



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2008 045 308 A1 2010.03.04

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2008 045 308.0

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09D 5/33 (2006.01)

(22) Anmeldetag: 02.09.2008

C09D 5/29 (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 04.03.2010

C09C 1/00 (2006.01)

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Winkler, Holger, Dr., 64291 Darmstadt, DE; Kuntz, Matthias, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Bauer, Josef, Dr., Velm-Götzenhof, AT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Dispersionen

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Erzeugung von flächigen Beschichtungen mit opalartigem Effekt, Zubereitungen enthaltend Beugungsfarbmittelprecursoren sowie Verfahren zur Herstellung der Zubereitungen und deren Verwendung.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Erzeugung von flächigen Beschichtungen mit opalartigem Effekt, Zubereitungen enthaltend Beugungsfarbmittelprecursoren sowie Verfahren zur Herstellung der Zubereitungen und deren Verwendung.

**[0002]** Beugungsfarbmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Materialien, die photonische Strukturen aufweisen. Unter photonischen Strukturen werden i. a. Systeme verstanden, die eine regelmäßige Modulation der Dielektrizitätskonstanten (und dadurch auch des Brechungsindex) aufweisen. Entspricht die periodische Modulationslänge in etwa der Wellenlänge des (sichtbaren) Lichtes, so tritt die Struktur mit dem Licht nach Art eines Beugungsgitters in Wechselwirkung, was sich in winkelabhängigen Farberscheinungen äußert.

**[0003]** In der Regel bestehen solche Beugungsfarbmittel in dem für die optischen Eigenschaften wesentlichen Anteil im wesentlichen aus Anordnungen kugelförmiger Teilchen oder Kavitäten mit einer im wesentlichen monodispersen Größenverteilung.

**[0004]** Ein Beispiel hierfür stellt der in der Natur vorkommende Edelstein Opal dar, der aus einer dichtest gepackten Kugelpackung aus Siliciumdioxidkugeln besteht und dazwischen liegenden Hohlräumen, die mit Luft, Kieselgel oder Wasser gefüllt sind. Natürliche Edel-Opale sind aus Domänen aufgebaut, bestehend aus monodispersen, dichtgepackten und daher regelmäßig angeordneten Kieselgel-Kugeln mit Durchmessern von 150–400 nm. Das Farbenspiel dieser Opale kommt durch Bragg-artige Streuung des einfallenden Lichtes an den Gitterebenen der kristallartig angeordneten Domänen zustande.

**[0005]** Entsprechende Kugelanordnungen können natürlich auch mit Kugeln aus anderen Materialien erhalten werden. Geeignete Stabilisierungsmethoden für Kugelaggregate sind aus der Literatur bekannt.

**[0006]** US 4 703 020 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines dekorativen Materials, das aus amorphen Silica-Kügelchen besteht, die dreidimensional angeordnet sind, wobei sich in den Zwischenräumen zwischen den Kügelchen Zirkoniumoxid oder Zirkoniumhydroxid befindet. Die Kügelchen haben einen Durchmesser von 150–400 nm. Die Herstellung erfolgt dabei in zwei Stufen. In einer ersten Stufe lässt man aus einer wässrigen Suspension Siliciumdioxidkügelchen sedimentieren. Die erhaltene Masse wird dann an der Luft getrocknet und anschließend bei 800°C kalziniert. Das kalzinierte Material wird in einer zweiten Stufe in die Lösung eines Zirkoniumalkoxides eingebracht, wobei das Alkoxid in die Zwischenräume zwischen den Kernen eindringt und durch Hydrolyse Zirkoniumoxid ausgefällt wird. Dieses Material wird dann anschließend bei 1000–1300°C kalziniert.

**[0007]** Aus EP-A-1285031 sind Partikel mit opaleszierendem Effekt bekannt, die eine Teilchengröße im Bereich von 5 µm bis 5000 µm aufweisen, wobei die Teilchen aus monodispersen Kugeln mit einem Durchmesser von 50 nm–2 µm bei einer Standardabweichung von weniger als 5% in einer dreidimensionalen, domänenweise dicht gepackten und regelmäßig angeordneten Struktur, die durch eine physikalische oder chemische Modifikation mechanisch stabilisiert ist, bestehen. Beschrieben wird weiter ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln, bei denen in einem Schritt a) monodisperse Kugeln mit einem Durchmesser von 50 nm bis 2 µm bei einer Standardabweichung von weniger als 5% in einem flüssigen Medium suspendiert werden, b) die Suspension auf eine Oberfläche aufgetragen wird, und c) das flüssige Medium entfernt wird. Die Stabilisierung kann durch folgende physikalische und chemische Maßnahmen erreicht werden. Man modifiziert die Oberfläche der Kugeln, um während der Ausbildung der Opalstruktur eine Vernetzung der Kugeln oder eine bessere Haftung der Kugeln aneinander zu erreichen. Zur Suspension der Kugeln in einem flüssigen Medium kann vorzugsweise eine in Wasser hydrolysierbare, Verbindung zugegeben werden, deren Hydrolyseprodukt sich bei der Ausbildung der Opalstruktur auf den Kugeln niederschlägt und eine chemische Verbindung der Kugeln untereinander bewirkt. Im Falle von Kugeln aus Siliciumdioxid wird der Suspension vorzugsweise Tetraethylorthosilikat bei Temperaturen von 50 bis 80°C zugesetzt, das zu Siliciumdioxid hydrolysiert und zu einer chemischen Verbindung der Kugeln untereinander führt. Alternativ kann auch Siliciumtetrachlorid zur Behandlung der beschichteten Oberfläche eingesetzt werden. Auch durch Zusatz von löslichen Silikaten, beispielsweise Natriumwasserglas und/oder polymerisierbaren löslichen Aluminiumverbindungen in der Suspension, können die erfindungsgemäßen Partikel chemisch stabilisiert werden. Die Stabilisierung kann auch durch eine Behandlung der beschichteten Oberfläche mit löslichen Silikaten erzielt werden. Ebenso können die Partikel physikalisch stabilisiert werden, indem sie in transparente Kunststoffe oder geeignete Lacke eingebettet werden. Dabei ist es für das Einbettungsmaterial wesentlich, dass es transparent ist und einen geeigneten Brechungsindex aufweist, der zu einer optimalen Brechungsindexdifferenz führt. Für eine leichte Verarbeitung des Einbettungsmaterials, beispielsweise eines Lackes, ist es dabei insbesondere von Vorteil, wenn es niederviskos ist und

sein Volumen beim Aushärten nicht oder nur sehr wenig verändert. In einer möglichen Ausführungsform ist das Einbettungsmaterial oder sein Precursor in entsprechendem Volumenanteil schon in der Suspension enthalten. Bei einer weiteren Ausführungsform der Verfestigung der Opalstruktur wird die Oberfläche der Kugeln mit Silanen modifiziert, die dann während der Ausbildung der Opalstruktur durch Wärme oder UV-Strahlung miteinander vernetzt werden. Diese Vernetzung führt ebenfalls zu einer Verfestigung der Opalstruktur. Die Silanierung von monodispersen Siliciumdioxidkugeln ist in DE 4316 814 näher beschrieben.

**[0008]** In der EP-A-0 955 323 werden Kern/Schale-Partikel, deren Kern- und Schalenmaterialien ein Zweiphasensystem ausbilden können und die dadurch gekennzeichnet sind, dass das Schalenmaterial verfilmbar ist und die Kerne unter den Bedingungen der Verfilmung der Schale im wesentlichen formbeständig sind, durch das Schalenmaterial nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß quellbar sind und eine monodisperse Größenverteilung aufweisen, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Schalenmaterials von mindestens 0,001 besteht. Ferner wird die Herstellung der Kern/Schale-Partikel sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern beschrieben. Das Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers umfasst dabei die folgenden Schritte: Auftrag der Kern/Schale-Partikel auf ein Substrat geringer Haftfähigkeit, gegebenenfalls Verdunsten lassen oder Abtreiben des eventuell in der aufgetragenen Schicht enthaltenen Lösungs- oder Verdünnungsmittels, Überführung des Schalenmaterials der Kern/Schale-Partikel in eine flüssige, weiche oder visco-elastische Matrix-Phase, Orientierung der Kerne der Kern/Schale-Partikel zumindest zu Domänen regelmäßiger Struktur, Aushärtung des Schalenmaterials zur Fixierung der regelmäßigen Kern-Struktur, Ablösung des ausgehärteten Films vom Substrat und sofern ein Pigment oder ein Pulver hergestellt werden soll, Zerkleinerung des abgelösten Films auf die gewünschte Partikelgröße. Bei diesen in der EP-A-0 955 323 offenbarten Kern-Schale-Partikeln "schwimmt" der Kern in der Schalenmatrix; eine Fernordnung der Kerne bildet sich in der Schmelze nicht aus, sondern lediglich eine Nahordnung der Kerne in Domänen. Dadurch eignen sich diese Partikel nur eingeschränkt zur Verarbeitung mit bei Polymeren üblichen Methoden.

**[0009]** Aus der Patentanmeldung WO 03/25035 sind Formkörper bekannt, die im wesentlichen aus Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, bestehen, wobei der Mantel vorzugsweise über eine Zwischenschicht fest mit dem Kern verbunden ist. Dabei unterscheiden sich die Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials, wodurch besagter optischer Effekt, vorzugsweise eine Opaleszenz entsteht. Gemäß der Patentanmeldung DE 10204338 können in Formkörper solcher Kern-Mantel-Partikel zusätzlich Kontrastmaterialen, wie Pigmente, eingebracht werden. Die eingelagerten Kontrastmaterialien bewirken eine Zunahme von Brillanz, Kontrast und Tiefe der beobachteten Farbeffekte bei diesen Formkörpern. Die Verarbeitung solcher Formkörper zu Pigmenten wird ebenfalls beschrieben. Dabei kann die Herstellung der Pigmente beispielsweise erfolgen indem aus den Kern-Mantel-Partikeln zuerst ein Film hergestellt wird, der ggf. gehärtet werden kann. Anschließend kann der Film in geeigneter Weise durch Schneiden oder Brechen und evtl. anschließendes Mahlen zu Pigmenten geeigneter Größe zerkleinert werden. Dieser Vorgang kann beispielsweise in einem kontinuierlichen Bandverfahren erfolgen.

**[0010]** Bei diesen aus dem Stand der Technik bekannten Beugungsfarbmitteln handelt es sich üblicherweise um Filme, gebrochene Filme oder Formkörper die eine dreidimensionale Anordnung von monodispersen Kugeln enthalten. Der Aufbau des Beugungsgitter erfordert dabei teilweise sehr lange Zeiten oder komplexe Verfahrensabläufe, die einen Einsatz in großtechnischen Anwendungen erschweren. Wünschenswert wäre es daher, wenn Methoden zu Verfügung stünden, die es erlauben solche Beugungsgitter mit opalartigem Effekt großflächig zu erzeugen.

**[0011]** Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen mit opalartigem Effekt bei dem eine Dispersion von Beugungsfarbmittelprecursoren flächig aufgetragen wird.

**[0012]** In bevorzugten Ausführungsformen kann die Auftragung dabei mit gängigen Verfahren, wie Rakeln, Sprühen, Drucken oder Streichen erfolgen, wobei Rakeln und Spritzen zu den besonders bevorzugten Auftragungsmethoden gehören.

**[0013]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine zur entsprechenden Verarbeitung geeignete Dispersion von Beugungsfarbmittelprecursoren enthaltend

- 1 bis 80 Gew.-% Beugungsfarbmittelprecursoren,
- 1 bis 50 Gew.-% Bindemittel,
- 10 bis 98 Gew.-% Lösungsmittel,

– ggf. weitere Hilfsmittel.

**[0014]** Erfindungsgemäß Beugungsfarbmittelprecursoren sind üblicherweise kugelförmige Teilchen mit einer im wesentlichen monodispersen Größenverteilung. Bevorzugte Teilchen weisen einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 2000 nm auf. Es kann sich dabei um bloße Kugeln aus einem mehreren Materialien, die ggf. schalenartig angeordnet sein können, im folgenden auch Kerne genannt, oder um oberflächenbeschichtete Kerne bis hin zu Kern-Mantel-Partikel mit polymerem Mantel handeln.

**[0015]** Dabei kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn die Kerne einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 bis 20 nm, vorzugsweise 5 bis 10 nm, aufweisen. In diesem Fall können die Kerne als "Quantum dots" bezeichnet werden; sie zeigen die entsprechenden aus der Literatur bekannten Effekte. Zur Erzielung von Farbeffekten im Bereich des sichtbaren Lichtes ist es von besonderem Vorteil, wenn die Kerne einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 40–500 nm aufweisen. Bevorzugt werden Partikel im Bereich von 80–500 nm, insbesondere im Bereich von 200 bis 300 nm eingesetzt, da bei Teilchen in diesem Größenordnungsbereich die Reflexionen verschiedener Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sich deutlich voneinander unterscheidet und so die für optische Effekte im sichtbaren Bereich besonders wichtige Opaleszenz besonders ausgeprägt in verschiedensten Farben auftritt. In einer Variante der vorliegenden Erfindung ist es jedoch auch bevorzugt, vielfache dieser bevorzugten Teilchengröße einzusetzen, die dann zu Reflexen entsprechend der höheren Ordnungen und damit zu einem breiten Farbenspiel führen.

**[0016]** Unter einem opalartigen Effekt werden dabei erfindungsgemäß sowohl Effekte im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes als beispielsweise auch Effekte im UV- oder Infrarot-Bereich verstanden. In letzter Zeit hat es sich eingebürgert, derartige Effekte allgemein als photonische Effekte zu bezeichnen. Alle diese Effekte sind optische oder opalartige Effekte im Sinne der vorliegenden Erfindung, wobei es sich in einer bevorzugten Ausführungsform bei dem Effekt um eine Opaleszenz im sichtbaren Bereich handelt. Im Sinne einer üblichen Definition des Begriffes handelt es sich bei den erfindungsgemäß erhaltenen Beugungsfarbmitteln um photonische Kristalle (vgl. Nachrichten aus der Chemie; 49(9) September 2001; S. 1018–1025).

**[0017]** Erfindungsgemäß kann es bevorzugt sein, wenn der Kern aus einem Material besteht, das entweder nicht oder bei einer Temperatur oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials fließfähig wird. Dies kann erreicht werden durch den Einsatz polymerer Materialien mit entsprechend hoher Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ), vorzugsweise vernetzter Polymere bzw. durch Einsatz anorganischer Kernmaterialien.

**[0018]** Es in einer Erfindungsvariante insbesondere bevorzugt, wenn der Kern aus organischen Polymeren, die vorzugsweise vernetzt sind, besteht.

**[0019]** In einer anderen ebenfalls bevorzugten Erfindungsvariante besteht der Kern aus anorganischen Materialien, vorzugsweise Metallen oder Halbmetallen oder Metallchalcogeniden oder Metallpnictiden. Als Chalcogenide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, in denen ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist; als Pnictide solche, in denen ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist.

**[0020]** Bevorzugte Kerne bestehen aus Metallchalcogeniden, vorzugsweise Metalloxiden, oder Metallpnictiden, vorzugsweise Nitriden oder Phosphiden bestehen. Metall im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallchalcogeniden und Metallpnictiden gehören insbesondere Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Eisenoxide, Titandioxid, Cerdioxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid, Silicium- und Phosphornitrid oder Mischungen davon.

**[0021]** Als Ausgangsmaterial werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrigammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren von Tetraalkoxysilan die erhaltenen  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Kerne mit mittleren Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 10  $\mu\text{m}$  bei einer Standardabweichung von 5% herstellbar.

**[0022]** Weiterhin sind als Ausgangsmaterial  $\text{SiO}_2$ -Kerne bevorzugt, die mit (Halb)Metallen oder nichtabsorbierenden Metalloxiden, wie z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , beschichtet sind. Die Herstellung von mit Metalloxiden beschichteter  $\text{SiO}_2$ -Kerne ist beispielsweise in US 5 846 310, DE 198 42 134 und DE 199 29 109 näher beschrieben.

**[0023]** Als Ausgangsmaterial sind auch einsetzbar monodisperse Kerne aus nichtabsorbierenden Metalloxiden wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder Metalloidgemischen. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser  $\text{SiO}_2$ -Kerne ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40°C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitantitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische in einem Guss zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich eine Suspension von monodispersen Kerne im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kerne auf die übliche Weise, z. B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

**[0024]** Weiterhin sind als Ausgangsmaterial auch monodisperse Kerne aus Polymeren geeignet, die Partikel, beispielsweise Metalloxide, eingeschlossen enthalten. Solche Materialien werden beispielsweise von der Firma micro caps Entwicklungs- und Vertriebs GmbH in Rostock angeboten. Nach kundenspezifischen Anforderungen werden Mikroverkapselungen auf der Basis von Polyester, Polyamiden und natürlichen und modifizierten Kohlenhydraten gefertigt.

**[0025]** Einsetzbar sind weiterhin monodisperse Kerne aus Metalloxiden, die mit organischen Materialien, beispielsweise Silanen, beschichtet sind. Die monodispersen Kerne werden in Alkoholen dispergiert und mit gängigen Organoalkoxysilanen modifiziert. Die Silanisierung sphärischer Oxidpartikel ist auch in DE 43 16 814 beschrieben.

**[0026]** Die Kerne können darüber hinaus auch Farbstoffe enthalten. beispielsweise können sogenannte Nancolorants, wie sie beispielsweise in WO 99/40123 beschrieben sind, eingesetzt werden. Die Offenbarung der WO 99/40123 wird hiermit ausdrücklich in die Offenbarung der vorliegenden Anmeldung eingeschlossen.

**[0027]** Als besonders gut geeignet zur Erzeugung von flächigen Beschichtungen haben sich auch Kern-Mantel-Partikel erwiesen, deren Mantel mit dem Kern über eine Zwischenschicht verbunden ist. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Mantel dieser Kern-Mantel-Partikel aus organischen Polymeren, die bevorzugt über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepropft sind. Wesentlich ist erfindungsgemäß, dass eine Brechungsindexdifferenz zum Mantel besteht und der Kern unter den Verarbeitungsbedingungen fest bleibt.

**[0028]** Im Hinblick auf die Möglichkeit, die erfindungsrelevanten Eigenschaften der Kerne, insbesondere der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel nach Bedarf zu variieren, kann es zweckmäßig sein, dass die Kerne ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere (Kern-Polymeren) enthalten oder dass sie aus solchen Polymeren bestehen. Vorzugsweise enthalten die Kerne ein einziges Polymer oder Copolymer. Aus dem gleichen Grund ist es zweckmäßig, dass auch die Mantel der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere (Mantel-Polymeren; Matrix-Polymeren) oder Polymer-Vorprodukte und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, wobei die Zusammensetzung der Mantel so gewählt werden kann, dass sie in nichtquellender Umgebung bei Raumtemperatur im wesentlichen formbeständig und klebfrei ist.

**[0029]** Mit der Verwendung von Polymersubstanzen als Mantelmaterial und ggf. Kernmaterial gewinnt der Fachmann die Freiheit deren relevante Eigenschaften, wie z. B. ihre Zusammensetzung, die Teilchengröße, die mechanischen Daten, den Brechungsindex, die Glasübergangstemperatur, den Schmelzpunkt und das Gewichtsverhältnis von Kern:Mantel und damit auch die anwendungstechnischen Eigenschaften der Kern/Mantel-Partikel festzulegen, die sich letztlich auch auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Beugungsfarbmittel auswirken.

**[0030]** Polymere und/oder Copolymere, die in dem Kernmaterial enthalten sein können oder aus denen es besteht, sich hochmolekulare Verbindungen, die der oben für das Kernmaterial gegebenen Spezifikation entsprechen. Geeignet sind sowohl Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigten Monomere als auch Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. hochmolekulare aliphatische, aliphatisch/aromatische oder vollaromatische Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyharnstoffe und Polyurethane, aber auch Aminoplast- und Phenoplast-Harze, wie z. B. Melamine.

min/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- und Phenol/Formaldehyd-Kondensate.

**[0031]** Zur Herstellung von Epoxidharzen die ebenfalls als Kernmaterial geeignet sind, werden üblicherweise Epoxid-Präpolymerisate, die beispielsweise durch Reaktion von Bisphenol A oder anderen Bisphenolen, Resorein, Hydrochinon, Hexandiol oder anderen aromatischen oder aliphatischen Di- oder Polyolen oder Phenol-Formaldehyd-Kondensaten oder deren Mischungen untereinander mit Epichlorhydrin oder anderen Di- oder Polyepoxiden erhalten werden, mit weiteren zur Kondensation befähigten Verbindungen direkt oder in Lösung vermischt und aushärten gelassen.

**[0032]** Zweckmäßigerweise sind die Polymeren des Kernmaterials in einer bevorzugten Erfindungsvariante vernetzte (Co-)Polymere, da diese üblicherweise erst bei hohen Temperaturen ihren Glasübergang zeigen. Diese vernetzten Polymeren können entweder bereits im Verlauf der Polymerisation bzw. Polykondensation oder Copolymerisation bzw. Copolykondensation vernetzt worden sein oder sie können nach Abschluss der eigentlichen (Co-)Polymerisation bzw. (Co-)Polykondensation in einem gesonderten Verfahrensschritt nachvernetzt worden sein.

**[0033]** Für das Mantelmaterial eignen sich, wie für das Kernmaterial, im Prinzip Polymere der oben bereits genannten Klassen, sofern sie so ausgewählt bzw. aufgebaut werden, dass sie der oben für die Mantelpolymeren gegebenen Spezifikation entsprechen.

**[0034]** Polymere, die den Spezifikationen für ein Mantelmaterial genügen, finden sich ebenfalls in den Gruppen der Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigter Monomerer als auch der Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. der hochmolekularen aliphatischen, aliphatisch/aromatischen oder vollaromatischen Polyester und Polyamide.

**[0035]** Unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen für die Eigenschaften der Mantelpolymeren (= Matrixpolymeren) sind für ihre Herstellung im Prinzip ausgewählte Bausteine aus allen Gruppen organischer Filmbildner geeignet. Insbesondere dann, wenn die Matrix des Beugungsfarbmittels aus vernetzten organischen Polymeren gebildet werden soll, kann die Auswahl der Mantelpolymeren nahezu beliebig erfolgen. Es muss lediglich gewährleistet werden, dass diese Polymere mit vernetzbaren Gruppen versehen werden können.

**[0036]** Einige weitere Beispiele mögen die breite Palette der für die Herstellung der Mantel geeigneten Polymeren veranschaulichen.

**[0037]** Soll der Mantel vergleichsweise niedrig brechend sein, so eignen sich beispielsweise Polymerisate wie Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenoxid, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutadien, Polymethylmethacrylat, Polytetrafluorethylen, Polyoxytmethylen, Polyester, Polyamide, Polyepoxide, Polyurethan, Kautschuk, Polyacrylnitril und Polyisopren.

**[0038]** Soll der Mantel vergleichsweise hochbrechend sein, so eignen sich für den Mantel beispielsweise Polymerisate mit vorzugsweise aromatischer Grundstruktur wie Polystyrol, Polystyrol-Copolymerisate wie z. B. SAN, aromatisch-aliphatische Polyester und Polyamide, aromatische Polysulfone und Polyketone, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid sowie bei geeigneter Auswahl eines hochbrechenden Kernmaterials auch Polyacrylnitril oder Polyurethan.

**[0039]** In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform von Kern-Mantel-Partikeln besteht der Kern aus vernetztem Polystyrol und der Mantel aus einem Polyacrylat, vorzugsweise Polyethylacrylat und/oder Polymethylmethacrylat, das mit vernetzbaren Monomeren versetzt ist.

**[0040]** Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit der Kern-Mantel-Partikel zu Beugungsfarbmitteln ist es von Vorteil, wenn das Gewichtsverhältnis von Kern zu Mantel im Bereich von 2:1 bis 1:5, vorzugsweise im Bereich von 3:2 bis 1:3 und insbesondere bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 2:3 liegt. Generell gilt hier, dass es von Vorteil ist den Mantelanteil zu erhöhen, wenn der Teilchendurchmesser der Kerne ansteigt.

**[0041]** Die erfindungsgemäß einsetzbaren Kern-Mantel-Partikel lassen sich nach verschiedenen Verfahren herstellen. Eine bevorzugte Möglichkeit die Partikel zu erhalten ist ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln, durch a) Oberflächenbehandlung monodisperser Kerne, und b) Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren auf die behandelten Kerne.

**[0042]** In einer Verfahrensvariante werden die monodispersen Kerne in einem Schritt a1) durch Emulsions-

polymerisation erhalten.

**[0043]** In einer bevorzugten Erfindungsvariante wird auf die Kerne in Schritt a) eine vernetzte polymere Zwischenschicht, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder durch ATR-Polymerisation, aufgebracht, die vorzugsweise reaktive Zentren aufweist, an die der Mantel kovalent angebunden werden kann. ATR-Polymerisation steht hier für Atomic Transfer Radicalic Polymerisation, wie sie beispielsweise in K. Matyjaszewski, Practical Atom Transfer Radical Polymerization, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84 beschrieben wird. Die Einkapselung anorganischer Materialien mittels ATRP wird beispielsweise in T. Werne, T. E. Patten, Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerization from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497–7505 und WO 00/11043 beschrieben. Die Durchführung sowohl dieser Methode als auch die Durchführung von Emulsionspolymerisationen sind dem Fachmann für Polymerherstellung geläufig und beispielsweise in den o. g. Literaturstellen beschrieben.

**[0044]** Bevorzugte Bindemittel sind in organischen Lösemitteln bzw. in Wasser (Wasserlacke) gut löslich oder dispergierbar; man unterscheidet dabei in wasserlösliche Bindemittel und in bedeutendere wasserdispergierbare Bindemittel. Bei Reaktionslacken, z. B. Polyurethan-Lacken, gelten die monomeren oder oligomeren Ausgangsmaterialien wie Polyisocyanate, Epoxidharze, Polyole und Styrol in Form von Vernetzern, Filmbildnern und Reaktivverdünnern als Bestandteile der Bindemittel.

**[0045]** Entscheidend für die Bindemittel chemisch härtender Systeme ist ihre Reaktionsfähigkeit, d. h. die Anzahl reaktiver Gruppierungen (z. B. Hydroxy-Gruppen, Doppelbindungen) im Molekül, die sie zu Polyreaktionen befähigt. Die Reaktivität ist einerseits verantwortlich für eine schnelle und vollständige Aushärtung des Lackfilms, andererseits bestimmt sie, z. B. bei Reaktionslacken, die Topfzeit.

**[0046]** Nach ihrer Herkunft kann zwischen natürlichen (natürliche Harze) und synthetischen Bindemitteln (synthetische Harze) unterschieden werden.

**[0047]** Natürliche Bindemittel: Bereits im Altertum wurden zum Schutz von Häusern und Geräten "Beschichtungsstoffe" auf Basis von Baumharzen, Bienenwachs, Eigelb, Quark und Ölen verwendet. Einige Naturharze, vor allem Kolophonium und seine Derivate, Schellack und Öle haben ihre Bedeutung als Ausgangsmaterialien für Bindemittel in spezifischen Einsatzbereichen neben den synthetischen Produkten behalten. Ihre chemischen und physikalischen Kennzahlen zeigen aufgrund unterschiedlicher Herkunft zuweilen erhebliche Schwankungen. Öle gewinnen aus ökologischen Gründen als nachwachsende Rohstoffe wieder an Bedeutung. Unter den modifizierten natürlichen Bindemitteln spielen die Cellulose-Derivate eine Rolle, ferner das modifizierte Kolophonium sowie Bitumen, Teere und Asphalte.

**[0048]** Synthetische Bindemittel: Die große Gruppe der synthetischen Bindemittel kann grundsätzlich nach den drei aus der makromolekularen Chemie bekannten Reaktionsmechanismen unterteilt werden in Polykondensationsharze, Polymerisationsharze und Polyadditionsharze.

**[0049]** In physikalisch trocknenden Beschichtungsstoffen werden hochmolekulare Bindemittel von Molmassen > 500000 eingesetzt, so daß zur Erzielung der erforderlichen Verarbeitungsviskosität ein Lösemittelanteil von bis zu 90% notwendig ist. Chemisch härtende Systeme enthalten niedrigmolekulare Bindemittel, die während der Filmbildung durch chemische Reaktion polymerisieren und zu hochvernetzten Beschichtungen führen. Sie benötigen Lösemittelanteile im Lack von weniger als 60%. Zu letzteren zählen auch die wichtigen, für Pulverlacke konzipierten lösemittelfreien, reaktiven Bindemittel.

**[0050]** Handelsübliche Bindemittel sind niemals reine chemische Verbindungen, sondern technische Produkte. Durch Einführung hydrophiler oder reaktiver Gruppen oder durch deren Blockierung, durch Veresterung, Veretherung, Copolymerisation oder Mischung mit anderen Polymeren werden Bindemittel synthetisiert, die in lösemittelhaltigen Lacken, Wasserlacken, UV-härtenden Systemen oder Pulverlacken verarbeitet werden können und den jeweiligen Anforderungen an die Beschichtungsstoffe und die aus ihnen hergestellten Beschichtungen entsprechen.

**[0051]** Übliche Biundemittel sind beispielsweise Alkydharz, Acrylharz, Bitumen, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Epoxidharz, Epoxidharzester, Epoxidharz/Teer-Kombination, Ethylen-Vinylacetat, Melamin-Formaldehyd-Harz, chloriertes Polyethylen (siehe chlorierte Polyolefine), Phenol-Formaldehyd-Harz (siehe Phenolharze), Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyurethan, Polyurethan/Teer-Kombination, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyvinylchlorid,

Chloriertes Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid, Chlorkautschuk, Cyclokautschuk, Polystyrol mit Elastomer auf Basis Butadien, Silicon-Polymer, gesättigte Polyester, Teer, Formaldehyd-Harnstoff-Harz und ungesättigte Polyester.

**[0052]** Als Bindemittel können auch wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinypyrrolidon, teilverseifte Copolymeriste aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet.

**[0053]** Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinypyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

**[0054]** Es können nichtionische oder auch ionische Emulgatoren, gegebenenfalls auch als Mischung, verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte längerkettige Alkanole oder Alkyphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid) bzw. deren neutralisierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate. Auch neutralisierte Dialkylsulfobernsteinsäureester oder Alkyldiphenyloxiddisulfonate sind besonders gut geeignet.

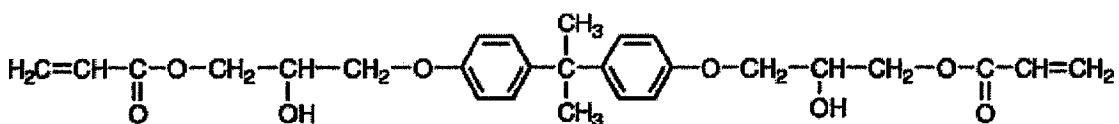
**[0055]** Besonders vorteilhaft sind Kombinationen dieser Emulgatoren mit den oben genannten Schutzkolloiden, da mit ihnen besonders feinteilige Dispersionen erhalten werden.

**[0056]** Erfindungsgemäß können die Dispersionen auch als strahlungshärtbare Lacke ausgelegt sein. Dabei muss die Formulierung der Beschichtungsstoffe, Druckfarben usw., die Strahlenart und -intensität sowie die apparative Anordnung der Strahlenquellen auf das zu beschichtende Substrat abgestimmt sein. Konstruktion und Lage der Auftragsaggregate, Bahn/Bogenführung, Gleichgewicht von Temperatur und Feuchtigkeit, Viskosität und viele andere Parameter müssen ein System bilden. Übliche Formulierungen für strahlungshärtbare Überzüge, Kleb- und Dichtstoffe bestehen in einer Mischung aus oligomeren Bindemitteln (Harz), monomeren Reaktionspartnern (Vernetzungskomponente), monomeren Verdünnern (Reaktivverdünnern zur Viskositäts-einstellung), Photoinitiatoren (nur für UV-Härtung) und Hilfsmitteln (nicht an der Vernetzung beteiligt).

**[0057]** Die Hauptkomponente des gehärteten Systems ist der oligomere Partner. Bewährte Bindemittel hierfür sind die ungesättigten Polyester, Epoxidharze, Polyurethane, Polysiloxane, Cellulose usw. An die Enden dieser chemischen Basismoleküle sind eine oder mehrere Acryl- oder Methacryl-Gruppen gebunden. An solchen Kettenenden mit einer stabilen Doppelbindung H<sub>2</sub>C=CH- greifen die energiereichen Strahlen an. Strahlenhärtende Beschichtungsstoffe und Druckfarben enthalten häufig als Bindemittel Acrylat-Prepolymere (Acrylat-Oligomere), gelöst in monomeren Acrylaten, oder ungesättigte Polyester, gelöst in Styrol. Über die ebenfalls verwendeten monomeren Reaktivverdünnern, die bei der Reaktion in den Film eingebaut werden, wird nicht nur die Viskosität des Bindemittels gesteuert. Derartige Monomere beeinflussen auch die physikalischen Eigenschaften des vernetzten Polymeren.

**[0058]** Die Bindemittelkonzeptionen für strahlenhärtende Systeme entsprechen zwar in vieler Hinsicht den auch sonst für Lack- und Druckfarbenformulierungen zugrunde gelegten, es gibt allerdings auch einige Besonderheiten, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht. Die Acrylat-Prepolymere werden mit definierter Molekülgröße durch Umsetzung von Epoxid-Harzen (Epoxidacrylate), Diisocyanaten (Urethanacrylate) oder Polyester (Polyesteracrylate) mit Acryl- oder Methacrylsäure hergestellt.

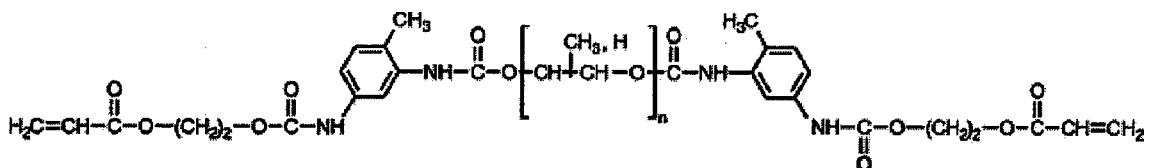
**[0059]** Epoxidacrylate sind das Reaktionsprodukt aus Bisphenol A und Acrylsäure.



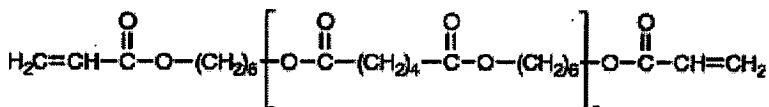
Sie werden bevorzugt in Grundierungen eingesetzt und liefern harte Lackierungen mit gutem Stand und guter Chemikalienbeständigkeit. Die freie Hydroxy-Gruppe bewirkt verbesserte Pigmentbenetzung und gute Haftung auf dem Substrat.

**[0060]** Urethanacrylate werden durch Umsetzung von Hydroxyacrylaten mit Diisocyanaten erhalten. Sie eig-

nen sich für die Lackierung flexibler Untergründe und für offenporige Lackierungen. Die Verbindungen auf Basis aromatischer Isocyanate neigen im Gegensatz zu den aliphatischen zum Vergilben.

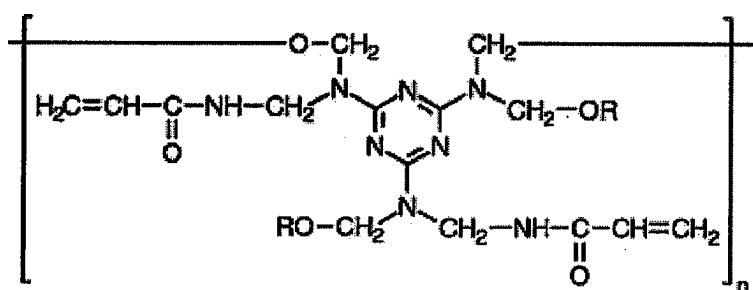


[0061] Polyesteracrylate sind Umsetzungsprodukte aus gesättigten Polyesterern und Hydroxyacrylaten.



**[0062]** Sie werden für Grundierungen empfohlen, eignen sich aber wegen ihrer guten Glanzgebung auch für Hochglanzdecklacke. Ihr Vorteil liegt in einer vergleichsweise geringen Viskosität, die eine Formulierung mit geringem Monomerenanteil erlaubt.

**[0063]** Melaminacrylate werden durch Umsetzung von Melamin mit Acrylamid erhalten, das sich durch Ölsäureamid modifizieren läßt. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Acryl-Gehalt ab, so daß ab 2,5 Mol Acrylamid zusätzliche Lösemittel notwendig sind.



**[0064]** In allen Formelbildern kann H<sub>2</sub>C=CH- (Acryl-) durch H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)-(Methacryl-) ersetzt werden.

**[0065]** Als Lösungsmittel können in den Dispersionen Wasser oder übliche organische Lösungsmittel, einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden, wobei dem Fachmann bekannte gängige Lacklösungsmittel bevorzugt eingesetzt werden.

**[0066]** Weiter kann es sich bei den erfundungsgemäßen Dispersionen auch um Nagellacke handeln. Typische zum erfundungsgemäßen Einsatz geeignete Nagellacke bestehen im wesentlichen aus Lösungen, Suspensionen oder Emulsionen bestimmter Substanzen. Es sind hier insbesondere die Bindemittel, wie Nitrocellulose oder verschiedenen Kunstharze, wie insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate, Toluolsulfonamid-Formaldehyd-Harze, Toluolsulfonamid-Epoxid-Harze, Alkydharze oder Polyvinylacetat zu nennen. Weiter enthalten Nagellacke üblicherweise geeignete Lösungsmittel für die Bindemittel, wobei üblicherweise Lösemittelgemische eingesetzt werden. Typische Lösemittel sind neben Wasser Alkohole, Ester und Ketone, wie insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, und Butylacetat, Isopropylalkohol und n-Butylalkohol. Die Nagellacke können ggf. mit weiteren Zusätzen zur Gestaltung des optischen Erscheinungsbildes, z. B. löslichen Farbstoffen versetzt sein. Zusätzlich können in der Mischung Weichmacher (wie z. B. Kampfer oder Dibutylphthalat) und Verschnittstoffe (z. B. Toluol oder Xylol) enthalten sein. Diese Nagellacke härteten durch Verdunsten des Lösungsmittels sowie der anderen flüchtigen Bestandteile in Abhängigkeit von der Schichtdicke des Lackes, der Temperatur und der Art des Lösungsmittels aus. Daneben ist die Aushärtezeit noch von anderen Einflüssen (z. B. Luftanströmung) abhängig.

**[0067]** Erfindungsgemäß insbesondere bevorzugt sind dabei Nagelpflegemittel auf Wasserbasis, die vorzugsweise Polyurethane oder Polyacrylate als Bindemittel enthalten.

**[0068]** Wasserbasierte Nagellacke enthalten neben Wasser wasserlösliche Harze, wie beispielsweise Polyurethanharze, Acrylharze, Alkydharze, Epoxidharze oder Melaminharze. Dabei ist das Harz vorzugsweise so gewählt, dass es wasserlöslich ist, im Wasser weiß oder transparent erscheint, kostengünstig und einfach zu

verarbeiten ist, möglichst nicht brennbar und nicht toxisch oder hyperallergen ist. Wesentlich kann weiter sein, dass der Lack schnell trocknend ist und gute filmbildende Eigenschaften bei Temperaturen ab 10°C aufweist.

**[0069]** Entscheidend für die Intensität der beobachteten Effekte ist auch die Differenz der Brechungsindices von Kernen und Matrix der Beschichtung. Erfindungsgemäße Beschichtungen weisen vorzugsweise eine Differenz zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Matrixmaterials von mindestens 0,001, vorzugsweise mindestens 0,01 und insbesondere bevorzugt mindestens 0,1 auf. Sollen die erfindungsgemäßen Beschichtungen technisch verwertbare photonische Effekte zeigen, so sind Brechungsindexdifferenzen von mindestens 1,5 bevorzugt. Die entsprechende Auswahl von kernmaterialien und Bindemitteln bereitet dem Fachmann dabei keine Schwierigkeiten und kann beispielsweise mit Hilfe gängiger Tabellenwerke zu Brechungsindices von Materialien erfolgen.

**[0070]** In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann die Dispersion neben den Beugungsfarbmittelprecursoren weitere Nanopartikel enthalten. Diese Partikel werden hinsichtlich ihrer Partikelgröße so ausgewählt, dass sie in die Hohlräume der Kugelpackung aus den Kernen passen und so die Anordnung der Kerne nur wenig verändern. Durch gezielte Auswahl entsprechender Materialien und/oder der Teilchengröße ist es zum einen möglich die optischen Effekte der Beugungsfarbmittel zu verändern, beispielsweise die Intensität zu erhöhen. Zum andern kann durch Einlagerung geeignet "Quantum dots" die Matrix entsprechend funktionalisiert werden. Bevorzugte Materialien sind anorganische Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel von Metallen oder von II-VI- bzw. III-V-Halbleitern oder von Materialien, die die magnetischen Eigenschaften der Materialien beeinflussen. Beispiele für bevorzugte Nanopartikel sind Gold, Zinksulfid, Hämatit oder Galliumarsenid.

**[0071]** In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Dispersionsmittel als Hilfsmittel mindestens ein Kontrastmaterial. Die Kontrastmaterialien bewirken eine Zunahme von Brillanz, Kontrast und Tiefe der beobachteten Farbeffekte bei den erfindungsgemäßen Beschichtungen. Unter Kontrastmaterialien werden dabei erfindungsgemäß alle Materialien verstanden, die eine solche Verstärkung des optischen Effektes bewirken. Üblicherweise handelt es sich bei diesen Kontrastmaterialien um Pigmente.

**[0072]** Dabei wird unter Pigmenten im Sinne der vorliegenden Erfindung jede feste Substanz verstanden, die im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichtes einen optischen Effekt zeigt. Dabei werden erfindungsgemäß insbesondere solche Substanzen als Pigmente bezeichnet, die der Definition von Pigmenten nach DIN 55943 bzw. DIN 55945 entsprechen. Gemäß dieser Definition handelt es sich bei einem Pigment um ein in Anwendungsmedium praktisch unlösliches, anorganisches oder organisches, buntes oder unbuntes Farbmittel. Dabei können erfindungsgemäß sowohl anorganische als organische Pigmente eingesetzt werden.

**[0073]** Nach ihrer physikalischen Funktionsweise lassen sich Pigmente in Absorptionspigmente und Glanzpigmente einteilen. Bei Absorptionspigmenten handelt es sich um solche Pigmente, die zumindest einen Teil des sichtbaren Lichtes absorbieren und daher einen Farbeindruck hervorrufen und im Extremfall schwarz erscheinen. Glanzpigmente sind nach DIN 55943 beziehungsweise DIN 55944 solche Pigmente bei denen durch gerichtete Reflexion an überwiegend flächig ausgebildeten und ausgerichteten metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen Glanz-Effekte entstehen. Als Interferenzpigmente werden entsprechend dieser Normen solche Glanzpigmente bezeichnet, deren farbgebende Wirkung ganz oder vorwiegend auf dem Phänomen der Interferenz beruht. Dies sind insbesondere so genannte Perlmutter-Pigmente oder feuergefärzte Metallbronzen. Von wirtschaftlicher Bedeutung unter den Interferenzpigmenten sind insbesondere auch die Perlglanzpigmente, die aus farblosen, transparenten und hoch lichtbrechenden Plättchen bestehen. Sie erzeugen nach Orientierung in einer Matrix einen weichen Glanzeffekt, der als Perlglanz bezeichnet wird. Beispiele für Perlglanzpigmente sind Guanin-haltiges Fischsilber, Pigmente auf Basis von Bleicarbonaten, Bis-muthoxidchlorid oder Titandioxid-Glimmer. Insbesondere die Titandioxid-Glimmer, die sich durch mechanische, chemische und thermische Stabilität auszeichnen, werden häufig zu dekorativen Zwecken eingesetzt.

**[0074]** Erfindungsgemäß können sowohl Absorptions- als auch Glanz-Pigmente eingesetzt werden, wobei insbesondere auch Interferenzpigmente eingesetzt werden können. Es hat sich gezeigt, dass insbesondere zur Steigerung der Intensität der optischen Effekte die Verwendung von Absorptionspigmenten bevorzugt ist. Dabei können sowohl Weiß- als auch Farb- oder Schwarzpigmente eingesetzt werden, wobei die Bezeichnung Farbpigmente alle Pigmente meint, die einen anderen Farbeindruck als weiß oder schwarz ergeben, wie beispielsweise Heliogen™ Blau K 6850 (Fa. BASF, Cu-phthalocyanin-Pigment), Heliogen™ Grün K 8730 (Fa. BASF, Cu-phthalocyanin-Pigment), Bayferrox™ 105 M (Fa. Bayer, eisenoxid-basiertes Rotpigment) oder Chromoxidgrün GN-M (Fa. Bayer, chromoxid-basiertes Grünpigment). Aufgrund der erzielten Farbeffekte wiederum bevorzugt sind unter den Absorptionspigmenten die Schwarzpigmente. Beispielsweise sind hier pigmentärer

Russ (z. B. die Carbon Black-Produktlinie der Firma Degussa (insbesondere Purex™ IS 35 bzw. Corax™ N 115)) sowie Eisenoxidschwarz, Manganschwarz sowie Cobaltschwarz und Antimonschwarz zu nennen. Auch schwarze Glimmer-Qualitäten können vorteilhaft als Schwarz-Pigment eingesetzt werden (z. B. Iridin™ 600, Fa. Merck; Eisenoxid beschichteter Glimmer).

**[0075]** Es hat sich gezeigt, dass es erfindungsgemäß von Vorteil ist, wenn die Teilchengröße des mindestens einen Kontrastmaterials mindestens doppelt so groß ist wie die Teilchengröße des Kernmaterials. Sind die Teilchen des Kontrastmaterials kleiner, so werden nur unzureichende optische Effekte erzielt. Es wird vermutet, dass kleinere Teilchen, die Ausordnung der Kerne in der Matrix stören und eine Veränderung der sich bildenden Gitter bewirken. Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Teilchen von mindestens doppelter Größe der Kerne Wechselwirken mit dem aus den Kern gebildeten Gitter nur lokal. Elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen, dass die eingelagerten Partikel das Gitter aus Kernteilchen nicht oder nur wenig stören. Dabei ist mit der Teilchengröße der Kontrastmaterialien, die als Pigmente häufig auch plättchenförmig sind, die jeweils größte Ausdehnung der Teilchen gemeint. Wenn plättchenförmige Pigmente eine Dicke im Bereich der Teilchengröße der Kerne aufweisen und oder sogar unterhalb davon, stört dies die Gitterordnungen nach vorliegenden Untersuchungen nicht. Es hat sich auch gezeigt, dass die Form der eingelagerten Kontrastmaterialpartikel keinen oder nur geringen Einfluss auf den optischen Effekt hat. Es können erfindungsgemäß sowohl kugelförmige als auch plättchenförmige und nadelförmige Kontrastmaterialien eingelagert werden. Von Bedeutung scheint lediglich die absolute Teilchengröße im Verhältnis zur Teilchengröße der Kerne zu sein. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Teilchengröße des mindestens einen Kontrastmaterials mindestens doppelt so groß ist wie die Teilchengröße des Kernmaterials, wobei die Teilchengröße des mindestens einen Kontrastmaterials vorzugsweise mindestens viermal so groß ist wie die Teilchengröße des Kernmaterials, da dann die beobachtbaren Wechselwirkungen noch geringer sind.

**[0076]** Eine sinnvolle Obergrenze der Teilchengröße der Kontrastmaterialien ergibt sich aus der Grenze, bei der die einzelnen Partikel selbst sichtbar werden oder aufgrund ihrer Teilchengröße die mechanischen Eigenschaften des Beugungsfarbmittels beeinträchtigen. Die Bestimmung dieser Obergrenze bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten.

**[0077]** Von Bedeutung für den erfindungsgemäß erwünschten Effekt ist außerdem die Menge an Kontrastmaterial, die eingesetzt wird. Es hat sich gezeigt, dass Effekte üblicherweise beobachtet werden, wenn mindestens 0,05 Gew.-% Kontrastmaterial, bezogen auf das Gewicht der Dispersion als eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist es, wenn die Dispersion mindestens 0,2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 1 Gew.-% Kontrastmaterial enthält, da diese erhöhten Gehalte an Kontrastmaterial erfindungsgemäß in der Regel auch zu intensiveren Effekten führen.

**[0078]** Umgekehrt beeinträchtigen größere Mengen an Kontrastmaterial unter Umständen die Verarbeitungseigenschaften der Kerne und erschweren so die Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungen. Darüber hinaus wird erwartet, dass oberhalb eines gewissen Anteils von Kontrastmaterial, der vom jeweiligen Material abhängt, die Ausbildung des Gitters aus Kernen gestört wird und sich vielmehr orientierte Kontrastmaterialschichten bilden. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn die Dispersion maximal 20 Gew.-% Kontrastmaterial enthält, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn die Dispersion maximal 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt maximal 5 Gew.-% Kontrastmaterial enthält.

**[0079]** Ferner können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch weitere Farbstoffe und Farbpigmente enthalten. Die Farbstoffe und -pigmente können aus der entsprechenden Positivliste der Kosmetikverordnung bzw. der EG-Liste kosmetischer Färbemittel ausgewählt werden. In den meisten Fällen sind sie mit den für Lebensmittel zugelassenen Farbstoffen identisch. Vorteilhafte Farbpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Glimmer, Eisenoxide (z. B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) und/oder Zinnoxid.

**[0080]** Vorteilhafte Farbstoffe sind beispielsweise Carmin, Berliner Blau, Chromoxidgrün, Ultramarinblau und/oder Manganviolett. Es ist insbesondere vorteilhaft, die Farbstoffe und/oder Farbpigmente aus der folgenden Liste zu wählen. Die Colour Index Nummern (CIN) sind dem Rowe Colour Index, 3. Auflage, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England, 1971 entnommen.

Chemische oder sonstige Bezeichnung	CIN	Farbe
Pigment Green	10006	grün
Acid Green 1	10020	Grün
2,4-Dinitrohydroxynaphthalin-7-sulfonsäure	10316	Gelb

Pigment Yellow 1	11680	Gelb
Pigment Yellow 3	11710	Gelb
Pigment Orange 1	11725	Orange
2,4-Dihydroxyazobenzol	11920	Orange
Solvent Red 3	12010	Rot
1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	12085	Rot
Pigment Red 3	12120	Rot
Ceresrot; Sudanrot; Fettrot G	12150	Rot
Pigment Red 112	12370	Rot
Pigment Red 7	12420	Rot
Pigment Brown 1	12480	Braun
4-(2'-Methoxy-5'sulfonsäurediethylamid-1'-phenylazo)-3-hydroxy-5"-chloro-2",4"-dimethoxy2-naphthoësäureanilid	12490	Rot
Disperse Yellow 16	12700	Gelb
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-4-amino-benzol-5-sulfosäure	13015	Gelb
2,4-Dihydroxy-azobenzol-4'-sulfosäure	14270	Orange
2-(2,4-Dimethylphenylazo-5-sulfosäure)-1-hydroxynaphthalin-4-sulfosäure	14700	Rot
2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure	14720	Rot
2-(6-Sulfo-2,4-xylylazo)-1-naphthol-5-sulfosäure	14815	Rot
1-(4'-Sulfophenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15510	Orange
1-(2-Sulfosäure-4-chlor-5-carbonsäure-1-phenylazo)-2-hydroxynaphthalin	15525	Rot
1-(3-Methyl-phenylazo-4-sulfosäure)-2-hydroxynaphthalin	15580	Rot
1-(4',(8')-Sulfosäurenaphthylazo)-2-hydroxynaphthalin	15620	Rot
2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfosäure	15630	Rot
3-Hydroxy-4-phenylazo-2-naphthylcarbonsäure	15800	Rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure	15850	rot
1-(2-Sulfo-4-methyl-5-chlor-1-phenylazo)-2-hydroxy-naphthalin-3-carbonsäure	15865	Rot
1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure	15880	Rot
1-(3-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15980	Orange
1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure	15985	Gelb
Allura Red	16035	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure	16185	Rot
Acid Orange 10	16230	Orange
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure	16255	Rot
1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6,8-tisulfosäure	16290	Rot
8-Amino-2-phenylazo-1-naphthol-3,6-disulfosäure	17200	Rot
Acid Red 1	18050	Rot
Acid Red 155	18130	Rot
Acid Yellow 121	18690	Gelb
Acid Red 180	18736	Rot
Acid Yellow 11	18820	Gelb
Acid Yellow 17	18965	Gelb

4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-1-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazo-lon-3-carbonsäure	19140	Gelb
Pigment Yellow 16	20040	Gelb
2,6-(4'-Sulfo-2",4"-dimethyl)-bis-phenylazo)1,3-dihydroxyben-zol	20170	Orange
Acid Black 1	20470	Schwarz
Pigment Yellow 13	21100	Gelb
Pigment Yellow 83	21108	Gelb
Solvent Yellow	21230	Gelb
Acid Red 163	24790	Rot
Acid Red 73	27290	Rot
2-[4'-(4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydro-xy-7-aminonaphthalin-3,6-disulfosäure	27755	Schwarz
4-[4"-Sulfo-1"-phenylazo)-7'-sulfo-1'-naphthylazo]-1-hydro-xy-8-acetyl-aminonaphthalin-3,5-disulfosäure	28440	Schwarz
Direct Orange 34, 39, 44, 46, 60	40215	Orange
Food Yellow	40800	Orange
trans-β-Apo-8'-Carotinaldehyd ( $C_{30}$ )	40820	Orange
trans-Apo-8'-Carotinsäure ( $C_{30}$ )-ethylester	40850	Orange
Canthaxanthin	40850	Orange
Acid Blue 1	42045	Blau
2,4-Disulfo-5-hydroxy-4'-4"-bis-(diethylamino)triphenyl-carbinol	42051	Blau
4-[(-4-N-Ethyl-p-sulfobenzylamino)-phenyl-(4-hydroxy-2-sulfo-phenyl)-(methylen)-1-(N-ethylN-p-sulfobenzyl)-2,5-cyclohexadienimin]	42053	Grün
Acid Blue 7	42080	Blau
(N-Ethyl-p-sulfobenzyl-amino)-phenyl-(2-sulfophenyl)-methy-len-(N-ethyl-N-p-sulfo-benzyl) $\Delta^{2,5}$ -cyclohexadienimin	42090	Blau
Acid Green 9	42100	Grün
Diethyl-di-sulfobenzyl-di-4-amino-2-chlor-di-2-methyl-fuchso-nimmonium	42170	Grün
Basic Violet 14	42510	Violett
Basic Violet 2	42520	Violett
2'-Methyl-4'-(N-ethyl-N-m-sulfobenzyl)-amino-4"-(N-diet-hyl)-amino-2-methyl-N-ethylN-m-sulfobenzylfuchsonimmoni-um	42735	Blau
4'-(N-Dimethyl)-amino-4"-(N-phenyl)-aminonaphtho-N-dime-thylfuchsonimmonium	44045	Blau
2-Hydroxy-3,6-disulfo-4,4'-bis-dimethylaminonaphthofuchso-nimmonium	44090	Grün
Acid Red 52	45100	Rot
3-(2'-Methylphenylamino)-6-(2'-methyl-4'-sulfophenylami-no)-9-(2"-carboxyphenyl)-xantheniumsalz	45190	Violett
Acid Red 50	45220	Rot
Phenyl-2-oxyfluoron-2-carbonsäure	45350	Gelb
4,5-Dibromfluorescein	45370	Orange
2,4,5,7-Tetrabromfluorescein	45380	Rot
Solvent Dye	45396	Orange

Acid Red 98	45405	Rot
3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein	45410	Rot
4,5-Diodfluorescein	45425	Rot
2,4,5,7-Tetraiodfluorescein	45430	Rot
Chinophthalon	47000	Gelb
Chinophthalon-disulfosäure	47005	Gelb
Acid Violet 50	50325	Violett
Acid Black 2	50420	Schwarz
Pigment Violet 23	51319	Violett
1,2-Dioxyanthrachinon, Calcium-Sluminiumkomplex	58000	Rot
3-Oxypyren-5,8,10-sulfosäure	59040	Grün
1-Hydroxy-4-N-phenyl-aminoanthrachinon	60724	Violett
1-Hydroxy-4-(4'-methylphenylamino)-anthrachinon	60725	Violett
Acid Violet 23	60730	Violett
1,4-Di(4'-methyl-phenylamino)-anthrachinon	61565	Grün
1,4-Bis-(o-sulfo-p-toluidino)-anthrachinon	61570	Grün
Acid Blue 80	61585	Blau
Acid Blue 62	62045	Blau
N,N'-Dihydro-1,2,1',2'-anthrachinonazin	69800	Blau
Vat Blue 6; Pigment Blue 64	69825	Blau
Vat Orange 7	71105	Orange
Indigo	73000	Blau
Indigo-disulfosäure	73015	Blau
4,4'-Dimethyl-6,6'-dichlorthioindigo	73360	Rot
5,5'Dichlor-7,7'-dimethylthioindigo	73385	violett
Quinacridone Violet 19	73900	violett
Pigment Red 122	73915	Rot
Pigment Blue 16	74100	blau
Phthalocyanine	74160	blau
Direct Blue 86	74180	blau
Chlorierte Phthalocyanine	74260	grün
Natural Yellow 6, 19; Natural Red 1	75100	gelb
Bixin, Nor-Bixin	75120	orange
Lycopin	75125	gelb
trans-alpha-, bet- bzw. gamma-Carotin	75130	orange
Keto- und/oder Hydroxyderivate des Carotins	75135	gelb
Guanin oder Perlglanzmittel	75170	weiß
1,7-Bis-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)1,6-heptadien-3,5-dion	75300	gelb
Komplexsalz (Na, Al, Ca) der Karminsäure	75470	Rot
Chlorophyll a und b; Kupferverbindungen der Chlorophylle und Chlorophylline	75810	grün
Aluminium	77000	weiß
Tonerdehydrat	77002	weiß
Wasserhaltige Aluminiumsilikate	77004	weiß
Ultramarin	77007	blau

Pigment Red 101 und 102	77015	Rot
Bariumsulfat	77120	weiß
Bismutoxychlorid und seine Gemische mit Glimmer	77163	weiß
Calciumcarbonat	77220	weiß
Calciumsulfat	77231	weiß
Kohlenstoff	77266	schwarz
Pigment Black 9	77267	schwarz
Carbo medicinalis vegetabilis	77268	schwarz
	:1	
Chromoxid	77288	grün
Chromoxid, wasserhaltig	77278	grün
Pigment Blue 28, Pigment Green 14	77346	grün
Pigment Metal 2	77400	braun
Gold	77480	braun
Eisenoxide und -hydroxide	77489	orange
Eisenoxid	77491	rot
Eisenoxidhydrat	77492	gelb
Eisenoxid	77499	schwarz
Mischungen aus Eisen(II)- und Eisen(III)-hexacyahoferrat	77510	blau
Pigment White 18	77713	weiß
Manganammoniumdiphosphat	77742	violett
Manganphosphat; $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$	77745	rot
Silber	77820	weiß
Titandioxid und seine Gemische mit Glimmer	77891	weiß
Zinkoxid	77947	weiß
6,7-Dimethyl-9-(1'-D-ribityl)-isoalloxazin, Lactoflavin		gelb
Zuckerkulör		braun
Capsanthin, Capsorubin		orange
Betanin		rot
Benzopyryliumsalzem, Anthocyane		rot
Aluminium-, Zink-, Magnesium- und Calciumstearat		weiß
Bromthymolblau		blau

**[0081]** Es kann ferner günstig sein, als Farbstoff eine oder mehrere Substanzen aus der folgenden Gruppe zu wählen:

2,4-Dihydroxyazobenzol, 1-(2'-Chlor-4'-nitro-1'phenylazo)-2-hydroxynaphthalin, Ceresrot, 2-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-1-naphthol-4-sulfosäure, Calciumsalz der 2-Hydroxy-1,2'-azonaphthalin-1'-sulfonsäure, Calcium- und Bariumsalze der 1-(2-Sulfo-4-methyl-1-phenylazo)-2-naphthylcarbonsäure, Calciumsalz der 1-(2-Sulfo-1-naphthylazo)-2-hydroxynaphthalin-3-carbonsäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-naphthol-6-sulfosäure, Aluminiumsalz der 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-3,6-disulfosäure, 1-(4-Sulfo-1-naphthylazo)-2-naphthol-6,8-disulfosäure, Aluminiumsalz der 4-(4-Sulfo-1-phenylazo)-2-(4-sulfophenyl)-5-hydroxy-pyrazolon-3-carbonsäure, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 4,5-Dibromfluorescein, Aluminium- und Zirkoniumsalze von 2,4,5,7-Tetrabromfluorescein, 3',4',5',6'-Tetrachlor-2,4,5,7-tetrabromfluorescein und sein Aluminiumsalz, Aluminiumsalz von 2,4,5,7-Tetraiodfluorescein, Aluminiumsalz der Chinophthalon-disulfosäure, Aluminiumsalz der Indigo-disulfosäure, rotes und schwarzes Eisenoxid (CIN: 77 491 (rot) und 77 499 (schwarz)), Eisenoxidhydrat (CIN: 77492), Manganammoniumdiphosphat und Titandioxid.

**[0082]** Ferner vorteilhaft sind öllösliche Naturfarbstoffe, wie z. B. Paprikaextrakt, β-Carotin oder Cochenille.

**[0083]** Vorteilhaft sind ferner beispielsweise die folgenden Perlglanzpigmentarten auf Basis von Glimmer/Mes-

talloxid:

Gruppe	Belegung/Schichtdicke	Farbe
Silberweiße Perlglanzpigmente	TiO <sub>2</sub> : 40–60 nm	silber
Interferenzpigmente	TiO <sub>2</sub> : 60–80 nm	gelb
	TiO <sub>2</sub> : 80–100 nm	rot
	TiO <sub>2</sub> : 100–140 nm	blau
	TiO <sub>2</sub> : 120–160 nm	grün
Farbglanzpigmente	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bronze
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kupfer
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rot
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotviolett
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	rotgrün
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwarz
Kombinationspigmente	TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Goldtöne
	TiO <sub>2</sub> /Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	grün
	TiO <sub>2</sub> /Berliner Blau	tiefblau

**[0084]** Besonders bevorzugt sind z. B. die von der Firma Merck unter den Handelsnamen Timiron, Colorona, Dichrona, Xirona und Ronastar erhältlichen Perlglanzpigmente.

**[0085]** Die Liste der genannten Perlglanzpigmente soll selbstverständlich nicht limitierend sein. Im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhafte Perlglanzpigmente sind auf zahlreichen, an sich bekannten Wegen erhältlich. Beispielsweise lassen sich auch andere Substrate außer Glimmer mit weiteren Metalloxiden beschichten, wie z. B. Silica und dergleichen mehr. Vorteilhaft sind z. B. mit TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel ("Ronasphären"), die von der Firma Merck vertrieben werden und sich besonders für die optische Reduktion feiner Fältchen eignen.

**[0086]** Die Farbstoffe und Pigmente können sowohl einzeln als auch im Gemisch vorliegen sowie gegenseitig miteinander beschichtet sein, wobei durch unterschiedliche Beschichtungsdicken im allgemeinen verschiedene Farbeffekte hervorgerufen werden. Die Gesamtmenge der Farbstoffe und farbgebenden Pigmente wird vorteilhaft aus dem Bereich von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere von 1,0 bis 10 Gew.-% gewählt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

**[0087]** Erfindungsgemäß bevorzugte Dispersionen sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des oder der Beugungsfarbmittelprecursoren aus dem Bereich von 2 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, gewählt wird.

**[0088]** In einer weiteren Erfindungsvariante kann es bevorzugt sein, wenn das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Beugungsfarbmittelprecursoren in der Dispersion kleiner als 3 zu 7 ist. Dabei können weitere bevorzugte Dispersionen 10 bis 30 Gew.-% Beugungsfarbmittelprecursoren, 20 bis 50 Gew.-% Bindemittel, 30 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel enthalten.

**[0089]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion zur flächigen Auftragung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Beugungsfarbmittelprecursor mit mindestens einem geeigneten Träger und mindestens einem Bindemittel, sowie gegebenenfalls weiteren Inhaltsstoffen vermischt wird. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können dabei mit Hilfe von Techniken hergestellt werden, die dem Fachmann wohl bekannt sind.

**[0090]** Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung in weitestem Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen und Veröffentlichungen sind durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt. Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen. Sie sind jedoch keinesfalls als limitierend zu betrachten. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zu-

bereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden.

### Beispiele

**[0091]** Verwendete Abkürzungen:

ALMA	Allylmethacrylat
AN	Acrylnitril
APS	Ammoniumperoxodisulfat
BDDA	Butan-1,4-dioldiacrylat
CHMA	Cyclohexylmethacrylat
MMA	Methylmethacrylat
SDS	Dodecylsulfat Natriumsalz
SDTH	Natriumdithionit
PCHMA	Poly(cyclohexylmethacrylat)
PS	Poly(Styrol)

Beispiel 1 Herstellung von Kugeln als Beugungsfarbmittelprecursor

Beispiel 1a: Herstellung von monodispersen Siliciumdioxidkugeln eines Durchmessers von 250 nm

**[0092]** In einem Kolben werden 1140 ml Ethanol und 430 ml VE-Wasser vorgelegt. Unter leichtem Rühren wird die Mischung auf 63°C temperiert. Dann werden 266 ml 25% Ammoniaklösung dazugegeben. Unter starker Rühren werden (auf ebenfalls 63°C temperierte) 168 ml Tetraethylorthosilikat auf einmal und schnell dazugegeben. Nach 15 Sekunden Nachröhren wird der Rührer abgestellt und die Dispersion 18 h stehen gelassen. Nach Einengung der Dispersion erfolgt eine azeotrope Destillation, um das Ethanol und den Ammoniak zu entfernen, so dass sich die SiO<sub>2</sub>-Kugeln in einer rein wässrigen Dispersion befinden.

Beispiel 1b: Herstellung von monodispersen PMMA-Kugeln eines Durchmessers von 300 nm

**[0093]** Ein Rundkolben wird mit 540 ml destilliertem Wasser und 100 ml Methylmethacrylat beschickt. Nach Aufheizen auf 80°C wird ein Stickstoffgaspolster auf die Dispersion gegeben. Der Impellerrührer wird auf 300 U/min eingestellt, um danach 0,5 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid hinzuzugeben. Nach 2 h ist die Reaktion beendet und der Kolbeninhalt wird abgekühlt. Das Produkt wird durch mehrmaliges Zentrifugieren und Dekantieren gereinigt.

Beispiel 1c: Herstellung von Partikeln mit Kern aus Polystyrol, Zwischenschicht aus p(MMA-co-ALMA) und Mantel aus Poly(cyclohexylmethacrylat)

**[0094]** In einem auf 75°C vorgeheizten 1-l-Rührkesselreaktor mit Propellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4°C temperierte Vorlage, bestehend aus 217 g Wasser, 3,6 g Styrol (Fa. MERCK, entstabilisiert) und 130 mg SDS (Fa. MERCK) eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Direkt nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 50 mg SDTH (Fa. MERCK), 350 mg APS (Fa. MERCK) und wiederum 50 mg SDTH, jeweils in 5 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 20 min wird eine Monomeremulsion aus 8,1 g BDDA (Fa. MERCK, entstabilisiert), 72,9 g Styrol (Fa. MERCK, entstabilisiert), 0,375 g SDS, 0,1 g KOH und 110 g Wasser über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Danach erfolgt eine Zugabe von 200 mg APS, gelöst in 5 g Wasser. Nach weiteren 60 min Rühren wird eine zweite Monomeremulsion aus 1,5 g ALMA (Fa. MERCK, entstabilisiert), 13,5 g MMA (Fa. MERCK, entstabilisiert), 0,075 g SDS und 20 g Wasser über einen Zeitraum von 25 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird anschließend 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Danach erfolgt eine Zugabe von 200 mg APS, gelöst in 5 g Wasser. Es wird anschließend eine Monomeremulsion aus 120 g CHMA (Fa. Degussa, entstabilisiert), 120 g Wasser und 0,4 g SDS über einen Zeitraum von 150 min kontinuierlich zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomere wird anschließend noch 60 min gerührt. Die Kern-Mantel-Partikel werden anschließend in 1 l Methanol ausgefällt, die Fällung durch Zugabe von 25 g konzentrierter wässriger Kochsalzlösung vervollständigt, die Suspension mit 1 l dest. Wasser versetzt, abgenutscht und getrocknet.

Beispiel 1d: Herstellung von Partikeln mit Kern aus Poly(methylmethacrylat) und Mantel aus Polystyrol

**[0095]** In einem auf 75°C vorgeheizten 1-l-Rührkesselreaktor mit Propellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4°C temperierte Vorlage, bestehend aus 217 g Wasser, 0,4 g ALMA (Fa. MERCK, entstabilisiert), 3,6 g MMA (Fa. MERCK, entstabilisiert) und 23 mg SDS (Fa. MERCK) eingefüllt und unter starker Röhren dispergiert. Direkt nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 30 mg SDTH (Fa. MERCK), 150 mg APS (Fa. MERCK) und wiederum 30 mg SDTH, jeweils in 5 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 20 min wird eine Monomeremulsion aus 9,6 g ALMA (Fa. Merck, entstabilisiert), 96 g MMA (Fa. MERCK, entstabilisiert), 0,35 g SDS, 0,1 g KOH und 130 g Wasser über einen Zeitraum von 120 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 60 min ohne weitere Zugabe gerührt. Danach erfolgt eine Zugabe von 100 mg APS, gelöst in 5 g Wasser. Nach weiteren 10 min Röhren wird eine zweite Monomeremulsion aus 120 g Styrol (Fa. MERCK, entstabilisiert), 0,4 g SDS und 120 g Wasser über einen Zeitraum von 150 min kontinuierlich zudosiert. Zur nahezu vollständigen Abreaktion der Monomere wird anschließend noch 60 min gerührt. Die Kern-Mantel-Partikel werden anschließend in 1 l Methanol ausgefällt, die Fällung durch Zugabe von 25 g konzentrierter wässriger Kochsalzlösung vervollständigt, die Suspension mit 1 l dest. Wasser versetzt, abgenutscht und getrocknet.

Beispiel 2:

**[0096]** Je eine wässrige Dispersion der Partikel aus Beispiel 1a-d mit 30 Gew.-% Partikelgehalt und 4,5 Gew.-% Triton™ X405 (Octylphenolethoxylat mit einer durchschnittlichen Anzahl von 35 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten; Handelsprodukt der Fa. The Dow Chemical Company) wird in den offenen Rahmen eines Handrakels gegossen (Nassfilmstärke ca. 200 µm) und mit einer Abzugsgeschwindigkeit von ca. 1 cm/s auf einen schwarzen Karton aufgetragen.

**[0097]** Im Falle von Beispiel 2a und 2b zeigt sich ein schwacher Opaleffekt. Beispiel 2c und 2d liefern nach dem Trocknen Filme mit einem deutlichen Opaleffekt.

Beispiel 3:

**[0098]** Je eine Dispersion der Partikel aus Beispiel 1c-d mit 20 Gew.-% Partikelgehalt und 4 Gew.-% Triton™ X405 (Octylphenolethoxylat mit einer durchschnittlichen Anzahl von 35 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten; Handelsprodukt der Fa. The Dow Chemical Company) in Aceton wird in den offenen Rahmen eines Handrakels gegossen (Nassfilmstärke ca. 200 µm) und mit einer Abzugsgeschwindigkeit von ca. 1 cm/s auf einen schwarzen Karton aufgetragen. Nach dem Trocknen zeigen die Filme einen deutlichen Opaleffekt.

Beispiel 4:

**[0099]** Es wird eine Dispersion von SiO<sub>2</sub>-Partikeln nach Beispiel 1a stabilisiert mit 5 Gew.-% eines Methoxy-propoxyacetat/Butylacetat-Blockcopolymer (Disperbyk 182; Fa. Altana) in Butylacrylat hergestellt und in den offenen Rahmen eines Handrakels gegossen (Nassfilmstärke ca. 200 µm) und mit einer Abzugsgeschwindigkeit von ca. 1 cm/s auf einen schwarzen Karton aufgetragen.

**[0100]** Gehalt an SiO<sub>2</sub> (Gew.-%):

Beispiel 4a	5 Gew.-%
Beispiel 4b	10 Gew.-%
Beispiel 4c	15 Gew.-%
Beispiel 4d	20 Gew.-%
Beispiel 4e	25 Gew.-%

**[0101]** Die resultierenden Filme zeigen einen Opaleffekt im Bereich grün-blau.

Beispiel 5: Spiegelack

Komponente A:

3,7 g Bayhydur BL5130 (Fa. Bayer)  
 7,3 g CMCAB 641-0.2 Dispersion (Fa. Eastman)  
 8,2 g Tripropylenglykolmonomethylether (Dowanol TPM; Fa. Dow)

Komponente B:

19 g Wasser  
0,3 g Dimethylamin

Komponente C:

60 g einer Dispersion von Partikeln nach Beispiel 1c bzw. 1d in Wasser (32 Gew.-% Feststoffgehalt)

0,4 g tego Foamex 822 (Fa. Tego)

3,4 g Hydropalat 1080 (Fa. Cognis)

**[0102]** Komponente A wird unter Rühren gemischt, anschließend wird Komponente B zugetropft. Nach 390 min verweilzeit wird die vordispergierte Komponente C zugegeben.

**[0103]** Der Lack wird mittels Spiralrakel bzw. durch Spritzen appliziert. Nach 5 Minuten Lüften wird der Lack 45 min bei 90°C ausgehärtet. Es zeigt sich ein winkelabhängiger Farbeffekt auf den Musterplatten.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

**Zitierte Patentliteratur**

- US 4703020 [[0006](#)]
- EP 1285031 A [[0007](#)]
- DE 4316814 [[0007](#), [0025](#)]
- EP 0955323 A [[0008](#), [0008](#)]
- WO 03/25035 [[0009](#)]
- DE 10204338 [[0009](#)]
- US 4911903 [[0021](#)]
- US 5846310 [[0022](#)]
- DE 19842134 [[0022](#)]
- DE 19929109 [[0022](#)]
- EP 0644914 [[0023](#)]
- EP 0216278 [[0023](#)]
- WO 99/40123 [[0026](#), [0026](#)]
- WO 00/11043 [[0043](#)]

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- Nachrichten aus der Chemie; 49(9) September 2001; S. 1018–1025 [[0016](#)]
- K. Matyjaszewski, Practical Atom Transfer Radical Polymerization, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84 [[0043](#)]
- T. Werne, T. E. Patten, Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerization from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497–7505 [[0043](#)]
- DIN 55943 [[0072](#)]
- DIN 55945 [[0072](#)]
- DIN 55943 [[0073](#)]
- DIN 55944 [[0073](#)]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Erzeugung von Beschichtungen mit opalartigem Effekt bei dem eine Dispersion von Beugungsfarbmittelprecursoren flächig aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung durch Rakeln oder Spritzen erfolgt.
3. Dispersion enthaltend
  - i. 1 bis 80 Gew.-% Beugungsfarbmittelprecursoren,
  - ii. 1 bis 50 Gew.-% Bindemittel,
  - iii. 10 bis 98 Gew.-% Lösungsmittel,
  - iv. ggf. weitere Hilfsmittel.
4. Verfahren nach mindestens einem der Anspruch 1 oder 2 bzw. Dispersion nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Beugungsfarbmittelprecursoren kugelförmige Teilchen mit einer im wesentlichen monodispersen Größenverteilung sind.
5. Verfahren oder Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kugelförmigen Teilchen im wesentlichen aus einem organischen Polymer, das vorzugsweise vernetzt ist, bestehen.
6. Verfahren oder Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kugelförmigen Teilchen aus anorganischen Materialien, vorzugsweise Metallen oder Halbmetallen oder Metallchalcogeniden oder Metallpnictiden bestehen, wobei insbesondere Silciumdioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Eisenoxide, Titandioxid, Cerdioxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid sowie Silicium- und Phosphornitrid oder Mischungen davon als Kernmaterial bevorzugt sind.
7. Verfahren oder Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kugelförmigen Teilchen im wesentlichen aus Polymeren bestehen, die Partikel, beispielsweise Metalloxide, eingeschlossen enthalten.
8. Verfahren oder Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beugungsfarbmittelprecursoren in dem für die optischen Eigenschaften wesentlichen Anteil aus Kern-Mantel-Partikeln bestehen, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, wobei ein Unterschied zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials besteht.
9. Verfahren oder Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Durchmesser der kugelförmigen Partikel im Bereich von etwa 50–500 nm, bevorzugt im Bereich von 80–500 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 300 nm liegt.
10. Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des oder der Beugungsfarbmittelprecursoren aus dem Bereich von 2 Gew.-% bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, gewählt wird.
11. Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Bindemittel zu Beugungsfarbmittelprecursoren kleiner als 3 zu 7 ist.
12. Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion mindestens einen Farbstoff oder ein Pigment enthält, wobei die Zubereitung vorzugsweise mindestens ein Effektpigment, insbesondere ein Perlglanzpigment enthält.
13. Dispersion nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion
  - i. 10 bis 30 Gew.-% Beugungsfarbmittelprecursoren,
  - ii. 20 bis 50 Gew.-% Bindemittel,
  - iii. 30 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel,
  - iv. ggf. weiter Hilfsmittel.

14. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion zur flächigen Auftragung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Beugungsfarbmittelprecursor mit mindestens einem geeigneten Träger und mindestens einem Bindemittel, sowie gegebenenfalls weiteren Inhaltsstoffen vermischt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen