(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 32 411 T2** 2004.01.08

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 699 637 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 32 411.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 309 155.3**
(96) Europäischer Anmeldetag: **08.12.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.03.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.04.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.01.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C03C 8/18**
C03C 8/14, C03C 17/00

(30) Unionspriorität:
23233894 31.08.1994 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Mitsuboshi Belting Ltd., Kobe, Hyogo, JP

(74) Vertreter:
FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE, 81545 München

(72) Erfinder:
Goto, Kazuo, Higashiosaka-shi, Osaka, JP; Murakami, Susumu, Kobe, Hyogo, JP; Hayashi, Shigehiko, Kobe, Hyogo, JP; Sayo, Koichi, Kobe, Hyogo, JP; Noguchi, Toru, Kobe, Hyogo, JP; Ogino, Masayuki, Akashi-shi, Hyogo, JP; Yamaguchi, Yoshio, Kobe, Hyogo, JP

(54) Bezeichnung: **Farbstoff für ein transparentes Substrat und Verfahren zur Herstellung dieses Farbstoffes**

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] Diese Erfindung betrifft im allgemeinen Farbmittel für transparente Substrate. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Farbmittel für Glas, welches einen transparenten und hell gefärbten Film erzeugt, der eine hohe mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit aufweist. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des Farbmittels.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Glasplatten werden eingefärbt, indem man darauf eine Mischung aus Glaspulver und einem Farbadditiv, d. h. einem Pigment, aufbringt und dann die bedruckte Glasplatte erwärmt wird, um die Farbe zu entwickeln. Dieses Verfahren gewährt einen gewissen Gestaltungsfreiraum. Jedoch erzeugt die Grenzfläche des geschmolzenen Glaspulvers eine intensive Lichtstreuung und führt zu einem opaken Einfärben des Glases. Deswegen ist dieses Verfahren für die Bereitstellung einer transparenten Farbe nicht geeignet.
[0003] Zwei Alternativverfahren, die zur Vermeidung der Probleme, die bei der Verwendung einer Mischung eines Glaspulvers und eines Farbadditivs auftreten, entwickelt wurden, sind das lonenaustauschverfahren und das Sputterverfahren. Bei dem lonenaustauschverfahren wird ein anorganisches Silber- oder Kupfersalz auf die Oberfläche der Glasplatte aufgetragen. Die Glasplatte wird dann einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, um das Salz zu schmelzen oder zu zersetzen. Silberionen (Ag^+) oder Kupferionen (Cu^+) dringen in die Glasplatte ein und werden zu Metallpartikel reduziert. Die Metallpartikel erzeugen eine transparente kolloidale Farbe. Es ist schwierig, unter Verwendung des lonenaustauschverfahrens aus einigen anorganischen Salzen ultrafeine Partikel herzustellen. Auch ist die Farbauswahl bei dem lonenaustauschvertahren gering.
[0004] Das Sputterverfahren scheidet einen metallischen Film auf der Glasplatte ab. Die mit dem Sputterverfahren in Verbindung stehenden Probleme beinhalten die Schwierigkeit, die Partikelgröße der metallischen Partikel zu steuern, eine unzureichende Festigkeit des metallischen Films und das Erfordernis einer großen Einrichtung, welche für die kommerzielle Herstellung nicht geeignet ist.
[0005] Somit besteht ein großer Bedarf an einem Farbmittel und an einem Verfahren, dass das Einfärben eines transparenten Substrats mit einem hell gefärbten Film, der eine hohe mechanische Festigkeit und Beständigkeit gegenüber Chemikalien aufweist, ermöglicht.
[0006] Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein Farbmittel zur Verfügung gestellt, um einen transparenten farbigen Film bereitzustellen, wobei das Farbmittel ultrafeine Metallpartikel umfasst, die eine Partikelgröße von weniger als etwa 1000 nm aufweisen, und wobei die ultrafeinen Metallpartikel in einer Polymerverbindung, einem Fixiermittel, einem eine Glasmatrix-bildenden Material, und einem von der Polymerverbindung getrennten Bindemittelharz dispergiert sind.
[0007] Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird ein Farbmittel zur Herstellung eines transparenten farbigen Films zur Verfügung gestellt, wobei das Farbmittel ultrafeine Metallpartikel, die eine Partikelgröße von weniger als etwa 1000 nm aufweisen, ein Fixiermittel, ein eine Glasmatrix-bildendes Material und ein Bindemittelharz umfasst, wobei die ultrafeinen Metallpartikel Gas-kondensierte ultrafeine Metallpartikel sind.
[0008] Das Farbmittel wird auf ein transparentes Substrat wie Glas aufgetragen und gewährt einen gewissen Freiraum bei der Gestaltung der bedruckten Muster. Das Farbmittel erzeugt, wenn es einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, einen transparent farbigen Film, der eine minimale Lichtstreuung aufweist. Der farbige Film weist eine gute mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit auf.
[0009] Zahlreiche andere Vorteile und Eigenschaften der vorliegenden Erfindung werden ohne weiteres aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen und der beigefügten Ansprüche ersichtlich.
[0010] Das Farbmittel umfasst vorzugsweise auch ein Bindemittelharz. Das Farbmittel kann verwendet werden, um auf ein transparentes Substrat aufgedruckt zu werden.
[0011] Die Polymerverbindung umfasst ultrafeine Metallpartikel, die in dem Polymer dispergiert sind. Die ultrafeinen Metallpartikel sind in dem Polymer ohne Koagulation der Metallpartikel dispergiert. Die Polymerverbindung kann hergestellt werden, indem ultrafeine Partikel unter Verwendung eines Schmelz-und sofortigen Abschreckverfahren, eines Vakuumdampfabscheidungsverfahren, eines Dampfphasenverfahrens, eines Flüssigphasenverfahrens (welches auch als ein Fällungsverfahren bezeichnet wird), eines Festphasenverfahrens oder eines Dispersionsverfahrens, hergestellt werden, mit anschließenden mechanischen Mischen der ultrafeinen Partikel mit einer Lösung oder einer Schmelze des Polymers.
[0012] Die ultrafeinen Metallpartikel können über ein Gas-Kondensationsverfahren hergestellt werden, d. h. über die Herstellung von Gas-kondensierten ultrafeinen Metallpartikeln, die sich in diesem Fall nicht in dem Polymer befinden.
[0013] Zwei Verfahren, die den Vorteil der Eigenschaften einer Polymerschicht, welche sich nicht in einem

thermodynamischen Gleichgewicht befindet, nutzen, um eine Metallschicht zu dispergieren und um ultrafeine Metallpartikel herzustellen, sind das Schmelz- und sofortige Abschreckverfahren und das Vakuumdampfabscheidungsverfahren. Bei beiden dieser Verfahren wird eine Metallschicht auf die Polymerschicht, die sich nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet, aufgebracht, indem eine Metallfolie oder -platte auf die Polymerschicht angebracht wird oder durch Vakuumabscheidung.

[0014] Bei dem Schmelz- und sofortigen Abschreckverfahren wird das Polymer geschmolzen und sofort im geschmolzenen Zustand in ein Bad aus flüssigem Stickstoff oder ähnlichem für die schnelle Abkühlung und Verfestigung eingetaucht. Innerhalb des Bads ist eine Basis vorhanden, auf die sich die Polymerschicht verfestigt. Das geschmolzene Polymer wird mit einer Geschwindigkeit bei oder oberhalb der kritischen Abkühlungstemperatur des Polymers abgekühlt. Es wird eine Polymerschicht hergestellt, die sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

[0015] Bei dem Vakuumdampfabscheidungsverfahren wird ein bekannter Vakuumverdampfer verwendet. Es werden Polymerkügelchen in den Vakuumverdampfer gegeben, der Druck innerhalb des Vakuumsverdampfers wird auf einen Bereich von 1×10^{-4} bis 1×10^{-6} Torr vermindert, und die Polymerkügelchen werden geschmolzen und verdampfen, um eine Polymerschicht auf einer Basis zu bilden.

[0016] Die Verdampfungsgeschwindigkeit des Polymers beträgt etwa 0,1 bis etwa 100 mikrometer pro minute (μm/min), vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5 μm/min. Die Polymerschicht befindet sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Um die Metallschicht auf die Polymerschicht aufzubringen, wird ein Metallstück in den Vakuumverdampfer gegeben, wobei der Druck innerhalb des Vakuumverdampfers auf den Bereich von 1×10^{-4} Torr bis 1×10^{-6} Torr eingestellt wird und der Metalldraht geschmolzen und verdampft wird.

[0017] Die Polymerschicht, die sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, mit der Metallschicht obenauf, wird dann relaxiert und somit in ein thermodynamisches Gleichgewicht überführt. Die Relaxation erzeugt ultrafeine Partikel des Metalls der Metallschicht, die mittels Diffusion in die Polymerschicht eindringen, bis die Polymerschicht vollständig relaxiert ist und sich in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Während der Relaxation vermindert sich die Dicke der Metallschicht, bis sie vollständig aufgelöst ist. Die ultrafeinen Partikel sind in der Polymerschicht gleichmäßig ohne Koagulation verteilt.

[0018] Die Relaxation kann erreicht werden, indem die Polymerschicht mit der Metallschicht bei Raumtemperatur, d. h. einer Temperatur im Bereich von etwa 20° bis etwa 30°C gehalten wird, oder durch Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich der Glasübergangstemperatur und der Schmelztemperatur des Polymers. Vorzugsweise wird die Polymerschicht bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt des Polymers in einem isothermischen Wasserbad oder Ofen gehalten, welches die Relaxation fördert.

[0019] In dem Gas-Kondensationsverfahren wird das Metall für die ultrafeinen Metallpartikel in einer Kammer verdampft, während ein Inertgas, z. B. Heliumgas, eingeleitet wird. Das verdampfte Metall stößt auf das Inertgas, kühlt ab und kondensiert zu ultrafeinen Metallpartikeln. Innerhalb des Zeitraums, indem sich die Metallpartikel noch in einem isolierten Zustand befinden, wird ein organischer Lösemitteldampf in die Kammer eingeführt, um die Partikeloberfläche zu bedecken. Dieses Verfahren ist in der ungeprüften japanischen Patent-Veröffentlichung Nr. 34211-1991 offenbart.

[0020] Die ultrafeinen Partikel weisen eine Partikelgröße von weniger als etwa 1000 Nanometer (nm) auf, vorzugsweise weniger als etwa 300 nm und am stärksten bevorzugt weniger als etwa 100 nm. Das Erwärmen der Polymerschicht auf eine Temperatur im Bereich von etwa der Glasübergangstemperatur bis etwa der Schmelztemperatur des Polymers fördert die Bildung von ultrafeinen Metallpartikeln mit einer Partikelgröße von weniger als etwa 100 nm und einer maximalen Partikelgrößeverteilung im Bereich von etwa 1 bis etwa 10 nm.

[0021] Die ultrafeinen Metallteilchen, die unter Verwendung des Gas-Kondensationsverfahren hergestellt wurden, weisen vorzugsweise eine Partikelgröße von weniger als 10 nm auf.

[0022] Die ultrafeinen Metallpartikel in der Polymerschicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht sind in einer Menge im Bereich von 0,01 bis etwa 80 Gewichtsprozent (Gew.-%) vorhanden, und das Polymer ist in einer Menge im Bereich von etwa 20 bis etwa 99,99 Gew.-% vorhanden, wobei die Gewichtsprozente auf das Gesamtgewicht der Polymerverbindung bezogen sind. Die Menge der ultrafeinen Metallpartikel kann angepasst werden, indem die Dicke der Polymerschicht, die sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht befindet, geändert wird und indem die Dicke der Metallschichten geändert wird.

[0023] Das Polymer ist ein gewöhnliches thermoplastisches Polymer. Repräsentative Polymere umfassen Polyethylene mit hoher Dichte, Polyethylene mit geringer Dichte, Poly(vinylidenfluoride), Poly(vinylchloride), Polyoxymethylene, Nylon-6, Nylon-66, Nylon-11, Nylon-12, Nylon-69, Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylalkohol, Polyphenylensulfid (PPS), Polystyrol (PS), Polycarbonat, Polymethylmethacrylat und ähnliche. Das Polymer weist vorzugsweise eine molekulare kohäsive Energiedichte von wenigstens etwa 2000 Kalorien pro Mol auf. Die molekulare kohäsive Energiedichte ist im Detail auf S. 890 des Chemical Handbook Application, Edition (1974), herausgegeben von der Japanischen Chemieakademie folgendermaßen beschrieben:

Kohäsive Energiedichte

[0024] (iv) Kohäsive Energiedichte: Kunststoffe sind im allgemeinen keine kristallinen Polymere, wie es durch die Tatsache nahegelegt wird, dass sie aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu Kiefernharzen synthetische Harze genannt wurden, als sie das erste Mal hergestellt wurden. Jedoch sind nicht alle Kunststoffe amorph; viele Kunststoffe sind teilweise kristallin. Polymerische Substanzen können in der Reihenfolge ihrer kohäsiven Energiedichte eingeteilt werden. Solche, die einen geringen Werte aufweisen, sind Elastomere, solche, die einen Mittelwert aufweisen, sind Kunststoffe und solche mit einem hohen Wert sind Fasern (s. Tabelle 11.71). Kunststoffe mit einer höheren kohäsiven Energiedichte kristallisieren leichter, weisen einen höheren Schmelzpunkt auf und zeigen die Eigenschaften von Fasern. Gummiartige Substanzen weisen eine geringe kohäsive Energiedichte auf und ihr Schmelzpunkt ist gewöhnlich niedriger als die Arbeitstemperatur.
[0025] Bei der Einteilung der polymerischen Substanzen in Gummi, Kunststoffe und Fasern zielt man auf ihre Eigenschaften ab, die in Abhängigkeit von der Temperatur variieren. Sie können gemäß ihrer Arbeitstemperatur wie folgt klassifiziert werden:
Gummi:
T_g < Arbeitstemperatur
flexible Kunststoffe:
Erweichungspunkt > Arbeitstemperatur > T_g
starre Kunststoffe:
Tm > T_g > Arbeitstemperatur
Fasern:
T_m > Arbeitstemperatur Mit einem T_g, der oberhalb der Raumtemperatur liegt, sind starre Kunststoffe gefroren und bei Raumtemperatur fest. Bei Temperaturen oberhalb von T_m werden sie flüssig und weisen eine Plastizität auf und sind somit zum Formen geeignet. Wenn sie verfestigt sind, zeigen sie aufgrund ihrer erhöhten kohäsiven Energiedichte und ihrer verlangsamten Molekularbewegung die Eigenschaften von Kunststoffen. Sie werden zu Fasern, wenn sie einem Strecken unterzogen werden, wobei die Moleküle orientiert werden. Fasern weisen eine höhere kohäsive Energiedichte und eine höhere Zwischenmolekularkraft als Kunststoffe auf.
[0026] Wie zuvor erwähnt, können die Eigenschaften von Kunststoffen mittels dem Glasübergangspunkt (T_g) und dem Schmelzpunkt (T_m) unterschieden werden. Im allgemeinen steht T_m mit der Schmelzwärme (ΔH_m) und der Schmelzentropie (ΔSm) wie folgt in Verbindung:

$$T_m = \Delta H_m/\Delta S_m$$

ΔH_m ist die Differenz zwischen den inneren Energien der kristallinen und amorphen Fraktionen. Sie wird ausgedrückt in dem Verhältnis der kohäsiven Energie zu den zwischenmolekularen Kräften. ΔS_m ist die Differenz zwischen den Entropien der kristallinen und amorphen Moleküle. Wenn es erwünscht ist, dass T_m (wie im Falle von Gummi) einen geringen Wert aufweist, wird dieses Ziel erreicht, indem man ΔH_m verringert oder ΔS_m erhöht.
[0027] Die Tatsache, dass Polyethylen trotz der geringen kohäsiven Energie eine hohe Plastizität aufweist, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass es eine symmetrische molekulare Struktur aufweist und eine starke Tendenz zur Kristallisation aufweist, was zu einem kleinen ΔS_m-Wert führt.
[0028] Im folgenden wird auf die Farbmittel der vorliegenden Erfindung zurückgekommen, wobei das Metall der Metallschicht wenigstens ein Metall ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe der Edelmetalle, z. B. Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Silber und aus Metallen, die ausgewählt sind aus der Gruppe aus Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Yttrium, Wolfram, Zinn, Germanium, Indium und Gallium.
[0029] Die Polymerverbindung wird mit einem Lösemittel vermischt, um eine Polymerverbindungslösung mit gleichmäßig verteilten ultrafeinen Metallpartikeln zu bilden. Da die ultrafeinen Metallpartikel einen sehr kleinen Partikeldurchmesser aufweisen und eine Wechselwirkung zwischen den Partikeln und dem Polymer besteht, findet keine Ausfällung oder Koagulation der ultrafeinen Partikel und keine Abtrennung der ultrafeinen Partikel von dem Polymer statt.
[0030] Das Fixiermittel des Farbmittels ist eine organische Metallverbindung. Beim Aussetzen an einer erhöhten Temperatur wird das Fixiermittel ein amorphes anorganisches Material mit der Struktur MO_x, wobei M ein Metallelement ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Aluminium, Silizium, Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Yttrium, Zirkonium, Niob, Indium, Zinn, Antimon und dergleichen und x eine Zahl im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 3 ist. Das anorganische Material mit der Struktur MO_x fixiert die ultrafeinen Partikel in dem farbigen Film.
[0031] Die Auswahl des Fixiermittels beeinflusst die Farbe, die mit der Verwendung des Farbmittels erhalten wird. Beispielsweise wird, wenn das Farbmittel sowohl ultrafeine Goldpartikel und eine der folgenden organi-

sche Metallverbindungen als Fixiermittel enthält, die folgende Farbe erreicht: eine organische Metallverbindung, die Silizium enthält, produziert eine rote Farbe; eine organische Metallverbindung, die Kupfer enthält, führt zu einer violetten Farbe; eine organische Metallverbindung, die Titan enthält, führt zu einer blauen Farbe; eine organische Metallverbindung, die Eisen enthält, führt zu einer grünen Farbe; eine organische Metallverbindung, die Kobalt enthält, führt zu einer grauen Farbe; eine organische Metallverbindung, die Zirkonium enthält, führt zu einer blauen Farbe; und eine organische Metallverbindung, die Nickel enthält, führt zu einer blauen Farbe.

[0032] Repräsentative organische Gruppen des Fixiermittels umfassen Alkoxide, z. B. Ethoxid und Propoxid; organische Säuresalze, z. B. Naphthenat und Acetat; und organische Komplexsalze, z. B. β-Diketonsalz und Oxinsalz.

[0033] Repräsentative Metalle des Fixiermittels umfassen Aluminium, Silizium, Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Yttrium, Zirkonium, Niob, Indium, Zinn, Antimon und dergleichen.

[0034] Das Farbmittel umfasst auch ein Glasmatrix-bildendes Material, dass die Festigkeit und die chemische Beständigkeit des farbigen Films erhöht. Das Glasmatrix-bildende Material ist eine organische Verbindung, die ein Element enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Silizium, Bor und Phosphor.

[0035] Beim Aussetzen an einer erhöhten Temperatur bildet das Glasmatrix-bildende Material eine Glasmatrix mit der Struktur MO_y, wobei M' ein Element ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Silizium, Bor und Phosphor und y eine Zahl im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 3 ist.

[0036] Eine repräsentatives glasmatrixbildendes Material ist tetra-1-Propoxysilan, Silikonöl, Triethylborat, Tristearylborat, Triphenylborat, Tricresylphosphat, Triphenylphosphat, Iproniazidphosphat, Diphenylphosphat, Phosphonoacetat, Phosphoramidon, Di-n-butylphosphat, Triethylphosphat und Tri-n-amylphosphat.

[0037] Das Farbmittel kann auch ein Bindemittelharz umfassen, das die Viskosität des Farbmittels auf einer Stufe hält, die ausreichend ist, um eine einfache Handhabung während dem Drucken zu gewährleisten und um die Festigkeit der getrockneten Farbschicht, die auf das Substrat zum Drucken aufgebracht wurde, aufrechtzuerhalten. Das Bindemittelharz muss sich im organischen Lösemittel auflösen. Vorzugsweise zersetzt sich das Bindemittelharz bei einer niedrigen Temperatur.

[0038] Repräsentative Bindemittelharze umfassen: Cellulose, z. B. Nitrocellulose, Ethylcellulose, Celluloseacetat und Butylcellulose, Polyacrylverbindungen z. B. Polyacrylate und Polymethacrylate; Polyamide, z. B. Nylon-6, Nylon-11 und Nylon-12; Polyester, z. B. Polyethylenterephthalat und Polycaprolakton; Polyether, z. B. Polyoxymethylen; Polycarbonate; und Polyvinylverbindungen, z. B. Polystyrol, Polybutadien und Polyisobutylen.

[0039] Das Farbmittel umfasst auch ein organisches Lösemittel. Um das Drucken des Farbmittels auf dem Substrat zu erleichtern, weist das organische Lösemittel vorzugsweise einen relativ hohen Siedepunkt auf.

[0040] Repräsentative organische Lösemittel sind meta-Cresol, Dimethylformamid, Carbitol, α-Terpineoldiacetonalkohol, Triethylenglykol, para-Xylol und dergleichen.

[0041] Das Farbmittel weist vorzugsweise ein molekulares Verhältnis von Fixiermittel zu den ultrafeinen Metallpartikeln von wenigstens etwa 0,1 : 1 auf.

[0042] Das Farbmittel weist vorzugsweise das Glasmatrix-bildende Material in einem molekularen Verhältnis des Glasmatrix-bildenden Material zu dem Fixiermittel im Bereich von etwa 0,1 : 1 bis etwa 1000 : 1 auf.

[0043] Das organische Lösemittel wird in einer Menge verwendet, die wirksam ist, um das Farbmittel mit einer Konsistenz zu versehen, die geeignet ist, dass es auf das Substrat aufgedruckt wird. Vorzugsweise weist das Farbmittel die Konsistenz einer Paste auf.

[0044] Die Viskosität des Farbmittels liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 50 bis etwa 5000 mPas.

[0045] Das Farbmittel wird hergestellt, indem die Polymerverbindung, das Fixiermittel, das Glasmatrix-bildende Material, das Bindemittelharz und das organische Lösemittel in irgendeiner beliebigen Reihenfolge in einem geeigneten Behälter gemischt werden. Getrennte Lösungen der Polymerverbindung, des Fixiermittels, der Glasmatrix und des Bindemittelharzes können vorbereitet werden, indem das organische Lösemittel verwendet wird, bevor es zu den Lösungen gemischt wird.

[0046] Geeignete transparente Substrate umfassen Glas und Polymere, die den Temperaturen, die erforderlich sind, damit das Farbmittel reagiert, um einen transparent farbigen Film zu bilden, standhalten.

[0047] Das Farbmittel wird verwendet, um auf das Substrat unter Verwendung eines konventionellen Siebdruckverfahrens aufgedruckt zu werden. Bei diesem Verfahren wird die Oberfläche des Substrats, auf welches aufgedruckt wird, unter einem horizontal angeordneten Sieb angebracht, wobei der Abstand zwischen Oberfläche und dem Sieb einige Millimeter beträgt. Ein repräsentatives Sieb ist ein glattes gewebtes Textilpolyester mit 255 Maschenöffnungen pro Quadratinch. Das Farbmittel wird auf das Sieb angeordnet und über die gesamte Oberfläche des Siebs unter Verwendung eines Rakels gesprüht, ohne dass die Oberfläche des Substrates kontaktiert wird. Der Rakel wird dann gegen die Sieboberfläche bewegt, um das Sieb gegen die Substratoberfläche zu pressen. Das Farbmittel durchquert die Öffnungen und wird auf der Substratoberfläche abgeschieden. Einige der Maschenöffnungen können verschlossen werden, um zu verhindern, dass das Farbmittel durchgeht und um bei der Bildung von Mustern des Farbmittels auf dem Glas unterstützend mitzuwirken. Das

Verfahren kann unter Verwendung des gleichen oder eines anderen Siebs wiederholt werden.

[0048] Nachdem das Drucken beendet ist, wird das gedruckte Substrat einer Temperatur im Bereich von etwa 100° bis 200°C in Anwesenheit von Luft für einen Zeitraum von etwa zehn Minuten ausgesetzt, um das organische Lösungsmittel zu entfernen.

[0049] Als Alternative kann das bedruckte Substrat in einem geschlossenen Behälter unter vermindertem Druck getrocknet werden.

[0050] Das getrocknete bedruckte Substrat wird dann einer erhöhten Temperatur im Bereich von etwa 300° bis etwa 800°C für einen Zeitraum ausgesetzt, der wirksam ist, um den transparent farbigen Film zu erzeugen. Die ultrafeinen Metallpartikel umfassen bis etwa 90 Mol.-% des farbigen Films.

[0051] Es wird gegenwärtig in der Theorie angenommen, dass die Zusammensetzung des farbigen Films ultrafeine Metallpartikel umfasst und ein amorphes anorganisches Material mit der Struktur MO_x als den zweiten Bestandteil und eine Glasmatrix mit der Struktur $M'O_v$ als den dritten Bestandteil, worin M, x, M' und y wie oben beschrieben im Zusammenhang mit dem Fixiermittel bzw. dem Glasmatrix-bildenden Material vorliegen.

[0052] Der farbige Film ist ein glasartiges Oxid, der das Fixiermittel für die ultrafeinen Metallpartikel einschließt. Beispielsweise sind aufgrund der Wechselwirkung mit dem Aluminiumoxid (Al-O-) oder Titanoxid (Ti-O-) die ultrafeinen Metallpartikel nicht miteinander koaguliert und wachsen nicht zu groben Teilchen, sondern sind in dem farbigen Film fixiert. Das umgebende Al-O oder Ti-O ist aufgrund der Wechselwirkung mit den ultrafeinen Partikeln nicht frei kristallisiert und bildet ein amorphes Glas, das die Hauptkomponente des farbigen Films bildet, um eine gute Lichttransmission zu ermöglichen.

[0053] Der farbige Film weist auch eine gute mechanische Festigkeit und eine chemische Beständigkeit auf. Der Farbton des reagierten Farbmittels kann gesteuert werden, indem der Gehalt der ultrafeinen Partikel verändert wird.

[0054] Farbmittel und vergleichbare Farbmaterialien wurden gemäß den Beispielen und den Vergleichsbeispielen, die unten angegeben sind, hergestellt. Farbige Filme und Vergleichsfilme, die mit den Farbmitteln und den vergleichenden Farbmaterialen hergestellt wurden, wurden den Tests unterzogen, die unten beschrieben sind. Die Testergebnisse sind auch unten angegeben.

1. Zustand der Metallartikel, Farbfilme und Vergleichsfilmes

[0055] Da das Metall ein Kristall ist, wurde Röntgenstrahldiffraktion verwendet, um den Zustand der Metallpartikel in dem farbigen Film und in den Vergleichsfilmen zu bestimmen. Der verwendete Röntgenstrahldiffraktometer war eine RINT 1200 von der Firma Rigaku. Die Anlage hatte ein dünnschichtiges Zusatzgerät. Das Röntgenstrahldiffraktionsmuster wurde über das 2 θ-Verfahren unter Verwendung von 1° einfallendem Lichtwinkel bestimmt, um das Metall zu identifizieren.

2. Menge der Metallpartikel

[0056] Die Menge der Metallpartikel wurde aus der Mischung der Komponenten über eine molare %-Umrechnung bestimmt. Während des Reaktionsverfahrens wurde angenommen, dass die gesamten organischen Komponenten zersetzt und eliminiert wurden und dass keine der anorganischen Komponenten verdampft und eliminiert wurden.

3. Partikelgröße

[0057] Die Partikelgröße wurde bestimmt, in dem der Halbwert des Hauptsignals des Metalls, dass in dem Röntgenstrahldiffraktionsmuster, das im Test 1 erhalten wurde, beobachtet wurde und dann wurde die Kristallgröße unter Verwendung der Scherres-Gleichung bestimmt.

4. Struktur der farbigen Filme und der Vergleichsfilme

[0058] Das Röntgenstrahldiffraktionsmuster, das im Test 1 erhalten wurde, wurde analysiert, um die Anwesenheit oder Abwesenheit von irgend einem Beugungssignal, das anders ist als das der ultrafeinen Artikel, zu identifizieren. Wenn kein Beugungssignal vorhanden war oder wenn ein breiter Hof vorhanden war, wurde die Struktur als amorphe Struktur bestimmt.

5. Transparenz der farbigen Filme und der Vergleichsfilme

[0059] Die Intensitätsintegration für die Transmission von Licht in einem Bereich von etwa 400 bis etwa 700 nm wurde mit einem VIS-Lichtspektrophotometer unter Verwendung des Diffusionsreflexionsverfahren und des Permeationsverfahrens durchgeführt. Das Verhältnis der Werte, das aus diesen beiden Verfahren erhalten

wurde, wurde berechnet und das Ergebnis wurde als Transparenz des farbigen Film und des Vergleichsfilm bestimmt.

6. Adhäsion der farbigen Filme und der Vergleichsfilme

[0060] Die Oberfläche der farbigen Filme und der Vergleichsfilme wurde unter Verwendung einer Rasierklinge poliert. Wenn keine Entfärbung auftrat oder wenn keine Flecken sichtbar wurden, wurde der farbige Film oder der farbige Vergleichsfilm mit einer guten Adhäsion bewertet. Wenn andere Ergebnisse beobachtet wurden, wurde der farbige Film oder der Vergleichsfilm mit einer mangelhaften Adhäsion bewertet.

7. Chemischer Beständigkeitstest

[0061] Die farbigen Filme und die Vergleichsfilme wurden in eine wäßrige Lösung von 3% H_2SO_4 oder in eine wäßrige Lösung von 3% NaOH für eine Zeitdauer von 24 Stunden getaucht. Wenn keine Entfärbung auftrat, wurde der farbige Film oder der Vergleichsfilm als gut betrachtet. Wenn eine Entfärbung auftrat, wurde der farbigen Film und der Vergleichsfilm als mangelhaft betrachtet.
[0062] Die folgenden Beispiele sind nur zur Illustration und nicht als Einschränkung angegeben.

Beispiel **1: Farbmittel,** hergestellt unter Verwendung der Vakuumabscheidungs

[0063] Die Farbmittel der Beispiele 1-1 bis 1-9, die in den Tabellen 1 und 2 unten beschrieben sind, werden hergestellt, indem zunächst fünf Gramm (g) Nylon-11-Pellets auf ein Wolfram-Heizelement einer Vakuumdampfabscheidungsanlage gegeben wurden. Nachdem die Anlage bei einem Druck von 1×10^{-5} Torr evakuiert wurde, wurde an das Wolfram-Heizelement eine Spannung angelegt, um das Nylon-11 zu schmelzen. Es wurde eine 5 µm dicke Polymerschicht in einem nicht thermodynamischen Gleichgewicht auf einem Glasuntergrund aufgebracht, der am oberen Ende der Vorlage angebracht war, mit einer Filmbildungsgeschwindigkeit von etwa 1 µm/min mit einem Hochvakuum von 1×10^{-4} bis 1×10^{-5} Torr. Das Molekulargewicht der thermodynamisch nicht im Gleichgewicht befindlichen Polymerschicht lag im Bereich von etwa ½ bis etwa 1/10 des molekularen Gewichts der Nylon-11-Pellets.
[0064] Danach wurde das Vakuum aufgehoben, ein Goldchip wurde auf dem Wolfram-Heizelement angeordnet, der Druck in der Anlage wurde vermindert, um ein Vakuum von 1×10^{-4} bis 1×10^{-5} Torr zu erreichen und es wurde eine Spannung an das Heizelement angelegt, um den Goldchip zu schmelzen. Auf der thermodynamisch nicht im Gleichgewicht befindlichen Polymerschicht bildete sich eine Goldschicht.
[0065] Die thermodynamisch nicht im Gleichgewicht befindliche Polymerschicht mit der Goldschicht darauf wurde aus der Vakuumsdampfabscheidungsanlage entfernt und in einen Ofen mit einer Temperatur von 120°C für eine Zeitdauer von zehn Minuten gegeben, um die Polymerverbindung herzustellen. Die Polymerverbindung enthielt etwa 15 Gew.-% Gold. Die Durchschnittspartikelgröße von Gold betrug etwa 5 nm. Die Polymerverbindungslösung wurde hergestellt, indem die Polymerverbindung mit meta-Cresol in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 vermischt wurde.
[0066] Die Farbmittel 1-1 bis 1-9 der Tabellen 1 und 2 wurden unter Verwendung der zuvor beschriebenen Polymerverbindungslösung und der Fixiermittel, des Bindemittelharzes und der Glasmatrix-bildenden Materialien, die in den Tabellen 1 und 2 beschrieben sind, hergestellt. Die Fixiermittellösungen wurden hergestellt, indem die speziellen Fixiermittel für einen bestimmten Farbstoff mit meta-Cresol in einem Gewichtsverhältnis von jeweils 1 : 4 vermischt wurden. Die Bindemittellösung wurde hergestellt, indem das Bindemittelharz Nitrocellulose mit Carbitol in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 vermischt wurde.
[0067] Die Farbmittel wurden hergestellt, indem die Polymerverbindungslösung, die Fixiermittellösung, die Bindemittelharzlösung und die Glasmatrix-bildenden Materialien in einem geeigneten Behälter vermischt wurden. Jedes Farbmittel enthielt 100 Gewichtsteile der Polymerverbindungslösung, 90 Gewichtsteile der Fixiermittellösung, 1000 Gewichtsteile der Bindemittelharzlösung und 50 Gewichtsteile der Glasmatrix.
[0068] Das Farbmittel wurde verwendet, um auf ein Glassubstrat unter Verwendung des oben beschriebenen Siebdrucksverfahren aufgedruckt zu werden. Das bedruckte Glassubstrat wurde mit einer Temperatur von 120°C für zehn Minuten getrocknet. Das getrocknete Glas wurde zehn Minuten in einen Ofen mit einer Temperatur von 650°C gestellt, um das reagierte Farbmittel herzustellen. Die Testergebnisse der entstandenen Farbmittel sind in den Tabellen 1 und 2 bereitgestellt.

Vergleichsbeispiel 1: Vergleichsfarbmaterial, hergestellt unter Verwendung der Vakuumabscheidung

[0069] Ein Vergleichsfarbmaterial wurde unter Verwendung des Verfahrens, das oben in Beispiel 1 beschrieben ist, hergestellt. Jedoch wurde kein Glasmatrixbildendes Material verwendet.
[0070] Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 bereitgestellt.

Komponenten und Testergebnisse
Tabelle 1

	Beispiel				
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
Polymerverbindung (C)					
Polymer (Gew.-%)	70	70	70	70	70
Au (Gew.-%)	30	30	30	30	30
Partikelgröße von Au (nm)	5	5	5	5	5
Fixiermittel (F)	Al-acetyl-aceton-salz	Ti-acetyl-aceton-salz	Fe-acetyl-aceton-salz	Cu-acetyl-aceton-salz	Zr-acetyl-Aceton-Salz
Bindemittelharz (B) Organ. Lösemittel	Nitrocellulose Carbitol				
Glasmatrix-bildendes Material (S)	Siliziumethoxid				
Bestandteil C	100	100	100	100	100
(Gewichtsteil) F	90	90	90	90	90
B	1000	1000	1000	1000	1000
S	50	50	50	50	50
farbiger Film					
Partikelgröße (nm)	12	5	8	8	7
Dichte (mol%)	5	5	5	5	5
Farbe	rot	blau	grün	violett	blau
Transparenz (%)	99,2	99,1	99,2	99,4	99,2
Bedingung der Adhäsion	gut	gut	gut	gut	gut
Chem. Beständigkeitstest					
Säure	gut	gut	gut	gut	gut
Alkali	gut	gut	gut	gut	gut
Struktur der Glaszusammensetzung	amorph				

Komponenten und Testergebnisse
Tabelle 2

	Beispiel				Vergleichs-beispiel
	1-6	1-7	1-8	1-9	1-1
Polymerverbindung (C)					
Polymer (Gew.-%)	70	70	70	70	70
Au (Gew.-%)	30	30	30	30	30
Partikelgröße von Au (nm)	5	5	5	5	5
Fixiermittel (F)	Ti-Propoxid	Fe-propoxid	Fe-naphthenat		
Bindemittelharz (B) Organ. Lösemittel	Nitrocellulose Carbit				
Glasmatrix-bildendes Material (S)	Siliziumethoxid			Silikonöl	-
Bestandteil (Gewichtsteil) C	100	100	100	100	100
F	90	90	90	90	90
B	1000	1000	1000	1000	1000
S	50	50	50	50	-
Film					
Partikelgröße (nm)	5	5	5	5	5
Dichte (mol%)	5	5	5	5	5
Farbe	blau	grün	grün	grün	grün
Transparenz (%)	99,5	99,4	99,1	99,2	99,5
Bedingung der Adhäsion	gut	gut	gut	gut	mangelhaft
Chem. Beständigkeitstest					
Säure	gut	gut	gut	gut	mangelhaft
Alkali	gut	gut	gut	gut	gut
Struktur der Glaszusammensetzung	amorph				

Beispiel **2**: Farbmittel, hergestellt unter Verwendung der Gaskondensation

[0071] Es wurden ultrafeine Goldpartikel gemäß dem oben beschriebenen Gaskondensationsverfahren hergestellt. Es wurde eine Lösung hergestellt, indem die Goldpartikel mit α-Terpineol in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 vermischt wurden. Es wurden verschiedene Fixiermittel, die in den Tabellen 3 und 4 offenbart sind, verwendet. Die flüssigen Fixiermittel wurden in einem unverarbeiteten Zustand verwendet, d. h, sie wurden nicht mit einem zusätzlichen Lösemittel vermischt. Die festen Fixiermittel wurden mit m-Cresol in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 4 vermischt, um Fixiermittellösungen herzustellen, die in einem unverarbeiteten Zustand fixiert wurden. Das Bindemittelharz (Ethylcellulose) wurde mit α-Terpineol in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 9 vermischt, um die Bindemittelharzlösung herzustellen.
[0072] Die Komponenten wurden zusammen in einem geeigneten Behälter vermischt, um die Farbmittel herzustellen.
[0073] Jedes Farbmittel wurde unter Verwendung des oben beschriebenen Siebdrucksverfahren auf ein Glassubstrat gedruckt. Das bedruckte Glassubstrat wurde mit einer Temperatur von 120°C für einen Zeitraum von zehn Minuten getrocknet. Das bedruckte Glassubstrat wurde dann in einem Ofen mit einer Temperatur von 650°C für zehn Minuten erhitzt, damit das Farbmittel reagiert. Das entstandene Glassubstrat wies einen transparent farbigen Film darauf auf. Die Testergebnisse sind in Tabelle 3 und 4 bereitgestellt.

Vergleichsbeispiel 2: Vergleichsfarbmaterial, hergestellt unter Verwendung der Gaskondensation

[0074] Ein Vergleichsfarbmaterial wurde gemäß dem Verfahren, das in Beispiel 2 beschrieben ist, hergestellt, mit der Ausnahme, dass das Vergleichsfarbmaterial kein Glasmatrix-bildendes Material enthält. Die Testergeb-

nisse für das Vergleichsfarbmaterial sind in Tabelle 4 unten angegeben.

Komponenten und Testergebnisse
Tabelle 3

	Beispiel				
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
Ultrafeine Partikel Dispergierte Lösung (C)					
Lösemittel (Gew.-%)	50	50	50	50	50
Au (Gew.-%)	50	50	50	50	50
Dichte (mol%)	8	8	8	8	8
Fixiermittel (F)	Al-acetyl-aceton-salz	Ti-acetyl-aceton-salz	Fe-acetyl-aceton-salz	Cu-acetyl-aceton-salz	Zr-acetyl-aceton-Salz
Bindemittelharz (B) Organ. Lösemittel	Ethylcellulose α-Terepineol				
Glasmatrix-bildendes Material (S)	Silikonöl				
Bestandteil C (Gewichtsteil)	100	100	100	100	100
F	90	90	90	90	90
B	1000	1000	1000	1000	1000
S	50	50	50	50	50
Farbiger Film					
Partikelgröße (nm)	12	5	9	10	13
Dichte (mol%)	20	20	20	20	20
Farbe	rot	blau	grün	violett	blau
Transparenz (%)	99,2	99,1	99,2	99,4	99,2
Bedingung der Adhäsion	gut	gut	gut	gut	gut
Chem. Beständigkeitstest					
Säure	gut	gut	gut	gut	gut
Alkali	gut	gut	gut	gut	gut
Struktur der Glaszusammensetzung	amorph				

Komponenten und Testergebnisse
Tabelle 4

	Beispiel				Vergleichs-beispiel
	2-6	2-7	2-8	2-9	2-1
Ultrafeine Partikel					
Dispergierte Lösung (C)					
Lösemittel (Gew.-%)	50	50	50	50	50
Au (Gew.-%)	50	50	50	50	50
Dichte (mol%)	8	8	8	8	8
Fixiermittel (F)	Ti-Propoxid	Fe-propoxid	Fe-naphthenat		
Bindemittelharz (B) Organ. Lösemittel	Ethylcellulose α-Terepineol				
Glasmatrix-bildendes Material (S)	Silikonöl				-
Bestandteil C (Gewichtsteil)	100	100	100	100	100
F	90	90	90	90	90
B	1000	1000	1000	1000	1000
S	50	50	50	50	-
Film					
Partikelgröße (nm)	5	7	8	9	7
Dichte (mol%)	20	20	20	20	20
Farbe	blau	grün	grün	grün	grün
Transparenz (%)	99,5	99,4	99,1	99,2	99,5
Bedingung der Adhäsion	gut	gut	gut	gut	mangelhaft
Chem. Beständigkeitstest					
Säure	gut	gut	gut	gut	mangelhaft
Alkali	gut	gut	gut	gut	gut
Struktur der Glaszusammensetzung	amorph				

[0075] Die Testergebnisse zeigen, dass das Farbmittel eine transparente helle Farbe auf der Glasoberfläche bereitstellt und einen mechanisch stark gefärbten Film herstellt, der chemisch beständig ist.

[0076] Diese Erfindung wurde mit Hilfe von spezifischen Ausführungsformen im Detail beschrieben. Es sollte jedoch klar sein, dass die Erfindung nicht notwendigerweise darauf beschränkt ist. Veränderungen und Abweichungen innerhalb des Rahmens der nachfolgenden Ansprüche sind leicht aus dieser Offenbarung ersichtlich, wie es dem Fachmann verständlich ist.

Patentansprüche

1. Farbmittel zum Bereitstellen eines transparenten farbigen Films, wobei das Farbmittel ultrafeine Metallpartikel umfasst, die eine Partikelgröße von weniger als etwa 1000 nm aufweisen, und wobei die ultrafeinen Metallpartikel in einer Polymerverbindung, einem Fixiermittel, einem eine Glasmatrix-bildenden Material, und einem von der Polymerverbindung getrennten Bindemittelharz dispergiert sind.

2. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei das Bindemittelharz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cellulosen, Poly(methyl)acrylaten, Polyamiden, Polyestern, Polyethern und Polyvinylen.

3. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei die Polymerverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polymerverbindungen, die geschmolzen und sofort abgeschreckt werden und Polymerverbindungen, die im Vakuum dampfabgeschieden werden.

4. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei das Metall der ultrafeinen Metallpartikel mindestens ein Metall aus-

gewählt aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallen und Metallen, die ausgewählt sind aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Yttrium, Wolfram, Zinn, Germanium, Indium und Gallium, ist.

5. Farbmittel nach Anspruch 4, wobei das Edelmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Silber.

6. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei das Fixiermittel eine organische Metallverbindung ist, wobei die organische Gruppe der organischen Metallverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoxiden, Salzen organischer Säuren und organischen Komplexsalzen.

7. Farbmittel nach Anspruch 6, wobei das Metall des Fixiermittels ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silicium, Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Yttrium, Zirkonium, Niob, Indium, Zinn, Antimon und dergleichen.

8. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei das die Glasmatrix-bildende Material eine organische Verbindung ist, die ein Element enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe aus Silicium, Bor und Phosphor.

9. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis des die Glasmatrixbildenden Materials zu dem Fixiermittel im Bereich von etwa 0,1 : 1 bis etwa 1.000 : 1 beträgt.

10. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei das Fixiermittel eine organische Metallverbindung enthält und das Molverhältnis der organischen Metallverbindung zu den ultrafeinen Metallpartikeln in der Polymerverbindung mindestens etwa 0,1 : 1 beträgt.

11. Farbmittel nach Anspruch 1 in Kombination mit einem Substrat.

12. Farbmittel nach Anspruch 1 nach Exposition einer erhöhten Temperatur, die das Erzeugen eines farbigen Films bewirkt.

13. Farbmittel nach Anspruch 1, wobei die ultrafeinen Metallpartikel in einer Menge im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 80,0 Gew.-% vorliegen und das Polymer in einer Menge im Bereich von etwa 20,0 bis etwa 99,99 Gew.-% vorliegt, wobei die Angabe in Gew.-% auf das Gesamtgewicht der Polymerverbindung bezogen ist.

14. Farbmittel zur Herstellung eines transparenten farbigen Films, wobei das Farbmittel ultrafeine Metallpartikel, die eine Partikelgröße von weniger als etwa 1.000 Nanometer aufweisen, ein Fixiermittel, ein eine Glasmatrix-bildendes Material und ein Bindemittelharz umfasst, wobei die ultrafeinen Metallpartikel Gaskondensierte ultrafeine Metallpartikel sind.

15. Farbmittel nach Anspruch 14, wobei das Metall der ultrafeinen Metallpartikel mindestens ein Metall ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Edelmetallen und Metallen, die ausgewählt sind aus der Gruppe Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Yttrium, Wolfram, Zinn, Germanium, Indium und Gallium.

16. Farbmittel nach Anspruch 15, wobei das Edelmetall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Silber.

17. Farbmittel nach Anspruch 14, wobei das Fixiermittel eine organische Metallverbindung ist, wobei die organische Gruppe der organischen Metallverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoxiden, Salzen organischer Säuren und organischen Komplex-Salzen.

18. Farbmittel nach Anspruch 17, wobei das Metall des Fixiermittels ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Silicium, Titan, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Yttrium, Zirkonium, Niob, Indium, Zinn, Antimon und dergleichen.

19. Farbmittel nach Anspruch 14, wobei das die Glasmatrix-bildende Material eine organische Verbindung ist, die ein Element enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Silicium, Bor und Phosphor.

20. Farbmittel nach Anspruch 14, wobei das Molverhältnis des die Glasmatrixbildenden Materials zu dem Fixiermittel im Bereich von etwa 0,1 : 1 bis etwa 1.000 : 1 beträgt.

21. Farbmittel nach Anspruch 14, wobei das Fixiermittel eine organische Metallverbindung umfasst und das Molverhältnis von organischer Metallverbindung zu ultrafeinen Metallpartikeln mindestens etwa 0,1 : 1 beträgt.

22. Farbmittel nach Anspruch 14 in Kombination mit einem Substrat.

23. Farbmittel nach Anspruch 14 nach Exposition einer erhöhten Temperatur, die die Erzeugung eines farbigen Films bewirkt.

24. Farbmittel nach Anspruch 14, wobei das Bindemittelharz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cellulosen, Poly(methyl)acrylaten, Polyamiden, Polyestern, Polyethern und Polyvinylen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen