



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 57 679 A1** 2005.07.07

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 57 679.7**

(22) Anmeldetag: **10.12.2003**

(43) Offenlegungstag: **07.07.2005**

(51) Int Cl.7: **C08J 7/16**

**C09D 5/28, C09D 5/02, C09B 67/08,**

**C08J 3/20, C09D 17/00**

(71) Anmelder:

**Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

(72) Erfinder:

**Winkler, Holger, Dr., 64291 Darmstadt, DE;  
Weigandt, Corinna, 64293 Darmstadt, DE;  
Hellmann, Götz Peter, Dr., 55129 Mainz, DE; Ruhl,  
Tilman Eberhard, Dr., 64347 Griesheim, DE;  
Spahn, Peter, 63457 Hanau, DE; Viel, Benjamin,  
63456 Hanau, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Effektfarbmittel enthaltend Kern-Mantel-Partikel**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Effektfarbmittel, im wesentlichen bestehend aus Kern-Mantel-Partikeln, 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, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix spröde ist, sowie Verfahren zur Herstellung der Effektfarbmittel und deren Verwendung.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft Effektfarbmittel enthaltend Kern-Mantel-Partikel sowie Verfahren zur Herstellung der Effektfarbmittel und deren Verwendung.

**[0002]** 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.

**[0003]** Es hat nicht an Versuchen gefehlt, weiße und schwarze Opale für Schmuckzwecke zu synthetisieren, wobei Wasserglas oder Silikonester als Ausgangsprodukt verwendet wurden.

**Stand der Technik**

**[0004]** 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.

**[0005]** 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.

**[0006]** 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.

**[0007]** Dabei unterscheiden sich die Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials, wodurch besagter optischer Effekt, vorzugsweise eine Opaleszenz entsteht. Gemäß der Patentanmeldung DE 102 04 338 werden in Formkörper solcher Kern-Mantel-Partikel zusätzlich Kontrastmaterialien, wie Pigmente, eingebracht. 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. Dabei eignen sich die so erhältlichen Pigmente insbesondere zum Einsatz in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und kosmetischen Formulierungen. Die mecha-

nischen Eigenschaften dieser Formkörper bzw. Pigmente werden dabei im wesentlichen von den Mantelpolymeren bestimmt. Bei bevorzugten Mantelpolymeren handelt es sich um Elastomere. Damit zeigen die Formkörper solcher bevorzugten Ausführungsformen zwangsläufig Materialeigenschaften von Elastomeren.

#### Aufgabenstellung

**[0008]** Für dekorative Anwendungen ist es wünschenswert, auch großflächige Strukturen mit dem winkelabhängigen Farbeffekt versehen zu können. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Effektfarbmittel und Zubereitungen enthaltend die Effektfarbmittel zu Verfügung zu stellen, die geeignet sind auch großflächige Strukturen mit einem vom Betrachtungswinkel abhängigen Farbeffekt zu versehen und für Herstellung, Verarbeitung und Anwendung gut geeignete mechanische Eigenschaften aufweisen.

**[0009]** Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Effektfarbmittel im wesentlichen bestehend aus Kern-Mantel-Partikeln, 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, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Matrix spröde ist.

**[0010]** Unter einer spröden Matrix wird dabei eine Matrix verstanden, die eine so große mechanische Härte aufweist, dass Filme mit dieser Matrix vermahlen werden können. Insbesondere zeigt eine spröde Matrix im Sinne der vorliegenden Erfindung keine elastomeren Eigenschaften und fließt auch bei mechanischer Beanspruchung nicht. Eine spröde Matrix im Sinne der vorliegenden Erfindung bricht bei mechanischer Beanspruchung.

**[0011]** Dabei wird die Sprödigkeit der Matrix in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch erreicht, dass die Matrix im wesentlichen von vernetzten organischen Polymeren gebildet wird.

**[0012]** In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Matrix oberhalb von  $25^\circ\text{C}$ , vorzugsweise oberhalb von  $50^\circ\text{C}$  und insbesondere bevorzugt oberhalb von  $70^\circ\text{C}$  liegt, so dass unter den üblichen Einsatzbedingungen der Effektfarbmittel bei Raumtemperatur oder z. B. durch Sonneneinstrahlung leicht erhöhte Temperatur die Sprödigkeit der Matrix im oben erwähnten Sinn gewährleistet ist. Dabei kann die Glasübergangstemperatur durch geeignete Auswahl von Polymeren als Mantelmaterial der Kern-Mantel-Partikel eingestellt werden. Die gezielte Auswahl bereitet dem Fachmann dabei keinerlei Probleme. Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei dem Mantelmaterial um homo- oder copolymeres Poly(cyclohexylmethacrylat), Polystyrol sowie substituierte Polystyrol-derivate, wie z. B. Poly(iodstyrol) und Poly(bromstyrol), Polyacrylate und Polymethacrylate mit einer  $T_g$  oberhalb der Gebrauchstemperatur, Polyvinylchlorid mit hoher  $T_g$  und andere vinyliche Polymere, die sich durch Umwandlung aus Polyvinylacetat ergeben, Polyacrylnitril und Styrol-Acrylnitril-Copolymere.

**[0013]** Abgesehen von den diskutierten Aspekten sind die erfindungsgemäßen Effektfarbmittel aus Kern-Mantel-Partikeln, wie in WO 03/25035 beschrieben, aufgebaut.

**[0014]** Zur Erzielung des erfindungsgemäßen optischen Effektes ist es wünschenswert, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 2000 nm aufweisen. Dabei kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn die Kern-Mantel-Partikel 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 Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 40–500 nm aufweisen. Insbesondere bevorzugt werden Partikel im Bereich von 80–500 nm eingesetzt, da bei Teilchen in diesem Größenordnungsbereich die Reflektionen 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.

**[0015]** Unter einem optischen 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 Effekte im Sinne der vorliegenden Erfindung, wobei es sich in einer bevorzugten Ausführungs-

form bei dem Effekt um eine Opaleszenz im sichtbaren Bereich handelt. Im Sinne einer üblichen Definition des Begriffes handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Effektfarbmitteln um photonische Kristalle (vgl. Nachrichten aus der Chemie; 49(9) September 2001; S. 1018–1025).

**[0016]** Erfindungsgemäß ist es insbesondere bevorzugt, wenn der Kern der Kern-Mantel-Partikel 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. Die geeigneten Materialien im einzelnen werden weiter unten beschrieben.

**[0017]** Entscheidend für die Intensität der beobachteten Effekte ist auch die Differenz der Brechungsindices von Kern und Mantel. Erfindungsgemäße Effektfarbmittel weisen vorzugsweise eine Differenz zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials von mindestens 0,001, vorzugsweise mindestens 0,01 und insbesondere bevorzugt mindestens 0,1 auf. Sollen die erfindungsgemäßen Effektfarbmittel technisch verwertbare photonische Effekte zeigen, so sind Brechungsindexdifferenzen von mindestens 1,5 bevorzugt.

**[0018]** In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung sind in die Matrixphase der Effektfarbmittel neben den Kernen der Kern-Mantel-Partikel weitere Nanopartikel eingelagert. 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 Effektfarbmittel 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.

**[0019]** Der genaue Mechanismus, der zu der gleichmäßigen Orientierung der Kern-Mantel-Partikel in den erfindungsgemäßen Effektfarbmitteln führt, ist bislang unbekannt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine Krafteinwirkung essentiell zur Ausbildung der weitreichenden Ordnung ist. Es wird vermutet, dass die Elastizität des Mantelmaterials unter den Verarbeitungsbedingungen entscheidend für den Ordnungsprozess ist. Die Kettenenden der Mantelpolymere haben im allgemeinen das Bestreben Knäuelform anzunehmen. Kommen sich zwei Partikel zu nahe, so werden die Knäuel nach der Modellvorstellung gestaucht und es entstehen abstoßende Kräfte. Da die Mantel-Polymerketten verschiedener Partikel auch miteinander in Wechselwirkung treten, werden die Polymerketten nach dem Modell gestreckt, wenn sich zwei Partikel voneinander entfernen. Durch das Bestreben der Mantel-Polymerketten wieder eine Knäuelform anzunehmen, entsteht eine Kraft, die die Partikel wieder näher zusammen zieht. Nach der Modellvorstellung wird die weitreichende Ordnung der Partikel im Effektfarbmittel durch das Wechselspiel dieser Kräfte erzeugt.

**[0020]** Als besonders gut geeignet zur Herstellung erfindungsgemäßer Effektfarbmittel haben sich dabei Kern-Mantel-Partikel erwiesen, deren Mantel mit dem Kern über eine Zwischenschicht verbunden ist.

**[0021]** 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 aufgefropft sind.

**[0022]** Der Kern kann aus den verschiedensten Materialien bestehen. Wesentlich ist erfindungsgemäß, wie bereits ausgeführt, dass eine Brechungsindexdifferenz zum Mantel besteht und der Kern unter den Verarbeitungsbedingungen fest bleibt.

**[0023]** Weiter ist es in einer Erfindungsvariante insbesondere bevorzugt, wenn der Kern aus einem organischen Polymer, das vorzugsweise vernetzt ist, besteht.

**[0024]** In einer anderen ebenfalls bevorzugten Erfindungsvariante besteht der Kern aus einem anorganischen Material, vorzugsweise einem Metall oder Halbmetall oder einem Metallchalcogenid oder Metallpnictid. 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.

**[0025]** 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 jeodoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallchalcogeniden und Metallpnictiden gehören insbesondere Silciumdioxid, Aluminiumoxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid sowie Silicium- und Phosphornitrid.

**[0026]** Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 491 19 03 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-ammoniakalischen 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.

**[0027]** 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 584 63 10, DE 198 42 134 und DE 199 29 109 näher beschrieben.

**[0028]** 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 Metalloxydgemischen. 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, Tetrabutoxytitan, 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.

**[0029]** Weiterhin sind als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel auch monodisperse Kerne aus Polymeren geeignet, die Partikel, beispielsweise Metalloxyde, 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 Polyestern, Polyamiden und natürlichen und modifizierten Kohlenhydraten gefertigt.

**[0030]** 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.

**[0031]** Die Kerne der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel können darüber hinaus auch Farbstoffe enthalten. beispielsweise können sogenannte Nanocolorants, 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.

**[0032]** Für die beabsichtigte Verwendung der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Partikel zur Herstellung von Effektfarbmitteln ist es wichtig, daß das Mantelmaterial verfilmbar ist, d. h., daß es durch einfache Maßnahmen soweit erweicht, visco-elastisch plastifiziert oder verflüssigt werden kann, daß die Kerne der Kern/Mantel-Partikel zumindest Domänen regelmäßiger Anordnung ausbilden können. Die in der durch Verfilmung der Mantel der Kern/Mantel-Partikel gebildeten Matrix regelmäßig angeordneten Kerne bilden ein Beugungsgitter, das Interferenzerscheinungen hervorruft und dadurch zu sehr interessanten Farbeffekten führt.

**[0033]** Die Materialien von Kern und Mantel können, sofern sie den oben angegebenen Bedingungen genügen, anorganischen, organischen oder auch metallischen Charakter haben oder es können Hybridmaterialien sein.

**[0034]** Im Hinblick auf die Möglichkeit, die erfindungsrelevanten Eigenschaften der Kerne der erfindungsgemäßen Kern/Mantel-Partikel nach Bedarf zu variieren ist es jedoch zweckmäßig, daß die Kerne ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere (Kern-Polymere) enthalten oder daß sie aus solchen Polymeren bestehen.

**[0035]** 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-Polymere; Matrix-Polymere) 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.

**[0036]** 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 Effektfarbmittel auswirken.

**[0037]** 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. Melamin/Formaldehyd-, Harnstoff/Formaldehyd- und Phenol/Formaldehyd-Kondensate.

**[0038]** 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 Dioder 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.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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.

**[0041]** Polymere, die den Spezifikationen für ein Mantelmaterial genügen, finden sich ebenfalls in den Gruppen der Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigter Monomere 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.

**[0042]** 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 Effektfarbmittels 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.

**[0043]** Einige weitere Beispiele mögen die breite Palette der für die Herstellung der Mantel geeigneten Polymeren veranschaulichen.

**[0044]** Soll der Mantel vergleichsweise niedrig brechend sein, so eignen sich beispielsweise Polymerisate wie Polyethylen, Polypropylen, Polyethylenoxid, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutadien, Polymethylme-

thacrylat, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyester, Polyamide, Polyepoxide, Polyurethan, Kautschuk, Polyacrylnitril und Polyisopren.

**[0045]** 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.

**[0046]** 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.

**[0047]** Im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit der Kern-Mantel-Partikel zu Effektfarbstoffen 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.

**[0048]** Die erfindungsgemäß einzusetzenden 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.

**[0049]** In einer Verfahrensvariante werden die monodispersen Kerne in einem Schritt a1) durch Emulsionspolymerisation erhalten.

**[0050]** 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 mittel 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.

**[0051]** Das flüssige Reaktionsmedium, in dem die Polymerisationen oder Copolymerisationen ausgeführt werden können, besteht aus den bei Polymerisationen, insbesondere bei Verfahren der Emulsionspolymerisation, üblicherweise eingesetzten Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmitteln. Hierbei wird die Auswahl so getroffen, daß die zur Homogenisierung der Kernpartikel und Mantel-Vorprodukte eingesetzten Emulgatoren eine ausreichende Wirksamkeit entfalten können. Günstig als flüssiges Reaktionsmedium zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind wäßrige Medien, insbesondere Wasser.

**[0052]** Zur Auslösung der Polymerisation eignen sich beispielsweise Polymerisationsinitiatoren, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen, Radikale bilden, und so die Polymerisation auslösen. Dabei sind unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180°C, insbesondere zwischen 20 und 80°C zerfallen. Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind Peroxide wie Dibenzoylperoxid Di-tert.-Butylperoxid, Perester, Percarbonate, Perketale, Hydroperoxide, aber auch anorganische Peroxide wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Salze der Peroxoschwefelsäure und Peroxo-dischwefelsäure Azoverbindungen, Boralkylverbindungen sowie homolytisch zerfallende Kohlenwasserstoffe. Die Initiatoren und/oder Photoinitiatoren, die je nach den Anforderungen an das polymerisierte Material in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten eingesetzt werden, können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden. Daneben kommen Redoxsysteme zur Anwendung, wie z. B. Salze der Peroxodischwefelsäure und Peroxoschwefelsäure in Kombination mit niedervalenten Schwefelverbindungen, im speziellen Ammoniumperoxodisulfat in Kombination mit Natriumdithionit.

**[0053]** Auch für die Herstellung von Polykondensationsprodukten sind entsprechende Verfahren beschrieben

worden. So ist es möglich, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polykondensationsprodukten in inerten Flüssigkeiten zu dispergieren und, vorzugsweise unter Auskreisen niedermolekularer Reaktionsprodukte wie Wasser oder – z. B. bei Einsatz von Dicarbonsäure-di-niederalkylestern zur Herstellung von Polyestern oder Polyamiden – niederen Alkoholen, zu kondensieren.

**[0054]** Polyadditionsprodukte werden analog durch Umsetzung durch Verbindungen erhalten, die mindestens zwei, vorzugsweise drei reaktive Gruppen wie z. B. Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat-, oder Isothiocyanatgruppen aufweisen, mit Verbindungen, die komplementäre reaktive Gruppen tragen. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen Komplementären zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren. Wie die Polykondensationen können auch Polyadditionsreaktionen vorteilhaft in einem inerten Lösungs- oder Dispergiermittel ausgeführt werden.

**[0055]** Es ist auch möglich, aromatische, aliphatische oder gemischte aromatischaliphatische Polymere, z. B. Polyester, Polyurethane, Polyamide, Polyharnstoffe, Polyepoxide oder auch Lösungspolymerisate, in einem Dispergiermittel wie z. B. in Wasser, Alkoholen, Tetrahydrofuran, Kohlenwasserstoffen zu dispergieren oder zu emulgieren (Sekundärdispersion) und in dieser feinen Verteilung nachzukondensieren, zu vernetzen und auszuhärten.

**[0056]** Zur Herstellung der für diese Polymerisations-Polykondensations- oder Polyadditionsverfahren benötigten stabilen Dispersionen werden in der Regel Dispergierhilfsmittel eingesetzt.

**[0057]** Als Dispergierhilfsmittel werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymerisate, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet.

**[0058]** Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-Ninylpropionat-Copolymerisate mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

**[0059]** Es können nichtionische oder auch ionische Emulgatoren, gegebenenfalls auch als Mischung, verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid) bzw. deren neutralisierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate. Auch neutralisierte Dialkylsulfobornsteinsäureester oder Alkyldiphenyloxiddisulfonate sind besonders gut geeignet.

**[0060]** Besonders vorteilhaft sind Kombinationen dieser Emulgatoren mit den oben genannten Schutzkolloiden, da mit ihnen besonders feinteilige Dispersionen erhalten werden.

**[0061]** Auch spezielle Verfahren zur Herstellung monodisperser Polymerteilchen sind in der Literatur (z. B. R. C. Backus, R. C. Williams, J. Appl. Physics 19, S. 1186, (1948) bereits beschrieben worden und können mit Vorteil insbesondere zur Herstellung der Kerne eingesetzt werden. Hierbei ist lediglich darauf zu achten, daß die oben angegebenen Teilchengrößen eingehalten werden. Anzustreben ist weiter eine möglichst hohe Einheitlichkeit der Polymerisate. Insbesondere die Teilchengröße kann dabei über die Auswahl geeigneter Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. entsprechender Mengen dieser Verbindungen eingestellt werden.

**[0062]** Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer, Einsatz geeigneter Katalysatorsysteme, die in bekannter Weise den Polymerisationsgrad beeinflussen und die Auswahl der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren nach Art und Mengenanteil lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Polymeren einstellen.

**[0063]** Monomere, die zu Polymeren mit hohem Brechungsindex führen, sind in der Regel solche, die entweder aromatische Teilstrukturen aufweisen, oder solche, die über Heteroatome mit hoher Ordnungszahl, wie z. B. Halogenatome, insbesondere Brom- oder Jodatome, Schwefel oder Metallionen, verfügen, d. h. über Atome oder Atomgruppierungen, die die Polarisierbarkeit der Polymeren erhöhen.

**[0064]** Polymere mit niedrigem Brechungsindex werden demgemäß aus Monomeren oder Monomeregemischen erhalten, die die genannten Teilstrukturen und/oder Atome hoher Ordnungszahl nicht oder nur in gerin-

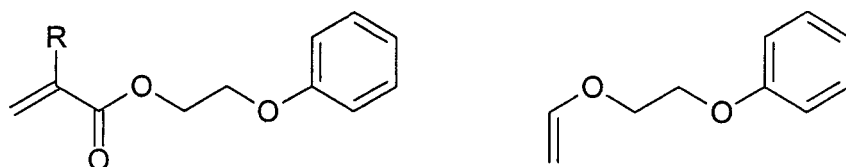


gem Anteil enthalten.

**[0065]** Eine Übersicht über die Brechungsindices verschiedener gängiger Homopolymerisate findet sich z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 5. Auflage, Band A21, Seite 169. Beispiele für radikalisch polymerisierbare Monomere, die zu Polymeren mit hohem Brechungsindex führen, sind:

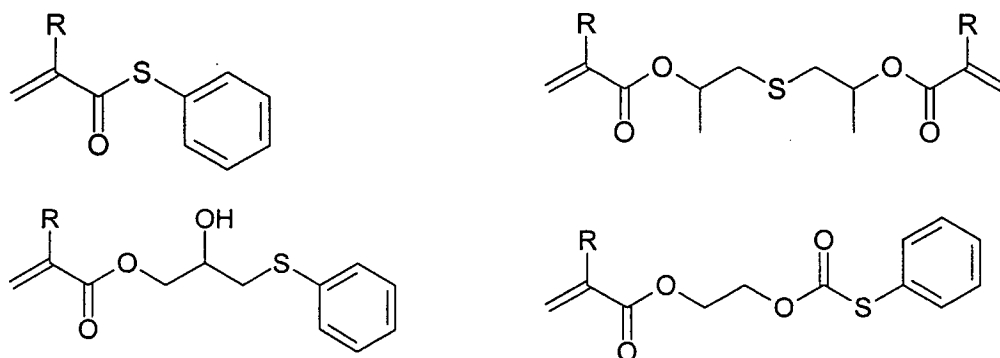
Gruppe a): Styrol, im Phenylkern alkylsubstituierte Styrole,  $\alpha$ -Methylstyrol, Mono- und Dichlorstyrol, Vinylnaphthalin, Isopropenyl-naphthalin, Isopropenylbiphenyl, Vinylpyridin, Isopropenylpyridin, Vinylcarbazol, Vinylanthracen, N-Benzyl-methacrylamid, p-Hydroxymethacrylsäureanilid.

Gruppe b): Acrylate, die aromatische Seitenketten aufweisen, wie z. B. Phenyl-(meth)acrylat (= abgekürzte Schreibweise für die beiden Verbindungen Phenylacrylat und Phenylmethacrylat), Phenylvinylether, Benzyl-(meth)acrylat, Benzylvinylether, sowie Verbindungen der Formeln



**[0066]** In der obigen und in weiter unten folgenden Formeln sind zur Verbesserung der Übersichtlichkeit und Vereinfachung der Schreibung Kohlenstoffketten nur durch die zwischen den Kohlenstoffatomen bestehenden Bindungen dargestellt. Diese Schreibweise entspricht der Darstellung aromatischer cyclischer Verbindungen, wobei z. B. das Benzol durch ein Sechseck mit alternierend einfach und Doppelbindungen dargestellt wird.

**[0067]** Ferner sind solche Verbindungen geeignet, die anstelle von Sauerstoffbrücken Schwefelbrücken enthalten wie z. B.



**[0068]** In den obigen Formeln steht R für Wasserstoff oder Methyl. Die Phenylringe dieser Monomeren können weitere Substituenten tragen.

**[0069]** Solche Substituenten sind geeignet, die Eigenschaften der aus diesen Monomeren erzeugten Polymerisate innerhalb gewisser Grenzen zu modifizieren. Sie können daher gezielt benutzt werden, um insbesondere die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Effektfarbstoffe zu optimieren.

**[0070]** Geeignete Substituenten sind insbesondere Halogen,  $\text{NO}_2$ , Alkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen, vorzugsweise Methyl, Alkoxy mit einem bis zwanzig C-Atomen, Carboxyalkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen, Carbonylalkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen, oder -OCOO-Alkyl mit einem bis zwanzig C-Atomen. Die Alkylketten dieser Reste können ihrerseits gegebenenfalls substituiert sein oder durch zweibindige Heteroatome oder Baugruppen wie z. B. -O-, -S-, -NH-, -COO-, -OCO- oder -OCOO- in nicht benachbarten Stellungen unterbrochen sein.

**[0071]** Gruppe c): Monomere, die über Heteroatome verfügen, wie z. B. Vinylchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid oder metallorganische Verbindung wie z. B.



**[0072]** Gruppe d): Eine Erhöhung des Brechungsindex von Polymeren gelingt auch durch Einpolymerisieren

Carbonsäuregruppen enthaltender Monomere und Überführung der so erhaltenen "sauren" Polymeren in die entsprechenden Salze mit Metallen höheren Atomgewichts, wie z. B. vorzugsweise mit K, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn oder Cd.

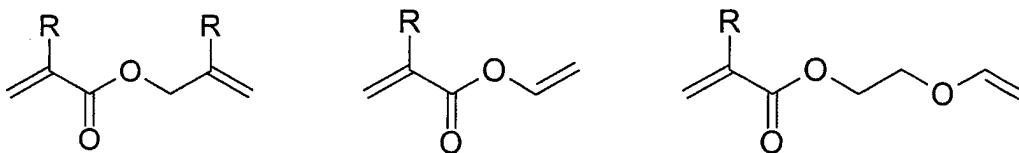
**[0073]** Die oben genannten Monomere, die einen hohen Beitrag zum Brechungsindex der daraus hergestellten Polymeren leisten, können homopolymerisiert oder untereinander copolymerisiert werden. Sie können auch mit einem gewissen Anteil von Monomeren, die einen geringeren Beitrag zum Brechungsindex leisten, copolymerisiert werden. Solche copolymerisierbaren Monomere mit niedrigerem Brechungsindex-Beitrag sind beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Vinylether oder Vinylester mit rein aliphatischen Resten.

**[0074]** Als vernetzende Mittel zur Herstellung vernetzter Polymerkerne aus radikalisch erzeugten Polymerisaten bzw. zur anschließenden Vernetzung der Matrix aus Matelmaterial können darüberhinaus auch alle bi- oder polyfunktionellen Verbindungen eingesetzt werden, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind oder die nachträglich mit den Polymeren unter Vernetzung reagieren können.

**[0075]** Im Folgenden sollen Beispiele geeigneter Vernetzer vorgestellt werden, die zur Systematisierung in Gruppen eingeteilt werden:

Gruppe 1: Bisacrylate, Bismethacrylate und Bisvinylether von aromatischen oder aliphatischen di- oder Polyhydroxyverbindungen insbesondere von Butandiol (Butandiol-di(meth)acrylat, Butandiol-bis-vinylether), Hexandiol (Hexandiol-di(meth)acrylat, Hexandiol-bis-vinylether), Pentaerythrit, Hydrochinon, Bis-hydroxyphenylmethan, Bis-hydroxyphenylether, Bis-hydroxymethyl-benzol, Bisphenol A oder mit Ethylenoxidspacern, Propylenoxidspacern oder gemischten Ethylenoxid-Propylenoxidspacern.

**[0076]** Weitere Vernetzer dieser Gruppe sind z. B. Di- oder Polyvinylverbindungen wie Divinylbenzol oder auch Methylen-bisacrylamid, Triallylcyanurat, Divinylethylenharnstoff, Trimethylolpropan-tri-(meth)acrylat, Trimethylolpropan-triacrylate, Pentaerythrit-tetra-(meth)acrylat, Pentaerythrit-tetra-vinylether, sowie Vernetzer mit zwei oder mehreren verschiedenen reaktiven Enden wie z. B. (Meth)allyl-(meth)acrylate der Formeln



worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

**[0077]** Gruppe 2: Reaktive Vernetzer, die vernetzend, größtenteils aber nachvernetzend wirken, z. B. bei Erwärmung oder Trocknung, und die in die Kern- bzw. Mantelpolymere als Copolymere einpolymerisiert werden.

**[0078]** Beispiele hierfür sind: N-Methylol-(meth)acrylamid, Acrylamidoglycolsäure sowie deren Ether und/oder Ester mit C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkoholen, Diacetonacrylamid (DARM), Glycidylmethacrylat (GMA), Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan (MEMO), Vinyl-trimethoxysilan, m-Isopropenyl-benzylisocyanat (TMI).

**[0079]** Gruppe 3: Carbonsäuregruppen, die durch Copolymerisation ungesättigter Carbonsäuren in das Polymer eingebaut worden sind, werden über mehrwertige Metallionen brückenartig vernetzt. Als ungesättigte Carbonsäuren werden hierzu vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureandhydrid, Itaconsäure und Fumarsäure eingesetzt. Als Metallionen eignen sich Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Sn, Cd. Besonders bevorzugt sind Ca, Mg und Zn, Ti und Zr.

**[0080]** Gruppe 4: Nachvernetzte Additive. Hierunter versteht man bis- oder höherfunktionalisierte Additive, die mit dem Polymer (durch Additions- oder vorzugsweise Kondensationsreaktionen) irreversibel unter Ausbildung eines Netzwerks reagieren. Beispiele hierfür sind Verbindungen, die pro Molekül mindestens zwei der folgenden reaktiven Gruppen aufweisen: Epoxid-, Aziridin-, Isocyanat-Säurechlorid-, Carbodiimid- oder Carbonylgruppen, ferner z. B. 3,4-Dihydroxy-imidazolinon und dessen Derivate (Fixapret-Marken der BASF).

**[0081]** Wie bereits oben dargelegt, benötigen Nachvernetzer mit reaktiven Gruppen wie z. B. Epoxid- und Isocyanatgruppen komplementäre reaktive Gruppen im zu vernetzenden Polymer. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen komplementären Gruppen zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren.

**[0082]** Unter Nachvernetzung wird auch die photochemische Aushärtung, eine oxydative oder eine luft- oder

feuchtigkeitsinduzierte Aushärtung der Systeme verstanden.

**[0083]** Die oben angegebenen Monomeren und Vernetzer können beliebig und zielgerichtet in der Weise miteinander kombiniert und (co-)polymerisiert werden, daß ein gegebenenfalls vernetztes (Co-)polymerisat mit dem gewünschten Brechungsindex und den erforderlichen Stabilitätskriterien und mechanischen Eigenschaften erhalten wird.

**[0084]** Es ist auch möglich, weitere gängige Monomere, z. B. Acrylate, Methacrylate, Vinylester, Butadien, Ethylen oder Styrol, zusätzlich zu copolymerisieren, um beispielsweise die Glasatemperatur oder die mechanischen Eigenschaften der Kern- und/oder Mantelpolymeren nach Bedarf einzustellen.

**[0085]** Erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt ist es, wenn das Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren durch Aufpfropfung, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation oder ATR-Polymerisation erfolgt. Dabei lassen sich die oben beschriebenen Methoden und Monomere entsprechend einsetzen.

**[0086]** Insbesondere beim Einsatz anorganischer Kerne kann es auch bevorzugt sein, dass der Kern vor der Aufpolymerisation des Mantels einer Vorbehandlung unterzogen wird, die ein Anbinden des Mantels ermöglicht. Dies kann üblicherweise in einer chemischen Funktionalisierung der Partikeloberfläche bestehen, wie sie für die verschiedensten anorganischen Materialien aus der Literatur bekannt ist. Insbesondere bevorzugt kann es dabei sein, auf der Oberfläche solche chemischen Funktionen zu anzubringen, die als aktives Kettenende eine Aufpfropfung der Mantelpolymeren ermöglichen. Hier sind als Beispiele insbesondere endständige Doppelbindungen, Epoxy-Funktionen sowie Polykondensierbare Gruppen zu nennen. Die Funktionalisierung von Hydroxygruppen-tragenden Oberflächen mit Polymeren ist beispielsweise aus EP-A-337144 bekannt. Weitere Methoden zur Modifizierung von Partikeloberflächen sind dem Fachmann wohl bekannt und beispielsweise in verschiedenen Lehrbüchern, wie Unger, K. K., Porous Silica, Elsevier Scientific Publishing Company (1979) beschrieben.

**[0087]** In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Effektfarbmittel mindestens ein Kontrastmaterial. Die Kontrastmaterialien bewirken eine Zunahme von Brillanz, Kontrast und Tiefe der beobachteten Farbeffekte bei den erfindungsgemäßen Effektfarbmitteln. 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.

**[0088]** 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.

**[0089]** 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 feuergefärbte 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, Bismuthoxidchlorid oder Titandioxid-Glimmer. Insbesondere die Titandioxid-Glimmer, die sich durch mechanische, chemische und thermische Stabilität auszeichnen, werden häufig zu dekorativen Zwecken eingesetzt.

**[0090]** 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 bei-

spielsweise 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™ LS 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; Eisenoxidbeschichteter Glimmer).

**[0091]** 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.

**[0092]** 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 Effektfarbmittels beeinträchtigen. Die Bestimmung dieser Obergrenze bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten.

**[0093]** 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 des Effektfarbmittels als eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist es, wenn der Effektfarbmittel 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.

**[0094]** Umgekehrt beeinträchtigen größere Mengen an Kontrastmaterial unter Umständen die Verarbeitungseigenschaften der Kern/Mantel-Partikel und erschweren so die Herstellung erfindungsgemäßer Effektfarbmittel. Darüber hinaus wird erwartet, dass oberhalb eines gewissen Anteils von Kontrastmaterial, der vom jeweiligen Material abhängt, die Ausbildung des Gitters aus Kern-Partikeln gestört wird und sich vielmehr orientierte Kontrastmaterialsichten bilden. Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Effektfarbmittel maximal 20 Gew.-% Kontrastmaterial, bezogen auf das Gewicht des Effektfarbmittels, enthält, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn der Effektfarbmittel maximal 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt maximal 5 Gew.-% Kontrastmaterial enthält.

**[0095]** In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann es jedoch auch bevorzugt sein, wenn die Effektfarbmittel möglichst große Mengen an Kontrastmaterial enthalten. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn das Kontrastmaterial gleichzeitig die mechanische Festigkeit des Effektfarbmittels erhöhen soll.

**[0096]** Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Effektfarbmittel um plättchenförmige Partikel, deren Dicke vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20 µm, insbesondere bevorzugt im Bereich 1 bis 10 µm liegt, wobei in dem Plättchen in jeder Raumrichtung mindestens 5, vorzugsweise mindestens 8 und insbesondere bevorzugt mindestens 10 Kern-Lagen aufeinander folgen.

**[0097]** Die erfindungsgemäßen Effektfarbmittel können dabei durch Mahlen oder Brechen aus Filmen von

Kern-Mantel-Partikeln, deren Herstellung im Prinzip in DE-A-10145450 beschrieben ist erhalten werden.

**[0098]** Folglich ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Effektfarbmitteln, bei dem aus Kern-Mantel-Partikeln, 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, ein Film hergestellt wird, dessen Matrix spröde ist, und der Film anschließend zu Partikeln zerkleinert, vorzugsweise gemahlen wird.

**[0099]** In einem bevorzugten Verfahren werden dabei Kern-Mantel-Partikel eingesetzt, deren Mantel aus Polymeren die eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von oberhalb 25°C, vorzugsweise oberhalb von 50°C und insbesondere bevorzugt oberhalb von 70°C aufweisen. Entsprechende Polymere sind dem Fachmann wohl bekannt und finden sich beispielsweise in Brandrup, J. (Ed.): Polymer Handbook. Chichester Wiley 1966. Bevorzugte Mantelmaterialien sind dabei homo- oder copolymeres Poly(cyclohexylmethacrylat), Polystyrol sowie substituierte Polystyrolerivate, wie z. B. Poly(iodstyrol) und Poly(bromstyrol), Polyacrylate und Polymethacrylate mit einer  $T_g$  oberhalb der Gebrauchstemperatur, Polyvinylchlorid mit hoher  $T_g$  und andere vinylische Polymere, die sich durch Umwandlung aus Polyvinylacetat ergeben, Polyacrylnitril und Styrol-Acrylnitril-Copolymere.

**[0100]** In einem anderen bevorzugten Verfahren werden Kern-Mantel-Partikel eingesetzt, deren Mantel aus Polymeren besteht, die eine vernetzbare Funktionalität aufweisen. Bei dieser Verfahrensvariante erfolgt vorzugsweise vor der Herstellung des Filmes eine Additivierung der Kern-Mantel-Partikel mit nachvernetzenden Additiven und nach der Herstellung des Filmes die eigentliche Vernetzung. Dabei können als Nachvernetzer bzw. vernetzbare Funktionalität insbesondere die oben beschriebenen Verbindungen bzw. Monomere eingesetzt werden. Die Vernetzung kann dabei nach den beschriebenen Methoden gestartet werden, wobei die thermische Aktivierung zur Nachvernetzung insbesondere bevorzugt ist.

**[0101]** Bei der Herstellung der Filme wird zuerst eine Mischung aus Kern-Mantel-Partikeln und ggf. weiteren Additiven hergestellt. Vorzugsweise wird dann die Mischung bei einer Temperatur, bei der der Mantel fließfähig ist einer mechanischen Kraft ausgesetzt.

**[0102]** In einer bevorzugten Variante der Herstellung erfindungsgemäßer Filme liegt die Temperatur bei der die Mischung der mechanischen Kraft ausgesetzt wird mindestens 40°C, vorzugsweise mindestens 60°C oberhalb des Glaspunktes des Mantels der Kern-Mantel-Partikel. Es hat sich empirisch gezeigt, dass die Fließfähigkeit des Mantels in diesem Temperaturbereich den Anforderungen für eine wirtschaftliche Herstellung der Filme in besonderem Maße entspricht.

**[0103]** In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante, die zu erfindungsgemäßen Filmen führt, werden die fließfähigen Mischungen unter Einwirkung der mechanischen Kraft auf eine Temperatur abgekühlt, bei der der Mantel nicht mehr fließfähig ist.

**[0104]** Bei der mechanischen Krafteinwirkung kann es sich erfindungsgemäß um eine solche Krafteinwirkung handeln, die bei üblichen Verarbeitungsschritten von Polymeren erfolgt. In bevorzugten Varianten der vorliegenden Erfindung erfolgt die mechanische Krafteinwirkung entweder:

- durch uniaxiales Pressen oder
- während eines Transferpressvorganges,
- während einer (Co-) Extrusion oder
- während eines Kalandriervorganges oder
- während eines Blasvorganges.

**[0105]** Erfolgt die Krafteinwirkung durch uniaxiales Pressen, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Filmen vorzugsweise um Filme.

**[0106]** Erfindungsgemäße Filme können dabei vorzugsweise auch durch Kalandrieren, Folienblasen oder Flachfolienextrusion hergestellt werden. Die verschiedenen Möglichkeiten der Verarbeitung von Polymeren unter Einwirkung mechanischer Kräfte sind dem Fachmann wohl bekannt und können beispielsweise dem Standardlehrbuch Adolf Franck, "Kunststoff-Kompodium"; Vogel-Verlag; 1996 entnommen werden.

**[0107]** Dabei können die erfindungsgemäßen Filme, wenn es technisch vorteilhaft ist, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Sie können der optimalen Einstellung der für die Anwendung und Verarbeitung gewünschten bzw. erforderlichen anwendungstechnischen Daten, bzw. Eigenschaften dienen. Beispiele für derartige Hilfs-

und/oder Zusatzstoffe sind Weichmacher, Filmbildungshilfsmittel, Verlaufmittel, Füllmittel, Schmelzhilfsmittel, Haftmittel, Trennmittel, Auftragshilfsmittel, Mittel zur Viskositätsmodifizierung, z. B. Verdicker.

**[0108]** Besonders empfehlenswert sind Zusätze von Filmbildungshilfsmitteln und Filmmodifizierungsmitteln auf der Basis von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO-C}_n\text{H}_{2n}\text{-O-(C}_n\text{H}_{2n}\text{-O)}_m\text{H}$ , worin n eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, und m eine Zahl von 0 bis 500 ist. Die Zahl n kann innerhalb der Kette variieren und die verschiedenen Kettenglieder können in statistischer oder in blockweiser Verteilung eingebaut sein. Beispiele für derartige Hilfsmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Di-, Tri- und Tetraethylenglycol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, Polyethylenoxide, Polypropylenoxid und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere mit Molekulargewichten bis ca. 15000 und statistischer oder blockartiger Verteilung der Ethylenoxid und Propylenoxid-Baugruppen.

**[0109]** Gegebenenfalls sind auch organische oder anorganische Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmittel, die beispielsweise die offene Zeit der Formulierung, d. h. die für ihren Auftrag auf Substrate zur Verfügung stehende Zeit, verlängern, Wachse oder Schmelzkleber als Additive möglich.

**[0110]** Gewünschtenfalls können den Filmen auch Stabilisatoren gegen UV-Strahlung und Wettereinflüsse zugesetzt werden. Hierzu eignen sich z. B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyano-3,3'-dephenylacrylats, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des o-Hydroxyphenyl-benzotriazols, Salicylsäureester, o-Hydroxyphenyl-s-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Auch diese Stoffe können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

**[0111]** Die Gesamtmenge der Hilfs- und/oder Zusatzstoffe beträgt bis zu 40 Gew.%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.%, insbesondere bevorzugt bis zu 5 Gew.% des Gewichts der Filme. Dementsprechend bestehen die Filme zu mindestens 60 Gew.%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.% und insbesondere bevorzugt zu mindestens 95 Gew.% aus Kern-Mantel-Partikeln.

**[0112]** Aus diesen Filmen werden die erfindungsgemäßen Effektfarbmittel hergestellt, indem die Filme durch Schneiden, Brechen und/oder Mahlen zu Pigmenten geeigneter Größe zerkleinert werden. Dieser Vorgang kann beispielsweise in einem kontinuierlichen Bandverfahren erfolgen. Es kann ein Walzwerk oder ein Mahlwerk eingesetzt werden. Sind besonders gleichmäßige Teilchengrößen bei den Effektfarbmitteln erwünscht, so können sich an den Zerkleinerungsschritt noch ein oder mehrere Siebschritte anschließen.

**[0113]** Die so resultierenden Pigmente eignen sich insbesondere zum Einsatz in Farben, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern und kosmetischen Formulierungen. Hierfür können sie auch mit handelsüblichen Pigmenten, beispielsweise anorganischen und organischen Absorptionspigmenten, Metalleffektpigmenten und LCP-Pigmenten, gemischt eingesetzt werden. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel auch zur Herstellung von Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten, wie z. B. Granulaten geeignet. Derartige Pigmentpartikel besitzen vorzugsweise eine plättchenförmige Struktur mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 µm – 5 mm.

**[0114]** Das erfindungsgemäße Pigment kann dann zur Pigmentierung von Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen, wie z. B. von Lippenstiften, Nagellacken, kosmetischen Stiften, Preßpulver, Make-ups, Shampoos sowie losen Pudern und Gelen verwendet werden.

**[0115]** Die Konzentration des Effektfarbmittels in dem zu pigmentierenden Anwendungssystem d. h. der Dispersion liegt in der Regel zwischen 0,1 und 70 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 50 Gew.% und insbesondere zwischen 1,0 und 20 Gew.%, bezogen auf den Gesamtfestkörpergehalt des Systems. Sie ist in der Regel abhängig vom konkreten Anwendungsfall. Kunststoffe enthalten das erfindungsgemäße Pigment üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 50 Gew.%, vorzugsweise von 0,01 bis 25 Gew.%, insbesondere von 0,1 bis 7 Gew.%, bezogen auf die Kunststoffmasse. Im Lackbereich wird das Pigmentgemisch, in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Lackdispersion, eingesetzt. Unter den Lackdispersionen haben sich Alkydharze als besonders vorteilhaft zur Einarbeitung der erfindungsgemäßen Effektfarbmittel erwiesen. Alkydharze sind physikalisch aushärtende Lacke aus Polyesterharzen, Ölen und Fettsäuren mit üblicherweise einem Lösungsmittelanteil von kleiner als 15%. Bei der Pigmentierung von Bindemittelsystemen z. B. für Farben und Druckfarben für den Tiefdruck, Offsetdruck oder Siebdruck, oder als Vorprodukt für Druckfarben, z. B. in Form von hochpigmentierten Pasten, Granulaten, Pellets, etc., haben sich insbesondere Pigmentgemische mit sphärischen Farbmitteln, wie z. B.  $\text{TiO}_2$ , Ruß, Chromoxid, Eisenoxid sowie organische „Farbpigmente“, als besonders geeignet erwiesen. Das Pigment wird in der Regel in die Druckfarbe in Mengen von 2–35 Gew.%, vorzugsweise 5–25 Gew.%, und insbesondere 8–20 Gew.% eingearbeitet. Offset-

druckfarben können das Pigment bis zu 40 Gew.-% und mehr enthalten. Die Vorprodukte für die Druckfarben, z. B. in Granulatform, als Pellets, Briketts, etc., enthalten neben dem Bindemittel und Additiven bis zu 95 Gew.-% des erfindungsgemäßen Pigmentes. Gegenstand der Erfindung sind somit auch Dispersionen, die das erfindungsgemäße Effektfarbmittel enthalten und einen geeigneten Filmbildner und/oder Träger enthalten.

**[0116]** Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

#### Ausführungsbeispiel

#### 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 Partikeln mit Kern aus Polystyrol, Zwischenschicht aus p(MMA-co-ALMA) und Mantel aus Poly(cyclohexylmethacrylat)

**[0117]** 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, instabilisiert) 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 2: Herstellung von Partikeln mit Kern aus Poly(methylmethacrylat) und Mantel aus Polystyrol

**[0118]** 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 starkem Rühren 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 Rühren 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 3: Herstellung von Partikeln durch isostatisches Verpressen und anschließendes Mahlen

**[0119]** 5 g des getrockneten Koagulates aus Beispiel 1 bzw. 2 werden in einem Mikroextruder (Fa. Thermo Haake, Minilab 5, Gleichläufer) mit 0,2 wt.-% Licolub Fa1 und 0,2 wt.-% Licolub WE 40 (beide von Fa. Clariant) bei einer Temperatur von 190°C und einer Schnecken-Drehzahl von 200 U/min über 30 min compoundiert. Das Extrudat aus der Lochdüse wird zu einer Schnecke aufgerollt und mit einer Laborpresse (Fa. Collin) zwischen zwei PET-Folien nach folgendem Programm zu dünnen Filmen verpresst:

Beispiel	3a	3b	3c	3d
Presszeit [min]	3	3	1	8
Druck [bar]	100	250	250	200
Temp. [C°]	180	180	130	20

**[0120]** Die dünnen Filme werden dann in einem Achat-Mörser in kleine Partikel zermahlen.

## Beispiel 4: Herstellung einer Lack-Dispersion

**[0121]** Es werden Formulierungen, bestehend aus jeweils 5 wt-% Effektfarbmittel aus Beispiel 3 in Alkydharz-Klarlack (Swing Color Klarlack glänzend von Fa. Bauhaus) durch Einrühren der Pigmentpartikel in den Lack hergestellt. Die resultierende Dispersion wird auf eine Lackkarte aufgestrichen. Nach dem Trocknen und Aushärten der Lackformulierung resultiert eine Farbeffektbeschichtung aus hell reflektierenden Pigmenten, die je nach Betrachtungsrichtung eine intensiv grüne oder intensiv blaue Farbe aufweisen.

## Beispiel 5: Herstellung von Partikeln durch Extrusion von Filmen und anschließendes Mahlen

**[0122]** 3 kg der Kern-Mantel-Partikel aus Beispiel 1 bzw. 2 werden in einer Schneidmühle (Fa. Rapid, Typ:1528) unter Eiskühlung zerkleinert und anschließend in einem Einschneckenextruder (Plasti-Corder; Fa. Brabender; Schneckendurchmesser 19 mm mit 1-Loch-Düse (3 mm)) compoundiert. Nach einer Kühlstrecke wird in einem Granulator A 90-5 (Fa. Automatik) granuliert. Die Granulate werden auf einer Flachfolienanlage bestehend aus einem Einschneckenextruder (Fa. Göttfert; Typ: Extrusiometer; Schneckendurchmesser 20 mm; L/D 25), einem dickenverstellbaren Folienwerkzeug (Breite 135 mm) und einem temperierbaren Glättwerk (Fa. Leistritz; Walzendurchmesser 15 mm; Walzenbreite 350 mm) verarbeitet. Es wird ein Folienband von 125 mm Breite und 1 mm Dicke erhalten. Die Folie wird in einem Walzwerk zu Pigment-Partikeln zerkleinert.

## Beispiel 6: Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln mit vernetzbarem Mantel

**[0123]** In einem auf 75°C vorgeheizten Rührkesselreaktor mit Propellerrührer, Argon-Schutzgaseinleitung und Rückflußkühler wird eine auf 4°C temperierte Vorlage, bestehend aus 217 g Wasser, 0,4 g Butandioldiacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 3,6 g Styrol (Fa. BASF, entstabilisiert) und 80 mg Natriumdodecylsulfat (SDS; Fa. Merck) eingefüllt und unter starkem Rühren dispergiert. Direkt nach dem Einfüllen wird die Reaktion durch direkt aufeinanderfolgende Zugabe von 50 mg Natriumdithionit (Fa. Merck), 250 mg Ammoniumperoxodisulfat (Fa. Merck) und wiederum 50 mg Natriumdithionit (Fa. Merck), jeweils in 5 g Wasser gelöst, gestartet. Nach 10 min wird eine Monomeremulsion aus 6,6 g Butandioldiacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 59,4 g Styrol (Fa. BASF, entstabilisiert), 0,3 g SDS, 0,1 g KOH und 90 g Wasser über einen Zeitraum von 210 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Anschließend wird eine zweite Monomeremulsion aus 3 g Allylmethacrylat (Fa. Merck, entstabilisiert), 27 g Methylmethacrylat (Fa. BASF, entstabilisiert), 0,15 g SDS (Fa. Merck) und 40 g Wasser über einen Zeitraum von 90 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird anschließend 30 min ohne weitere Zugabe gerührt. Es wird anschließend eine Monomeremulsion aus 130 g Ethylacrylat (Fa. BASF, entstabilisiert), 139 g Wasser, 4 g Hydroxyethylmethacrylat und 0,33 g SDS (Fa. Merck) über einen Zeitraum von 180 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, mit 1 l dest. Wasser versetzt, abgenutscht und getrocknet.



## Beispiel 6a:

**[0124]** Analog werden Kern-Mantel-Partikel hergestellt, deren Mantel aus 80 Gew.-% Cyclohexylmethacrylat, 18 Gew.-% Etylacrylat und 2 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat besteht.

## Beispiel 7: Herstellung von Partikeln durch Extrusion von Filmen und anschließendes Mahlen

**[0125]** 3 kg der Kern-Mantel-Partikel aus Beispiel 6 bzw. 6a werden in einer Schneidmühle (Fa. Rapid, Typ:1528) unter Eiskühlung zerkleinert und anschließend in einem Einschneckenextruder (Plasti-Corder; Fa. Brabender; Schneckendurchmesser 19 mm mit 1-Loch-Düse (3 mm)) mit 2 Gew.-% Isocyanat-Härter (CRE-LAN™; Fa. Bayer) compoundingiert. Nach einer Kühlstrecke wird in einem Granulator A 90-5 (Fa. Automatik) granuliert. Die Granulate werden auf einer Flachfolienanlage bestehend aus einem Einschneckenextruder (Fa. Göttfert; Typ: Extrusimeter; Schneckendurchmesser 20 mm; L/D 25), einem dickenverstellbaren Folienwerkzeug (Breite 135 mm) und einem temperierbaren Glättwerk (Fa. Leistritz; Walzendurchmesser 15 mm; Walzenbreite 350 mm) verarbeitet. Es wird ein Folienband von 125 mm Breite und 1 mm Dicke erhalten. Anschließend wird die Folie auf 190°C erhitzt. Nach erfolgter Vernetzung wird die spröde Folie in einem Walzwerk zu Pigment-Partikeln zerkleinert.

**Patentansprüche**

1. Effektfarbmittel im wesentlichen bestehend aus Kern-Mantel-Partikeln, 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, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Matrix spröde ist.

2. Effektfarbmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel über eine Zwischenschicht fest mit dem Kern verbunden ist.

3. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix im wesentlichen von vernetzten organischen Polymeren gebildet wird.

4. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Matrix oberhalb von 25°C, vorzugsweise oberhalb von 50°C und insbesondere bevorzugt oberhalb von 70°C liegt.

5. Effektfarbmittel nach dem vorstehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Mantelmaterial um ein homo- oder copolymeres Poly(cyclohexylmethacrylat), Polystyrol sowie substituierte Polystyrol-derivate, wie z. B. Poly(iodstyrol) und Poly(bromstyrol), Polyacrylate und Polymethacrylate mit einer  $T_g$  oberhalb der Gebrauchstemperatur, Polyvinylchlorid mit hoher  $T_g$  und andere vinyliche Polymere, die sich durch Umwandlung aus Polyvinylacetat ergeben, Polyacrylnitril und Styrol-Acrylnitril-Copolymere handelt.

6. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern aus einem Material besteht, das entweder nicht oder bei einer Temperatur oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials fließfähig wird, wobei es sich bei dem Material vorzugsweise um ein vernetztes organisches Polymeres oder ein anorganisches Material, vorzugsweise ein Metall oder Halbmetall oder ein Metallchalcogenid oder Metallpnictid handelt.

7. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Effektfarbmittel zu mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zu mindestens 95 Gew.-% aus Kern-Mantel-Partikeln besteht.

8. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 2000 nm, vorzugsweise im Bereich von etwa 5 bis 20 nm oder im Bereich von 40–500 nm aufweisen.

9. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen den Brechungsindices des Kernmaterials und des Mantelmaterials mindestens 0,001, vorzugsweise mindestens 0,01 und insbesondere bevorzugt mindestens 0,1 beträgt.

10. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

es mindestens ein Kontrastmaterial enthält, wobei es sich bei dem mindestens einen Kontrastmaterial vorzugsweise um ein Pigment, vorzugsweise ein Absorptionspigment und insbesondere bevorzugt um ein Schwarzpigment handelt, wobei das Effektfarbmittel mindestens 0,05 Gew.-% Kontrastmaterial, bezogen auf das Gewicht des Effektfarbmittels, enthält, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn der Effektfarbmittel mindestens 0,2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt mindestens 1 Gew.-% Kontrastmaterial enthält.

11. Effektfarbmittel nach Anspruch 10 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Effektfarbmittel maximal 20 Gew.-% Kontrastmaterial, bezogen auf das Gewicht des Effektfarbmittels, enthält, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn der Effektfarbmittel maximal 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt maximal 5 Gew.-% Kontrastmaterial enthält.

12. Effektfarbmittel nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Effektfarbmittel um plättchenförmige Partikel handelt, deren Dicke vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere bevorzugt im Bereich 1 bis 10  $\mu\text{m}$  liegt, wobei in dem Plättchen in jeder Raumrichtung mindestens 5, vorzugsweise mindestens 8 und insbesondere bevorzugt mindestens 10 Kern-Lagen aufeinander folgen.

13. Verfahren zur Herstellung von Effektfarbmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass aus Kern-Mantel-Partikeln, 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, ein Film hergestellt wird, dessen Matrix spröde ist, und der Film anschließend zu Partikeln zerkleinert, vorzugsweise gemahlen wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Kern-Mantel-Partikel eingesetzt werden, deren Mantel aus Polymeren die eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von oberhalb 25°C, vorzugsweise oberhalb von 50°C und insbesondere bevorzugt oberhalb von 70°C aufweisen, wobei es sich bei dem Mantelmaterial vorzugsweise um ein homo- oder copolymeres Poly(cyclohexylmethacrylat), Polystyrol sowie substituierte Polystyrolerivate, wie z. B. Poly(iodstyrol) und Poly(bromstyrol), Polyacrylate und Polymethacrylate mit einer  $T_g$  oberhalb der Gebrauchstemperatur, Polyvinylchlorid mit hoher  $T_g$  und andere vinyliche Polymere, die sich durch Umwandlung aus Polyvinylacetat ergeben, Polyacrylnitril und Styrol-Acrylnitril-Copolymere handelt.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass Kern-Mantel-Partikel eingesetzt werden, deren Mantel aus Polymeren besteht, die eine vernetzbare Funktionalität aufweisen, und der Film durch Vernetzung der Matrix spröde wird.

16. Verwendung von Effektfarbmitteln nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Pigmentierung von Dispersionen, wie Lacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Kunststoffen und kosmetischen Formulierungen.

17. Dispersion enthaltend mindestens ein Effektfarbmittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 und mindestens einen Filmbildner.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen