld. Dies ist auch bei Pigmentkonzentrationen unterhalb der

30

Perkolationsschwelle der Fall. Bei der Abprüfung unsichtbarer Sicherheitsmerkmale für Sicherheitsprodukte ist dies von besonderem Vorteil, da die
5 erfindungsgemäßen Interferenzpigmente beispielsweise zur Ablenkung von Feldlinien in elektrischen Feldern verwendet werden können, wodurch eine lokale Verstärkung des elektromagnetischen Feldes erzielt werden kann (ein so genannter „Hot Spot“). Mit Hilfe solcher Hot Spots können beispielsweise elektrolumineszierende Stoffe zum Leuchten gebracht werden.
10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Sicherheitsprodukt, welches die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente enthält.

Die Konzentration der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente im jeweiligen Anwendungsmedium ist von den dort gewünschten Eigenschaften
15 bezüglich Farbgebung und elektrischer Leitfähigkeit abhängig und kann vom Fachmann jeweils auf der Basis üblicher Rezepturen gewählt werden.

Obwohl die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente über attraktive optische und elektrisch halbleitende Eigenschaften verfügen und damit als
20 alleinige Effektpigmente in verschiedensten Anwendungen einsetzbar sind, ist es selbstverständlich möglich und je nach Anwendungszweck auch vorteilhaft, sie bei Bedarf mit organischen und/oder anorganischen Farbstoffen und/oder elektrisch leitfähigen Materialien und/oder anderen, nicht elektrisch leitfähigen Effektpigmenten zu mischen. Darüber hinaus können
25 sie auch untereinander in verschiedenen Farbstellungen oder mit verschiedenen halbleitenden Eigenschaften gemischt werden, wenn sich daraus für die Anwendung Vorteile ergeben. Die Mischungsverhältnisse sind hierbei nicht limitiert, solange die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pigmente durch die zugemischten Fremdpigmente nicht negativ
30 beeinflusst werden. Die erfindungsgemäßen Pigmente können in jedem Verhältnis mit anwendungsüblichen Zusatzstoffen, Füllstoffen und/oder Bindemittelsystemen gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmente weisen optisch attraktive, bunte Interferenzfarben von hoher Farbstärke und elektrisch halbleitende Eigenschaften auf, sind transparent und bis in den Bereich des nahen Infrarotlichtes hinein nahezu frei oder völlig frei von Eigenabsorption. Neben üblichen Anwendungen halbleitfähiger Pigmente eignen sie sich daher insbesondere für die Erzeugung sichtbarer und unsichtbarer multipler Sicherheitsmerkmale in Sicherheitsanwendungen.

10

Die vorliegende Erfindung soll nachfolgend an Hand von Beispielen erläutert, aber nicht auf diese beschränkt werden.

Beispiele:

15

Beispiele 1-3:

100 g gemahlener und klassierter Glimmer (10-50 μm , d_{90} 25 μm) werden in 1900 ml entmineralisiertem Wasser suspendiert. Der Suspension werden im sauren Milieu bei 75°C unter Rühren langsam 100 ml einer Lösung aus 0,75 g konzentrierter HCl und 2,2 g SnCl_4 in Wasser zugegeben. Durch gleichzeitige Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert konstant gehalten. Anschließend wird noch 30 min. bei 75°C nachgerührt, danach bei pH 1,6 durch langsame Zugabe einer wässrigen TiCl_4 -Lösung (400g/l TiCl_4) und Konstanthalten des pH-Wertes mit 32%-iger Natronlauge mit TiO_2 beschichtet. Die Beschichtung wird nach Erreichen folgender Farbpunkte abgebrochen:

25

Beispiel 1: Gold

Beispiel 2: Rot

30

Beispiel 3: Blau

Anschließend wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung neutralisiert. Die erhaltenen Pigmente werden über eine Nutsche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 140°C getrocknet.

Die getrockneten Pigmente werden einer thermischen Behandlung unter den in Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen unterworfen.

5

Beispiel 4:

Herstellung eines Pigmentes mit optisch inaktiver SiO_2 -Zwischenschicht:

100 g gemahlener und klassierter Glimmer (10-50 μm , d_{90} 25 μm) werden in 1900 ml entmineralisiertem Wasser suspendiert. Der Suspension werden im sauren Milieu bei 75°C unter Rühren langsam 100 ml einer Lösung aus 0,75 g konzentrierter HCl und 2,2 g SnCl_4 in Wasser zugegeben. Durch gleichzeitige Zugabe von Natronlauge wird der pH-Wert konstant gehalten. Anschließend wird noch 30 min. bei 75°C nachgerührt, danach bei pH 1,6 durch langsame Zugabe einer wässrigen TiCl_4 -Lösung (400g/l TiCl_4) und Konstanthalten des pH-Wertes mit 32%-iger Natronlauge mit TiO_2 beschichtet. Beim Farbendpunkt Grün II. Ordnung wird die Zugabe abgebrochen, 30 min. nachgerührt und der pH-Wert mit Natronlauge auf 7,5 eingestellt.

20 Anschließend wird bei pH 7,5 eine ca. 12%ige Natronwasserglaslösung in Wasser zudosiert bis insgesamt 2,5 g SiO_2 zugegeben sind. Danach wird 15 min. nachgerührt, mit Salzsäure wieder ein pH-Wert von 1,6 eingestellt und die Zugabe von TiCl_4 -Lösung fortgesetzt, bis der Farbendpunkt Grün III. Ordnung erreicht ist. Anschließend wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung neutralisiert. Das erhaltene Pigment wird über eine Nutsche abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 140°C getrocknet. Die SiO_2 -Zwischenschicht befindet sich bei ca. 2/3 der geometrischen TiO_2 -Schichtdicke. Das erhaltene grüne Interferenzpigment wird gemäß den in Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen einer thermischen Reaktion unterworfen.

30

Tabelle 1:

Thermische Behandlung unter reduzierenden Bedingungen

	Beispiel	Pigment aus Bsp.	Atmosphäre	Temperatur	Dauer
5	5 (Vergl.)	1	Luft	750°C	30 min.
	6 (Vergl.)	2	Luft	750°C	30 min.
	7 (Vergl.)	3	Luft	750°C	30 min.
	8 (Vergl.)	4	Luft	750°C	30 min.
10	9 (Erf.)	1	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	500°C	30 min.
	10(Erf.)	2	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	500°C	30 min.
	11(Erf.)	3	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	500°C	30 min.
	12(Erf.)	4	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	500°C	30 min.
	13(Erf.)	2	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	500°C	10 min.
15	14(Erf.)	2	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	450°C	30 min
	15(Erf.)	2	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	550°C	30 min
	16(Erf.)	3	N ₂ /H ₂ (5% H ₂)	450°C	30 min
	17(Erf.)	2	N ₂ /2%C ₂ H ₄	500°C	30 min
	18(Erf.)	2	N ₂ /2%C ₂ H ₄	550°C	60 min
20	19(Erf.)	3	N ₂ /2%C ₂ H ₄	500°C	60 min
	20(Erf.)	2	N ₂ /0,5%Aceton	500°C	30 min
	21(Erf.)	2	N ₂ /H ₂ (1% H ₂)	750°C	30 min
	22(Erf.)	3	N ₂ /H ₂ (1% H ₂)	750°C	30 min
	23(Vergl.)	3	N ₂	750°C	30 min

25

Beispiel 24:

Prüfung der elektrischen Eigenschaften im Lackfilm:

Die nach der thermischen Behandlung entsprechend Tabelle 1 erhaltenen

Pigmente werden in NC-Lack dispergiert (12 % Collodium/Butylacrylat in

einem Lösemittelgemisch). Mit der Lackzubereitung werden PET-Folien

beschichtet. Die Konzentration der Pigmente in der trockenen Lackschicht

beträgt 48,1 Gew.-%, die Schichtdicke der Lackschicht 50 µm. Nach Trock-

nung der Lackschichten wird mit Hilfe einer Federzungenelektrode (1 cm

Elektrodenabstand, Länge 10 cm) der Oberflächenwiderstand bei einer

30

5 Messspannung von 1000 V gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Ein Vergleichslackfilm ohne leitfähiges Pigment zeigt einen spezifischen Widerstand von $> 10^{12}$ Ohm.

Beispiel 25:

Prüfung der koloristischen Eigenschaften:

10 Proben der Pigmente gemäß Tabelle 1 werden in NC-Lack gemäß Beispiel 24 dispergiert (1,7 Gew.% Pigment im Lack). Der Lack wird dann mit einer Nassschichtdicke von 500 μm auf schwarz/weiße Pappkarten aufgezogen und getrocknet. Die getrocknete Schicht hat eine Dicke von 40 μm und eine Pigmentmassekonzentration (PMK) von 12,3 %. Die Karten werden dann mit einem Spektrophotometer (ETA-Optik der Fa. Steag Optik) in Reflexion unter folgenden Winkeln vermessen:

15 $45^\circ/90^\circ$ über schwarz und weiß sowie $75^\circ/95^\circ$ über schwarz, wobei der Winkel 90° die Senkrechte zur Ebene der Karte darstellt.

Aus den Rohdaten der Messungen werden dann die L^* -, a^* -, b^* -Werte ermittelt. Der L^* -Wert über Weiß ist ein Maß für die Körperfarbe des Pigmentes. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

20

Tabelle 2:

Widerstände und farbmétrische Werte der Pigmente

25	Beispiel	Farbe	$L^*a^*b^*(s)$	$L^*45^\circ/90^\circ(w)$	Widerstand
	5 (Vergl.)	gold	152,0/6,8/76,0	85,8	> 1 TOhm
	6 (Vergl.)	rot	123,7/56/-7,2	85,6	> 1 TOhm
	7 (Vergl.)	blau	104,4/-11,9/-85,9	88,6	> 1 TOhm
	8 (Vergl.)	grün	113,1/-49,8/37,6	83,7	> 1 TOhm
30	9 (Erf.)	gold	150,2/6,1/74,3	82,9	14 MOhm
	10 (Erf.)	rot	123,5/53,9/-4,7	80,8	18 MOhm
	11 (Erf.)	blau	102,7/-9,6/-86,8	79,5	20 MOhm
	12 (Erf.)	grün	111,9/-47,8/85,9	81,9	45 MOhm
	13 (Erf.)	rot	123,2/55,5/-5,5	83,7	33 MOhm

	14 (Erf.)	rot	124,3/54,0/-4,8	80,0	27 MOhm
	16 (Erf.)	blau	102,7/-10,9/-87,0	78,9	50 MOhm
5	17 (Erf.)	rot	122,8/55,1/-5,0	83,3	22 MOhm
	21 (Erf.)	rot	123,3/53,7/-4,5	81,0	14 MOhm
	22 (Erf.)	blau	102,3/-3,2/-89,6	80,0	33 MOhm
	23 (Vergl.)	lila	92,0/31,4/-91,6	87,1	> 1 TOhm

10

Beispiel 26 (Vergleich):

Stark reduziertes Pigment mit dunkler Körperfarbe:

Das Pigment aus Beispiel 3 (blau) wird unter Formiergas (5% H₂) bei 900 °C 45 Minuten geglüht. Man erhält ein Pigment mit dunkler lila Körperfarbe.

15

Von dem Pigment werden Lackfolien und Lackkarten gemäß den Beispielen 24 und 25 hergestellt und vermessen. Der Widerstand der Folie beträgt 9,8 MOhm, der L*-Wert über Weiß 32. Der niedrige L*-Wert zeigt die starke Körperfarbe und das hohe Deckvermögen des Pigmentes an. Der elektrische Widerstand der Lackfolie ist nur unwesentlich geringer als die Widerstände der Lackfolien mit den erfindungsgemäßen transparenten Interferenzpigmenten. Für antistatisch-dissipative Beschichtungen sind alle Widerstände ausreichend niedrig.

20

Beispiel 27:

25

Bestimmung des Sauerstoffdefizits der Pigmente:

Mit Hilfe der Thermodifferentialanalyse wird die Massenänderung von Pigmentproben bestimmt. Dabei werden die Pigmentproben auf einer Waage unter Luft mit 10°C/min von Raumtemperatur auf 1000°C erhitzt.

30

Bis 300°C verlieren die Pigmente ihre Restfeuchte. Ab 400°C nehmen die reduzierten Pigmente durch Reoxidation an Masse zu. Aus der Massenzunahme ab 400°C wird das Sauerstoffdefizit errechnet.

Es werden folgende Pigmente untersucht:

	Beispiel 7 (Vergl.)	Zunahme: -0,1 %
	Beispiel 11 (Erf.)	Zunahme: 0,3 %
5	Beispiel 16 (Erf.)	Zunahme: 0,12 %
	Beispiel 26 (Vergl.)	Zunahme: 0,66 %

Die Pigmente enthalten ca. 48 Gew.% TiO_{2-x} . Bezogen auf den TiO_{2-x} -
Gehalt beträgt die Gewichtszunahme in Beispiel 11 0,625 %, in Beispiel 16
10 0,25 % und in Beispiel 26 1,33 %. Daraus ergeben sich folgende
Zusammensetzungen:

	Beispiel 7	: TiO_2
	Beispiel 11	: $\text{TiO}_{1,96}$
	Beispiel 16	: $\text{TiO}_{1,98}$
15	Beispiel 26	: $\text{TiO}_{1,93}$

20

25

30

Patentansprüche

- 5 1. Transparentes, elektrisch halbleitfähiges plättchenförmiges Interferenzpigment, enthaltend eine Schicht aus TiO_{2-x} , wobei $0,001 \leq x < 0,05$ ist.
2. Interferenzpigment gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Schicht aus TiO_{2-x} auf einem transparenten, plättchenförmigen
10 Träger befindet.
3. Interferenzpigment gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem plättchenförmigen Träger um natürliche oder synthetische Glimmerplättchen, Plättchen aus Kaolin, Sericit oder
15 Talk, Glasplättchen, Borosilikatplättchen, Al_2O_3 -Plättchen oder Gemische aus zwei oder mehreren von diesen handelt.
4. Interferenzpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es aus einem plättchenförmigen
20 Träger und einer den Träger umhüllenden Schicht aus TiO_{2-x} besteht.
5. Interferenzpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus TiO_{2-x} aus zwei oder drei Teilschichten besteht, wobei die Teilschichten jeweils durch eine
25 Zwischenschicht aus einem transparenten Material mit einer Brechzahl n voneinander separiert sind, wobei $n < 1,8$ ist und die Zwischenschicht jeweils eine geometrische Schichtdicke $d \leq 15$ nm aufweist, und wobei auf dem plättchenförmigen Träger ein System aus zwei Teilschichten mit einer Zwischenschicht oder aus drei Teilschichten mit zwei
30 Zwischenschichten mit jeweils einer äußeren, abschließenden Teilschicht aus TiO_{2-x} ausgebildet ist.
6. Interferenzpigment gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in allen Teilschichten aus TiO_{2-x} $0,001 \leq x < 0,05$ ist.

- 5 7. Interferenzpigment gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass nur in der äußeren, abschließenden Teilschicht aus TiO_{2-x} $0,001 \leq x < 0,05$ ist.
- 10 8. Interferenzpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenschicht aus SiO_2 , Al_2O_3 , Siliziumoxidhydrat, Aluminiumoxidhydrat, MgF_2 , oder aus Gemischen von zwei oder mehreren von diesen besteht.
- 15 9. Interferenzpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sich zwischen dem transparenten, plättchenförmigen Träger und der Schicht aus TiO_{2-x} eine zusätzliche Schicht aus SnO_2 befindet, wobei sich die Schicht aus TiO_{2-x} direkt auf der Schicht aus SnO_2 befindet.
- 20 10. Interferenzpigment gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus TiO_{2-x} mit 0,1 bis 3 Mol-% Sn dotiert ist.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung eines Interferenzpigmentes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein transparentes, plättchenförmiges Interferenzpigment, welches aus TiO_2 besteht, oder welches aus einem beschichteten transparenten, plättchenförmigen Träger, welcher auf einer äußeren Oberfläche eine Schicht aus TiO_2 aufweist, besteht, in einer Gasphase unter Zusatz eines Reduziergases über einen Zeitraum im Bereich von 5 bis 60 Minuten thermisch behandelt wird, wobei das TiO_2 zu TiO_{2-x} umgesetzt wird und $0,001 \leq x < 0,05$ ist.
- 30 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung in einem Gasgemisch durchgeführt wird, welches einen Anteil an dem Reduziergas von 0,05 bis 10 Vol.-% aufweist.

- 5 13. Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Reduziergas um Wasserstoff, Ammoniak oder eine Kohlenwasserstoffverbindung mit C₁-C₄ handelt und das Gasgemisch des Weiteren Stickstoff oder Argon enthält.
- 10 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Kohlenwasserstoffverbindung um Methan, Ethylen oder Propanon handelt.
- 15 15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Behandlung bei einer Temperatur im Bereich von 400°C bis 800°C ausgeführt wird.
- 16 16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Reduziergas im Gasgemisch bei einer Temperatur von 800°C 0,05 bis <5 Vol.-% und bei einer Temperatur von 400°C 5 bis 10 Vol.% beträgt.
- 20 17. Verwendung von transparenten, elektrisch halbleitfähigen, plättchenförmigen Interferenzpigmenten gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, Sensoren, Sicherheitsanwendungen, Fußbodenbelägen, Textilien, Folien, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, zur Lasermarkierung, im Wärmeschutz, als Photohalbleiter, in pigmenthaltigen
25 Formulierungen, Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.
- 30 18. Verwendung gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Interferenzpigmente mit organischen und/oder anorganischen Farbmitteln und/oder elektrisch leitfähigen Materialien und/oder nicht elektrisch leitfähigen Effektpigmenten im Gemisch eingesetzt werden.

5 19. Verwendung gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet,
dass die Interferenzpigmente in Sicherheitsprodukten eingesetzt
werden, die dem Einfluss eines elektromagnetischen Feldes ausgesetzt
werden.

10 20. Sicherheitsprodukt, enthaltend Interferenzpigmente gemäß einem oder
mehreren der Ansprüche 1 bis 10.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/001435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/00 C01G23/04 C09C1/36
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09C C01G
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 735 115 A1 (BASF AG [DE]) 2 October 1996 (1996-10-02) cited in the application column 4, line 18 - line 21; claims 1,2 column 2, line 53 - column 4, line 2 -----	1-20
X	WO 2005/071018 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 4 August 2005 (2005-08-04) page 6, line 4 - line 30; example 1 -----	1-20
X	WO 95/33009 A1 (BASF AG [DE]; SCHMID RAIMUND [DE]; MRONGA NORBERT [DE]; KALIBA CLAUS []) 7 December 1995 (1995-12-07) page 3, line 16 - page 4, line 45; example 1 ----- -/--	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 September 2014	Date of mailing of the international search report 18/09/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/001435

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/43347 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ANDES STEPHANIE [DE]; HOCK SABINE [DE]; BRENNE) 20 November 1997 (1997-11-20) example 3 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/001435

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0735115	A1	02-10-1996	DE 19511697 A1	02-10-1996
			EP 0735115 A1	02-10-1996
			ES 2155149 T3	01-05-2001
			JP 3557308 B2	25-08-2004
			JP H08283601 A	29-10-1996
			US 5624487 A	29-04-1997

WO 2005071018	A1	04-08-2005	CA 2553029 A1	04-08-2005
			EP 1704188 A1	27-09-2006
			JP 2007520598 A	26-07-2007
			US 2005154082 A1	14-07-2005
			WO 2005071018 A1	04-08-2005

WO 9533009	A1	07-12-1995	AT 159974 T	15-11-1997
			CA 2191621 A1	07-12-1995
			DE 4419089 A1	07-12-1995
			EP 0763074 A1	19-03-1997
			ES 2108582 T3	16-12-1997
			FI 964780 A	29-11-1996
			JP H10502949 A	17-03-1998
			US 5693135 A	02-12-1997
			WO 9533009 A1	07-12-1995

WO 9743347	A1	20-11-1997	BR 9702271 A	20-07-1999
			CA 2226507 A1	20-11-1997
			CN 1193334 A	16-09-1998
			CZ 9800048 A3	15-04-1998
			DE 19618562 A1	13-11-1997
			EP 0842229 A1	20-05-1998
			JP H11510551 A	14-09-1999
			TW 406120 B	21-09-2000
			US 5985020 A	16-11-1999
			WO 9743347 A1	20-11-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C09C1/00 C01G23/04 C09C1/36
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C09C C01G

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 735 115 A1 (BASF AG [DE]) 2. Oktober 1996 (1996-10-02) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 21; Ansprüche 1,2 Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 4, Zeile 2 -----	1-20
X	WO 2005/071018 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 4. August 2005 (2005-08-04) Seite 6, Zeile 4 - Zeile 30; Beispiel 1 -----	1-20
X	WO 95/33009 A1 (BASF AG [DE]; SCHMID RAIMUND [DE]; MRONGA NORBERT [DE]; KALIBA CLAUS []) 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Seite 3, Zeile 16 - Seite 4, Zeile 45; Beispiel 1 ----- -/--	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. September 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/09/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, Eric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/43347 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; ANDES STEPHANIE [DE]; HOCK SABINE [DE]; BRENNE) 20. November 1997 (1997-11-20) Beispiel 3 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/001435

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0735115	A1	02-10-1996	DE 19511697 A1 02-10-1996
			EP 0735115 A1 02-10-1996
			ES 2155149 T3 01-05-2001
			JP 3557308 B2 25-08-2004
			JP H08283601 A 29-10-1996
			US 5624487 A 29-04-1997

WO 2005071018	A1	04-08-2005	CA 2553029 A1 04-08-2005
			EP 1704188 A1 27-09-2006
			JP 2007520598 A 26-07-2007
			US 2005154082 A1 14-07-2005
			WO 2005071018 A1 04-08-2005

WO 9533009	A1	07-12-1995	AT 159974 T 15-11-1997
			CA 2191621 A1 07-12-1995
			DE 4419089 A1 07-12-1995
			EP 0763074 A1 19-03-1997
			ES 2108582 T3 16-12-1997
			FI 964780 A 29-11-1996
			JP H10502949 A 17-03-1998
			US 5693135 A 02-12-1997
			WO 9533009 A1 07-12-1995

WO 9743347	A1	20-11-1997	BR 9702271 A 20-07-1999
			CA 2226507 A1 20-11-1997
			CN 1193334 A 16-09-1998
			CZ 9800048 A3 15-04-1998
			DE 19618562 A1 13-11-1997
			EP 0842229 A1 20-05-1998
			JP H11510551 A 14-09-1999
			TW 406120 B 21-09-2000
			US 5985020 A 16-11-1999
			WO 9743347 A1 20-11-1997
