

(19)



Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: **AT 405 838 B**

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1385/88

(51) Int.Cl.⁶ : **C09C 1/28**
C09D 17/00, C03C 1/04

(22) Anmeldetag: 26. 5.1988

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1999

(45) Ausgabetag: 25.11.1999

(56) Entgegenhaltungen:

AT 1386388 DE 3507595A EP 50936A1

(73) Patentinhaber:

KOLB HANS DIPL.ING. DR.
A-8600 BRUCK/MUR, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

KOLB HANS DIPL.ING. DR.
BRUCK/MUR, STEIERMARK (AT).

(54) VERWENDUNG VON PLÄTTCHENFÖRMIGEN LUFTSPALTINTERFERENZPIGMENTEN

(57) Beschrieben wird die Verwendung von plättchenförmigen Luftspaltinterferenzpigmenten mit eng aneinanderliegenden Schichten mittel- bis niedrigbrechender Minerale mit zwischengelagerten Luftspalten von unter 1 µm Stärke zur Pigmentierung, Effektgebung, Farbgebung und Ausnutzung der Plättchenstruktur bei Pigmentpasten, Farben und Lacken auf Basis organischer und anorganischer Bindemittel, Papier und Pappe, Baustoffen, Kunststoffen, Legierungen und Schmelzungen, Keramiken und Gläsern, Dachbeschichtungen und Körperpflegemitteln.

AT 405 838 B

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung plättchenförmiger Pigmente, die sich durch einen neuen, charakteristischen Aufbau von bisher bekannten Pigmenten unterscheiden.

Gemäß DIN 55944 werden Farbmittel in anorganische und organische Farbmittel eingeteilt. Zu den anorganischen Farbmitteln zählen die anorganischen Pigmente, die weiter in anorganische Weißpigmente (z.B. Bariumsulfat, Titandioxid, Zinkoxid), anorganische Buntpigmente (z.B. Chromgelb, Eisenoxid, Cobaltblau), anorganische Schwarzpigmente (z.B. Eisenoxidschwarz, Pigmentruß), anorganische Leuchtpigmente (z.B. phosphoreszierende Pigmente, fluoreszierende Pigmente) und anorganische Glanzpigmente unterteilt werden. Zu der letztgenannten Gruppe gehören die folgenden Untergruppen:

10 Metalleffektpigmente:

Diese Pigmente basieren im wesentlichen auf rein metallischer Reflexion. Ohne im einzelnen auf die Theorie der metallischen Reflexion einzugehen, ist diese auch als Brechung aufzufassen, doch tritt infolge des sehr hohen Brechungsquotienten des Metalles das Licht nur einen sehr kurzen Weg, in der Größenordnung weniger Angström, in die Oberfläche ein und wird dann zurückgeworfen. Beispiele für derartige Metalleffektpigmente sind Aluminium sowie Kupferzink-Legierungen.

Perlglanzpigmente:

20 Perlglanzpigmente weisen ein plättchenförmiges Substrat auf, das ein Durchmesser/Dicken-Verhältnis von mindestens 1:50, meistens jedoch 1:100 und darüber aufweist und das mit einer dünnen Schicht eines hochlichtbrechenden Oxids bedeckt ist. Zwischen dem plättchenförmigen Substrat und der aufgetragenen Oxidschicht muß ein hoher Brechungsquotientenunterschied gegeben sein, etwa wie bei Glimmer 1,5 und Rutil 2,6 bis 2,9 oder anderen Metalloxiden bis 3. Weiterhin muß die auf dem plättchenförmigen Substrat aufgetragene Oxidschicht dicht und ohne Luftschicht anliegen. Die Dicke der Oxidschicht muß so beschaffen sein, daß oberflächlich infolge der hohen Brechungsquotientenunterschiede reflektierte Lichtstrahlen zur Interferenz gelangen. Beispiele für derartige Perlglanzpigmente sind Titandioxid auf Glimmer, siehe hierzu beispielsweise

- 30 - DE 31 51 354 A1,
- DE 31 51 355 A1,
- DE 32 35 017 A1,
- EP 01 142 695 A1 und
- DE 35 17 430 A1.

Die Perlglanzpigmente stellen somit Interferenzpigmente dar, in welchen die vorstehend angeführten Merkmale verwirklicht sind. Der Effekt der Perlglanzpigmente ist wesentlich von der Korngröße bzw. vom Plättchendurchmesser abhängig. Bei einem Durchmesser unter 15 µm weisen die Perlglanzpigmente nur einen matten, diffusen, nicht sehr starken Perleffekt und ein gutes Deckvermögen auf, bei Korngrößen zwischen 5 und 25 µm haben sie einen Seidenglanz und ein mäßiges Deckvermögen, bei einer Korngröße zwischen 10 und 40 µm haben sie einen ausgeprägten Perlglanz und ein mittleres Deckvermögen, bei einer Korngröße zwischen 3 und 10 µm haben sie einen schimmernden Perlglanz mit einem geringen Deckvermögen und bei einer Korngröße zwischen 20 und 200 µm haben sie einen Flitterglanz mit einem schlechten Deckvermögen. Unter Deckvermögen wird hierbei die Deckkraft auf einer normativen Unterlage bei Einrühren des jeweiligen Pigmentes in ein durchsichtiges oder filmbildendes organisches Bindemittel verstanden, wobei festzuhalten ist, daß derartige Pigmente nur in organischen Bindemitteln Anwendung finden können, nicht aber in anorganischen Bindemitteln.

Bunte Interferenzpigmente:

Die bunten Interferenzpigmente können in zwei Gruppen unterteilt werden:

50 Feuergefärbte Metallbronzen, die dadurch erhalten werden, daß Metalle durch oxidative Behandlung der Oberfläche mit einer dünnen metalloxidischen Schicht überzogen werden, welche wegen der geringen Dicke lichtdurchlässig ist. Der metallreflektierende Untergrund reflektiert das durch die Oxidschicht durchtretende Licht nahezu vollständig und es tritt im eindringenden und reflektierten Strahl eine Interferenz ein, die im Zusammenhang mit der Oxidfarbe zu Farbeffekten führt. Bei den feuergefärbten Metallbronzen treten Interferenzfarben klarer Art auf, die etwa einen Goldton, einen Silberton, einen Rotton, einen Grünton usw. hervorrufen, wogegen die zuvor erwähnten Perlglanzpigmente einen Buntperlglanz zeigen.

Bunt-Perlglanzpigmente (Mehrschichtinterferenz-Absorptions-Pigmente):

Hier treffen die gleichen Voraussetzungen zu wie bei den Perlglanzpigmenten, zusätzlich zur Titandio-
 Oxidschicht kommt jedoch noch eine weitere Schicht eines lichtdurchlässigen, aber lichtabsorbierenden
 5 Oxids, wie Eisenoxid oder Chromoxid, hinzu. Beispiele für derartige Pigmente sind Eisenoxid über Titanoxid
 auf Glimmer. Je nach der Dicke der Oxidschichten entstehen Interferenzpigmente mit einem ausgesprochenen
 Metallcharakter, wie Silber, Gold, Bronze, oder auch ausgesprochen farbige Pigmente.

Luftspalt-Interferenzpigmente:

10 Die Luftspalt-Interferenzpigmente unterscheiden sich von den Perlglanzpigmenten und den bunten
 Interferenzpigmenten dadurch, daß die Farben durch zwischenliegende Luftspalten, die sehr klein sind, etwa
 im Bereich von $1/10 \mu\text{m}$ und noch wesentlich darunter, hervorgerufen werden. Die über und unter den
 Luftspalten liegende Materialschicht kann durchaus aus dem gleichen Material bestehen und damit auch
 15 den gleichen Brechungsquotienten aufweisen. Der Brechungsquotient selbst kann klein sein und etwa in der
 Größenordnung von 1,5 bis 1,6 liegen (Biotit 1,6 bis 1,66; Muskovit 1,55 bis 1,64; Vermikulit 1,58;
 Pyrophyllit 1,55 bis 1,6; Talk 1,58 bis 1,54). Das Durchmesser/Dicken-Verhältnis des plättchenförmigen
 Substrats kann bis zu 1:50 betragen. Charakteristisch für die neuen Luftspaltinterferenzpigmente sind die
 folgenden Parameter: Das Substrat muß plättchenförmig sein; das Durchmesser/Dicken-Verhältnis des
 20 Plättchens kann deutlich unter 50 liegen; im Plättchen selbst müssen feine Luftspalten mit deutlich unter 1
 μm Stärke vorhanden sein, sodaß das Plättchen aufgebaut ist aus plättchenförmiger Festsubstanz-Luftspalt-
 plättchenförmiger Festsubstanz; der Brechungsquotient des plättchenförmigen Substrats kann niedrig sein,
 etwa um 1,5 oder darunter liegen; im Gegensatz zu den Perlglanzpigmenten und den bunten Interferenzpig-
 25 menten können nach der Herstellung der Luftspaltinterferenzpigmente diese einer Nachmahlung unterzogen
 werden, wobei mit den Korngrößen bis an die kleinste Einheit herangegangen werden kann, in welcher noch
 mindestens ein Schichtpaket aus Festsubstanz-Luftspalt-Festsubstanz enthalten ist. Ferner muß keine so
 hohe Planparallelität zwischen Ober- und Unterseite des Plättchens vorhanden sein wie bei Perlglanzpig-
 menten oder Bunt-Perlglanzpigmenten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung von plättchenförmigen Luftspaltinter-
 30 ferenzpigmenten mit eng aneinanderliegenden Schichten mittel- bis niedrigbrechender Minerale mit zwi-
 schengelagerten Luftspalten von unter $1 \mu\text{m}$ Stärke zur Pigmentierung, Effektgebung, Farbgebung und
 Ausnutzung der Plättchenstruktur bei Pigmentpasten, Farben und Lacken auf Basis organischer und
 anorganischer Bindemittel, Papier und Pappe, Baustoffen, Kunststoffen, Legierungen und Schmelzungen,
 Keramiken und Gläsern, Dachbeschichtungen und Körperpflegemitteln.

35 Im erfindungsgemäß verwendeten Luftspalt-Interferenzpigment tritt dann, wenn das jeweilige Substrat
 gefärbt ist, bei den Interferenzen Festsubstanz-Luftspalt-Festsubstanz oder Festkörper-Gas-Festkörper eine
 bestimmte additive Farbe hinzu. Wenn etwa das Substrat mit niedrigem Brechungsquotienten eine etwa
 graue bis bläuliche Tönung hat, so entsteht ein Silbereffekt, weist das Substrat eine bräunliche Tönung auf,
 so entsteht ein Goldeffekt, hat das Substrat eine grünliche Tönung, so entsteht ein Silber-Bronze-Effekt.

40 Wie bereits erwähnt, darf der Luftspalt $1 \mu\text{m}$ nicht überschreiten. Würde er zu groß, so tritt bei der
 Einbettung des Pigments in ein Bindemittel dieses in den Luftspalt ein. Mit dem Eintreten des organischen
 Bindemittels in den Luftspalt würde dieser jedoch eliminiert und dadurch der angestrebte Glanzeffekt
 zwangsläufig verschwinden.

45 Obgleich es Minerale mit betont plättchenförmiger Ausbildung in den verschiedenen Mineralgruppen
 gibt, ist diejenige der Silikate von besonderer Bedeutung. Innerhalb der Gruppe der Silikate kommt
 wiederum im vorliegenden Zusammenhang den Phyllosilikaten (Blattsilikaten) spezielles Interesse zu, bei
 denen der wesentliche Baustein der Silikate, der SiO_4 -Tetraeder, in Ringen zweidimensional vernetzt ist.
 Phyllosilikate zeichnen sich durch eine plättchenförmige Ausbildung und eine vorzügliche Spaltbarkeit
 50 senkrecht zur Plättchenachse aus. Grundsätzlich lassen sich bei den Phyllosilikaten zwei Strukturelemente
 unterscheiden, nämlich eine Tetraederschicht (Si, Al, Fe^3) und eine Oktaederschicht mit oktaedrischen
 mittelgroßen Kationen. Durch variable Kombination der Oktaeder- und der Tetraederschichten können die
 Phyllosilikate systematisch aufgebaut werden, wobei es zur Einteilung in Zweischicht-, Dreischicht- und
 Vierschichtminerale kommt. Spezifische Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Phyllosilikate sind
 Glimmer, Hydroglimmer, Illite, Muskovit, Biotit, Phlogopit, Pyrophyllit, Chlorite und Talk.

55 Die erfindungswesentliche Ausbildung eng aneinander liegender Schichten mittel- bis niedrigbrechender
 Minerale mit zwischengelagerten, höchstens $1 \mu\text{m}$ starken dünnen Luftspalten kann dadurch herbeigeführt
 werden, daß Drei- und Vierschichtphyllosilikate einer Temperaturbehandlung oberhalb der H_2O -, OH- oder
 Fluor-OH-Entweichungstemperatur unterzogen werden. Bei einer Temperaturbehandlung wird zuerst ledig-

lich Wasser bis zu einer Temperatur von etwa 250 °C ausgetrieben, ab einer Temperatur im größeren Bereich von 400 bis 500 °C dann auch OH und F. Später entstehen neue Phasen, wobei zwischen dem Austritt der OH-Ionen aus dem Gitter und dem Entstehen der neuen Phasen auch mehrere 100 °C Temperaturdifferenz bestehen können. Wesentlich ist es, daß weder durch den Austritt des Wassers noch durch den Austritt von OH und F ein radikaler Gitterzusammenbruch und eine Neuorientierung eintreten muß. Gleichzeitig mit dem Austritt des H₂O, OH und F gehen farbliche Veränderungen vor sich (Goldeffekte, Silbereffekte, Perlmuttereffekte). Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop haben gezeigt, daß beispielsweise eine Temperaturbehandlung von Chloriten bei 900 bis 1.000 °C zu Phasenneubildungen führt, wobei die Chlorite in dünne laminaire Blättelebündel aufgebrochen sind, d.h., die einzelnen Plättchen weisen sehr dünne, kleine Luftspaltschichten auf. Es kommt oft zur Ausbildung orientierter Enstatitschichten mit kleinen Glimmer- und/oder Quarzzwischenlagen, welche paketweise durch dünne Luftschichten getrennt sind. Eine Goldfärbung tritt dadurch ein, daß an den einzelnen Luftschichten Reflexionen auftreten, welche zu Phasendifferenzen führen, die Phasendifferenzfarbe durch die Absorption des bräunlichen Enstatits beeinflußt wird, sodaß letztendlich ein Goldschimmer entsteht.

Durch Variation des Brechungsquotienten, Variation der einzelnen Schichtpaketticken zwischen dem Luftspalt und Variation der Absorptionsverhältnisse (Durchlichtfarben) lassen sich Farbeffekte in breitem Spiele erzeugen.

In weiterer Ausgestaltung des Herstellungsverfahrens hat sich gezeigt, daß eine Manipulation der Farbe durch Behandlung der Phyllosilikate mit Chemikalien bewirkt werden kann. Die Behandlung kann vor und/oder nach der Temperaturbehandlung erfolgen und kann mit Säuren, bevorzugt Salzsäure, oder durch Zuführung von Fremdionen vorgenommen werden, zweckmäßig als Behandlung in entsprechenden Salzlösungen, als hydrothermale Behandlung oder als Druckbehandlung oder Vakuumbehandlung in derartigen Salzlösungen.

Die Temperaturbehandlung kann sowohl in normaler Luft, in inerten Gasen, in reduzierender Atmosphäre oder in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt werden. Durch Anwendung verschiedener Atmosphären bei der Temperaturbehandlung entstehen besondere Effekte dadurch, daß Ionensorten mit mehreren Wertigkeiten in bestimmte Wertigkeiten gezwungen werden. Beispielsweise kann bei einem Chlorit, der bei einer Temperaturbehandlung in oxidierender Atmosphäre (Luft) einen Goldeffekt annimmt (dreiwertiges Eisen), durch Temperaturbehandlung in inerter Atmosphäre ein Silbereffekt (zweiwertiges Eisen) erreicht werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten plättchenförmigen Luftspaltinterferenzpigmente geben beim Mahlen keine Veränderung. Sie sind verwitterungsbeständig und chemisch inert und eignen sich daher zur Anwendung auf den verschiedensten Gebieten, insbesondere zur Pigmentierung, Effektgebung, Farbgebung und Ausnutzung der Plättchenstruktur bei Pigmentpasten, Farben und Lacken auf Basis organischer und anorganischer Bindemittel, Papier und Pappe, Baustoffen, Kunststoffen, Legierungen und Schmelzungen, Keramiken und Gläsern, Dachbeschichtungen und Kosmetika (Körperpflegemittel). Infolge des niedrigen Brechungsquotienten und der geringen Lichtdispersion treten Bindemittelersetzungen wie bei Titandioxidmodifikationen nicht auf.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten plättchenförmigen Luftspaltinterferenzpigmente kann wie folgt vorgegangen werden:

Aus dem bergmännisch gewonnen Rohgut wird die Kornfraktion 0,125 bis 0,5 mm ausgesiebt und einer Schwerkraftsortierung unterworfen. Die Fraktion mit vorwiegend plättchenförmigem Material wird einer Starkfeld-Magnetscheidung aufgegeben und die magnetische Fraktion wird abgetrennt. Dieses Konzentrat wird bei 500 bis 1.100 °C kalziniert; die Brenndauer richtet sich nach Kornverteilung und Zusammensetzung. Das kalzinierte Produkt wird gemahlen und in die gewünschten Kornfraktionen gesiebt.

Die Anwendung der neuen Luftspaltinterferenzpigmente wird in den nachfolgenden Beispielen veranschaulicht:

BEISPIEL 1 -Lack für Fußbodenbeschichtungen

20 Gew.-%	Luftspaltinterferenzpigment verschiedener Feinheit, je nach Effekt
50 Gew.-%	Säurehärtendes Bindemittel, z.B. Viamin HP 364 (Formeldehydharz)
20 Gew.-%	Lösungsmittel
10 Gew.-%	Paratoluolsulfonsäure (Härter)

BEISPIEL 2 -Effektlack für Wandbeschichtungen

	20 Gew.-%	Luftspaltinterferenzpigment verschiedener Feinheit, je nach Effekt
	15 Gew.-%	H ₂ O
5	0,2 Gew.-%	Pigmentverteiler A (Netzmittel)
	0,2 Gew.-%	NH ₃
	0,1 Gew.-%	Preventol (Fungizid)
	0,4 Gew.-%	Tylose MH 2000 XP (Verdicker)
	0,3 Gew.-%	Nopco 8034 E (Entschäumer)
10	1 Gew.-%	Texanol (Filmbildehilfsmittel)
	62,8 Gew.-%	Acronal 290 D (Bindemittel auf Basis Polymersäureester)

BEISPIEL 3 - Effektbeschichtung für Dekorplatten auf anorganischer Bindemittelbasis:

15	15,6 Gew.-%	Wasser
	18,6 Gew.-%	Natrosol 250 H 4 BR,2 %ige Lösung (Bindemittel auf Basis Hydroxyethylcellulose)
	0,5 Gew.-%	VP Hydropalat 3043 (Netzmittel)
	0,2 Gew.-%	Nopco 8034 E (Entschäumer)
	1,0 Gew.-%	Texanol (Koalescent)
20	0,6 Gew.-%	Betolin Quart 10 (Stabilisator)
	8,5 Gew.-%	Acronal 290 D (Dispersion, Bindemittel)
	30 Gew.-%	Betolin EP 219 (Wasserglas, Bindemittel)
	25 Gew.-%	Luftspaltinterferenzpigment (gold, silber)

25 Kunststoffe und Gießharze lassen sich beispielsweise aus 70 Gew.-% Polyesterharz und 30 Gew.-% Luftspaltinterferenzpigment formulieren. Ein Dekorharz, beispielsweise für Surfbretter, kann aus 98 Gew.-% Gießharz und 2 Gew.-% Luftspaltinterferenzpigment aufgebaut werden.

Im Papier- und Pappesektor lassen sich die neuen Luftspaltinterferenzpigmente beispielsweise als Abstreumittel von Tapeten anwenden, auf dem Keramikgebiet können die neuen Pigmente in die Glasur oder direkt in den Scherben eingelagert werden.

30

Patentansprüche

1. Verwendung von plättchenförmigen Luftspaltinterferenzpigmenten mit eng aneinanderliegenden Schichten mittel- bis niedrigbrechender Minerale mit zwischengelagerten Luftspalten von unter 1 µm Stärke zur Pigmentierung, Effektgebung, Farbgebung und Ausnutzung der Plättchenstruktur bei Pigmentpasten, Farben und Lacken auf Basis organischer und anorganischer Bindemittel, Papier und Pappe, Baustoffen, Kunststoffen, Legierungen und Schmelzungen, Keramiken und Gläsern, Dachbeschichtungen und Körperpflegemitteln.

40

45

50

55