

# Faszinierende Farbspiele

Effektpigmente – ein gelungenes  
Zusammenspiel von Chemie und Physik

Prof. Dr. Gerhard Pfaff, Merck KGaA Darmstadt, Deutschland

**Pigmente werden bereits seit langer Zeit von Menschen als farbgebende Substanzen eingesetzt. Waren es anfangs natürlich vorkommende Verbindungen und Elemente, z. B. Eisenoxide, Manganoxide, Ultramarin oder Kohlenstoff (Ruß), so entstand mit der Entwicklung der industriellen Chemie ab dem 18. Jahrhundert ein immer breiter werdendes Sortiment an synthetischen Pigmenten, die man in anorganische und organische Pigmente unterteilt. Heute werden zum überwiegenden Teil synthetische Pigmente eingesetzt. Diese bestehen aus Teilchen, die im Anwendungsmedium (Lacke, Kunststoffe, Druckfarben, kosmetische Formulierungen, Baumaterialien) unlöslich sind. Damit unterscheiden sie sich von den ebenfalls farbgebenden Farbstoffen, die im Anwendungssystem löslich sind.**

Grundsätzlich unterscheidet man bei den Pigmenten mehrere Klassen: Weißpigmente, Buntpigmente, Schwarzpigmente und Spezialpigmente. Zu den letztgenannten gehören neben transparenten und funktionellen Pigmenten (magnetische, korrosionshemmende und lumineszierende Pigmente) auch die Effektpigmente, die sich in Metalleffektpigmente (wichtigste Vertreter sind Aluminium und Kupfer-Zink-Legierungen) und spezielle Effektpigmente (wichtigste Vertreter sind Perlglanz- und Interferenzpigmente) einteilen lassen. Während fast alle Pigmente mehr oder weniger unregulär geformt sind und vorzugsweise Teilchendurchmesser im Bereich von 0,1 bis 2 µm aufweisen, bestehen Effektpigmente aus relativ großen transparenten, semitransparenten oder lichtundurchlässigen, plättchenförmigen Partikeln, deren Durchmesser überwiegend im Bereich von 5 bis 100 µm liegt.

### Was macht Effektpigmente so einzigartig?

Sowohl Metalleffektpigmente als auch spezielle Effektpigmente erzeugen in pigmentierten Oberflächen, z. B. in Lacken, Glanzeffekte, die auf der gerichteten Reflexion von Licht an den flächig ausgebildeten und im Anwendungsmedium parallel ausgerichteten Pigmentteilchen beruhen. Perlglanz und Interferenz entstehen bei den speziellen Effektpigmenten durch Lichtteilung von auf die Pigmentoberfläche auftreffenden Lichtstrahlen, indem ein Teil des Lichtes reflektiert wird, während ein anderer Teil des Lichtes in die transparenten bzw. semitransparenten Partikel eindringt und an tiefer liegenden Grenzflächen zur Reflexion gelangt. Dabei kommt es zur Überlagerung von Lichtwellen, die wellenlängenabhängig zur Verstärkung

oder Abschwächung führt (Interferenz). Bei geeigneter Wahl von Brechzahl und Schichtdicke der Pigmentteilchen können kräftige Interferenzfarben resultieren (Interferenzpigmente) [1–4]. Metallglanz entsteht hingegen durch Einfachreflexion von Licht an der Oberfläche von Metallplättchen. Die den speziellen Effektpigmenten und den Metalleffektpigmenten zugrundeliegenden Wechselwirkungen mit sichtbarem Licht sind im Vergleich mit Absorptions- und Weißpigmenten in Abb. 1 dargestellt.

Mit den im Folgenden näher zu beschreibenden speziellen Effektpigmenten werden optische Effekte erzeugt, wie sie von natürlichen oder künstlichen Perlen, Fischschuppen, Vogelfedern, Käfern oder Seifenblasen bekannt sind. Entscheidend dafür ist, dass Licht nicht nur von der oben liegenden Grenzfläche, sondern auch von inneren Grenzflächen sowie von der unteren Grenzfläche der Pigmentpartikel reflektiert wird. Das wichtigste Basismaterial für Perlglanz- und Interferenzpigmente ist das natürliche Mineral Glimmer. Mit einer millionstel Millimeter dünnen Schicht von hochbrechenden Metalloxiden (z. B. Titandioxid, Eisen(III)-oxid, Eisentitanate) überzogen, entstehen nach dem Schicht-Substratprinzip und ausgehend von Glimmerplättchen transparente bis semitransparente Effektpigmente, die in den Anwendungsmedien zu perlmuttartigem, irisierendem Glanz führen können. Durch die Auswahl des Metalloxids und somit der Brechzahl der optisch hochbrechenden Schicht – und deren Schichtdicke (üblich sind Dicken von 50 bis 500 nm) – lassen sich unterschiedliche farbige Interferenzphänomene erzeugen, verbunden mit Glanzeffekten. Durch Variation der Pigmentteilchengrößen entstehen seidenmatte bis stark glänzende transparente oder mehr deckende Effekte.

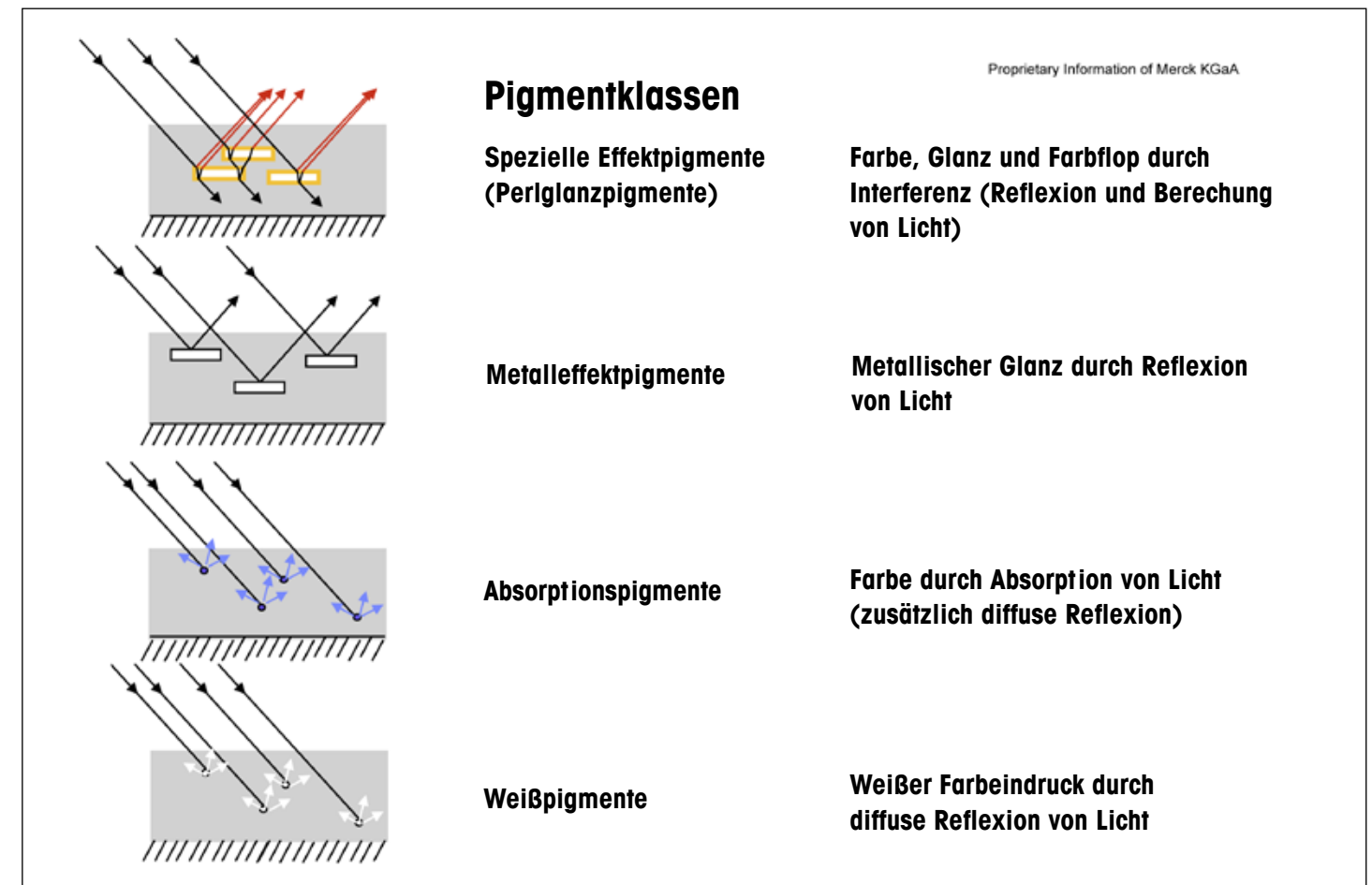


Abb. 1 Optische Prinzipien bei der Wechselwirkung von sichtbarem Licht mit den Teilchen verschiedener Pigmentklassen.

Bei vielen der so aufgebauten speziellen Effektpigmente kann der Betrachter durch Bewegungen des pigmentierten Objekts changierende Farbwechsel beobachten. Im Zusammenspiel von Interferenzpigmenten mit Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten entstehen weitere ungewöhnliche und attraktive Farbeffekte mit irisierendem Farbspiel.

Zusätzlich zu den Glimmerpigmenten (hier wird neben dem natürlichen Glimmer inzwischen auch synthetischer Glimmer eingesetzt) sind seit einigen Jahren Effektpigmente auf Basis von synthetischen Siliciumdioxid-, Aluminiumoxid- und Borosilicat-Plättchen erhältlich, die gleichfalls mit hochbrechenden Metalloxiden umhüllt werden [5, 6]. Sie zeichnen sich je nach Zusammensetzung durch einen starken Farbwechsel in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel (Farbflop), durch einen ausgeprägten Kristalleffekt oder durch besonders reine Interferenzfarben aus.

Die Anwendungsbreite dieser nach strengen Umweltanforderungen hergestellten Pigmente reicht von

Autolacken über Industrielacke, dekorative und pflegende Kosmetik, Verpackung aller Art, Tapeten, Keramik, Schmuck bis hin zu Lebensmitteln (Abb. 2). Für die Oberfläche von Pigmenten, die im Außenbereich zum Einsatz kommen, z. B. in Autolacken, wurden spezielle WR-Zusatzbeschichtungen entwickelt (WR = weather resistant), die zu einer besonderen Stabilität und optimalen Anpassung an die unterschiedlichen Lacksysteme führen.

### Einsatz verschiedener Synthesewege für spezielle Effektpigmente

Metalloxid-Glimmerpigmente werden – vorzugsweise – ausgehend von natürlichem Muskovit-Glimmer hergestellt. Der Glimmer, ein Schichtalumosilicat, wird durch mechanische Verfahren in dünne Plättchen gespalten. Anschließend werden die Glimmerplättchen klassiert, um eine bestimmte Teilchengrößenverteilung zu erreichen, die sich in nahezu gleicher Weise dann auch



**Gerhard Pfaff**, Jg. 1953, studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und promovierte dort 1983 mit einer Arbeit im Bereich der anorganischen Festkörperchemie. Anschließend war er als wissenschaftlicher Assistent und Oberassistent am Fachbereich Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena mit vielfältigen Lehrverpflichtungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie tätig. 1991 begann er seine Tätigkeit bei Merck in Darmstadt in der Pigmentforschung. Seit 1994 war er Leiter der Abteilung Produktentwicklung innerhalb der Forschung für Effektpigmente. 2006 übernahm er die Leitung der Pigmentforschung. Seit 1994 hält er Vorlesungen an der TH/TU Darmstadt, wo er sich 1997 am dortigen Fachbereich Chemie habilitierte. 2008 wurde er zum apl. Prof. an der TU Darmstadt ernannt. Gerhard Pfaff ist Autor von mehr als 90 wissenschaftlichen Veröffentlichungen und mehr als 70 Patenten.

in den am Prozessende vorliegenden Glimmerpigmenten wiederfindet. Typische Glimmerfraktionen weisen Teilchengrößen von 5–25, 10–50 oder 30–110 µm auf. Über das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke der Plättchen (aspect ratio) können die beiden wichtigen Eigenschaften Glanz und Deckvermögen der am Ende resultierenden Effektpigmente gezielt eingestellt werden [1–4]. Zur Herstellung der Pigmente werden die klassierten Glimmerplättchen in eine wässrige Suspension überführt. Das Aufbringen der hochbrechenden Metalloxidschichten – in einigen Fällen werden auch im

Wechsel hoch- und niedrigbrechende Schichten aufgebaut (Multischichtpigmente) – erfolgt durch eine streng kontrollierte Fällungsreaktion, ausgehend von Metallsalzen (z. B.  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ ), wobei es darauf ankommt, dass die sich zunächst bildenden Metalloxidhydrat-Keime (z. B. Titandioxid-Hydrat, Eisen(III)-oxid-Hydrat) möglichst vollständig auf der Oberfläche der Glimmerteilchen abgeschieden werden. Der Fällungsvorgang wird so lange fortgesetzt, bis die gewünschte Schichtdicke abgeschieden ist. Die erhaltenen Produkte werden gewaschen, filtriert und bei Temperaturen von 700 bis 900 °C geblüht. Dabei entsteht auf den Glimmerplättchen bei Einsatz eines Titansalzes reines Titandioxid in der Anatasmodifikation und bei Einsatz eines Eisensalzes Eisen(III)-oxid. Um Rutilschichten auf dem Glimmer abzuscheiden, wird zunächst eine dünne Zinndioxidschicht aufgebracht, bevor die Titandioxidauffällung beginnt. Nach dem Glühen liegt das  $\text{TiO}_2$  in der Rutilmodifikation vor.

Synthetische Substrate wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Borosilicat-Plättchen werden nach speziellen Verfahren produziert [5, 6]. So entstehen  $\text{SiO}_2$ -Plättchen (Silica Flakes) über einen Bandbeschichtungsprozess, in dessen Verlauf Si-haltige Ausgangslösungen auf ein rotierendes Band aufgebracht, getrocknet und als Flocken sehr dünner Schichtdicke vom Band gelöst werden. Die so zugänglichen Silica Flakes weisen ähnliche Partikelgrößenverteilungen wie die Glimmerfraktionen auf. Sie zeichnen sich allerdings auch dadurch aus, dass alle  $\text{SiO}_2$ -Substratpartikel für ein bestimmtes Pigment die gleiche Schichtdicke besitzen. Übliche Dicken dieser Plättchen liegen im Bereich von 250 bis 600 nm. Effektpigmente mit einer



Abb. 2 Anwendungsbeispiele für spezielle Effektpigmente in Kunststoffen, Druckfarben, Kosmetika und Autolacken.

derartigen Präzision bei der Substratdicke weisen starke winkelhabhängige Farbeffekte in den Anwendungssystemen aus (Farbflop).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen (Alumina Flakes) werden über einen Kristallwachstumsprozess, ausgehend von gefälltem Aluminiumhydroxid, das in einer Salzsäure bei 900 bis 1400 °C behandelt wird, als dünne hexagonale Flocken mit ideal glatter Oberfläche erhalten. Alumina Flakes sind monokristallin und kristallisieren in der Korund-Struktur. Die auf Basis von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen

erzeugten Pigmente zeigen starke Glitzereffekte (Sparkle) in ihren Anwendungen.

Silica Flakes, Alumina Flakes sowie die aus einer Glaschmelze erzeugten Borosilicat-Plättchen werden zur Pigmentsynthese wie im Fall der Glimmerpigmente mit dünnen, hochbrechenden Metalloxidschichten umhüllt. Die gewünschte Interferenzfarbe der Pigmente wird durch die Dicke der Metalloxidschicht bestimmt. Im Fall von TiO<sub>2</sub>-Schichtdicken von etwa 50 nm erhält man silberweiße Glanzpigmente (Anatas oder Rutil). Für gefärbte Interferenzpigmente benötigt man TiO<sub>2</sub>-Dicken von beispielsweise 80 nm für gelbe (goldene) Typen. Für blaue Interferenzpigmente sind dagegen Dicken von etwa 120 nm erforderlich. So wird für jede Interferenzfarbe die benötigte Schichtdicke über den Fällungs- und Glühprozess genau eingestellt. Die Abfolge der Interferenzfarben, die man mit zunehmender TiO<sub>2</sub>-Schichtdicke erhält, stimmt mit optischen Berechnungen sehr genau überein. Abbildung 3 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Effektpigmentes, bestehend aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Plättchen und beschichtet mit Titandioxid (Übersicht, Oberfläche, Bruch durch ein Pigmentteilchen).

### Ausblick

Dass die Entwicklung bei den Effektpigmenten noch längst nicht abgeschlossen ist, wird durch die vor Kurzem erfolgte Markteinführung von neuen Typen auf Basis von Aluminiumplättchen deutlich. Dabei wird auf dünne Aluminiumplättchen zunächst eine stabilisierende Passivierungsschicht und anschließend eine farbgebende Eisen(III)-oxid-Schicht abgeschieden. Die so erhaltenen gold-, orange- und rotfarbenen Pigmente vereinen die Vorteile von Metalleffekt- und Interferenzpigmenten.

■ [gerhard.pfaff@merckgroup.com](mailto:gerhard.pfaff@merckgroup.com)

Dieser Beitrag ist eine bearbeitete Wiedergabe von: Pfaff, G. (2013), chemie&more 6, 33–36, succidia AG

#### Literatur

- [1] Pfaff, G. (1997), Chem. unserer Zeit 31, 6–16
- [2] Pfaff, G. (2005), in Industrial Inorganic Pigments, ed. G. Buxbaum, G. Pfaff, 3rd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 230–252
- [3] Pfaff, G. & Reyniers, P. (1999), Chem. Rev. 99, 1963–1981
- [4] Pfaff, G., in Spezielle Effektpigmente, ed. G. Pfaff, Vincentz-Verlag Hannover, 16–91
- [5] Teaney, S., Pfaff, G. und Nitta, K. (1999), Eur. Coat. J. 4, 90–96
- [6] Rüger, R. et al. (2004), Cosmet. Toiletries 5, 133–137

Foto: © Prof. Dr. Gerhard Pfaff, S. 22: Markus Sohlbach / succidia; istockphoto.com / DenisZbukarev

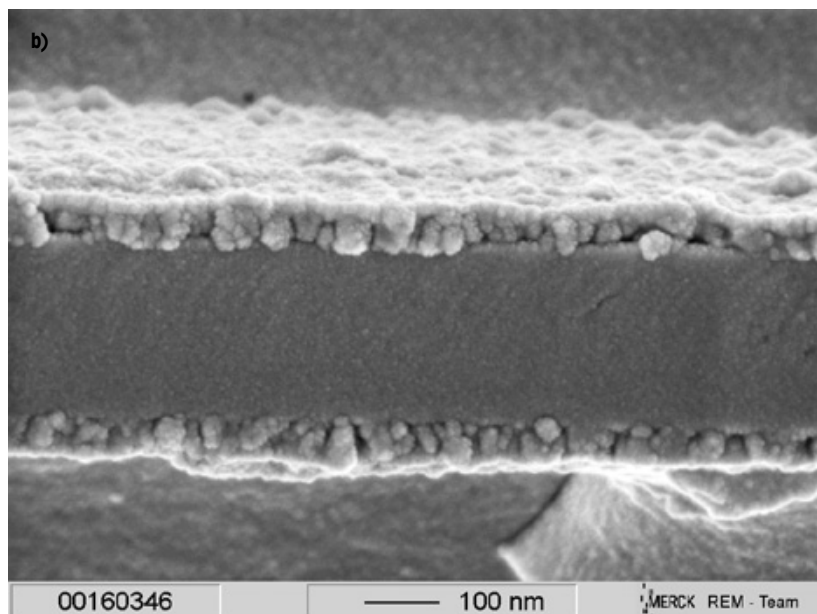
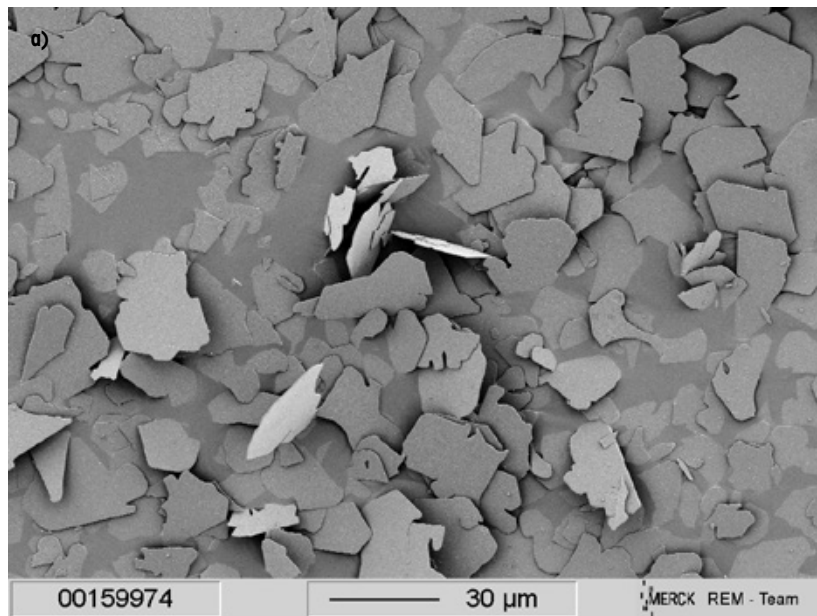


Abb. 3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Effektpigmentes, bestehend aus Aluminiumoxid-Plättchen, die mit Titandioxid beschichtet sind: a) Übersichtsaufnahme, b) Schnitt durch ein einzelnes Pigmentteilchen.

### High-Tech-Muffelofensysteme

## Phönix aus der Asche

Unter Veraschungen in einem Muffelofen versteht man die thermische Zersetzung kohlenwasserstoffhaltiger Produkte, wobei die anorganischen Bestandteile zurück bleiben. So werden konventionelle Muffelöfen schon seit langer Zeit für die verschiedensten Veraschungen eingesetzt. Dieser relativ einfache Prozess ist äußerst arbeits- und zeitintensiv, welches vor allem in der Produktions- und Qualitätskontrolle ein großes Problem darstellt und ein schnelles Zugreifen in laufende Produktionen verhindert. Neben der laufenden Produktion ist eine schnelle Aschegehaltsbestimmung auch bei Eingangskontrolle von Rohstoffen sowie in der Forschung und Entwicklung von großer Bedeutung. Abhilfe schaffen hier die High-Tech-Muffelofensysteme von CEM: Das Phönix sowie das Phönix SAS für die Anwendungen in der Pharmabranche.



Große Zeitersparnis und sauberes Arbeiten ermöglicht die Phönix-Muffelofentechnik.

#### Die Einsatzgebiete dieser Systeme sind

- Trockenveraschung von Kunststoffen, Ölen, Lebensmitteln, Tierfutter, Getreidegütern, etc.
- Bestimmung des Glühverlustes bzw. des Glührückstandes
- Strukturbestimmung von Füllgütern
- Schmelzen und Schmelzaufschlüsse z. B. für die Elementaranalyse
- Trocknen, Glühen und Wärmebehandlungen
- Bestimmung der Sulfataschen gem. Pharm. Eu. und DAB

Die Vorteile dieser Technik sind eine drastische Zeitreduktion und ein „sauberes“ Arbeiten. Das eingebaute Abluftsystem entfernt Rauch und Dämpfe selbstständig. Was mit der konventionellen Technik früher Stunden benötigte, wird mit der Phönix-Technik nun in Minuten erreicht.

- [www.cem.de](http://www.cem.de)
- **CEM auf der analytica 2014**  
Halle A1, Stand 210

# HPLC2014

41st International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques

**CONTACT**  
Ms. Janet Cunningham  
Symposium/Exhibit Manager  
Barr Enterprises  
[www.LinkedIn.com/in/BarrEnterprises](http://www.LinkedIn.com/in/BarrEnterprises)  
@HPLC2014  
[janetbarr@aol.com](mailto:janetbarr@aol.com)

**[www.HPLC2014.org](http://www.HPLC2014.org)**

SYMPOSIUM CHAIR: Professor J. Michael Ramsey  
SYMPOSIUM ORGANIZER: Professor Edward Yeung  
SYMPOSIUM/EXHIBIT MANAGER:  
Ms. Janet Cunningham, Barr Enterprises