



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 15 628 T2 2004.04.29**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 914 387 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 15 628.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/01243**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 912 442.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/041584**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **24.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.05.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C09C 1/00**

C09D 7/12, C09D 11/00, C08K 3/00,

A61K 7/00

(30) Unionspriorität:

8471297 19.03.1997 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FI, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

NOGUCHI, Tamio, Iwaki-shi, Fukushima-ken, JP

(54) Bezeichnung: **HOCHCHROMATISCHES ORANGE PERLGLANZPIGMENT**

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

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

Beschreibung

[Technisches Gebiet]

[0001] Die Erfindung betrifft ein neues orangefarbenes Perlglanzpigment aus einem auf einem plättchenförmigen Substrat aufgetragenen eisenoxidhaltigen Metalloxid, wobei das Metalloxid als feine kugelförmige Teilchen vorliegt, welches sich als Färbemittel sowohl für technische Erzeugnisse, wie Farben und Kunststoffe, als auch auf anderen Gebieten wie beispielsweise der Kosmetik eignet.

[Stand der Technik]

[0002] Als orangefarbenes Pigment ist bisher nur ein Cadmiumpigment bekannt. Das Cadmiumpigment ist das Pigment aus einer festen Lösung von Cadmiumsulfid (CdS) als Hauptkomponente und entsprechenden Anteilen an Zinksulfid (ZnS), Cadmiumselenid und Quecksilbersulfid (HgS). Das Cadmiumpigment wurde aufgrund seiner Einschätzung als Färbemittel einer praktisch unübertroffenen hohen Klarheit für unzählige Anwendungen eingesetzt (Tsunashima, et al.: Latest Applied Pigment Technology, Seite 24, C. M. C. Co., Ltd.). Seitdem Cadmium jedoch als Umweltgift erkannt wurde, verzichtet man fast vollständig darauf.

[0003] Andererseits sind zwar schon Pigmente kommerziell erhältlich oder vorgeschlagen worden, die ein mit Eisenoxid bzw. mit einem wie im folgenden beschriebenen eisenoxidhaltigen Metalloxid beschichtetes plättchenförmiges Substrat enthalten, doch ist bis jetzt noch kein orangefarbenes Perlglanzpigment entwickelt worden.

[0004] Bereits bekannt ist ein transparentes Farbpigment aus Glimmerteilchen mit einer Beschichtung von Eisenoxid und/oder Eisenoxidhydrat (siehe die eigene japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 1-60511). Dabei handelt es sich jedoch um ein orangefarbenes Pigment mit hoher Transparenz und geringem Deckvermögen, da sich unter dem Rasterelektronenmikroskop zeigt, daß das Eisenoxid aus nadelförmigen Kristallen mit einem Durchmesser von bis zu 0,1 bis 0,2 Mikron besteht, was zu einer starken Streuung von Reflexionslicht führt.

[0005] Die Perlglanzpigmente aus Glimmer oder ähnlichen Teilchen mit einer Eisenoxidbeschichtung werden von Merck als eine Produktreihe unter dem Handelsnamen „IRIODIN 500“ hergestellt und für praktische Anwendung vertrieben. Dabei handelt es sich jedoch nicht um Perlglanzpigmente mit einem orangenen Farbton hoher Sättigung. Im Zusammenhang mit zwei Pigmentsortimenten, welche Glimmer als plättchenförmiges Substrat sowie Beschichtungen aus Titanoxid oder Eisen(III)-oxid als beschichtendes Metalloxid enthalten, berichten Thurn-Müller et. al. über die „a“- (bedeutet rot wenn positiv und grün wenn negativ) und „b“-Werte (bedeutet gelb wenn positiv und blau wenn negativ) der von jedem dieser Pigmente mit Variation der Beschichtungsmenge (oder der optischen Dicke) erzeugten Hunter-Farbtöne (Kontakte Nr. 2, Seiten 35–43, 1992). Nach allgemeiner Auffassung wird der wünschenswerteste orangene Farbton mit der höchsten Sättigung dann erzielt, wenn die Maximalwerte von „a“ und „b“ zusammenfallen. Nach dieser Literatur zeigen Pigmente auf Basis von titanoxidbeschichtetem Glimmer ausschließlich Interferenzfarben, dabei ist jedoch aus den Variationen der Werte „a“ und „b“ ersichtlich, daß die Maximalwerte von „a“ und „b“ bezüglich keiner Interferenzfarbe zusammenfallen und es somit keinen Bereich gibt, in dem eine orangene Interferenzfarbe mit hoher Sättigung erzeugt wird. Auch mit Eisen(III)-oxid beschichtete Glimmerpigmente sind schon untersucht worden, wobei dazu der jeweilige Wert „a“ und „b“ der mit den Absorptionswerten von Eisen(III)-oxid kombinierten Interferenzfarbe (Komplementärfarben zu den Absorptionsfarben) variiert wurde. Dabei variieren die Farben zwar von Bronze bis Kupfer und von Kupfer bis Sienna, zeigen jedoch wie die Pigmente in dem titanoxidhaltigen System keine Übereinstimmung zwischen den Maximalwerten von „a“ und „b“.

[0006] Auch ein Rotpigment mit einem orangenen bis blauroten Farbton ist schon vorgeschlagen worden, das zumindest zum Teil aus flächenartigen Eisenoxidteilchen oder aus flächenartigen Teilchen mit einer Beschichtung aus Eisenoxid und einer Aluminiumverbindung oder aus einer einen Verbund aus Eisenoxid und Aluminiumoxid enthaltenden Aluminiumverbindung besteht, wobei die Beschichtung eine entsprechende optische Schichtdicke aufweist (siehe JP-OS. Hei 6-100794). Dieses Pigment weist eine durch die Doppelschichtstruktur hervorgerufene rötliche Farbe auf, d. h. eine Kombination aus Reflexion (komplementär) und Absorption des Eisenoxids, welches auf die flächenartigen Teilchen aufgetragen ist, mit der Interferenzfarbe der zweiten Schichtstruktur, wobei die Dicke der äußeren Aluminiumoxidschicht gesteuert wird. Die Kombinationsfarben aus Interferenz und Reflexion sollen eine rötliche Farbe hoher Sättigung mit einem viel schärferen Ton als die (Reflexions) farbe eines nur Eisenoxid enthaltenden Pigments ergeben. Das Pigment soll bei Austausch der äußeren Aluminiumoxidschicht gegen eine Verbundoxidschicht aus Eisen und Aluminiumoxiden eine Farbe mit noch weiter verbesserter Sättigung ergeben.

[0007] Aus EP 0 796 612 ist eine kosmetische Zusammensetzung bekannt, die zumindest zum Teil aus einem Füllstoff, einem Fettbindemittel und mindestens einem Nanopigment besteht, wobei das Nanopigment zumindest zum Teil aus einem Metalloxid besteht.

[0008] In EP 0 446 689 werden mit einem Metalloxid und mindestens 10 Gew.-% Aluminiumoxid beschichtete

plättchenförmige Substrate beschrieben, die in Emails, Glasuren und Dekorfarben Verwendung finden.

[0009] Diese Pigmente werden jedoch nach einem bekannten und häufig angewendeten Verfahren hergestellt, d. h. zersetzende Neutralisierung, dem Harnstoffverfahren (einheitliche Präzipitationsreaktion) oder thermische Hydrolyse hergestellt, wobei als Beschichtungsmaterialien für die Metallverbindungen Eisen- und Aluminiumsalze eingesetzt werden, jedoch kein Perlglanzpigment mit einer orangenen Farbe dabei erhältlich ist.

[0010] Da also als orangefarbenes Pigment nur das Cadmiumpigment bekannt ist, gibt es einen Bedarf an der Entwicklung eines unbedenklichen orangefarbenen Pigments hoher Sättigung als Ersatz dafür.

[Darstellung der Erfindung]

[0011] Mit der vorliegenden Erfindung konnte nun ein neues orangefarbenes Perlglanzpigment mit hohem Glanz und hoher Sättigung dadurch entwickelt werden, daß man die Oberflächen eines plättchenförmigen Substrats mit feinen sphärischen Metalloxydteilchen, im wesentlichen bestehend aus sphärischen Teilchen aus Eisenoxid mit einer zur Erzeugung eines gelbroten Farbtons geeigneten Größe, beschichtet.

[0012] Gegenstand der Erfindung sind somit ein neues orangefarbenes Perlglanzpigment, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung gemäß der folgenden Punkte 1) bis 6).

1) Orangefarbenes Perlglanzpigment aus einem auf einem plättchenförmigen Substrat aufgetragenen eisenoxidhaltigen Metalloxyd, wobei das Metalloxyd als feine kugelförmige Teilchen vorliegt und Eisenoxid in einer Menge von 40 bis 300 Gewichtsteilen, gerechnet als Fe_2O_3 und bezogen auf 100 Gewichtsteile des plättchenförmigen Substrats, enthält, erhältlich indem man eine Suspension des plättchenförmigen Substrats vor Zusatz von Eisensalz mit einem Sulfat und/oder Persulfat und/oder Polysulfat versetzt.

2) Orangefarbenes Perlglanzpigment nach Punkt 1), bei dem man eine Suspension des plättchenförmigen Substrats vor Zusatz von Eisensalz mit Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Ammoniumpersulfat oder Natriumpyrosulfat versetzt.

3) Orangefarbenes Perlglanzpigment aus einem auf einem plättchenförmigen Substrat aufgetragenen eisenoxidhaltigen Metalloxyd, wobei das Metalloxyd als feine kugelförmige Teilchen vorliegt und Eisenoxid in einer Menge von 40 bis 300 Gewichtsteilen, gerechnet als Fe_2O_3 und bezogen auf 100 Gewichtsteile des plättchenförmigen Substrats, höchstens 35 Gew.-% Aluminiumoxide, gerechnet als Al_2O_3 , und höchstens 2 Gew.-% Calciumoxide, gerechnet als CaO , und/oder höchstens 2 Gew.-% Magnesiumoxide, gerechnet als MgO , bezogen auf das Eisenoxid, gerechnet als Fe_2O_3 , enthält.

4) Verfahren zur Herstellung eines orangefarbenen Perlglanzpigments gemäß Punkt 1), bei dem man ein plättchenförmiges Substrat in eine wäßrige Suspension überführt, mit einem Sulfat und/oder einem Persulfat und/oder einem Polysulfat versetzt, unter Rühren erhitzt, bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von 2 bis 5 mit a) einer wäßrigen Lösung eines Eisen(III)-salzes und b) einer wäßrig-alkalischen Lösung versetzt, anschließend mit wäßrig-alkalischer Lösung auf einen pH-Wert von 8 bis 10 einstellt, abfiltriert, wäscht, trocknet und bei mindestens 500°C kalziniert.

5) Verfahren zur Herstellung eines orangefarbenen Perlglanzpigments gemäß Punkt 3), bei dem man eine wäßrige Suspension eines plättchenförmigen Substrats unter Rühren erhitzt, bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von 2 bis 5 mit a) einer wäßrigen Lösung aus einem Eisen(III)-salz und einem Magnesiumsalz und/oder einem Calciumsalz und b) einer wäßrig-alkalischen Lösung versetzt, mit weiterer wäßrig-alkalischer Lösung auf einen pH-Wert von 8 bis 10 einstellt, abfiltriert, wäscht, trocknet und bei mindestens 500°C kalziniert.

6) Farbe, Kunststoff oder Kosmetik, enthaltend ein orangefarbenes Perlglanzpigment gemäß einem der obigen Punkte 1) bis 3).

[0013] Der Erfindung liegt zur Erhöhung der Sättigung und des Perlglanzes eines orangenen Farbtons bei visueller Beobachtung die Entdeckung zugrunde, daß ein orangefarbenes Perlglanzpigment dadurch erhältlich ist, daß man die Größe oder Kristallform von Metalloxydteilchen, die Eisenoxid enthalten, als Beschichtung auf den Oberflächen eines plättchenförmigen Substrats kontrolliert und die Beschichtungsmenge auf eine optische Dicke einstellt, die dem Bereich entspricht, in dem eine rötliche Interferenzfarbe erzeugt wird (der Bereich zwischen den Maximalwerten von „a“ und „b“).

[0014] Im folgenden wird die Erfindung näher erläutert.

[0015] Als plättchenförmiges Substrat verwendet man erfindungsgemäß ein transparentes solches, wie Glimmer, Kunstglimmer, Glasschuppen oder plättchenförmiges Siliciumoxid, mit einer Teilchengröße von 1 bis 150 Mikron und einer Dicke von höchstens 5 Mikron und bevorzugt mit einer mittleren Dicke von höchstens 1 Mikron.

[0016] Verfahrensgemäß wird ein orangefarbenes Perlglanzpigment mit hohem Glanz und hoher Sättigung erfindungsgemäß wie folgt hergestellt. Zunächst wird ein plättchenförmiges Substrat in eine wäßrige Suspension überführt und auf mindestens 60°C erhitzt. Bevorzugt wird dabei auf eine Temperatur etwa zwischen 70°C und dem Siedepunkt der Suspension erhitzt. Anschließend kann man die Suspension wie im folgenden be-

schrieben zur Herstellung eines mit Eisenoxid beschichteten Perlglanzpigments mit einer wäßrigen Lösung eines Eisensalzes versetzen, bevorzugt wird aber ein Sulfat und/oder ein Persulfat und/oder ein Polysulfat (im folgenden einfach „Sulfatgruppen“) zugegeben. Als Sulfatgruppen eignen sich alle wasserlöslichen Salze, beispielsweise als Sulfate Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), Kaliumsulfat (K_2SO_4), Natriumsulfat (Na_2SO_4) und Kaliumaluminiumsulfat (Kaliumalum: $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$), als Persulfate Ammoniumpersulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) und Natriumpersulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) und als Polysulfate Kaliumpyrosulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) und Natriumpyrosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$). Wichtig ist die Zugabe der Sulfatgruppen vor dem Zutropfen eines Eisensalzes usw. Die genaue Wirkungsweise der Sulfatgruppen ist zwar noch nicht geklärt, beruht aber wohl darauf, daß deren Zugabe zu einer Erhöhung der Ionenstärke der Suspension führt und sie und die großen Anionen der Sulfatgruppen bei dem späteren Vorgang der Hydrolyse eines hinzugefügten Metallsalzes wie eines Eisensalzes am Bildungsschritt der Teilchen eines hydratisierten Metalloxids beteiligt sind und deren Größe beeinflussen. Die Einsatzmenge beträgt bezogen auf 1 mol eines später hinzuzutropfenden Eisensalzes 0,005 bis 0,1 mol, wobei allerdings auch andere Bedingungen zu berücksichtigen sind. Die Verwendung von weniger als 0,005 mol bewirkt nicht die erwünschte befriedigende Verbesserung bei der Sättigung eines orangenen Farbtons. Das heißt, daß es nicht möglich ist, hydratisierte Metalloxidteilchen als Vorstufe feiner sphärischer Metalloxidteilchen mit einem zur Erzeugung eines orangenen Farbtons geeigneten Durchmesser auszubilden. Von der Verwendung von mehr als 0,1 mol ist kein besseres Resultat zu erwarten, sie ist aber ohnehin produktionsökonomisch unerwünscht, denn jeder Überschuß verlängert das spätere Auswaschen der freien Salzform. Je kleiner das plättchenförmige Substrat, desto größer seine spezifische Oberfläche. Bevorzugt wird daher innerhalb des obigen Bereichs die größtmögliche Menge an Sulfatgruppen eingesetzt.

[0017] Danach werden der Suspension (a) eine wäßrige Lösung eines Eisen(III)-salzes und (b) eine davon getrennt hergestellte wäßrig-alkalische Lösung in entsprechenden Mengen hinzugegossen, wobei der pH-Wert der Suspension auf 2 bis 5 gehalten wird. Dabei kann man ein Perlglanzpigment mit noch besseren Eigenschaften erhalten, wenn man (a) die wäßrige Lösung eines Eisen(III)-salzes durch (c) eine durch Hinzufügen mindestens eines Metallsalzes aus der Reihe Aluminium-, Magnesium- und Calciumsalze zu einer wäßrigen Lösung eines Eisen(III)-salzes hergestellte, gemischte, wäßrige Lösung ersetzt. Als (b) die wäßrig-alkalische Lösung wird eine wäßrige Lösung aus beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Ammoniak eingesetzt. Nach deren Hinzugießen wird die Suspension mit einer weiteren Menge (b) der wäßrig-alkalischen Lösung bis zu einem pH-Wert von 8 bis 10 versetzt, abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei mindestens 500°C kalziniert, wobei man wie erwünscht ein Perlglanzpigment als trockenes Kalzinat erhält.

[0018] Als Eisen(III)-salz eignen sich alle löslichen Eisen(III)-salze, beispielsweise ein Chlorid, Sulfat oder Nitrat. Das Eisen(III)-salz wird vorzugsweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Pigment 40 bis 300 Gewichtsteile Eisenoxid, gerechnet als Eisen(III)-oxid und bezogen auf 100 Gewichtsteile des plättchenförmigen Substrats, enthält. Innerhalb dieses Bereiches kommen je nach Farbton und Eigenschaften des plättchenförmigen Substrats alle Variationen in Frage. Eine Einsatzmenge von weniger als 40 Gewichtsprozent ist unerwünscht, denn sie führt nicht zu einer zur Erzeugung einer Interferenzfarbe ausreichenden Schichtdicke, wird diese doch aufgrund des geringen Deckvermögens der aufgetragenen Schicht direkt stark von der Eigenfarbe des plättchenförmigen Substrats beeinflusst. Ebenso wenig ist eine Einsatzmenge von über 300 Gew.-% erwünscht, denn sie führt lediglich zu einer von dem erwünschten rötlichen Bereich abweichenden Interferenzfarbe. Im Falle eines plättchenförmigen Substrats mit einem kleinen Teilchendurchmesser muß man wegen der großen spezifischen Oberfläche des Substrats die Menge des Eisen(III)-salzes erhöhen.

[0019] Zur Herstellung eines orangefarbenen Perlglanzpigments noch höherer Sättigung kann man anstelle des Eisen(III)-salzes (c) eine aus einem Eisen(III)-salz und einem Aluminium- und/oder Calcium- und/oder Magnesiumsalz hergestellte wäßrige Mischlösung einsetzen. Vermutlich wird durch die Kombination von Eisen mit einem anderen Metall das Versintern der eisenoxidhaltigen Metalloxidteilchen erleichtert und die einzelnen feinen Partikel verdichtet, was zu einem höheren scheinbaren Brechungsindex und dadurch zu einer höheren Reflektivität führt.

[0020] Die geeigneten Mengen, in denen diese Metallsalze erfindungsgemäß eingesetzt werden, betragen höchstens 35 Gew.-% Aluminiumoxide, gerechnet als Al_2O_3 , höchstens 2 Gew.-% Calciumoxide, gerechnet als CaO, und höchstens 2 Gew.-% Magnesiumoxide, gerechnet als MgO, bezogen auf Eisenoxid, gerechnet als Fe_2O_3 . Jeglicher Überschuß über diese Bereiche hinaus ist unerwünscht, da er nicht das Versintern der einzelnen feinen Partikel fördert, sondern den Farbton negativ beeinflusst. Mit dem Aluminium-, Magnesium- oder Calciumoxid oder einem Verbundoxid daraus kann man auch ein Pigmentpulver mit verbesserter Dispergierfähigkeit herstellen.

[0021] Als Aluminium-, Magnesium- oder Calciumsalz eignen sich erfindungsgemäß alle löslichen Salze des betreffenden Metalls. Zu nennen sind beispielsweise ein lösliches Metallchlorid, -sulfat, -nitrat, -carbonat oder -acetat.

[0022] Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kommt eine Kalzinierungstemperatur von mindestens 500°C zur Anwendung, die zur Ausbildung von feinen sphärischen Metalloxidteilchen mit einem zur Erzeugung einer gelbroten Farbe geeigneten Durchmesser von 0,02 bis 0,1 Mikron und der bevorzugten Kris-

tallform unter Bewahrung der Größe der hydratisierten Metalloxidteilchen führt. Bevorzugt wird im Temperaturbereich von 600°C bis 900°C kalziniert. Liegt die Kalzinierungstemperatur zu niedrig, erhält man Eisenoxidteilchen, die einen großen Anteil von Goethitkristallen enthalten und einen starken gelblichen Stich zeigen. Bei einer hohen Kalzinierungstemperatur erhält man Eisenoxidteilchen, die einen großen Anteil an Hämatitkristallen enthalten und einen starken rötlichen Stich zeigen. Liegt die Kalzinierungstemperatur zu hoch, verschmelzen die feinen sphärischen Metalloxidteilchen miteinander zu Teilchen mit einem unerwünscht großen Durchmesser, wobei daneben auch die Teilchen des plättchenförmigen Substrats verkleben, was zu einem schlecht dispergierfähigen Pulver führt. Dabei besteht über die Kristallform der erfindungsgemäß hergestellten feinen kugelförmigen Metalloxidteilchen noch nicht völlige Klarheit, vermutlich bestehen die Kristalle aber aus einem aus Eisenoxid stammenden Gemisch von Goethiten bis Hämatiten und enthalten daneben gemischtes Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumoxid oder gegebenenfalls bei Herstellung des Pigments unter Mitverwendung eines Salzes eines dieser Metalle ein Verbundoxid. Die Kalzinierungstemperatur, und die aufzubringende Wärmemenge werden also so gewählt, daß eine entwässernde Kristallisation stattfindet, die die Größe der feinen kugelförmigen hydratisierten Metalloxidteilchen auch nach dem Trocknen und Kalzinieren bewahrt und zur Ausbildung der für die Erzeugung eines orangenen Farbtönen gewünschten Kristallform führt.

[0023] Das wie oben beschrieben hergestellte orangefarbene Perlglanzpigment besitzt einen hohen Farbsättigungsgrad, denn bei seiner farbmetrischen Vermessung nach CIE (Farbwerte L, a und b) zeigt es auf weißem Grund einen L-Wert von 55 bis 70, einen „a“-Wert von 20 bis 40 und einen „b“-Wert von 35 bis 55 und auf schwarzem Grund einen L-Wert von 50 bis 65, einen „a“-Wert von 10 bis 30 und einen „b“-Wert von 20 bis 35. Das Pigment eignet sich zum Einsatz in Farben, Kunststoffen oder Kosmetika.

[0024] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie darauf zu beschränken.

[Beispiele]

Beispiel 1

[0025] Durch Zugabe von 119 g Glimmerpulver mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 60 Mikron zu 1,5 Litern Wasser wurde eine Suspension hergestellt und nach Zugabe von 4,0 g Kaliumsulfat unter Rühren auf 85°C erhitzt. In die Suspension wurde die wäßrige Lösung von 154,7 g Eisen(III)-chlorid in 0,83 Liter Wasser unter Konstanthaltung des pH-Werts der Suspension bei etwa 3,0 mit Lauge eingetroppt. Danach wurde die Suspension durch Zusatz weiterer Lauge auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Dann wurde ein Feststoffprodukt aus der Suspension abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei etwa 880°C kalziniert, wobei ein orangefarbenes Perlglanzpigment gemäß Tabelle 1 erhalten wurde.

Beispiel 2

[0026] Durch Zugabe von 119 g Glimmerpulver mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 60 Mikron zu 1,5 Litern Wasser wurde eine Suspension hergestellt und nach Zugabe von 2,0 g Kaliumpersulfat unter Rühren auf 85°C erhitzt. In die Suspension wurde die wäßrige Lösung von 154,7 g Eisen(III)-chlorid in 0,83 Liter Wasser unter Konstanthaltung des pH-Werts der Suspension bei etwa 3,0 mit Lauge eingetroppt. Danach wurde die Suspension durch Zusatz weiterer Lauge auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Dann wurde ein Feststoffprodukt aus der Suspension abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei etwa 880°C kalziniert, wobei ein orangefarbenes Perlglanzpigment gemäß Tabelle 1 erhalten wurde.

Beispiel 3

[0027] Durch Zugabe von 119 g Glimmerpulver mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 60 Mikron zu 1,16 Litern Wasser wurde eine Suspension hergestellt und nach Zugabe von 3,9 g Kaliumpersulfat unter Rühren auf 85°C erhitzt. In die Suspension wurde die wäßrige Lösung von 1 g Magnesiumchlorid, 1 g Calciumchlorid, 19 g Aluminiumchlorid und 154,7 g Eisen(III)-chlorid in 0,83 Liter Wasser unter Konstanthaltung des pH-Werts der Suspension bei etwa 3,0 mit Lauge eingetroppt. Danach wurde die Suspension durch Zusatz weiterer Lauge auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Dann wurde ein Feststoffprodukt aus der Suspension abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei etwa 850°C kalziniert, wobei ein orangefarbenes Perlglanzpigment gemäß Tabelle 1 erhalten wurde.

Beispiel 4

[0028] Zur Herstellung eines orangefarbenen Perlglanzpigments gemäß Tabelle 1 wurde wie in Beispiel 3 verfahren, außer daß statt Kaliumpersulfat Kaliumpyrosulfat eingesetzt wurde.

[Vergleichsbeispiel]

Vergleichsbeispiel 1

[0029] Ein niedriggesättigtes rotorangefarbenes Perlglanzpigment gemäß Tabelle 1 wurde dadurch erhalten, daß Beispiel 2 ohne Zusatz von Kaliumpersulfat durchgeführt wurde.

[Tabelle 1]

Tabelle 1 Einsatzstoffmengen und Farbtöne der erhaltenen Pigmente (weißer Hintergrund)

Beispiel 1 bis 4; Vergleichsbeispiel 1

Bemerkung 1) In Tabelle 1 sind die Metallsalzmengen jeweils in Gramm bezogen auf 100 g Glimmer angegeben.
 Bemerkung 2) bei #500 handelt es sich um ein Perlglanzpigment aus Glimmer mit einem Teilchendurchmesser von 10 bis 60 Mikron und einer Eisenoxidbeschichtung von etwa 61 Gew.-%, gerechnet als Fe_2O_3 (Iriodin 500, Produkt von Merck).

[0030] Verfahren zur Bestimmung der Farbtöne bzw. der Farbwerte L, a und b:

[0031] Aus 1 Teil Pigment und 9 Teilen PVC mit einem Festgehalt von 20% wurde eine Probe hergestellt und mit einem 20iger Rakelgießer auf Schwarzweißpapier deckend aufgetragen und nach dem Trocknen mit dem Farbmeßgerät CR-200 von Minolta bezüglich ihrer L-, a- und b-Werte vermessen. Aus den Werten a und b wurden die Werte von C und $\angle H^\circ$ nach den Gleichungen: C (Chroma bzw. Sättigung) = $(a^2 + b^2)^{1/2}$ und $\angle H^\circ$ (Farbtonwinkel) = $\tan^{-1}(b/a)$ errechnet. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

[0032] Die erfindungsgemäßen orangefarbenen Perlglanzpigmente ergeben ein Orange mit einer höheren Sättigung als diejenigen der herkömmlichen Perlglanzpigmente, wie in Tabelle 1 zu sehen, und eignen sich zum Einsatz auf den Gebieten der Autolacke und der Lacke für allgemeine technische Zwecke, auf dem Gebiet der Kunststoffe nicht nur als bloße farbige Dekoration, sondern auch für Fälle, bei denen das sogenannte Plate-out eine Rolle spielt, auf dem Gebiet der Laserbeschriftung, auf dem Gebiet der Druckfarben und auf dem Gebiet der Kosmetik zur Erzeugung eines lebendigen Oranges mit Perlglanz.

[Anwendungsbeispiele]

Anwendungsbeispiele

[0033] Die folgenden Beispiele belegen die Anwendung der in den obigen Beispielen erhaltenen Perlglanzpigmente bei Lacken, Kunststoffen, Druckfarben und Kosmetika.

(1) Beispiel für Einsatz in Lack:

[0034] Nach dem folgenden Rezept wurde ein Decklack für Autos hergestellt.

{Basislackzusammensetzung}

<Acrylmelaminharzsystem>

Acrylic 47-712 (Produkt der Dainippon Ink Co., Ltd.): 70 Gewichtsteile
 Super Beccamine G812-60 (Produkt der Dainippon Ink Co., Ltd.): 30 Gewichtsteile
 Toluol: 30 Gewichtsteile
 Ethylacetat: 50 Gewichtsteile
 N-Butanol: 10 Gewichtsteile
 Solvesso #150 (Tonen Chemical): 40 Gewichtsteile

[0035] Der obigen Acrylmelaminharzzusammensetzung (100 Gewichtsteile) wurden jeweils 20 Gewichtsteile der in den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen orangefarbenen Perlglanzpigmente einverleibt und durch Zusatz eines Verdünnungsmittels für das Acrylmelaminharz auf Sprühkonsistenz (Ford Becher Nr. #4, 12 bis 15 Sekunden) eingestellt und als Basislackierung aufgesprüht. Auf die Basislackschicht wurde ein farbloser Deckklarlack auf-

getragen, der nach dem folgenden Rezept hergestellt war:

{Deckklarlack}

Acrylic 44-179:	14 Gewichtsteile
Superbeccamine L117-60:	6 Gewichtsteile
Toluol:	4 Gewichtsteile
Butylcellosolve:	3 Gewichtsteile

[0036] Die Deckschicht wurde 30 Minuten lang bei 40°C abgelüftet und anschließend 30 Minuten lang bei 135°C eingebrannt.

(2) Beispiel für Einsatz in Kunststoff:

[0037] Diese Beispiel belegt die Verwendung der Pigmente bei der Einfärbung eines Kunststoffs:
Polyethylenharz (Granulat): 100 Gewichtsteile Orangefarbene Perlglanzpigmente gemäß den Beispielen 1 bis 4: jeweils 1 Gewichtsteil
Zinkstearat: 0,2 Gewichtsteile
Flüssiges Paraffin: 0,1 Gewichtsteile

[0038] Das die obige Zusammensetzung enthaltende Granulat wurde trocken gemischt und formgebend extrudiert.

(3) Beispiel für Einsatz in Druckfarbe:

[0039] Es folgt ein Beispiel für eine Tiefdruckfarbe:

CCST-Medium (Nitrocelluloseharz der Toyo Ink Co., Ltd.): 10 Gewichtsteile

Orangefarbene Perlglanzpigmente gemäß dem Beispiel 1 bis 4: jeweils 8 Gewichtsteile

[0040] Die so erhaltene Druckfarbe wurde mit dem Lösungsmittel NC102 (Toyo Ink Co., Ltd.) auf eine Konsistenz von Zahn-Becher Nr. 3, 20 Sekunden, verdünnt und der drucktechnischen Verwendung zugeführt.

(4) Beispiel für Einsatz in Kosmetik:

[0041] Es folgt eine Zusammensetzung für eine Kosmetik zum Färben der Lippen:

Ozokerit: 5 Gewichtsteile

Ceresin: 5 Gewichtsteile

Paraffinwachs: 10 Gewichtsteile

Glycerintrioctanat: 20 Gewichtsteile

Diisostearylmalat: 42 Gewichtsteile

Octyldodecylmyristat: 10 Gewichtsteile

Jeweils die in den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen orangefarbenen Perlglanzpigmente sowie Färbemittel: entsprechende Mengen

Oxidationshemmstoff, Konservierungsmittel und Parfüm: geringe Mengen

[0042] Aus der obigen Zusammensetzung wurde ein Lippenstift geformt.

Patentansprüche

1. Orangefarbenes Perlglanzpigment aus einem auf einem plättchenförmigen Substrat aufgetragenen Eisenoxidhaltigen Metalloxid, wobei das Metalloxid als feine kugelförmige Teilchen vorliegt und Eisenoxid in einer Menge von 40 bis 300 Gewichtsteilen, gerechnet als Fe_2O_3 und bezogen auf 100 Gewichtsteile des plättchenförmigen Substrats, enthält, erhältlich indem man eine Suspension des plättchenförmigen Substrats vor Zusatz von Eisensalz mit einem Sulfat und/oder Persulfat und/oder Polysulfat versetzt.

2. Orangefarbenes Perlglanzpigment nach Anspruch 1, bei dem man eine Suspension des plättchenförmigen Substrats vor Zusatz von Eisensalz mit Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Kaliumaluminiumsulfat, Ammoniumpersulfat oder Natriumpyrosulfat versetzt.

3. Orangefarbenes Perlglanzpigment aus einem auf einem plättchenförmigen Substrat aufgetragenen Eisenoxidhaltigen Metalloxid, wobei das Metalloxid als feine kugelförmige Teilchen vorliegt und Eisenoxid in einer Menge von 40 bis 300 Gewichtsteilen, gerechnet als Fe_2O_3 und bezogen auf 100 Gewichtsteile des plättchenförmigen Substrats, höchstens 35 Gew.-% Aluminiumoxide, gerechnet als Al_2O_3 , und höchstens 2 Gew.-%

Calciumoxide, gerechnet als CaO, und/oder höchstens 2 Gew.-% Magnesiumoxide, gerechnet als MgO, bezogen auf das Eisenoxid, gerechnet als Fe₂O₃, enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines orangefarbenen Perlglanzpigments gemäß Anspruch 1, bei dem man ein plättchenförmiges Substrat in eine wässrige Suspension überführt, mit einem Sulfat und/oder einem Persulfat und/oder einem Polysulfat versetzt, unter Rühren erhitzt, bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von 2 bis 5 mit a) einer wässrigen Lösung eines Eisen(III)-salzes und b) einer wässrig-alkalischen Lösung versetzt, anschließend mit wässrig-alkalischer Lösung auf einen pH-Wert von 8 bis 10 einstellt, abfiltriert, wäscht, trocknet und bei mindestens 500°C kalzinert.

5. Verfahren zur Herstellung eines orangefarbenen Perlglanzpigments gemäß Anspruch 3, bei dem man eine wässrige Suspension eines plättchenförmigen Substrats unter Rühren erhitzt, bei einem konstant gehaltenen pH-Wert von 2 bis 5 mit a) einer wässrigen Lösung aus einem Eisen(III)-salz und einem Magnesiumsalz und/oder einem Calciumsalz und b) einer wässrig-alkalischen Lösung versetzt, mit weiterer wässrig-alkalischer Lösung auf einen pH-Wert von 8 bis 10 einstellt, abfiltriert, wäscht, trocknet und bei mindestens 500°C kalzinert.

6. Farbe, Kunststoff oder Kosmetik, enthaltend ein orangefarbenes Perlglanzpigment gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen