

(19)



(11)

EP 2 108 463 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
07.08.2019 Patentblatt 2019/32

(51) Int Cl.:
B05D 5/06 ^(2006.01) *B05D 7/00* ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **08007233.3**

(22) Anmeldetag: **11.04.2008**

(54) Verfahren zur Herstellung von Effektlackierungen und ihre Verwendung

Method for manufacturing effect finishes and their application

Procédé de fabrication de peintures fantaisie et leur utilisation

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL NO PL PT
RO SE SI SK TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.2009 Patentblatt 2009/42

(73) Patentinhaber: **BASF Coatings GmbH
48165 Münster (DE)**

(72) Erfinder:
• **Leyrer, Dr. Reinhold
67125 Dannstadt-Schauernheim (DE)**

• **Wiesing, Reinhold
33129 Delbrück (DE)**

(74) Vertreter: **BASF IP Association
BASF SE
G-FLP-C006
67056 Ludwigshafen (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-2004/098793 WO-A-2004/099330
DE-A1- 19 717 879 DE-A1- 19 834 194
US-A1- 2006 057 291**

EP 2 108 463 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Effektlackierungen. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung dieser Effektlackierungen als oder in Beschichtungsmitteln oder zur Beschichtung von Metallen, vor allem Karosserien und Karosserieteilen, sowie Kunststoffen, Kunststofffolien, Papier, Karton, Leder, Glas, Textilien und Keramik. Des weiteren betrifft die Erfindung Mehrschichtlackierung erhältlich nach dem zuvor genannten Verfahren.

[0002] Eine Effektlackierung ist eine Lackierung, bei der eine gewollte erfassbare Unregelmäßigkeit gleichmäßig über die Oberfläche verteilt ist. Beispiele für Effekte sind Hammerschlag-, Struktur-, Tupf-, Metall-, Wildleder-, Samt- oder Thermochrom-Effekte (aus: Römpf Lexikon Lacke und Farben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1998, ISBN 3-13-776001-1, Stichwörter "Effektlackierung" und "Effektlacke").

[0003] Die optischen Effekte lassen sich beispielsweise durch effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel hervorrufen. Diese Beschichtungsmittel rufen bei Variation der Blickrichtung (des Aufsichtswinkels) eine Änderung des Farbeindrucks, der Helligkeit und/oder der Reflektivität. Sie weisen in der Regel eine plättchenförmige Struktur auf, d. h. dass die Dicke der Pigmentteilchen deutlich geringer ist als ihre laterale Ausdehnung. Bekannte Beispiele für Farb- bzw. Effektmittel sind Aluminiumflakes oder die Pigmente, die unter den Bezeichnungen Mica®, Iridin® oder Paliochrom® im Handel sind. Metalleffektpigmente, z. B. Aluminiumflakes, rufen bei senkrechter Betrachtung einen Spiegeleffekt hervor; bei der Betrachtung von der Seite tritt dieser nicht in Erscheinung. Es ist daher ein Hell-Dunkel-Effekt zu beobachten. Die gleiche Erscheinung findet sich auch bei den Mica-Effektpigmenten auf Basis von Glimmer.

[0004] Iridin- und Paliochrom-Pigmente weisen zusätzlich verstärkte Interferenzeffekte bzw. Eigenabsorption auf. Bei ihnen ist, neben dem Hell-Dunkel-Effekt, auch eine schwache Farbänderung bei Änderung des Betrachtungswinkels zu beobachten. (Literatur: "Perlglanzpigmente", Vincentz Verlag, ISBN 3-87870-429-1).

[0005] Als effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel eignen sich beispielsweise auch dispergierten Kern/Schale-Partikeln, deren Schale verfilmbar ist. Nach (teilweiser) Entfernung der flüssigen Phase verfilmt die bisher nicht vernetzte Schale und bildet eine kontinuierliche Matrix. Die Schale bildet also die spätere Matrix. Darin verbleiben die Kerne der Partikel als diskrete Polymerteilchen und ordnen sich regelmäßig an (die Kerne bilden die späteren diskreten Polymerteilchen). Dieses Beschichtungsmittel (im Stand der Technik auch als farbiges Polymersystem bezeichnet) verursacht einen optischen Effekt. Dies beruht auf einer Reflexion durch Interferenz des an der Polymerteilchen gestreuten Lichts. Die Wellenlänge der zu beobachtenden Reflexion hängt dabei nach der bekannten Bragg-Gleichung von dem Netzebenenabstand, also dem Abstand zwischen den in einer Raumgitterstruktur in der Matrix angeordneten Polymerteilchen ab. Die Existenz der Raumgitterstruktur wird unter anderem durch die visuelle Wahrnehmung eines Effekts nachgewiesen.

[0006] Aus DE-19717879, DE-19820302 und DE-19834194 sind farbige Polymersysteme bekannt, bei denen diskrete Polymerteilchen in einer Matrix dispergiert sind. Dabei wird in der DE-19717879 durch einen mehrfachen Sprühvorgang eine Beschichtung erzeugt, wobei zwischen den einzelnen Sprühvorgängen die jeweils zuletzt aufgetragene Schicht an der Luft getrocknet wird.

[0007] In DE 10229732 ist die Verwendung derartiger Polymerschichten in optischen Anzeigeelementen beschrieben.

[0008] Die WO 03/044911 offenbart ein Verstärkermittel für Festkörper-Farbstofflaser, dessen Rückkopplungsmittel ein polymerer Dispersionsfilm mit kristalliner Struktur ist, der insbesondere verfilmbare Kern/Schale-Partikel umfasst.

[0009] WO 2004/098793 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Farbbrillanz von farbigen Polymersystemen, in denen die Polymerpartikel zwischen Kern und Schale eine Zwischenschicht als Übergangsstufe aufweisen.

[0010] Die Patentanmeldung DE 10321079 offenbart ebenfalls ein Verfahren zur Verbesserung der Farbbrillanz. Diese wird durch Tempern der Polymerschicht erreicht. Aus WO 2004/099330 sind Verfahren bekannt, bei denen eine transparente Polymerschicht auf eine effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtung aufgebracht ist.

[0011] Bei der Applikation der Kern/Schale-Dispersionen war es bisher problematisch, den Farbeffekt auf dem beschichteten Material zu erhalten bzw. beizubehalten. Diese Problematik zeigte sich vor allem bei Werkstücken, die keine ebenen, sondern beispielsweise gebogene oder gewinkelte Flächen aufweisen. Hierzu sind beispielsweise Karosserien und deren Teile zu zählen. Oftmals nahm der Effekt ab oder ging vollständig verloren. Zudem waren die Ergebnisse der Applikation, die zu den Effekten führen sollten, wenig oder gar nicht reproduzierbar.

[0012] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die zuvor beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Es sollten Auftragsverfahren gefunden werden, mit denen sich Effektlackierungen aus Kern/Schale-Dispersionen unter reproduzierbarer Herbeiführung und dauerhafter Beibehaltung des Effekts herstellen ließen. Die erzielten Effektlackierungen sollten dabei eine gute Farbbrillanz und eine hohe Stabilität im effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittel aufweisen.

[0013] Überraschenderweise wurden Applikationsverfahren gefunden, bei denen sich die Effektlackierungen dauerhaft und reproduzierbar herstellen ließen. Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Effektlackierungen gefunden,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein effektgebendes oder farb- und effektgebendes Beschichtungsmittel, welches aus einer Matrix und diskreten Polymerteilchen besteht, durch ein Zerstäubungsverfahren einmalig aufgebracht und anschließend ganz oder teilweise durch vollständige oder teilweise Verflüchtigung der flüssigen Phase getrocknet wird.

[0014] Besonders überraschend hierbei war, dass bei einer nur einmaligen Aufbringung des effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittels ein besonders guter erfindungsgemäßer Effekt erhalten wird.

[0015] Das einmalige Aufbringen bedeutet das Aufbringen in einem Schritt ohne Zwischentrocknungsschritte.

[0016] Zerstäubungsverfahren für die Applikation von Lacken und Beschichtungsstoffen sind bekannt und werden beispielsweise beschrieben in Kittel: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band 9: Verarbeitung von Lacken und Beschichtungsstoffen, 2. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig 2004, ISBN 3-7776-1102-4. Vorzugsweise werden als Zerstäubungsverfahren Spritzlackierverfahren ohne elektrostatische Lackaufladung gewählt. Die Druckluftzerstäubung, auch Spray-Coating-Prozess genannt, ist besonders bevorzugt. Beim Tintenstrahldruck (auch Ink-Jet-Verfahren genannt) welcher nicht Teil der vorliegenden Erfindung ist, wird das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel in Form von Tinte in Patronen gegeben und über einen Tintenstrahldrucker appliziert werden. Tinten, die Kern/Schale-Partikel als effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel enthalten sind, werden beispielsweise in EP-A 0955323 genannt.

[0017] Das effekt- oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel wird vorzugsweise in einer Schichtdicke von 0,2 bis 500 µm, bevorzugt von 1 bis 200 µm, besonders bevorzugt von 1 bis 100 µm und insbesondere von 2 bis 50 µm aufgetragen.

[0018] Nach der Applikation des effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittels wird die Beschichtung vorteilhafterweise für 30 s bis 5 min bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) und anschließend für 30 s bis 5 min bei 45 °C getrocknet.

[0019] Das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel kann manuell oder automatisiert, im Hochdruck- oder Niederdruckverfahren oder durch Airless-Spritzen ohne oder mit Luftunterstützung aufgetragen werden. Im Zerstäubungsverfahren, vor allem im Spray-Coating-Prozess, ist es vorteilhaft, das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel mit einem Druck von 2 bis 5 bar aufzutragen. Besonders vorteilhaft ist ein Druck von 2,5 bis 3,5 bar, insbesondere 3,0 bar. Beispielsweise kann das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel manuell mit einer Hochleistungs-Lackierpistole aufgetragen werden. Der Abstand zwischen Substrat und Lackiereinheit liegt vorteilhafterweise im Bereich von 10 bis 100 cm, besonders vorteilhaft von 30 bis 40 cm.

[0020] Effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel mit einem Kern/Schale-Aufbau sind im Stand der Technik bekannt und werden beispielsweise im eingangs genannten Stand der Technik beschrieben. Sie bestehen aus Kernen, die als diskrete Polymerteilchen in einer Matrix, gebildet aus verfilmbaren bzw. verfilmten Schalen, in einer definierten Raumgitterstruktur verteilt sind. Auf Grund des Kern/Schale-Aufbaus kann das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel auch als mehrphasig bezeichnet werden.

Zu den Polymerteilchen

[0021] Zur Ausbildung einer definierten Raumgitterstruktur sollen die diskreten Polymerteilchen möglichst gleich groß sein. Ein Maß für die Einheitlichkeit der Polymerteilchen ist der sogenannte Polydispersitätsindex, berechnet nach der Formel

$$P. I. = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

worin D_{90} , D_{10} und D_{50} Teilchendurchmesser bezeichnen, für die gilt:

- D_{90} : 90 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich D_{90} ,
- D_{50} : 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich D_{50} ,
- D_{10} : 10 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich D_{10} .

[0022] Weitere Erläuterungen zum Polydispersitätsindex finden sich z. B. in DE-A 19717879 (insbesondere Zeichnungen Seite 1).

[0023] Die Teilchengrößen und -verteilungen werden mit Hilfe der hydrodynamische Fraktionierung (HDF), welche für Teilchengrößenbereiche von ca. 20 bis 1200 nm geeignet ist, bestimmt. Sie wurde an einem PSDA Particle Size Distributing Analyser (Fa. Polymer Labs) vorgenommen (Cartridge Typ Nr. 2 Standard, Messtemperatur 23,0 °C, Messzeit 480 s, UV-Detektor mit eingestellter Wellenlänge von 254 nm).

[0024] Die Teilchengröße nach HDF beschreibt die mittlere Teilchengröße der Teilchen, die in der Dispersion vorliegen. Es wird bei der HDF-Methode bei der Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengröße nur der Maximal-Peak betrach-

tet. Der Polydispersitätsindex aus HDF beschreibt die Teilchengrößenverteilung der mittleren Teilchengröße aus den HDF-Werten, bestimmt nach der oben genannten Formel für den P. I. Der P. I. aus HDF bewegt sich damit als dimensionslose Zahl zwischen 0 und 1, wobei höhere Zahlenwerte eine höhere Polydispersität und somit eine geringere Monodispersität bedeuten.

[0025] Die Polymerteilchen haben bevorzugt einen mittleren Teilchendurchmesser (D_{50} -Wert) im Bereich um 0,05 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 μm , ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 1,1 μm . Es kann sich bei den Polymerteilchen um eine Teilchensorte oder mehrere Teilchensorten mit unterschiedlichem D_{50} -Wert handeln.

[0026] Jede Teilchensorte hat einen Polydispersitätsindex bevorzugt kleiner 0,6, besonders bevorzugt kleiner 0,4 und ganz besonders bevorzugt kleiner 0,3 und insbesondere kleiner 0,15.

[0027] Vorzugsweise handelt es sich bei den Polymerteilchen um eine oder mehrere Teilchensorten mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 0,05 bis 5 μm , ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 1,1 μm , wobei jede Teilchensorte einen Polydispersitätsindex kleiner 0,6 hat.

[0028] Insbesondere bestehen die Polymerteilchen aus einer einzigen Teilchensorte. Der D_{50} -Wert liegt dann vorzugsweise zwischen 0,05 und 2 μm , besonders bevorzugt liegt er zwischen 100 und 500 nm.

[0029] Auch Polymerteilchen, welche z. B. aus zwei oder drei, vorzugsweise zwei hinsichtlich des D_{50} -Wertes unterschiedlichen Teilchensorten bestehen, können eine gemeinsame Gitterstruktur bilden (kristallisieren), sofern für jede Teilchensorte die obige Bedingung hinsichtlich des Polydispersitätsindex erfüllt ist. Geeignet sind z. B. Gemische in Teilchensorten mit einem D_{50} -Wert von 0,3 bis 0,5 μm und mit einem D_{50} -Wert von 0,1 bis 0,3 μm .

[0030] Die Polymerteilchen bestehen vorzugsweise aus einem Polymer, deren Glasübergangstemperatur (T_g) höher ist als die Filmbildungstemperatur. Vorzugsweise ist die über die Fox-Gleichung berechneten Glasübergangstemperatur größer 30 °C, besonders bevorzugt größer 50 °C und ganz besonders bevorzugt größer 70 °C, insbesondere größer 90 °C.

[0031] Die Filmbildungstemperatur ist die Temperatur, bei der die Schale der Kern/Schale-Partikel verfilmt wird.

[0032] Das Monomergemisch des Kerns kann auch Homopolymere der Monomere mit einer berechneten T_g kleiner 0 °C, vorzugsweise kleiner -20 °C, besonders bevorzugt kleiner -30 °C enthält. Der Anteil dieser Monomeren an allen Monomeren des Kerns beträgt vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 20, insbesondere mindestens 30 oder 40 Gew.-%. Die übrigen Monomeren des Kerns werden so gewählt, dass der obige T_g -Bereich des Kerns erfüllt ist. Durch die niedrigen Glasübergangstemperaturen der Monomeren im Kern wird die Elastizität der Effektlackierung erhöht. In WO 2006/122936 werden Verfahren beschrieben, die durch Verwendung dieser Kerne zu einer verbesserten Elastizität führen. Dadurch werden sogenannte mechano-optische Effekte möglich. Diese werden durch Dehnung oder Stauchung von plastischem oder elastischem Material, auf dem das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel mit verbesserter Elastizität aufgebracht ist, Farbveränderungen in Abhängigkeit der Dehnung/Stauchung des Materials wahrgenommen.

[0033] Die Polymerteilchen besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt zu mindestens 80 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren.

[0034] Die Hauptmonomeren sind ausgewählt aus C_1 - C_{20} -Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren.

[0035] Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C_1 - C_{10} -Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methylacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat. Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

[0036] Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z. B. Vinylaurat, -stearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester und Vinylacetat.

[0037] Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, a- und p-Methylstyrol, alpha-Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht. Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0038] Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und Vinylidenchlorid.

[0039] Als Vinylether zu nennen sind z. B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt wird Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

[0040] Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt, mit einer Doppelbindung z. B. Ethylen oder Propylen.

[0041] Als Hauptmonomere bevorzugt sind die C_1 - bis C_{20} -Alkylacrylate und -methacrylate, insbesondere C_1 - bis C_8 -Alkylacrylate und -methacrylate, Vinylaromaten, insbesondere Styrol, und deren Mischungen, insbesondere auch Mischungen der Alkyl(meth)acrylate und Vinylaromaten.

[0042] Ganz besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Hexylacrylat, Octylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, Styrol sowie Mischungen dieser Monomere.

[0043] Die Polymerteilchen sind vorzugsweise chemisch vernetzt. Dazu können Monomere mit mindestens zwei polymerisierbaren Gruppen, z. B. Divinylbenzol oder Allylmethacrylat, mitverwendet werden (interne Vernetzung). Es kön-

nen aber auch Vernetzer zugesetzt werden (externe Vernetzung).

[0044] Die Polymerisation der Monomeren des Kerns und/oder der Schale kann in Gegenwart eines UV-Absorbers durchgeführt werden. Entsprechend enthält das Polymer einen UV Absorber. Bevorzugt wird die Polymerisation des Kerns in Gegenwart eines Absorbers für elektromagnetische Wellen, insbesondere eines UV-Absorbers durchgeführt. Als UV-Absorber in Betracht kommen, z. B. Hydroxybenzophenone oder Hydroxyphenylbenzotriazole. Derartige UV Absorber sind z. B. unter dem Handelsnamen Uvinul® 3033P bekannt. Die Menge der Absorber beträgt bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polymer. Die gesamte Menge wird vorzugsweise bei der Polymerisation des Kerns eingesetzt. Beispielsweise offenbart die WO 2006/122936 Kern/Schale-Partikel mit UV-Absorbern. Dadurch lässt sich eine verbesserte Farbbrillanz erreichen.

[0045] Weiterhin kann die Polymerisation der Monomeren des Kerns und/oder der Schale in Gegenwart unterschiedlicher Emulgatoren durchgeführt werden. Wenn bei der Polymerisation der Monomeren des Kerns Emulgatoren mit einer ionischen Gruppe (ionische Emulgatoren) verwendet werden, dann werden bei der Polymerisation der Monomeren der Schale vorzugsweise Emulgatoren ohne ionische Gruppen (nichtionische Emulgatoren) verwendet. Umgekehrt werden bei der Polymerisation der Monomeren der Schale ionische Emulgatoren verwendet, wenn die Polymerisation der Monomeren des Kerns in Gegenwart von nichtionischen Emulgatoren durchgeführt wurde. Für die Art der Emulgatoren und die Menge sei auf die internationale Patentanmeldung WO 2006/122936 verwiesen.

Zur Matrix

[0046] Zwischen der Matrix und den Polymerteilchen sollte ein Unterschied im Brechungsindex bestehen. Bevorzugt sollte der Unterschied mindestens 0,01, besonders bevorzugt mindestens 0,1 betragen. Dabei können sowohl die Matrix als auch die Polymerteilchen den höheren Brechungsindex haben. Entscheidend ist, dass ein Unterschied besteht. Dies kann bereits an den Brechungsindices der Monomeren bzw. isolierten Polymeren (also isolierte Kerne bzw. Schalen) abgeschätzt werden.

[0047] Idealerweise unterscheidet sich die Monomierzusammensetzung des Kerns deutlich in der Schale. Der Kern ist vorzugsweise vernetzt, während die Schale vorzugsweise unvernetzt ist.

[0048] Für die Herstellung des Emulsionspolymerisats können die Monomeren der Schale bei der Polymerisation in weniger als 90 Minuten, besonders bevorzugt in weniger als 60 Minuten und insbesondere in weniger als 30 Minuten zugesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Polymerisation der Monomeren der Schale in batch - Fahrweise, d. h. alle Monomeren der Schale werden dem Polymerisationsgefäß möglichst zeitgleich, im allgemeinen innerhalb weniger Minuten, z. B. maximal 10 oder maximal 5 Minuten, zugeführt und anschließend polymerisiert. Vor Beginn der Zugabe der Monomeren der Schale sind vorzugsweise bereits mehr als 90 Gew.-% der gesamten für die Emulsionspolymerisation verwendeten Initiatormenge zugegeben worden, besonders bevorzugt ist vor Beginn der Zugabe der Monomeren der Schale bereits die gesamte für die Emulsionspolymerisation verwendeten Initiatormenge. Verfahren dieser Art sind beispielsweise aus der WO 2006/122936 bekannt.

[0049] Die Monomeren der Schale können auch vernetzende Monomere enthalten. Vernetzende Monomere sind insbesondere Monomere mit zwei polymerisierbaren Gruppen, z. B. mit zwei Vinylgruppen oder Allylgruppen. Genannt seien Divinylbenzol, Alkandiolacrylate oder Diallylphthalat. Kern/Schale-Partikel dieser Art werden beispielsweise in der WO 2006/122936 beschrieben.

[0050] Der Anteil der vernetzenden Monomere in dem Monomerengemisch der Kerne beträgt in dem Fall vorzugsweise 0,5 bis 25 besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Kerne. Der Anteil der vernetzenden Monomere in dem Monomerengemisch der Schalen beträgt dann vorzugsweise 0,01 bis 10, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Monomeren der Schalen.

[0051] Die Gewichtsmenge der vernetzenden Monomeren des Kerns ist in dem Fall vorzugsweise mindestens doppelt so hoch wie die Gewichtsmenge der vernetzenden Monomere der Schale.

[0052] Neben bisher genannten Polymeren sind auch weitere polymere Verbindungen, z. B. Polykondensate oder Polyaddukte denkbar. Genannt seien z. B. Polyester, Polyamide, Formaldehydharze, wie Melamin-, Harnstoff- oder Phenol-Formaldehydkondensate, Polyepoxide, Polyurethane oder auch die oben genannten Polymere, welche die aufgeführten Hauptmonomere enthalten, z. B. Polyacrylate, Polybutadiene, Styrol-/Butadiencopolymerisate.

[0053] Die nach Fox berechnete Tg des Monomerengemisches der Schale beträgt vorzugsweise -50 bis 110 °C, besonders bevorzugt -40 bis 25 °C. Vorzugsweise werden beim Kern Monomere mit einer Glasübergangstemperatur (Tg) über der Filmbildungstemperatur verwendet, während die Monomeren der Schale eine Tg unterhalb der Filmbildungstemperatur haben, um zu verfilmen. Die Tg des Monomerengemisches der Schale ist vorzugsweise mindestens 10 °C tiefer, besonders bevorzugt mindestens 20 °C tiefer als die Tg des Monomerengemisches des Kerns.

[0054] Vorzugsweise wird zwischen dem Kern und der Schale eine Übergangsstufe ausgebildet.

[0055] Das verwendete Emulsionspolymerisat mit Übergangsstufe wird durch eine mehrstufige Polymerisation erhalten, wobei zunächst in mindestens einer 1. Stufe die Monomeren polymerisiert werden, die den Kern ausbilden, danach

die Monomeren in mindestens einer 2. Stufe (Übergangsstufe) polymerisiert werden und schließlich in einer 3. Stufe die Monomeren polymerisiert werden, die die verfilmbare Schale ausbilden. Vorzugsweise ist die 2. Stufe vernetzt, sie bildet dann zusammen mit der 1. Stufe die diskreten Polymerteilchen in der Matrix. Systeme mit dem Aufbau Kern/Übergangsstufe/Schale werden beispielsweise in der WO 04/098793 offenbart.

Zur Herstellung des effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittels

[0056] Das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel wird erfindungsgemäß durch Verfilmung eines Emulsionspolymerisats mit Kern/Schale-Aufbau erhalten werden. Die Schale des Emulsionspolymerisats ist verfilmbar bzw. verfilmt und bildet die Matrix aus, während die Kerne des Emulsionspolymerisats als diskrete Polymerteilchen in der Matrix verteilt sind. Die vorstehenden Ausführungen über die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung der diskreten Polymerteilchen (Kerne) gelten auch für das Emulsionspolymerisat (Kern/Schale-Partikel) selbst. Herstellungsmethoden sind in DE-A 19717879 und DE-A 19820302 beschrieben.

Herstellung der diskreten Polymerteilchen

[0057] Die Herstellung der Polymerteilchen bzw. Polymeren erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform durch Emulsionspolymerisation, es handelt sich daher um ein Emulsionspolymerisat. Die Emulsionspolymerisation ist insbesondere bevorzugt, weil so Polymerteilchen mit gleichmäßiger Kugelform erhältlich sind. Die Herstellung kann jedoch z. B. auch durch Lösungspolymerisation und anschließende Dispergierung in Wasser erfolgen.

[0058] Bei der Emulsionspolymerisation werden ionische und/oder nicht-ionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet. Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewicht im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

[0059] Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind z. B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z. B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z. B. tert-Butylhydroperoxid. Geeignet sind auch sogenannte Reduktions-Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme. Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischen Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel. Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z. B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation. Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z. B. um Alkalimetallsalze der schwefligen Säure, wie z. B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

[0060] Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z. B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z. B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein, z. B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit. Die Menge der Initiatoren beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

[0061] Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 130, vorzugsweise 50 bis 90 °C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozess als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt. Bei der Polymerisation kann auch z. B. zur besseren Einstellung der Teilchengröße eine Polymersaat vorgelegt werden.

[0062] Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen

Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im Einzelnen hängt dies von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

[0063] Eine einheitliche Teilchengrößenverteilung, d. h. ein geringer Polydispersitätsindex ist durch den Fachmann bekannte Maßnahmen erhältlich, z. B. durch Variation der Menge der grenzflächenaktiven Verbindung (Emulgator oder Schutzkolloide) und/oder entsprechende Rührergeschwindigkeiten.

[0064] Die Kerne weisen vorzugsweise einen Teilchendurchmesser von 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 100 bis 400 nm auf.

[0065] Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach dem Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d. h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt. Die einzelnen Komponenten können dem Reaktor beim Zulaufverfahren von oben, in der Seite oder von unten durch den Reaktorboden zugegeben werden. Bei der Emulsionspolymerisation werden wässrige Dispersionen des Polymeren in der Regel mit Feststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 40 bis 75 Gew.-% erhalten.

Herstellung Polymerteilchen / Matrix

[0066] Kern und Schale der Partikel können chemisch, bspw. durch Anpolymerisation, miteinander verbunden sein. Auch eine physikalische Mischung aus Kern und Schale ist möglich.

[0067] Die Angaben für Kern bzw. Schale der vorherigen Kapitel beziehen sich auch auf die Kerne bzw. Schalen in Kern/Schale-Partikel.

[0068] Die bei der Emulsionspolymerisation erhaltene wässrige Dispersion der diskreten Polymerteilchen kann mit der zur Einstellung der Gitterstruktur benötigten Menge (siehe Gewichtsverhältnis Kern zu Schale) der polymeren Verbindung gemischt und anschließend das Wasser entfernt werden. Aufgrund der oftmals hohen Viskosität der polymeren Verbindung kann es vorteilhaft sein, die Polymerteilchen zunächst mit den Aufbaukomponenten der polymeren Verbindung zu mischen und dann, nach erfolgter Dispergierung der Polymerteilchen, diese Aufbaukomponenten z. B. durch Kondensation oder Adduktbildung zu den polymeren Verbindungen umzusetzen.

Emulsionspolymerisate als diskrete Polymerteilchen und Emulsionspolymerisate als Matrix

[0069] Die entsprechenden Emulsionspolymerisate können einfach gemischt und anschließend das Wasser entfernt werden. Soweit die Emulsionspolymerisate für die Matrix eine Glasübergangstemperatur (T_g) unter 20 °C haben (siehe oben), verfilmen die Polymerteilchen bei Raumtemperatur und bilden die durchgehende Matrix, bei höherer T_g ist eine Erwärmung auf Temperaturen oberhalb der T_g erforderlich.

Kern/Schale-Partikel

[0070] Besonders einfach und vorteilhaft ist es, beide Emulsionspolymerisate in einem Schritt als Kern/Schale-Polymerisat herzustellen. Dazu wird die Emulsionspolymerisation 2-stufig durchgeführt. Zunächst werden die Monomeren polymerisiert, welche den Kern (= spätere diskrete Polymerteilchen) bilden, dann werden in einer 2. Stufe in Gegenwart des Kerns die Monomeren polymerisiert, welche die Schale (= spätere Matrix) bilden. Bei der Schale werden vorzugsweise keine vernetzenden Monomere oder sonstige Vernetzer mitverwendet. Die Schale ist daher vorzugsweise nicht vernetzt. Der Kern ist vorzugsweise vernetzt.

[0071] Besonders bevorzugt wird dabei das Monomerengemisch der zu verfilmenden Schale so gewählt, dass die Glasübergangstemperatur der Schale (berechnet nach der Fox-Gleichung) tiefer ist als die des Kerns.

[0072] Nach ganzer oder teilweiser Verflüchtigung der flüssigen Phase (z. B. Wasser) wird die Matrix aus der Schale durch Verfilmen gebildet und die diskreten Polymerteilchen aus den verbleibenden Kernen von Kern/Schale-Partikeln in der Matrix verteilt angeordnet.

[0073] Das Beschichtungsmittel verursacht einen optischen Effekt, das heißt eine zu beobachtende Reflexion durch Interferenz des an den Polymerteilchen gestreuten Lichts. Der Effekt kann beispielsweise eine Farbänderung oder ein sichtbar werdender Perleffekt in Abhängigkeit von Betrachtungswinkel sein. Die Farbveränderung und ihre Ausprägung ist zudem abhängig von der Farbe der unter dem effekt- oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittel liegenden Schicht. Die Wellenlänge der Reflexion kann dabei je nach Abstand der Polymerteilchen im gesamten elektromagnetischen Spektrum liegen. Vorzugsweise liegt die Wellenlänge im UV-Bereich, IR-Bereich und insbesondere im Bereich des sichtbaren Lichts. Die Wellenlänge der zu beobachtenden Reflexion hängt dabei nach der bekannten Bragg-Gleichung von dem Netzebenenabstand, hier der Abstand zwischen den in einer Raumgitterstruktur in der Matrix angeordneten Polymerteilchen, ab.

[0074] Damit sich die gewünschte Raumgitterstruktur mit dem gewünschten Abstand zwischen den Polymerteilchen einstellt, ist insbesondere der Gewichtsanteil der Matrix entsprechend zu wählen. Bei den vorstehend beschriebenen

Herstellmethoden sollten die organischen Verbindungen, z. B. polymere Verbindungen in entsprechender Menge eingesetzt werden. Der Gewichtsanteil der Matrix, d. h. der Gewichtsanteil der verfilmenden Schale, wird insbesondere so bemessen, dass eine Raumgitterstruktur der Polymerteilchen entsteht, welche elektromagnetische Strahlung im gewünschten Bereich reflektiert.

[0075] Das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale beträgt vorzugsweise 1:0,05 bis 1:20, besonders bevorzugt 1:0,1 bis 1:10.

[0076] Der Abstand zwischen den Polymerteilchen (jeweils bis zum Mittelpunkt der Teilchen) kann 0,5 bis 10 μm betragen. Geeigneterweise liegt der Abstand bei 50 bis 1100 nm, so dass elektromagnetische Strahlung im Bereich des ultravioletten bis nah-infraroten Lichts reflektiert wird. Vorteilhafterweise liegt der Abstand bei 100 bis 500 nm, wenn ein Effekt, d.h. eine Reflexion im Bereich des sichtbaren Lichts gewünscht ist.

[0077] Der Abstand der Polymerteilchen kann durch mechanische Kompression oder Dehnung des aufgetragenen und getrockneten Beschichtungsmaterials beeinflusst werden. Dadurch werden die Kerne näher aneinander bzw. weiter auseinander gebracht, wodurch die sichtbare Wellenlänge kürzer bzw. länger wird. Diese Verformungen können plastisch oder elastisch sein.

[0078] Das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel kann auf Substrate appliziert werden, auf die bereits eine Füller- und/oder Basislacksschicht aufgebracht worden ist. Dabei kann jeder handelsübliche Füller oder Basislack eingesetzt werden. Als Basislack ist ein wässriger Basislack vorteilhaft.

[0079] Vorteilhaft ist das Aufbringen einer transparenten Polymerschicht auf die Schicht des bereits applizierten effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittels. Besonders vorteilhaft ist die transparente Polymerschicht auf dem Beschichtungsmittel, das durch ein Zerstäubungsverfahren aufgebracht wurde. Ganz besonders vorteilhaft ist die transparente Polymerschicht auf dem Beschichtungsmittel, das durch ein Zerstäubungsverfahren aufgebracht wurde.

[0080] Die Brillanz und die Stabilität dieses optischen Effekts kann durch das Aufbringen einer transparenten Polymerschicht verbessert werden und kann als Decklacksschicht dienen. Auf das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel kann eine transparente Polymerschicht aufgebracht werden, um die Farbbrillanz und die Stabilität im Beschichtungsmittel zu verbessern. Dies wird beispielsweise in der DE-A-10321079 beschrieben.

[0081] Um das Polymer in der transparenten Schicht kann es sich um ein beliebiges Polymer handeln. In Betracht kommen Polykondensate, Polyaddukte oder Polymere, die aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere) erhältlich sind. Letztere sind bevorzugt.

[0082] Das Polymer der transparenten Schicht besteht vorzugsweise zu mindestens 40 Gew. %, bevorzugt zu mindestens 60 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C_1 bis C_{20} Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut.

[0083] Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polymer der transparenten Polymerschicht um ein Emulsionspolymerisat. Die Herstellung der Emulsionspolymerisate ist oben beschrieben.

[0084] Vorzugsweise liegt der mittlere Teilchendurchmesser in der durch Emulsionspolymerisation erhaltenen wässrigen Polymerdispersion zwischen 10 und 500 nm, vorzugsweise zwischen 30 und 200 nm. Diese werden in der aufgetragenen Schicht verfilmt, so dass die Schicht transparent ist.

[0085] Die transparente Polymerschicht ist im Gegensatz zu der darunterliegenden effektgebenden oder effekt- und farbgebenden Schicht nicht effektgebend.

[0086] Zur Herstellung der transparenten Polymerschicht wird das Polymer, vorzugsweise in Form einer Dispersion oder Lösung, auf das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel aufgebracht. Im Falle einer Dispersion oder Lösung erfolgt eine Trocknung, gegebenenfalls auch bei erhöhter Temperatur. Vorzugsweise wird die Schicht bei 100 bis 160 $^{\circ}\text{C}$ in einer Zeit von 10 bis 30 min getrocknet. Die erhaltene transparente Polymerschicht hat vorzugsweise eine Dicke von 0,2 bis 500 μm , bevorzugt von 1 bis 200 μm , besonders bevorzugt von 1 bis 100 μm und insbesondere von 2 bis 50 μm . Durch die transparente Polymerschicht ist die Brillanz der Farbe mit Stabilität der Farbeffekte verbessert.

[0087] Als Polymer für eine transparente Polymerschicht kann jeder handelsübliche Klarlack eingesetzt werden. Lösungsmittelhaltige Klarlacke enthalten vorteilhafterweise wenig bis gar kein hochsiedendes organisches Lösemittel. Besonders vorteilhaft sind wässrige Klarlacke. Ganz besonders vorteilhaft sind Zwei-Komponenten-Klarlacke. Insbesondere sind Klarlacke geeignet, die thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind (sog. "Dual Cure"-Klarlacke). Diese Klarlacke werden beispielsweise in den Patentanmeldungen DE-A-10143414 und DE-A-10143383 beschrieben. Sie werden beispielsweise von der BASF Coatings AG unter dem Namen TwinGloss® angeboten.

[0088] Die transparente Polymerschicht und die Basislacksschicht werden mittels der eingangs genannten Applikationsverfahren aufgetragen. Vorzugsweise werden das Zerstäubungsverfahren und das Ink-Jet-Verfahren, als Zerstäubungsverfahren ganz besonders bevorzugt das Spritzlackierverfahren ohne elektrostatische Lackaufladung, insbesondere das Spray-Coating-Verfahren eingesetzt.

[0089] Das transparente Polymer kann aufgetragen werden, wenn das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel teilweise oder vollständig getrocknet ist. Vorzugsweise wird das transparente Polymer nach vollständiger Trocknung des Beschichtungsmittels aufgetragen.

[0090] Das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel kann weitere Farbmittel enthalten. Es kann sich in der kontinuierlichen Phase, im Kernmaterial und/oder im Schalenmaterial, vorzugsweise aber zum überwiegenden Teil in der kontinuierlichen Phase oder im Kern befinden. Geeignete Farbmittel sind feinteilige organische oder anorganische Pigmente, feinteilige Dispersionsfarbstoffe oder in der kontinuierlichen Phase lösliche Farbstoffe. Bevorzugt sind lösliche Farbstoffe.

[0091] Vorzugsweise ist das Farbmittel ein wasserlöslicher Farbstoff, insbesondere ein solcher aus der Gruppe der sauren oder basischen Farbstoffe oder ein Schwefelfarbstoff. Besonders bevorzugt sind solche wasserlöslichen Farbstoffe, deren Wasserlöslichkeit auf im Molekül vorhandene Sulfonsäuregruppen oder Schwefelsäureestergruppen beruht. Beispiele geeigneter Farbmittel sind u. a. in DE-A 19834194 beschrieben.

[0092] Als Farbmittel kommen auch Kombinationen zweier oder mehrerer Farbstoffindividuen, vorzugsweise aus einer und derselben Klasse in Betracht. Insbesondere gilt dies für braune und schwarze Farbstoffeinstellungen. Für den Einsatz geeignete Handelsfarbstoffe sind beispielsweise Lurazol-Schwarz DFN, Lurazol Braun N3G, Lurazol Violett NR und Lurazol BN.

[0093] Für die Farbmittel-Zusatzmengen ist es zweckmäßig, nur soviel Farbmittel zuzusetzen, dass eine insbesondere unter spitzem Betrachtungswinkel auffällige Hintergrundfarbe der Effektschichten ausreichend gedämpft wird. Die Mindestmenge liegt niedriger, wenn das Schalenmaterial weich ist und wenn der Schalenanteil hoch ist. Umgekehrt benötigt man einen etwas höheren Farbstoffzusatz, wenn das Schalenmaterial hart ist und wenn der Schalenanteil der Kern/Schale-Partikel niedrig ist.

[0094] Die optimale Menge des Farbstoffs, die der Dispersion der Kern/Schale-Partikel zugesetzt wird, um einerseits die Hintergrundfarbe gut zu decken, andererseits aber die Interferenzfarben nicht zu beeinträchtigen, lässt sich durch einige gezielte Vorversuche, wie in den Ausführungsbeispielen der DE-A 19834194 dargestellt, leicht ermitteln.

[0095] Das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel und/oder die transparente Polymerschicht können Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für derartige Hilfs- und/oder Zusatzstoffe sind Verlaufsmittel, Haftmittel, Trennmittel, Weichmacher, Auftragshilfsmittel, Mittel zur Viskositätsmodifizierung, Filmbildungshilfsmittel oder Füllmittel. Weiterhin können farbgebende Zusätze, wie beispielsweise in Wasser oder organischen Medien lösliche organische Farbstoffe oder organische oder anorganische Pigmente, sowie gegebenenfalls Reste organischer oder anorganischer Lösungs-, Dispergier- oder Farbstoffzusätze zugegeben werden. Diese können den effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmitteln eine Eigenfarbe verleihen, die durch den Interferenzeffekt überlagert wird.

[0096] Bevorzugt enthält das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel Assoziativverdicker als Hilfs- bzw. Zusatzstoff. Diese tragen besonders effektiv zur Tropfenbildung im Sprühverfahren bei. Assoziativverdicker zeichnen sich in der gelösten, hochviskosen Form durch hohe Lichtdurchlässigkeit bzw. Transparenz aus und eignen sich z. B. als Verdickungsmittel bzw. Rheologiemodifizierer.

[0097] Assoziativverdicker sind wasserlösliche Polymere und haben tensidartige hydrophobe Bestandteile, welche in der Lage sind, sich in einem hydrophilen, insbesondere wässrigen Medium sowohl mit sich selbst als auch mit anderen hydrophoben Stoffen zu assoziieren, d. h. in Wechselwirkung zu treten. Durch das daraus resultierende assoziative Netzwerk wird das Medium verdickt oder geliert. Geeignete Assoziativverdicker werden beispielsweise in den Schriften EP-A 0013836, WO 99/65958 und WO 2006/016035 beschrieben.

[0098] Eine weitere Verbesserung der Farbbrillanz und der Stabilität des effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittels kann durch eine Erwärmung des effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittels nach Applikation auf Temperaturen oberhalb 60 °C erreicht werden. Dies kann vorteilhafterweise zusammen mit einer gegebenenfalls aufgetragenen transparenten Polymerschicht erfolgen. Dabei liegt die Temperatur bevorzugt oberhalb der Glasübergangstemperatur der Matrix. Bevorzugt liegt die Temperatur oberhalb 100 °C. Sie übersteigt im Allgemeinen nicht 200 °C. Die Temperaturen beziehen sich jeweils auf die Umgebung. Die Erwärmung dauert vorzugsweise mindestens 5 Sekunden und maximal 5 Minuten an. Verfahren dieser Art sind beispielsweise in der WO 04/099330 beschrieben.

[0099] In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel in einer Schichtdicke von 1 bis 200 µm mittels Spray-Coating-Prozess appliziert, wobei das Beschichtungsmittel ein Emulsionspolymerisat mit einer einzigen Teilchensorte und einem Kern/Schale-Verhältnis in einem Bereich von Kern zu Schale von 1:0,1 bis 1:10 umfasst. Vorteilhafterweise liegt der Teilchendurchmesser der Kern/Schale-Partikel mit einem Polydispersitätsindex unter 0,3 in einem Bereich von 100 bis 500 nm.

[0100] In einer weiteren besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der einmaligen Aufbringung, d. h. der Aufbringung in einem Schritt, der effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittel eine transparente Polymerschicht über dem getrockneten effektgebenden oder farb- und effektgebenden Beschichtungsmittel aufgebracht.

[0101] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Effektlackierungen können zur Beschichtung als oder in Beschichtungsmitteln verwendet werden. Erfindungsgemäß werden sie zur Beschichtung von Karosserien und Karosserieteilen aus Metall verwendet.

[0102] Das Verfahren kann nicht-erfindungsgemäß auch für Träger verwendet werden, wie sie etwa in WO 2007/096291 beschrieben werden. Der Träger kann aus einem beliebigen Material sein. In Betracht kommen z. B. Träger aus Papier oder Kunststofffolien, insbesondere kann es sich bei dem Träger auch um ein mehrschichtiges Laminat handeln, dessen einzelnen Schichten aus unterschiedlichen Materialien bestehen. Die Dicke der auf den Träger aufgetragenen Polymerschicht kann beliebig sein, zur Erreichung von guten Effekten mit ausreichender Intensität ist aber im Allgemeinen eine Dicke von 1 µm bis 150 µm ausreichend, kann aber auch eine Dicke bis mehreren Millimetern, z. B. bis zu 5 mm oder mehr, vorzugsweise nicht mehr als 2 mm erreichen.

[0103] Wesentlich ist, dass der beschichtete Träger nach WO 2007/096291 insgesamt so wenig elastisch ist, dass bei Wegfall der mechanischen Spannung die Wellenlänge der Bragg-Reflexion gegenüber dem Ausgangszustand verändert bleibt. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, dass das Matrix-Material so gewählt wird, dass die Rückstellkräfte nur gering sind. Das kann z. B. erreicht werden durch Mitverwendung von Reglern bei der Polymerisation der Schale von Kern/Schale-Teilchen, die Regler-Menge ist vorzugsweise kleiner 10, besonders bevorzugt kleiner 2 Gewichtsteile auf 100 Gewichtsteile Monomere. Insbesondere kann dies auch dadurch erreicht werden, dass man nur wenig oder keine vernetzenden Monomere oder sonstigen Vernetzer in der Matrix bzw. in der Schale der Kern/Schale Teilchen mitverwendet.

[0104] Dies kann auch dadurch erreicht werden, dass der Träger weniger elastisch ist als das effektgebende oder farb- und effektgebende Beschichtungsmittel; naturgemäß kann das beschichtete Beschichtungsmittel bei Haftung an das Trägermaterial nur soweit in den Ausgangszustand zurückgehen wie das Trägermaterial selbst.

[0105] Weiterhin kann das Verfahren für Effektlackierungen mit bei der Dehnung veränderbarer Farbe zur Anzeige des Spannungszustandes von am Körper anliegenden hygienischen oder medizinischen Artikeln verwendet werden. Artikel dieser Art werden beispielsweise in der WO 2007/096272 beschrieben. Diese Verfahren sind für den Autoreparaturlack-Bereich interessant.

[0106] Die Erfindung betrifft weiterhin Mehrschichtlackierungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Erfindungsgemäß wird die Mehrschichtlackierung auf Karosserien und Karosserieteilen aus Metall aufgebracht.

[0107] Im Folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

[0108] Alle Synthesen wurden in einem 2000-ml-Vierhalskolben durchgeführt, der mit einem Rückflusskühler, einem Stickstoffeintrittsrohr, Eintrittsrohren für die Beschickung mit der Monomeremulsion und der Initiatorlösung und einem Ankerrührer mit einer Drehzahl von 150 pro Minute versehen war.

[0109] Die Teilchengrößenverteilung wurde nach der HDF-Methode mit dem PSDA Particle Size Distribution Analyser (Parameter s. o.) bestimmt und daraus der D_{10} , D_{50} und D_{90} -Wert entnommen und der Polydispersitätsindex ermittelt.

Beispiel 1: Synthese einer Kernpartikeldispersion

[0110] In einem Reaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseintrittsrohr, Beschickungsrohren und Rückflusskühler wurden zunächst 258,6 g Wasser vorgelegt, dann wurden 5,08 g Polystyrenkeimpartikeldispersion mit einer Teilchengröße von 30 nm und einem Feststoffgehalt von 33 Masse-% zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde anschließend erhitzt und bei einer Drehzahl von 150 min⁻¹ gerührt. Während dieser Zeit wurde dem Reaktor Stickstoff zugeführt. Bei Erreichen einer Temperatur von 85°C in dem Wärmebad und von 80 °C im Reaktor wurde die Stickstoffzufuhr eingestellt und vermieden, dass Luft in den Reaktor gelangte. Vor der Polymerisation wurden dem Reaktor 19,3 % einer Natriumpersulfatlösung aus 3,6 g Natriumpersulfat in 100 g Wasser zugeführt und 5 Minuten lang voroxidiert, dann wurde der Rest Natriumpersulfatlösung innerhalb von 4 Stunden zugesetzt. Während dieser 4 Stunden wurden 8,6 Masse-% Monomeremulsion (a), 5,22 g Texapon NSO® (Natriumlaurylethersulfat der Fa. Cognis, Konz.: 28 Masse-%), und 35,0 g n-Butylacrylat innerhalb von 40 Minuten zugesetzt. Anschließend wurde der Rest der Monomeremulsion (a) über eine Zeitdauer von 3 Stunden und 20 Minuten zugegeben. Es wurde davon ausgegangen, dass die Reaktion im Mangel-Regime abläuft, so dass die Bildung von Zweitkeimen vermieden wird. Nach Abschluss der Monomerzugabe ließ man die Dispersion eine Stunde nachpolymerisieren. Anschließend erfolgte die Abkühlung auf Zimmertemperatur.

Monomeremulsion (a)

540,0 g	Styren
13,33 g	Divinylbenzen
1,67 g	Allylmethacrylat

EP 2 108 463 B1

(fortgesetzt)

10,0 g	Acrylsäure
16,39 g	Texapon, Massekonz.: 28 %
22,11 g	Natronlauge, Massekonz.: 25 %
501,3 g	Wasser

[0111] Die Dispersion weist die folgenden Eigenschaften auf:

Feststoffgehalt d. Polymers:	40 Masse-% (berechnet)
Teilchengröße:	206,3 nm
Koagulation:	< 1,5 g
pH-Wert:	6,59
Polydispersitätsindex:	0,14

[0112] Die Koagulation wird durch Filtration der Dispersion durch einen Kunststofffilter (Maschenweite 50 μm), anschließender Trocknung des Filtrerrückstands und Wiegen bestimmt.

[0113] Der Erhalt von Kernpartikeln unterschiedlicher Größen ist durch Änderung der Keimpartikelkonzentrationen möglich. Tabelle 1 zeigt unterschiedliche Partikel.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1A	1B	1C	1D	1E	1F
Keimkonz. %	0,65	0,55	0,44	0,275	0,2	0,17
Feststoffgehalt	35,0	35,4	40,2	39,9	30,0	34,8
Teilchengröße (nm)	149,1	161,5	170,6	206,3	208,6	254,8
P.I.	0,13	0,16	0,17	0,14	0,26	0,14

Beispiel 2: Synthese einer Kern-Schale-Partikeldispersion (grüner Film)

[0114] In einem Reaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseintrittsrohr, Beschickungsrohren und Rückflusskühler wurden 325,8 g Dispersion nach Beispiel 1D vorgelegt. Dann wurde mit dem Erhitzen und dem Rühren bei einer Drehzahl von 150 min^{-1} begonnen. Während dieser Zeit wurde dem Reaktor Stickstoff zugeführt. Bei Erreichen einer Temperatur von 85°C in dem Wärmebad und 80°C im Reaktor wurde die Stickstoffzufuhr eingestellt und vermieden, dass Luft in den Reaktor gelangte. 9,8 % einer Natriumpersulfatlösung aus 0,8 g Natriumpersulfat in 50 g Wasser (Initiatorlösung) wurden vor der Polymerisation zugegeben. Nach 5 Minuten wurde der Rest der Natriumpersulfatlösung innerhalb von 3 Stunden zugesetzt. Während der gleichen 3 Stunden wurde innerhalb von 45 Minuten die Monomeremulsion (a) zugegeben, anschließend ließ man 15 Minuten nachpolymerisieren. Dann wurde die Monomeremulsion (b) innerhalb von 2 Stunden zugegeben und nach einer weiteren Stunde Nachpolymerisation auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Monomeremulsion (a) (2. Stufe)

11,7g	Styrol
9,1 g	n-Butylacrylat
1,17 g	Allylmethacrylat
1,46 g	Acrylsäure
1,86 g	Texapon NSO, Massekonz.: 28 %
1,46 g	Natronlauge, Massekonz.: 25 %
55,0 g	Wasser

Monomeremulsion (b) (3. Stufe)

71,5g	n-Butylacrylat
34,6 g	Methylmethacrylat

EP 2 108 463 B1

(fortgesetzt)

1,3 g	Acrylsäure
1,16 g	Texapon, Massekonz.: 28 %
0,77 g	Natronlauge, Massekonz.: 25 %
53,5 g	Wasser

[0115] Die Dispersion weist die folgenden Eigenschaften auf:

Masseverhältnis Kern: Schale:	1:1 (berechnet)
Feststoffgehalt d. Polymers:	40 Masse-% (berechnet)
Teilchengröße:	279,8 nm
Koagulation:	< 2 g
pH-Wert:	5,66
Polydispersitätsindex:	0,15

[0116] Es können Kern-Schale-Partikel mit einem Masseverhältnis Kern:Schale von 1:1 hergestellt werden. Die Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften von Kern-Schale-Partikeln und den Filmen, die aus den Dispersionen hergestellt werden.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	2A	2B	2C	2D	2E	2F
Kern-Nummer	1A	1B	1C	1D	1E	1F
Feststoffgehalt	40,2	40,3	40,2	40,8	40,0	39,9
Teilchengröße (nm)	234,2	224,0	233,7	279,8	364,7	332,6
P. I.	0,19	0,17	0,16	0,15	0,26	0,13
Filmfarbe (p)	schwarz violett	violett	blau	grün	orange	rot
Filmfarbe (s)	schwarz	schwarzviolett	schwarz blau	hellblau	blau-grün	grün

[0117] In dieser Tabelle wird unter Filmfarbe der Farbeindruck verstanden, die bei senkrechter (p) bzw. bei Betrachtung unter einem spitzen Winkel (s) von 10° verzeichnet wird.

[0118] Alle Synthesen wurden in einem 4000-ml-HWS-Gefäß durchgeführt, welches mit einem Rückflusskühler, einem Stickstoffeintrittsrohr, Eintrittsrohren für die Beschickung mit der Monomeremulsion und der Initiatorlösung und einem Ankerrührer mit einer Drehzahl von 150 pro Minute versehen war.

Beispiel 3: Herstellung von verfilmbaren ca. 380 nm Teilchen (roter Film)

[0119] In einem Reaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseintrittsrohr, Beschickungsrohren und Rückflusskühler wurden zunächst 397,28 g Wasser vorgelegt, dann wurden 1,42 g Polystyrenkeimpartikeldispersion mit einer Teilchengröße von 30 nm und einem Feststoffgehalt von 33 Masse-% zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde anschließend erhitzt und bei einer Drehzahl von 150 min⁻¹ gerührt. Während dieser Zeit wurde dem Reaktor Stickstoff zugeführt. Bei Erreichen einer Temperatur von 75 °C wurde die Stickstoffzufuhr eingestellt und vermieden, dass Luft in den Reaktor gelangte. Vor der Polymerisation wurden dem Reaktor 20 % einer Natriumperoxodisulfatlösung aus 3,5 g Natriumpersulfat in 46,5 g Wasser zugeführt und 5 Minuten lang voroxidiert, dann wurde der Rest Natriumpersulfatlösung innerhalb von 4,5 Stunden zugesetzt. Zeitgleich wurde 2 Stunden lang Monomeremulsion a) des Kerns zudosiert, anschließend 30 Minuten nachpolymerisiert und schließlich Monomeremulsion b) der Schale über 2 Stunden zudosiert. Nach 1,5 Stunden während des Zulaufs der Monomeremulsion b) wurde Zulauf 4 zur Monomeremulsion b) hinzugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe ließ man die Dispersion eine Stunde nachpolymerisieren. Anschließend erfolgte die Abkühlung auf Zimmertemperatur.

[0120] Die Zusammensetzung der Zuläufe war wie folgt:

	Zulauf 1: Monomeremulsion a)
116,67 g	Wasser
8,75 g	Texapon NSO, Massekonz.: 28 % in Wasser

EP 2 108 463 B1

(fortgesetzt)

0,7 g	Natronlauge, Massekonz.: 25 % in Wasser
14,0 g	Acrylsäure
14,00 g	Diallylphthalat
168,0 g	Styrol
168,00 g	n-Butylacrylat
7,00 g	Spülwasser

Zulauf 2: Initiatorlösung

50 g	Natriumperoxodisulfat, Massekonz. 7 % in Wasser
------	---

Zulauf 3. Monomeremulsion b)

116,67 g	Wasser
8,75 g	Texapon NSO, Massekonz.: 28 % in Wasser
0,7 g	Natronlauge, Massekonz.: 25 % in Wasser
7,0 g	Acrylsäure
3,5 g	Diallylphthalat
63,00 g	Methylmethacrylat
273,00 g	n-Butylacrylat
7,00 g	Spülwasser

Zulauf 4: Acrylsäure

7,00 g	Acrylsäure
6,00 g	Wasser

[0121] Die Dispersion weist die folgenden Eigenschaften auf:

Masseverhältnis Kern: Schale:	1:1 (berechnet)
Feststoffgehalt d. Polymers:	50,4% (berechnet)
Teilchengröße:	381 nm
Koagulation:	2 g
pH-Wert:	3,2
P. I.:	0,130

Beispiel 4: Herstellung von verfilmbaren ca. 340 nm Teilchen (grüner Film)

[0122] In einem Reaktor mit Ankerrührer, Thermometer, Gaseintrittsrohr, Beschickungsrohren und Rückflusskühler wurden zunächst 877,88 g Wasser vorgelegt, dann wurden 4,91 g Polystyrenkeimpartikeldispersion mit einer Teilchengröße von 30 nm und einem Feststoffgehalt von 33 Masse-% zugegeben. Der Kolbeninhalt wurde anschließend erhitzt und bei einer Drehzahl von 150 min^{-1} gerührt. Während dieser Zeit wurde dem Reaktor Stickstoff zugeführt. Bei Erreichen einer Temperatur von 75°C wurde die Stickstoffzufuhr eingestellt und vermieden, dass Luft in den Reaktor gelangte. Vor der Polymerisation wurden dem Reaktor 20 % einer Natriumperoxodisulfatlösung aus 12,75 g Natriumpersulfat in 169,39 g Wasser zugeführt und 5 Minuten lang voroxidiert, dann wurde der Rest Natriumpersulfatlösung innerhalb von 4,5 Stunden zugesetzt. Zeitgleich wurde 2 Stunden lang Monomeremulsion a) des Kerns zudosiert, anschließend 30 Minuten nachpolymerisiert und schließlich Monomeremulsion b) der Schale über 2 Stunden zudosiert. Nach 1,5 Stunden während des Zulaufs der Monomeremulsion b) wurde Zulauf 4 zur Monomeremulsion b) hinzugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe ließ man die Dispersion eine Stunde nachpolymerisieren. Anschließend erfolgte die Abkühlung auf Zimmertemperatur.

[0123] Die Zusammensetzung der Zuläufe war wie folgt:

EP 2 108 463 B1

Zulauf 1: Monomeremulsion

5	283,33 g	Wasser
	21,25 g	Texapon NSO, Massekonz.: 28 % in Wasser
	1,70 g	Natronlauge, Massekonz.: 25 % in Wasser
	34,0 g	Acrylsäure
	34,0 g	Diallylphthalat
10	408,0 g	Styrol
	408,0 g	n-Butylacrylat
	17,0 g	Spülwasser

Zulauf 2: Initiatorlösung

15	182,14 g	Natriumperoxodisulfat, Massekonz. 7 % in Wasser
----	----------	---

Zulauf 3. Monomeremulsion b)

20	283,33 g	Wasser
	21,25 g	Texapon NSO, Massekonz.: 28 % in Wasser
	1,7 g	Natronlauge, Massekonz.: 25 % in Wasser
	17,0 g	Acrylsäure
25	8,5 g	Diallylphthalat
	153,0 g	Methylmethacrylat
	663,0 g	n-Butylacrylat
	17,0 g	Spülwasser

Zulauf 4: Acrylsäure

30	17,0 g	Acrylsäure
	16,0 g	Wasser

35 **[0124]** Die Dispersion weist die folgenden Eigenschaften auf:

40	Masseverhältnis Kern: Mantel:	1:1 (berechnet)
	Feststoffgehalt d. Polymers:	50,7% (berechnet)
	Teilchengröße:	339 nm
	Koagulation:	2g
	pH-Wert:	3,2
45	Polydispersitätsindex:	0,139

Patentansprüche

- 50 1. Verfahren zur Herstellung von Effektlackierungen auf Karosserien und Karosserieteilen aus Metall, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein effektgebendes oder farb- und effektgebendes Beschichtungsmittel, welches aus einer Matrix und diskreten Polymerteilchen besteht, wobei nach ganzer oder teilweiser Verflüchtigung der flüssigen Phase die Matrix aus der Schale durch Verfilmen gebildet und die diskreten Polymerteilchen aus den verbleibenden Kernen von Kern/Schale-Partikeln in der Matrix verteilt angeordnet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmittel durch ein Zerstäubungsverfahren einmalig aufgebracht und anschließend ganz oder teilweise durch
55 vollständige oder teilweise Verflüchtigung der flüssigen Phase getrocknet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zerstäubungsverfahren Spritzlackierverfahren ohne elektrostatische Lackaufladung sind.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Spritzlackierverfahren ohne elektrostatische Lackaufladung ein Spray-Coating-Prozess ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmittel in einer Schichtdicke von 0,2 bis 500 µm aufgetragen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmittel eine Übergangsstufe zwischen Schale und Kern aufweist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmittel nach Applikation auf Temperaturen oberhalb von 60 °C erwärmt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerteilchen einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10 µm aufweisen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Polymerteilchen um eine oder mehrere Teilchensorten mit einem mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,05 bis 10 µm handelt, wobei aber jede Teilchensorte einen Polydispersitätsindex (P.I.) kleiner 0,6 hat, berechnet nach der Formel

$$P. I. = (D90 - D10) / D50$$

worin D90, D10 und D50 Teilchendurchmesser bezeichnen, für die gilt:

D90: 90 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich D90
D50: 50 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich D50
D10: 10 Gew.-% der Gesamtmasse aller Teilchen haben einen Teilchendurchmesser kleiner oder gleich D10.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmittel insgesamt zu mindestens 40 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und ein oder zwei Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** sich die Polymerteilchen des Beschichtungsmittels und die Matrix im Brechungsindex unterscheiden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Beschichtungsmittel das Gewichtsverhältnis der Monomeren, welche den Kern ausbilden, zu den Monomeren, die die Schale ausbilden 1:0,05 bis 1:20 beträgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmittel auf eine Basislackschicht aufgebracht wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf das applizierte Beschichtungsmittel eine transparente Polymerschicht aufgebracht wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer der transparenten Schicht ein wässriger Klarlack ist.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer in der transparenten Schicht in Form einer Lösung oder Dispersion auf das applizierte Beschichtungsmittel aufgebracht wird und anschließend eine Trocknung erfolgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der transparenten Schicht 0,2 bis 500 µm beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die transparente Polymerschicht mittels Zerstäubungsverfahren appliziert wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Beschichtungsmittel und/oder die transparente Polymerschicht Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthält.
19. Verwendung von Effektlackierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 18 zur Beschichtung als oder in Beschichtungsmitteln.
20. Verwendung von Effektlackierungen nach Anspruch 19 zur Beschichtung von Metallen, vor allem Karosserien und Karosserieteilen.
21. Mehrschichtlackierung erhältlich nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 18.

Claims

1. Process for producing effect paint systems on vehicle bodies and bodywork parts of metal, **characterized in that** an effect-imparting or colour- and effect-imparting coating material which consists of a matrix and discrete polymer particles, wherein after full or partial volatilization of the liquid phase, the matrix composed of the shell is formed by filming and the discrete polymer particles composed of the remaining cores of core/shell particles are arranged in distribution in the matrix, **characterized in that** the coating material is applied in a single operation by an atomizing process and then is completely or partially dried by full or partial volatilization of the liquid phase.
2. Process according to Claim 1, **characterized in that** spray painting processes without electrostatic paint charging are the atomization process.
3. Process according to Claim 2, **characterized in that** the spray painting process without electrostatic paint charging is a spray coating operation.
4. Process according to any of Claims 1 to 3, **characterized in that** the coating material is applied in a film thickness of 0.2 to 500 μm .
5. Process according to any of Claims 1 to 4, **characterized in that** the coating material comprises a transition stage between shell and core.
6. Process according to any of Claims 1 to 5, **characterized in that** the coating material after application is heated to temperatures above 60°C.
7. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the polymer particles have a mean particle diameter in the range from 50 nm to 10 μm .
8. Process according to any of Claims 1 to 6, **characterized in that** the polymer particles are one or more particle varieties having a mean particle diameter in the range from 0.05 to 10 μm , wherein each particle variety has a polydispersity index (P.I.) of less than 0.6, calculated according to the formula

$$\text{P.I.} = (\text{D90} - \text{D10}) / \text{D50}$$

in which D90, D10 and D50 designate particle diameters as follows:

D90: 90 wt% of the total mass of all particles have a particle diameter less than or equal to D90
D50: 50 wt% of the total mass of all particles have a particle diameter less than or equal to D50
D10: 10 wt% of the total mass of all particles have a particle diameter less than or equal to D10.

9. Process according to any of Claims 1 to 8, **characterized in that** the coating material is composed overall to an

extent of at least 40 wt% of principal monomers selected from C1 to C20 alkyl (meth)acrylates, vinyl esters of carboxylic acids containing up to 20 carbon atoms, vinylaromatics having up to 20 carbon atoms, ethylenically unsaturated nitriles, vinyl halides, vinyl ethers of alcohols containing 1 to 10 carbon atoms, aliphatic hydrocarbons having 2 to 8 carbon atoms and one or two double bonds, or mixtures of these monomers.

10. Process according to any of Claims 1 to 9, **characterized in that** the polymer particles of the coating material and the matrix differ in refractive index.
11. Process according to any of Claims 1 to 10, **characterized in that** in the coating material the weight ratio of the monomers which form the core to the monomers which form the shell is 1:0.05 to 1:20.
12. Process according to any of Claims 1 to 11, **characterized in that** the coating material is applied to a basecoat film.
13. Process according to any of Claims 1 to 12, **characterized in that** a transparent polymer layer is applied to the applied coating material.
14. Process according to Claim 13, **characterized in that** the polymer of the transparent layer is an aqueous clearcoat material.
15. Process according to Claim 13 or 14, **characterized in that** the polymer in the transparent layer is applied in the form of a solution or dispersion to the applied coating material and then drying takes place.
16. Process according to any of Claims 13 to 15, **characterized in that** the thickness of the transparent layer is 0.2 to 500 μm .
17. Process according to any of Claims 13 to 16, **characterized in that** the transparent polymer layer is applied by atomizing processes.
18. Process according to any of Claims 1 to 17, **characterized in that** the coating material and/or the transparent polymer layer comprise auxiliaries and/or adjuvants.
19. Use of effect paint systems according to any of Claims 1 to 18 for coating as or in coating materials.
20. Use of effect paint systems according to Claim 19 for coating metals, especially vehicle bodies and bodywork parts.
21. Multi-coat paint system obtainable by a process of Claims 1 to 18.

Revendications

1. Procédé de fabrication de vernissages à effet sur des carrosseries et des parties de carrosseries en métal, **caractérisé en ce qu'un** agent de revêtement à effet ou colorant et à effet, qui est constitué par une matrice et des particules polymères discrètes, la matrice étant formée par filmification à partir de l'enveloppe après l'évaporation totale ou partielle de la phase liquide, et les particules polymères discrètes constituées par les noyaux restants de particules noyau/enveloppe étant réparties dans la matrice, **caractérisé en ce que** l'agent de revêtement est appliqué à une reprise par un procédé de pulvérisation, puis séché en totalité ou en partie par évaporation totale ou partielle de la phase liquide.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le procédé de pulvérisation est un procédé de vernissage par pulvérisation sans chargement électrostatique du vernis.
3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le procédé de vernissage par pulvérisation sans chargement électrostatique du vernis est un procédé de revêtement par pulvérisation.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'agent de revêtement est appliqué en une épaisseur de couche de 0,2 à 500 μm .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** l'agent de revêtement comprend

une transition entre l'enveloppe et le noyau.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent de revêtement est porté à des températures supérieures à 60 °C après l'application.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les particules polymères présentent un diamètre de particule moyen dans la plage allant de 50 nm à 10 µm.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les particules polymères consistent en un ou plusieurs types de particules ayant un diamètre de particule moyen dans la plage allant de 0,05 à 10 µm, chaque type de particule ayant toutefois un indice de polydispersité (P.I.) inférieur à 0,6, calculé selon la formule

$$P.I. = (D90 - D10) / D50$$

D90, D10 et D50 désignant des diamètres de particules, avec :

D90 : 90 % de la masse totale de toutes les particules ont un diamètre de particule inférieur ou égal à D90,

D50 : 50 % de la masse totale de toutes les particules ont un diamètre de particule inférieur ou égal à D50,

D10 : 10 % de la masse totale de toutes les particules ont un diamètre de particule inférieur ou égal à D10.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** l'agent de revêtement est formé au total par au moins 40 % en poids de monomères dits principaux, choisis parmi les (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C20, les esters de vinyle d'acides carboxyliques contenant jusqu'à 20 atomes C, les composés aromatiques de vinyle contenant jusqu'à 20 atomes C, les nitriles éthyléniquement insaturés, les halogénures de vinyle, les éthers de vinyle d'alcools contenant 1 à 10 atomes C, les hydrocarbures aliphatiques contenant 2 à 8 atomes C et une ou deux doubles liaisons ou les mélanges de ces monomères.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** les particules polymères de l'agent de revêtement et la matrice diffèrent au niveau de l'indice de réfraction.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que**, dans l'agent de revêtement, le rapport en poids entre les monomères qui forment le noyau et les monomères qui forment l'enveloppe est de 1:0,05 à 1:20.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** l'agent de revêtement est appliqué sur une couche de vernis de base.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce qu'une** couche de polymère transparente est appliquée sur l'agent de revêtement appliqué.

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** le polymère de la couche transparente est un vernis transparent aqueux.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, **caractérisé en ce que** le polymère dans la couche transparente est appliqué sur l'agent de revêtement appliqué sous la forme d'une solution ou d'une dispersion, puis un séchage a lieu.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, **caractérisé en ce que** l'épaisseur de la couche transparente est de 0,2 à 500 µm.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, **caractérisé en ce que** la couche de polymère transparente est appliquée par un procédé de pulvérisation.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, **caractérisé en ce que** l'agent de revêtement et/ou la couche de polymère transparente contiennent des adjuvants et/ou des additifs.

19. Utilisation de vernissages à effet selon l'une quelconque des revendications 1 à 18 pour le revêtement en tant que

ou dans des agents de revêtement.

20. Utilisation de vernissages à effet selon la revendication 19 pour le revêtement de métaux, notamment de carrosseries et de parties de carrosseries.

21. Vernissage multicouche pouvant être obtenu par un procédé selon les revendications 1 à 18.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19717879 [0006]
- DE 19820302 [0006]
- DE 19834194 [0006]
- DE 10229732 [0007]
- WO 03044911 A [0008]
- WO 2004098793 A [0009]
- DE 10321079 [0010]
- WO 2004099330 A [0010]
- EP 0955323 A [0016]
- DE 19717879 A [0022] [0056]
- WO 2006122936 A [0032] [0044] [0045] [0048] [0049]
- WO 04098793 A [0055]
- DE 19820302 A [0056]
- DE 10321079 A [0080]
- DE 10143414 A [0087]
- DE 10143383 A [0087]
- DE 19834194 A [0091] [0094]
- EP 0013836 A [0097]
- WO 9965958 A [0097]
- WO 2006016035 A [0097]
- WO 04099330 A [0098]
- WO 2007096291 A [0102] [0103]
- WO 2007096272 A [0105]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Römpp Lexikon Lacke und Farben. Georg Thieme Verlag, 1998 [0002]
- Perlglanzpigmente. Vincentz Verlag [0004]
- Kittel: Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen. S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2004, vol. 9 [0016]
- **HOUBEN-WEYL.** Methoden der organischen Chemie. Georg-Thieme-Verlag, 1961, vol. XIV/1, 411-420 [0058]