

Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln

Beschreibung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare Mischung, welche einen Farbstoff oder ein Interferenzfarbmittel enthält, entweder auf eine mit Vertiefungen in der Form der gewünschten Pigmentpartikel versehene Oberfläche aufträgt, die Mischung zur Polymerisation bringt und anschließend die polymerisierten Pigmentpartikel aus den Vertiefungen entfernt, oder auf eine glatte Oberfläche in der Form der gewünschten Pigmentpartikel, wobei diese Form in bekannter Weise durch ein Druckverfahren vorgegeben wird, aufträgt, die Mischung zur Polymerisation bringt und anschließend die polymerisierten Pigmentpartikel von der Oberfläche entfernt, ausgenommen die Herstellung von Pigmentpartikeln mit cholesterisch-flüssigkristalliner Ordnungsstruktur durch Offsetdruck.

20

Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung von Pigmentpartikeln, neue Pigmentpartikel, erhältlich nach dem o.g. Verfahren und Überzugsmittel, enthaltend die neuen Pigmentpartikel.

25

Pigmente werden üblicherweise durch Fällungsreaktionen oder durch mechanisches Zerkleinern größerer Farbkörper hergestellt. Bei diesen Methoden der Pigmentherstellung entstehen Pigmentpartikel unterschiedlicher Form und Größe.

30

In der älteren deutschen Patentanmeldung 19532419.6 wird ein Verfahren zur Herstellung von Pigmenten mit cholesterisch-flüssigkristalliner Ordnungsstruktur durch Offsetdruck beschrieben. Nach diesem Verfahren ist es möglich, Pigmentpartikel einheitlicher Form zu erhalten. In dem Dokument wird jedoch kein Hinweis auf die Herstellung von Pigmenten mittels anderer Druckverfahren sowie auf die Herstellung anderer als flüssigkristalliner Pigmente gegeben.

Für die Herstellung hochwertiger Pigmentlacke, besonders für solche, deren Farbeindruck auf Interferenzeffekten beruht, ist es vorteilhaft, Pigmentpartikel definierter einheitlicher Form und Größe zu verwenden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln definierter Form zu finden.

Demgemäß wurde das eingangs beschriebene Verfahren gefunden.

Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren geht man von einer polymerisierbaren Mischung aus. Diese polymerisierbare
5 Mischung kann z.B. organische oder anorganische Farbstoffe enthalten. Entweder sind diese Farbstoffe selbst polymerisierbar, beispielsweise durch polymerisierbare Seitenketten an den Chromophoren, oder die Farbstoffe werden mit einem polymerisierbaren Bindemittel vermischt, so daß sie in ein polymeres Netzwerk ein-
10 geschlossen werden. Die Wahl des Farbstoffes hängt dabei von der späteren Verwendung des Pigmentes ab. Prinzipiell sind alle Farbstoffe in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar. Vorteilhaft ist der Einsatz von Farbstoffen, die entweder unlöslich sind oder die kovalent in das polymere Netzwerk eingebaut werden können.

15

Geeignete Farbstoffe werden im folgenden näher beschrieben.

Geeignete Azofarbstoffe sind insbesondere Mono- oder Disazofarbstoffe, z.B. solche mit einer Diazokomponente, die sich von einem
20 Anilin oder von einem fünfgliedrigen aromatischen heterocyclischen Amin ableitet, das ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, im heterocyclischen Ring aufweist und durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann.

25

Wichtige Mono- oder Disazofarbstoffe sind beispielsweise solche, deren Diazokomponente sich z.B. von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Tri-
30 azol-, Oxadiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ableitet.

35 Besonders zu nennen sind solche Diazokomponenten, die von einem Anilin oder von einem heterocyclischen Amin aus der Pyrrol-, Thiophen-, Pyrazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Thiadiazol-, Benzthiophen-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazol-
40 reihe stammen.

Von Bedeutung sind weiterhin Azofarbstoffe mit einer Kupplungskomponente aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol-, Diaminopyridin- oder Hydroxypyridonreihe.

45

Die Monoazofarbstoffe sind an sich bekannt und in großer Zahl beschrieben, z.B. in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972, oder in der EP-A-201 896.

5

Ferner sind Anthrachinon-, Cumarin-, Methin- und Azamethin- sowie Chinophthalonfarbstoffe vorteilhaft zu verwenden.

- Geeignete Anthrachinonfarbstoffe sind z.B. in D.R. Waring,
10 G. Hallas "The Chemistry and Application of Dyes", Seiten 107 bis 118, Plenum Press, New York, London, 1990, beschrieben.

- Geeignete Cumarinfarbstoffe sind z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 17, Seite 469, beschrieben.
15 ben.

Geeignete Methin- oder Azamethinfarbstoffe sind z.B. in der US-A-5 079 365 sowie WO-A-9219684 beschrieben.

- 20 Geeignete Chinophthalonfarbstoffe sind z.B. in der EP-83 553 beschrieben.

- Unter Polymerisation ist jede Art von Aufbaureaktion von Polymeren zu verstehen, also Additionspolymerisationen als Ketten-
25 reaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie Kondensationspolymerisationen.

- Neben den Farbstoffen oder Interferenzfarbmitteln kann die polymerisierbare Mischung verschiedene in der Lack- oder Druckfarben-
30 technik übliche Zusätze wie polymerisierbare Bindemittel, Reaktivverdünner, Dispergierhilfsmittel, polymere Bindemittel, Füllstoffe, Verdünnungsmittel sowie Polymerisationsinitiatoren enthalten.

- 35 Besonders geeignete Zusätze sind polymere Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können. Als solche Mittel eignen sich z.B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyester, Celluloseester, Polyurethane, Silikone sowie polyether- oder
40 polyestermodifizierte Silikone. Besonders bevorzugt werden Celluloseester wie Celluloseacetobutyrat eingesetzt.

- Besonders geeignet sind solche polymeren Bindemittel, die reaktive vernetzungsfähige Gruppen wie Acryl-, Methacryl-, α -Chlor-
45 acryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten. Auch monomere Mittel eignen sich als Bindemittel, besonders die in der Lackherstellung bekannten

sogenannten Reaktivverdünner, wie beispielsweise Hexandioldiacrylat oder Bisphenol-A-diacrylat. Schon geringe Mengen solcher Substanzen - meist schon 0,1 bis 1 Gew.-% - bewirken eine beträchtliche Verbesserung der Fließviskosität. Gleichzeitig haben
5 diese Mittel einen großen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der gehärteten Pigmentpartikel.

Als Lösung- oder Verdünnungsmittel kommen beispielsweise Ester, besonders Essigsäureester, Alkohole, Lactone, aliphatische und
10 aromatische Kohlenwasserstoffe, Amide, N-Alkylpyrrolidone, besonders N-Methylpyrrolidon sowie Tetrahydrofuran und Dioxan in Betracht. Auch Wasser läßt sich teilweise vorteilhaft als Verdünnungsmittel einsetzen.

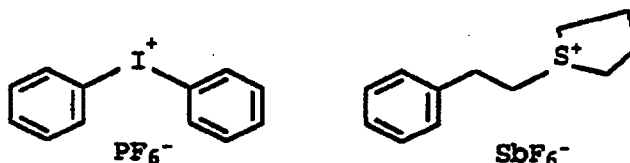
- 15 Weiterhin können die polymerisierbaren Mischungen Polymerisationsinitiatoren enthalten, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen und so die Härtung des Lacks bewirken. Dabei sind unter den thermischen Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen
20 50 und 80°C zerfallen und die Polymerisation initiieren. Zur photochemischen Härtung sind im Prinzip alle Photoinitiatoren verwendbar. Insbesondere kommen auch Gemische verschiedener Initiatoren zum Einsatz, um die Durchhärtung zu verbessern. Als gut geeignete Photoinitiatoren kommen z.B. Benzophenon und dessen
25 Derivate, wie Alkylbenzophenone, halogenmethylierte Benzophenone oder 4,4'-Bis(dimethylamino)-benzophenon sowie Benzoin und Benzoinether wie Ethyl-benzoinether, Benzilketale wie Benzil-dimethylketal, Acetophenonderivate, wie Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on und Hydroxycyclohexylphenylketon zum Einsatz.
30 Ganz besonders gut geeignet sind Acylphosphinoxide wie 2,4,6-Tri-methylbenzoyldiphenylphosphinoxid. Unter den photochemisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren werden bevorzugt solche eingesetzt, die keine vergilbende Wirkung zeigen.
- 35 Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind auch Boralkylverbindungen sowie Peroxide wie Dibenzoylperoxid und Di-tert.-butyl-peroxid.

Die Photoinitiatoren, die je nach Verwendungszweck der
40 erfindungsgemäßen Pigmente vorteilhaft in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Komponenten, eingesetzt werden, können als einzelne Substanzen oder, wegen vorteilhafter synergistischer Effekte, auch in Kombination miteinander verwendet werden.

5

Für kationische Polymerisationen werden bevorzugt Initiatoren eingesetzt, welche geladene Strukturen aufweisen. Insbesondere kommen Substanzen zum Einsatz, welche, z.T. in Kombination mit Acylphosphinoxiden eingesetzt werden, z.B:

5



10

sowie Derivate dieser Verbindungen.

Gewünschtenfalls können den polymerisierbaren Mischungen auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse zugesetzt werden.

- 15 Hierfür eignen sich z.B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2', 4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenztriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder
- 20 vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Als Füllstoffe kommen z.B. Rutil, Anatas, Kreide, Talkum und Bariumsulfat in Betracht.

- 25 Dispergierhilfsmittel haben einen positiven Einfluß auf die Fließviskosität der polymerisierbaren Mischung und auf die Mischbarkeit der einzelnen Mischungskomponenten. Als Dispergierhilfsmittel können alle handelsüblichen Mittel eingesetzt werden.

- 30 Besonders geeignete Dispergierhilfsmittel sind solche, die auf einer Bernsteinsäureimid-, -ester- oder -anhydridstruktur basieren, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung 19532419.6 beschrieben sind.

- 35 Die polymerisierbare Mischung, kann Farbstoffe und/oder Interferenzfarbmittel enthalten. Da an die Form solcher Interferenzpigmente besonders hohe Ansprüche gestellt werden, ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung solcher Pigmente besonders geeignet.

40

Besonders interessante Interferenzfarbmittel sind cholesterische, flüssigkristalline Zusammensetzungen.

Cholesterisch-flüssigkristalline Phasen können entweder durch

- 45 chirale flüssigkristalline Verbindungen aufgebaut werden oder durch achirale flüssigkristalline Verbindungen, die mit geeigneten chiralen Dotierstoffen versetzt werden.

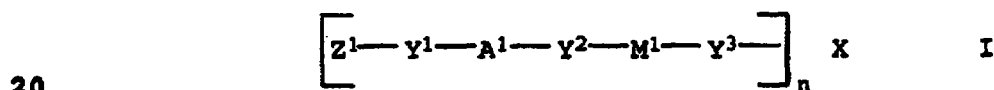
Die im erfindungsgemäßen Herstellverfahren eingesetzten cholesterisch-flüssigkristallinen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt folgende Komponenten:

- 5 a) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres oder
- b) mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomers und eine chirale Verbindung.

10

Besonders geeignet sind dabei jeweils solche Komponenten, die über reaktive Gruppen in ein polymeres Netzwerk überführt oder eingebaut werden können.

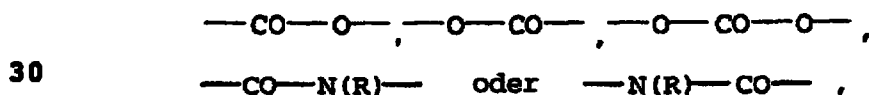
- 15 Als unter a) genannte chirale flüssigkristalline polymerisierbare Monomere eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel I



wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 25 Z^1 eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,

Y^1, Y^2, Y^3 chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,



A^1 ein Spacer,

- 35 M^1 eine mesogene Gruppe,

X ein n-wertiger chiraler Rest,

R Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

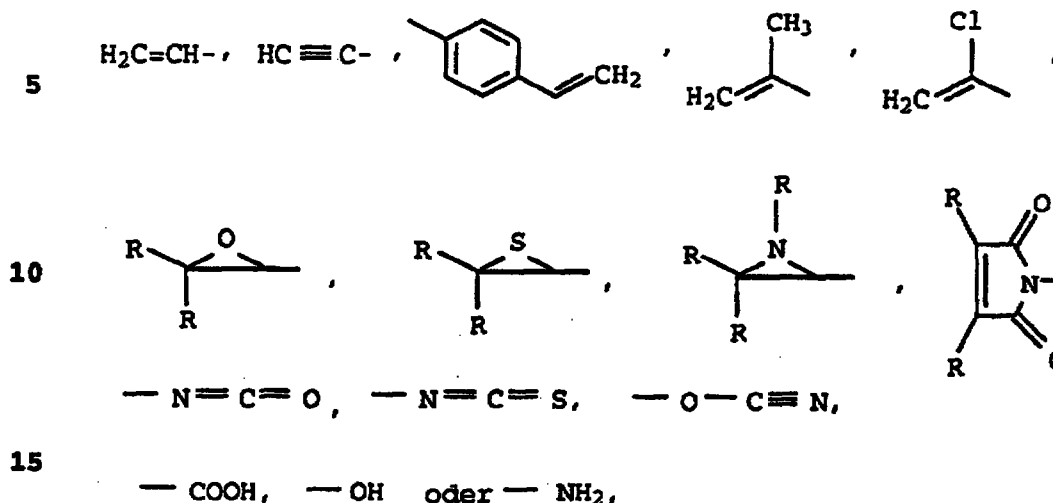
40

n 1 bis 6

wobei die Reste Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , A^1 und M^1 , gleich oder verschieden sein können.

45

Bevorzugte Reste Z^1 sind:



- wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C^1 - C^4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl bedeuten. Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt zu nennen. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die 2 oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk eingebaut werden.

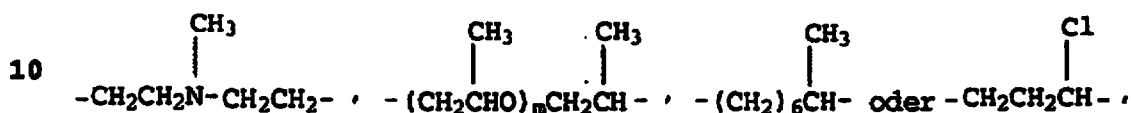
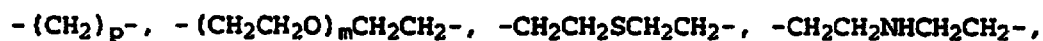
Y^1 - Y^3 haben die eingangs genannte Bedeutung, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung zu verstehen ist.

Besonders bevorzugte Gruppierungen Z^1 - Y^1 sind Acrylat und Methacrylat.

- Als Spacer A^1 kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH_3

unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

5 Repräsentative Spacer sind beispielsweise:



wobei

m 1 bis 3 und

15 p 1 bis 12 sind.

Die mesogene Gruppe M^1 hat vorzugsweise die Struktur

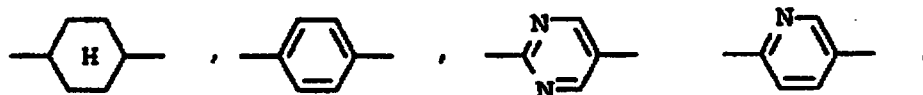
20



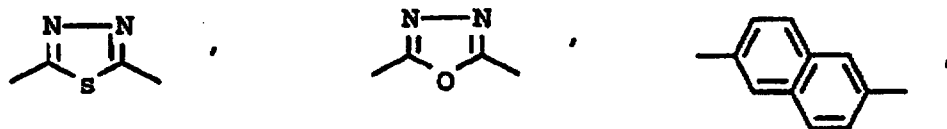
wobei Y^8 ein Brückenglied ausgewählt aus den Definitionen von Y^1 ,
s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zwei-
wertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaroma-
25 tische oder heteroaromatische Reste bedeuten.

Die Reste T können auch durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy
oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T
sind:

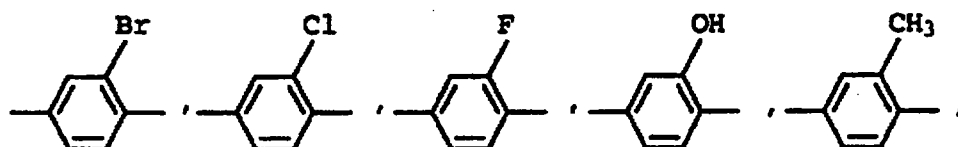
30



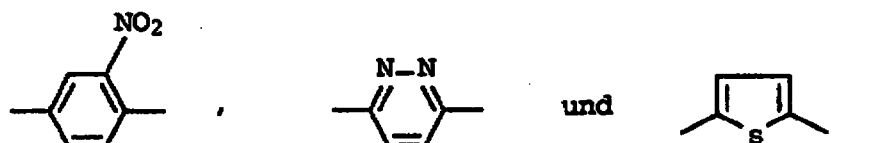
35



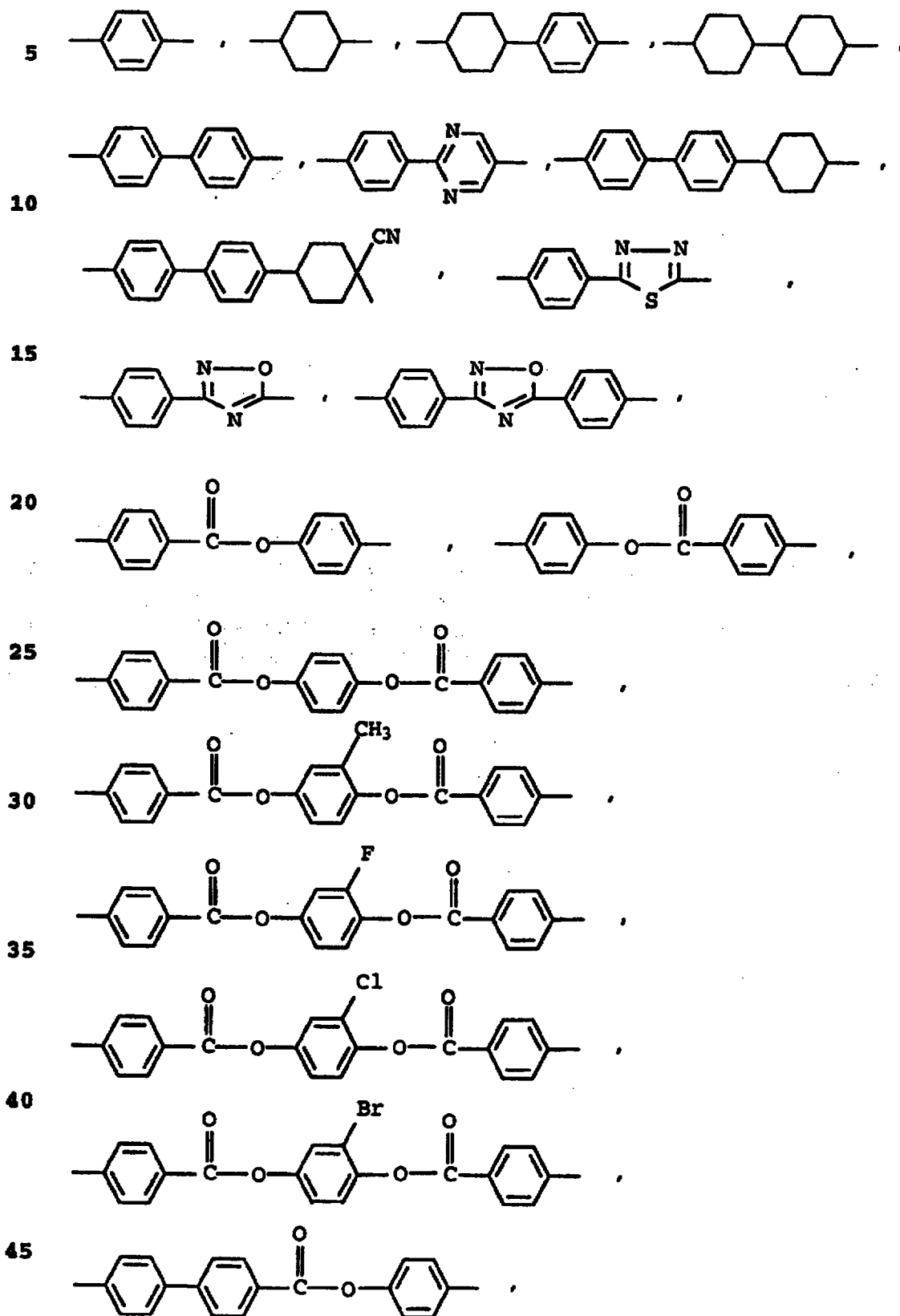
40



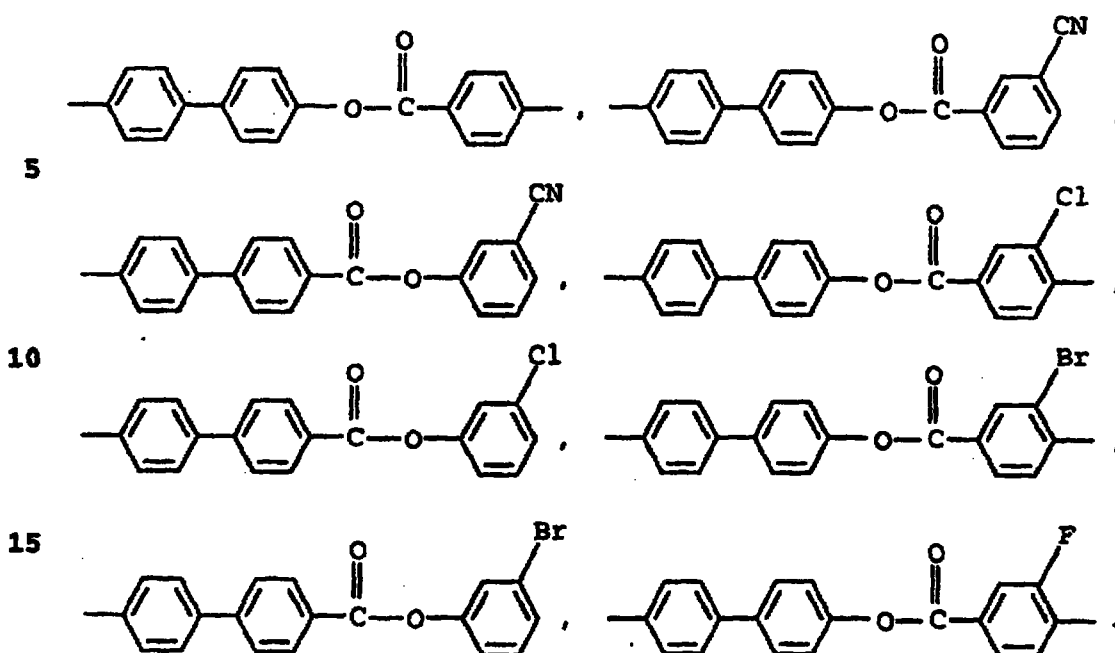
45



Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M¹:



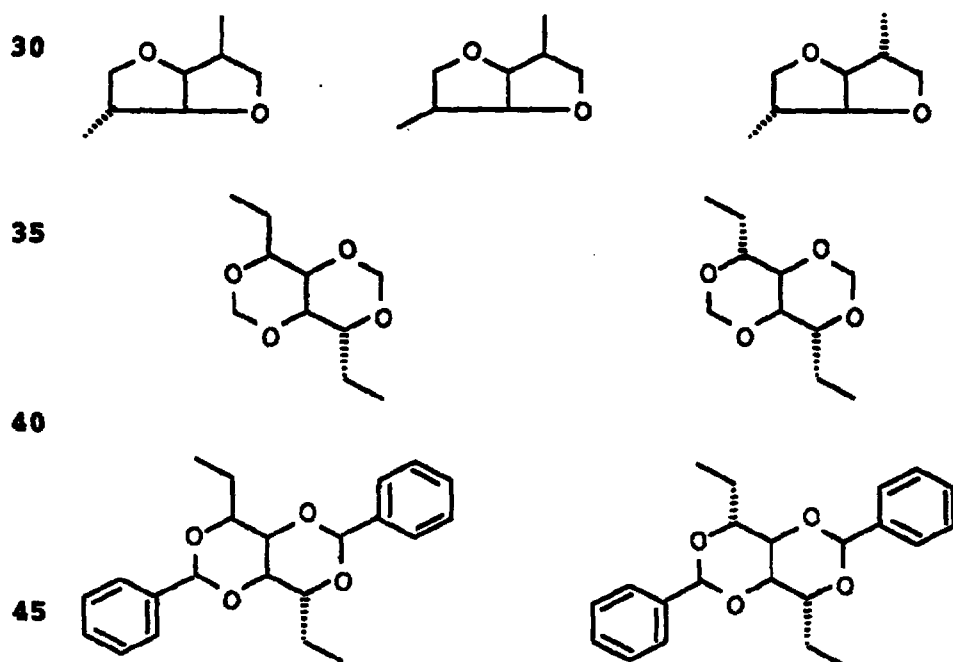
10

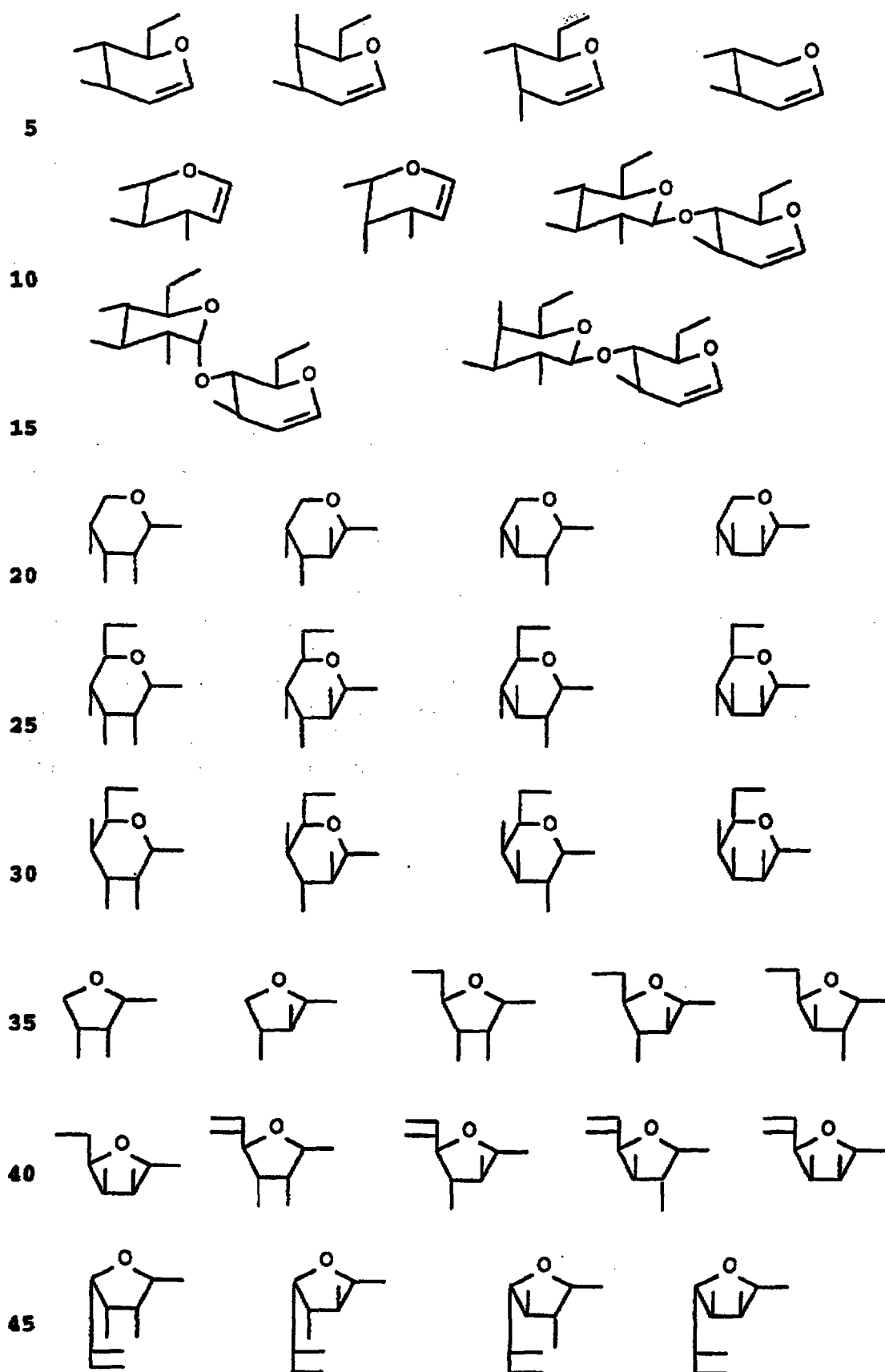


Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen
 20 Formel I sind u.a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche
 bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenyl-
 derivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Amino-
 säuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und
 Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

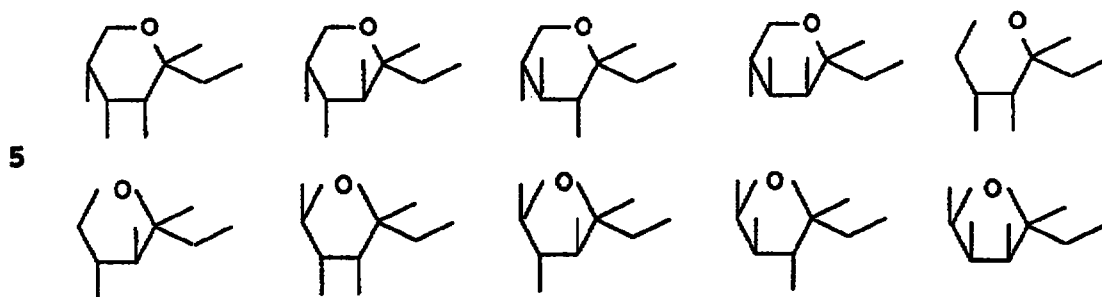
25

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die
 endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

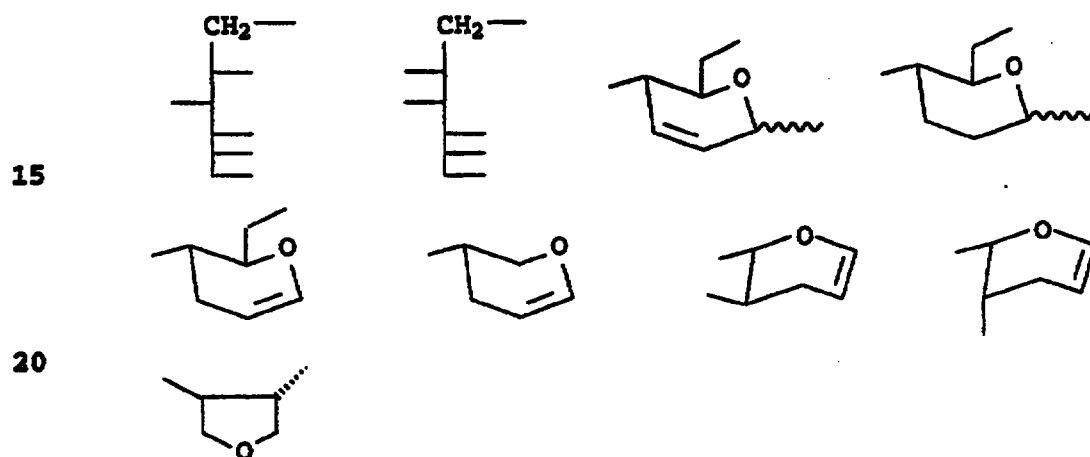




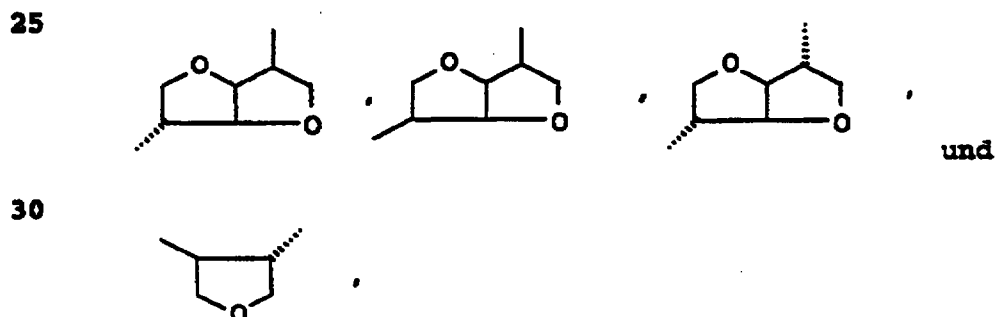
12



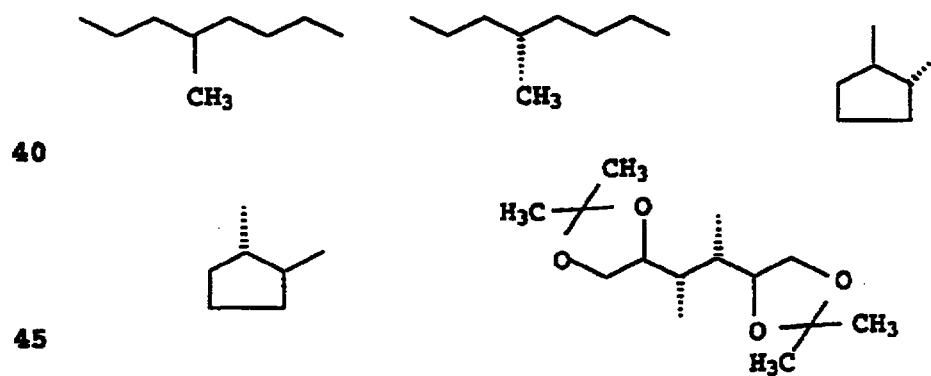
10



Besonders bevorzugt sind



Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende
35 Strukturen aufweisen:



13

Weitere Beispiele sind in der Schrift EP-A 0 739 403 aufgeführt.

R kann neben Wasserstoff Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl bedeuten.

5

n ist bevorzugt 2.

Von den unter b) genannten achiralen flüssigkristallinen polymerisierbaren Monomeren eignen sich für die cholesterisch-flüssigkristalline Zusammensetzung besonders solche der allgemeinen Formel II

15



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z^2, Z^3 polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

20

Y^4, Y^5, Y^6, Y^7 chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

—CO—O—, —O—CO—, —O—CO—O—,

25

—CO—N(R)— oder —N(R)—CO—,

Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder Y^4 bis Y^7 , die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der allgemeinen Formel I.

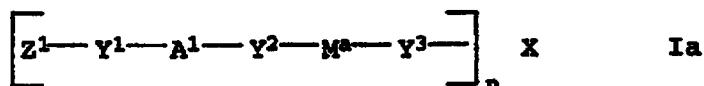
30

Neben einem achiralen flüssigkristallinen Monomeren enthält die unter b) genannte cholesterisch-flüssigkristalline Zusammensetzung eine chirale Verbindung.

35

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia

40



in der $Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1, X$ und n die obengenannten Bedeutung haben und M^a ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

45

14

Der Molekülteil M^a ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird. M^a muß jedoch nicht eigentlich mesogen sein, da die Verbindung Ia
5 lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrehung der flüssigkristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in M^a enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T.

- 10 Die polymerisierbare Mischung kann auf zwei Arten zu Pigmentpartikeln definierter Struktur verarbeitet werden. Entweder wird die Mischung auf eine mit Vertiefungen versehene Oberfläche aufgetragen und dann polymerisiert oder die Formgebung erfolgt durch ein Druckverfahren, indem man die Mischung auf eine glatte Oberfläche
15 aufdruckt und dann polymerisiert.

Für den letzteren Fall sind verschiedene Druckverfahren geeignet, die einen Farbauftrag in der für das Pigment gewünschten Form und Größe ermöglichen. In Betracht kommen z.B. Offsetdruck, Siebdruck, Hochdruck, Tiefdruck und Flexodruck. Wichtig ist dabei,
20 daß durch geeignete Hilfsmittel die Viskosität so eingestellt wird, daß die Mischung verdruckbar ist ohne zu verlaufen. Für den Fall der cholesterisch-flüssigkristallinen Pigmente ist außerdem zu beachten, daß durch die Hilfsmittel die flüssigkristalline
25 Struktur nicht beeinträchtigt wird und eine spontane Orientierung der Flüssigkristalle auf der Oberfläche möglich ist. Geeignete Hilfsmittel werden in der älteren deutschen Patentanmeldung 19532419.6 genannt.

- 30 Unter einer glatten Oberfläche ist dabei eine Oberfläche zu verstehen, welche keine Vertiefungen in der Größenordnung der herzustellenden Pigmentpartikel aufweist und nicht saugfähig ist. Geeignet sind z.B. Kunststoffolien oder Metallbleche.

- 35 Zur Herstellung von Pigmentpartikeln durch Auftrag einer polymerisierbaren Mischung auf eine mit Vertiefungen versehene Oberfläche eignen sich als Oberfläche besonders Folien, insbesondere Kunststoffolien, da diese leicht in der gewünschten Weise strukturiert werden können. Als Methoden der Strukturierung, d.h. der
40 Erzeugung der Vertiefungen eignen sich z.B. die bekannten Methoden der Druckplattenherstellung.

Die Vertiefungen können sich auf einer ebenen Oberfläche befinden, sie können sich aber vorzugsweise auch auf der Oberfläche
45 einer drehbaren Walze befinden. Auf diese Weise lassen sich die Pigmentpartikel in einem kontinuierlichen Verfahren erzeugen. Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln ist

dadurch gekennzeichnet, daß man die polymerisierbare Mischung kontinuierlich in auf der Oberfläche einer rotierenden Walze oder eines Rollbandes befindliche Vertiefungen einbringt, durch Belichtung zur Polymerisation bringt und anschließend durch eine Saug- oder Bürsteinrichtung von der Oberfläche der Walze oder des Rollbandes entfernt. Dabei ist die Dimension der Walze und deren Umlaufgeschwindigkeit so zu wählen, daß die flüssig aufgetragene polymerisierbare Mischung bis zum abschließenden Saug- oder Bürstschritt ausreichend durchgehärtet ist. Dies wird natürlich auch z.B. durch die Belichtungsintensität, die Belichtungstrecke sowie die Temperatur beeinflusst. Um einen guten Durchsatz und eine schnelle Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, ist es oft vorteilhaft, die Polymerisation bei höheren Temperaturen, z.B. bei 30 bis 150°C, besonders 50 bis 100°C vorzunehmen. Das Verfahren läßt sich aber auch bei anderen Temperaturen durchführen, wobei die Umgebungstemperatur in der Regel hinreichend geeignet ist.

Die Belichtungsquelle hängt von der Art der polymerisierbaren Gruppen sowie des möglicherweise verwendeten Photoinitiators ab. Geeignet sind alle in der Kunststofftechnik verwendbare Belichtungsarten.

Außer durch Belichtung kann die Polymerisation der polymerisierbaren Mischung auch durch Elektronenstrahlen oder, je nach polymerisierbaren Gruppen, auch thermisch herbeigeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmentpartikel können verschiedene Formen und Größen aufweisen. Besonders für Pigmente, deren Farbeindruck auf Interferenzeffekten beruht, ist eine plättchenförmige Struktur vorteilhaft. Bei diesen Pigmenten ist der Farbeindruck vom Betrachtungswinkel abhängig. Die plättchenförmige Struktur ermöglicht eine gleichförmige Anordnung der Pigmentpartikel in der Farbschicht, wodurch eine gleichartige Reflexion vieler Pigmentpartikel und damit ein homogener Farbeindruck entsteht.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Möglichkeit, Pigmentplättchen identischer Form und Größe herzustellen. Durch die identische Form zeigen die erfindungsgemäßen Pigmente, besonders die Interferenzpigmente, eine besondere Brillanz des Farbeindrucks.

Die erfindungsgemäßen Pigmente eignen sich als farbgebende Bestandteile von Überzugsmitteln wie Druckfarben, Dispersionsfarben und Lacken. Solche Überzugsmittel, können weitere übliche Zusatzstoffe enthalten. Geeignete Zusatzstoffe sind z.B. in der älteren

16

deutschen Patentanmeldung 19532419.6 genannt, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders eignen sich Lacke mit den erfindungsgemäßen Pigmenten zum Lackieren von Gebrauchsgegenständen, insbesondere von Fahrzeugen wie Autos, Motorräder usw.

5

Eine bevorzugte Vorrichtung zur Herstellung von Pigmentpartikeln enthält

- 10 - eine rotierende Walze oder ein Rollband mit einer Oberfläche, welche Vertiefungen in der Form der gewünschten Pigmentpartikel enthält,
- 15 - eine Einrichtung zum Auftragen einer polymerisierbaren Mischung, welche einen Farbstoff oder ein Interferenzfarbmittel enthält, auf die Walze oder das Rollband,
- eine Einrichtung zur Belichtung der polymerisierbaren Mischung,
- 20 - eine Einrichtung zum Entfernen der polymerisierten Pigmentpartikel aus den Vertiefungen der Walze oder des Rollbandes und zum Sammeln der Pigmentpartikel.

25

30

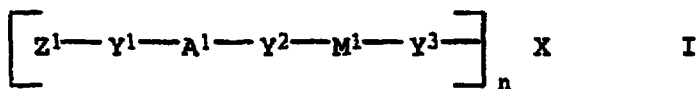
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare Mischung, welche einen Farbstoff und/oder ein Interferenzfarbmittel enthält, entweder auf eine mit Vertiefungen in der Form der gewünschten Pigmentpartikel versehene Oberfläche aufträgt, die Mischung zur Polymerisation bringt und anschließend die polymerisierten Pigmentpartikel aus den Vertiefungen entfernt, oder auf eine glatte Oberfläche in der Form der gewünschten Pigmentpartikel, wobei diese Form in bekannter Weise durch ein Druckverfahren vorgegeben wird, aufträgt, die Mischung zur Polymerisation bringt und anschließend die polymerisierten Pigmentpartikel von der Oberfläche entfernt, ausgenommen die Herstellung von Pigmentpartikeln mit cholesterisch-flüssigkristalliner Ordnungsstruktur durch Offsetdruck.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die polymerisierbare Mischung als Interferenzfarbmittel eine cholesterisch-flüssigkristalline Zusammensetzung enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die cholesterisch-flüssigkristalline Zusammensetzung folgende Komponenten enthält:
 - a) mindestens ein chirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres oder
 - b) mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomeres und eine chirale Verbindung.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die unter a) genannten chiralen flüssigkristallinen polymerisierbaren Monomeren die Struktur der allgemeinen Formel I



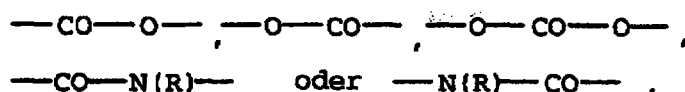
aufweisen, wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z^1 eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,

Y^1, Y^2, Y^3 chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,



18



5

A¹ ein Spacer,M¹ eine mesogene Gruppe,

10 X ein n-wertiger chiraler Rest,

R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

n 1 bis 6

15

wobei die Reste Z¹, Y¹, Y², Y³, A¹ und M¹, gleich oder verschieden sein können.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die unter b) genannten achiralen flüssigkristallinen polymerisierbaren Monomeren die Struktur der allgemeinen Formel II

20



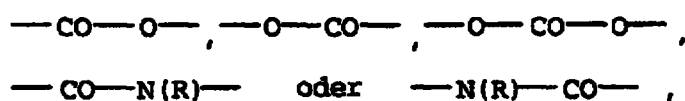
25

aufweisen, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

30 Z², Z³ polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

35

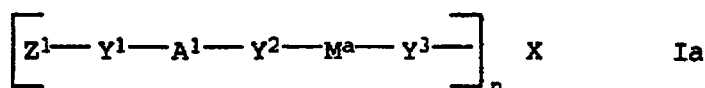
A², A³ Spacer und40 M² eine mesogene Gruppe.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die unter b) genannten chiralen Verbindungen der allgemeinen Formel Ia

45



19



- 5 entsprechen, in denen Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , A^1 , X und n die oben genannte Bedeutung haben und M^a ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero-oder isocyclisches Ringsystem enthält.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
10 daß die mit Vertiefungen versehene Oberfläche eine Folie ist.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
15 daß sich die Vertiefungen auf der Oberfläche einer drehbaren Walze befinden.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die polymerisierbare Mischung durch Licht zur Polymerisation gebracht wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
25 daß man die polymerisierbare Mischung kontinuierlich in auf der Oberfläche einer rotierenden Walze oder eines Rollbandes befindliche Vertiefungen einbringt, durch Belichtung zur Polymerisation bringt und anschließend durch eine Saug- oder Bürsteinrichtung von der Oberfläche der Walze oder des Rollbandes entfernt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Pigmentpartikel eine plättchenförmige Struktur aufweisen.
12. Pigmentpartikel, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 11.
13. Überzugsmittel, enthaltend Pigmentpartikel gemäß Anspruch 12.
14. Vorrichtung zur Herstellung von Pigmentpartikeln, enthaltend
40 - eine rotierende Walze oder ein Rollband mit einer Oberfläche, welche Vertiefungen in der Form der gewünschten Pigmentpartikel enthält,
- eine Einrichtung zum Auftragen einer polymerisierbaren
45 Mischung, welche einen Farbstoff und/oder ein Interferenzfarbmittel enthält, auf die Walze oder das Rollband,



20

- eine Einrichtung zur Belichtung der polymerisierbaren Mischung,
- eine Einrichtung zum Entfernen der polymerisierten Pigmentpartikel aus den Vertiefungen der Walze oder des Rollbandes und zum Sammeln der Pigmentpartikel.

10

15

20

25

30

35

40

45



Production of pigment particles

The present invention relates to a process for producing pigment
5 particles, which comprises applying a polymerizable mixture containing a dye or an interference colorant either to a surface provided with indentations in the form of the desired pigment particles, polymerizing the mixture and then removing the polymerized pigment particles from the indentations, or to a smooth
10 surface in the form of the desired pigment particles, this form being predetermined in a known manner by means of a printing technique, polymerizing the mixture and then removing the polymerized pigment particles from the surface, with the exception of the production of pigment particles having a cholesteric liquid-
15 crystalline order structure by offset printing.

The present invention additionally relates to a device for producing pigment particles, to novel pigment particles obtainable by the abovementioned process, and to coating compositions comprising the novel pigment particles.
20

Pigments are commonly prepared by precipitation reactions or by mechanical comminution of larger colored species. These pigment preparation methods produce pigment particles which differ in
25 form and size.

The prior German Patent Application 19532419.6 describes a process for preparing pigments having a cholesteric liquid-crystalline order structure by offset printing. In accordance with this
30 process it is possible to obtain pigment particles of regular form. The document makes no mention, however, of the preparation of pigments by other printing techniques nor of the preparation of pigments other than liquid-crystalline pigments.

35 For the preparation of high-grade pigmented coating materials, especially those whose perceived color is based on interference effects, it is advantageous to use pigment particles of defined, regular form and size.

40 It is an object of the present invention, therefore, to find a process for producing pigment particles of defined form.

We have found that this object is achieved by the process described at the outset.

The novel preparation process starts from a polymerizable mixture. This polymerizable mixture may, for example, comprise organic or inorganic dyes. These dyes are either themselves polymerizable, for example through polymerizable side chains on the chromophores, or the dyes are mixed with a polymerizable binder, so that they can be incorporated into a polymeric network. The choice of dye here depends on the subsequent use of the pigment. In principle, all dyes can be employed in the novel process. Advantageously, the dyes employed are either insoluble or can be incorporated covalently into the polymeric network.

Suitable dyes are described in more detail below.

Particularly suitable azo dyes are mono- or disazo dyes, for example those with a diazo component derived from an aniline or from a five-membered aromatic heterocyclic amine whose heterocyclic ring includes one to three heteroatoms selected from the group consisting of nitrogen, oxygen and sulfur, which compound may be fused with a benzene, thiophene, pyridine or pyrimidine ring.

Examples of important mono- and disazo dyes are those whose diazo component is derived, for example, from an aniline or from a heterocyclic amine from the pyrrole, furan, thiophene, pyrazole, imidazole, oxazole, isoxazole, thiazole, isothiazole, triazole, oxadiazole, thiadiazole, benzofuran, benzothiophene, benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, benzoisothiazole, pyridothiophene, pyrimidothiophene, thienothiophene or thienothiazole series.

Diazo components deserving particular mention are those originating from an aniline or from a heterocyclic amine from the pyrrole, thiophene, pyrazole, thiazole, isothiazole, triazole, thiadiazole, benzothiophene, benzothiazole, benzoisothiazole, pyridothiophene, pyrimidothiophene, thienothiophene or thienothiazole series.

Also of importance are azo dyes with a coupling component from the aniline, aminonaphthalene, aminothiazole, diaminopyridine or hydroxypyridone series.

The monoazo dyes are known per se and have been described in large numbers, for example in K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. VI, Academic Press, New York, London, 1972, or in EP-A-201 896.

Other dyes which can be used with advantage are anthraquinone, coumarin, methine, azamethine and quinophthalone dyes.

Suitable anthraquinone dyes are described, for example, in
5 D.R. Waring, G. Hallas "The Chemistry and Application of Dyes", pages 107 to 118, Plenum Press, New York, London, 1990.

Suitable coumarin dyes are described, for example, in Ullmanns
Encyklopädie der technischen Chemie, 4th edition, Volume 17,
10 page 469.

Suitable methine or azamethine dyes are described, for example,
in US-A-5 079 365 and WO-A-9219684.

15 Suitable quinophthalone dyes are described, for example, in
EP-83 553.

The term polymerization is to be understood as referring to any
kind of polymer synthesis reaction, thus including chain addition
20 polymerizations, step-growth addition polymerizations and conden-
sation polymerizations.

In addition to the dyes or interference colorants, the polymeri-
zable mixture can include various additives which are customary
25 in the art of surface coatings or printing inks, such as poly-
merizable binders, reactive diluents, dispersion auxiliaries,
polymeric binders, fillers, diluents and polymerization initia-
tors.

30 Particularly suitable additives are polymeric binders and/or
monomeric compounds which can be converted by polymerization into
a polymeric binder. Examples of suitable such materials are sili-
cones (which may be polyether- or polyester-modified), polyure-
thanes, cellulose esters and polyesters which are soluble in or-
35 ganic solvents. Particular preference is given to the use of cel-
lulose esters, such as cellulose acetobutyrate.

Particularly suitable polymeric binders are those which contain
reactive crosslinkable groups such as acrylic, methacrylic,
40 α -chloroacrylic, vinyl, vinyl ether, epoxide, cyanate, isocyanate
or isothiocyanate groups. Monomeric materials are also suitable
as binders, especially the reactive diluents known from paint
preparations such as, for example, hexanediol diacrylate or bisp-
henol A diacrylate. Even small amounts of such substances -
45 usually just from 0.1 to 1% by weight - bring about a consider-
able improvement in flow viscosity. At the same time, these mate-

rials have a great influence on the mechanical properties of the hardened pigment particles.

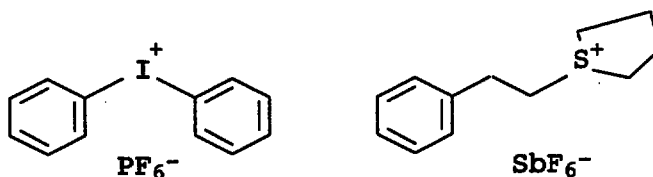
Examples of suitable solvents or diluents are esters, especially
5 acetic esters, alcohols, lactones, aliphatic and aromatic hydrocarbons, amides, N-alkylpyrrolidones, especially N-methylpyrrolidone, tetrahydrofuran and dioxane. Water as well can in some cases be employed with advantage as diluent.

- 10 Furthermore, the polymerizable mixtures may contain polymerization initiators, which decompose either thermally or photochemically and thus bring about the curing of the coating. Among thermal polymerization initiators, preference is given to those decomposing at between 20 and 180°C, particularly preferably between
15 50 and 80°C, to initiate the polymerization. For photochemical curing, all photoinitiators can be used in principle. In particular, mixtures of different initiators are also employed in order to improve through-curing. Examples of highly suitable photoinitiators are benzophenone and its derivatives, such as alkyl-
20 benzophenones, halomethylated benzophenones or 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone, and also benzoin and benzoin ethers such as ethyl benzoin ether, benzil ketals, such as benzil dimethyl ketal, acetophenone derivatives, such as hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, and hydroxycyclohexyl phenyl ketone. Acylphosphine
25 oxides, such as 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, are very particularly suitable. Among photochemically activatable polymerization initiators, preference is given to using those which exhibit no yellowing effect.
- 30 Other particularly preferred polymerization initiators are boron alkyl compounds, and also peroxides such as dibenzoyl peroxide and di-tert-butyl peroxide.

The photoinitiators, which depending on the intended use of the
35 novel pigments are advantageously employed in amounts from 0.01 to 15% by weight, based on the polymerizable components, can be used as individual substances or, on account of advantageous synergy effects, in combination with one another.

- 40 For cationic polymerizations, it is preferred to employ initiators having charged structures. Use is made in particular of substances which are in some cases employed in combination with acylphosphine oxides, for example:

5



and derivatives of these compounds.

- 10 If desired, UV stabilizers and weathering stabilizers can also be added to the polymerizable mixtures. Examples of suitable such compounds are derivatives of 2,4-dihydroxybenzophenone, of 2-cyano-3,3-diphenyl acrylate, of 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone and of orthohydroxyphenylbenzotriazole, salicylic esters, 15 orthohydroxyphenyl-S-triazines [sic] or sterically hindered amines. These substances can be employed individually or, preferably, in the form of mixtures.

Examples of suitable fillers are rutile, anatase, chalk, talc and 20 barium sulfate.

Dispersion auxiliaries have a positive influence on the flow viscosity of the polymerizable mixture and on the miscibility of the individual components of this mixture. All customary commercial 25 dispersion auxiliaries can be employed.

Particularly suitable dispersion auxiliaries are those based on a succinimide, succinate or succinic anhydride structure, as are described in the prior German Patent Application 19532419.6.

30

The polymerizable mixture can include dyes and/or interference colorants. Since the form of such interference pigments is particularly critical, the novel process is particularly suitable for preparing such pigments.

35

Particularly advantageous interference colorants are cholesteric liquid-crystalline compositions.

Cholesteric liquid-crystalline phases can be produced either 40 using chiral liquid-crystalline compounds or by adding suitable chiral dopants to achiral liquid-crystalline compounds.

The cholesteric liquid-crystalline compositions employed in the novel preparation process preferably comprise the following components: 45

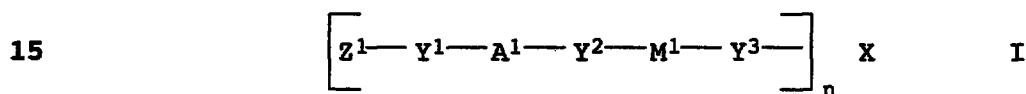
6

- a) at least one chiral liquid-crystalline polymerizable monomer,
or
- b) at least one achiral liquid-crystalline polymerizable monomer
5 and a chiral compound.

In this context, particularly suitable such components in each case are those whose reactive groups mean that they can be converted or incorporated into a polymeric network.

10

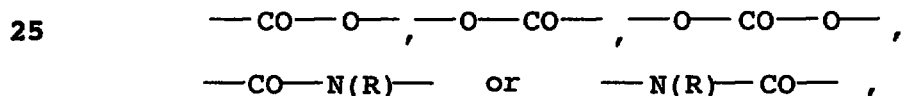
Particularly suitable chiral liquid-crystalline polymerizable monomers a) are those of the general formula I



where

- 20 Z^1 is a polymerizable group or a radical which carries a polymerizable group,

Y^1, Y^2 and Y^3 are chemical bonds, oxygen, sulfur,



A^1 is a spacer,

30

M^1 is a mesogenic group,

X is an n-valent chiral radical,

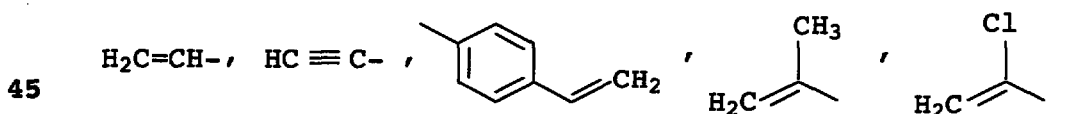
- 35 R is hydrogen or C_1 - C_4 -alkyl,

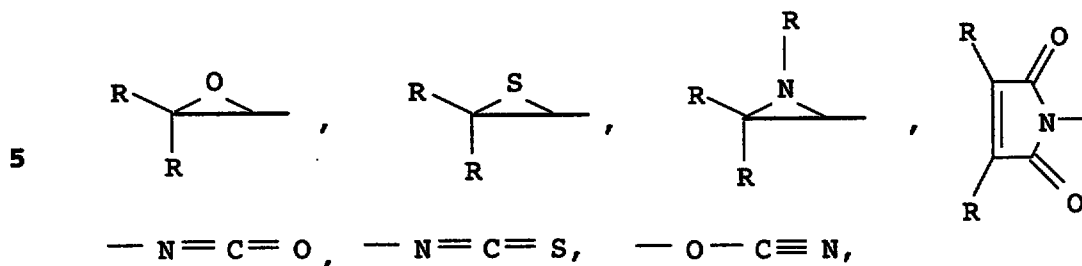
n is 1 to 6,

and Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1 and M^1 can be identical or different.

40

Preferred radicals Z^1 are:





where R can be identical or different and is hydrogen or C¹-C⁴-alkyl [sic] such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl or tert-butyl. Among the reactive polymeriza-

15 ble groups, the cyanates are able to trimerize spontaneously to form cyanu-rates, and are therefore preferable. Polymerization of the other groups mentioned requires additional compounds having complementary reactive groups. For example, isocyanates can polymerize with alcohols to form urethanes and with amines to form

20 urea derivatives. Similar comments apply to thiiranes and aziridines. Carboxyl groups can be condensed to form polyesters and polyamides. The maleimido group is particularly suitable for free-radical copolymerization with olefinic compounds such as styrene. These complementary reactive groups can be either pre-

25 sent in a second novel compound, which is mixed with the first, or incorporated into the polymeric network by means of auxiliary compounds containing two or more of these complementary groups.

Y¹-Y³ are as defined at the outset, the term chemical bond refer-

30 ring to a single covalent bond.

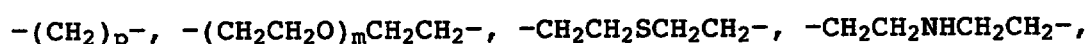
Particularly preferred groups Z¹-Y¹ are acrylate and methacrylate.

Suitable spacers A¹ are all groups known for this purpose, and ge-

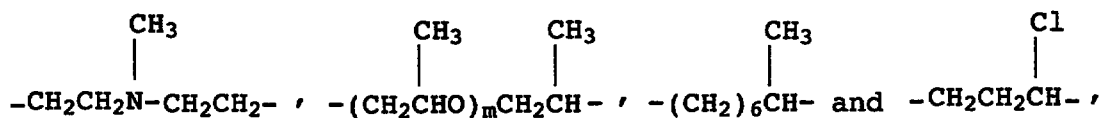
35 nerally contain 2-30, preferably 2-12, carbon atoms and consist of linear aliphatic groups. Their chain can be substituted by, for example, (nonadjacent) O, S, NH or NCH₃. Suitable substituents for the spacer chain are fluorine, chlorine, bromine, cyano, methyl and ethyl.

40

Examples of representative spacers are:



45

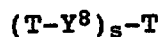


5

where

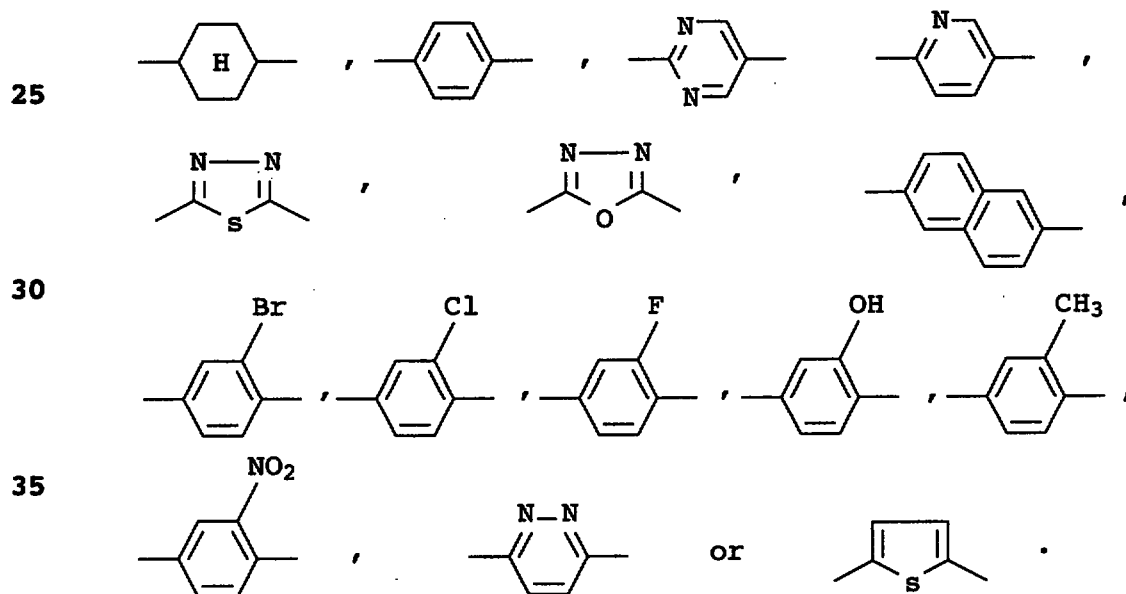
m is 1-3 and

p is 1-12.

10 The mesogenic group M^1 preferably has the structure

15 where Y^8 is a bridging link as for Y^1 , s is 1-3 and T may be identical or different at each occurrence and is a divalent isocycloaliphatic, heterocycloaliphatic, isoaromatic or heteroaromatic radical.

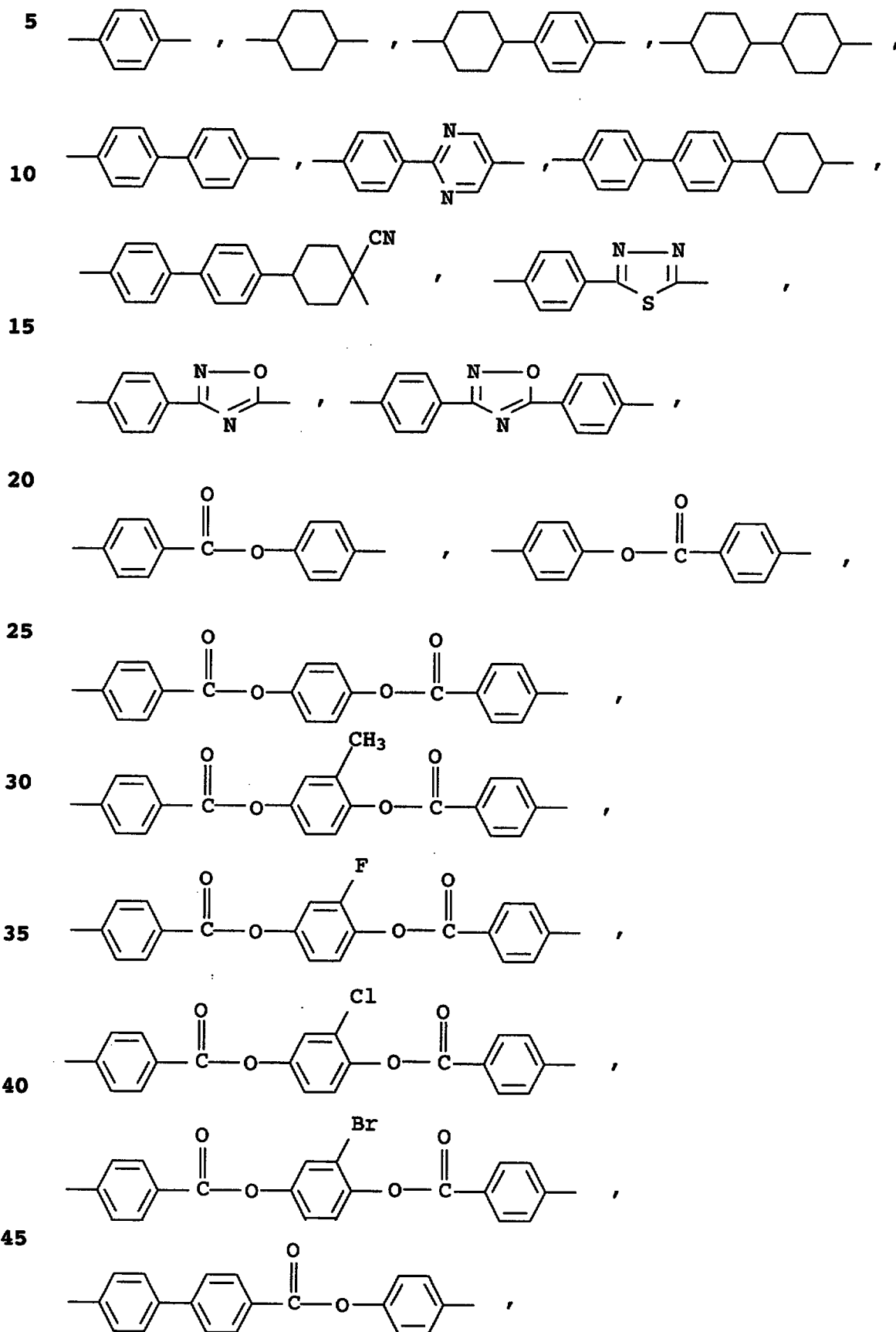
20 T can also be a ring system substituted by fluorine, chlorine, bromine, cyano, hydroxyl or nitro, preferably:



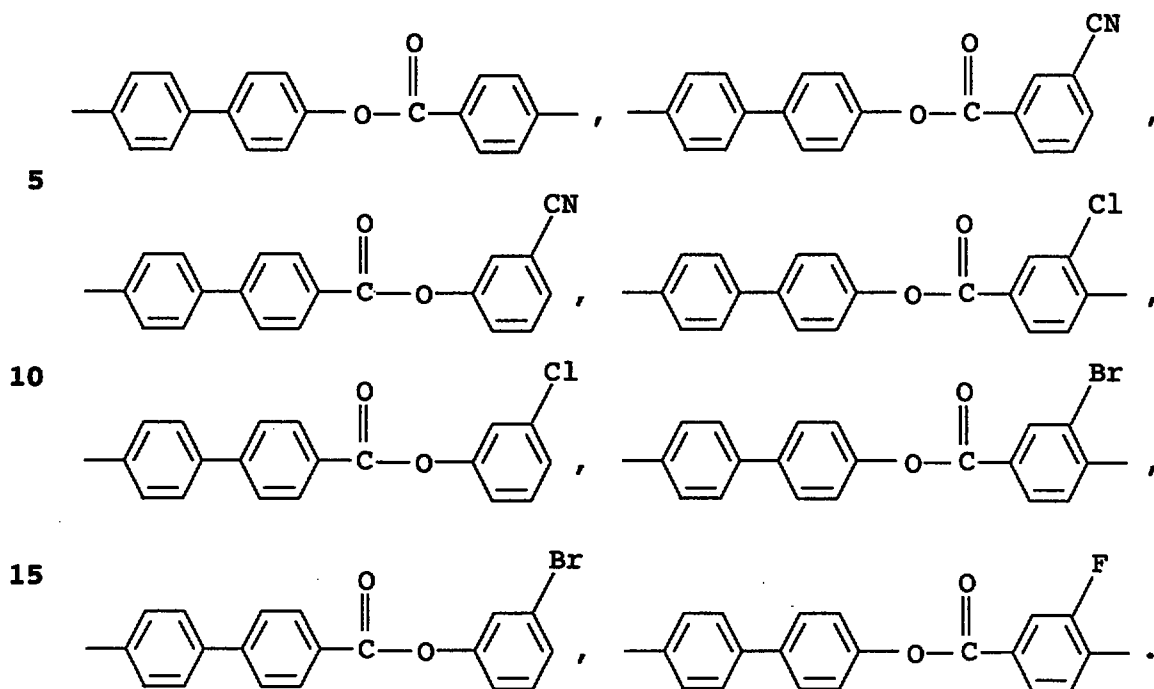
40

45

Particularly preferred mesogenic groups M^1 are as follows:



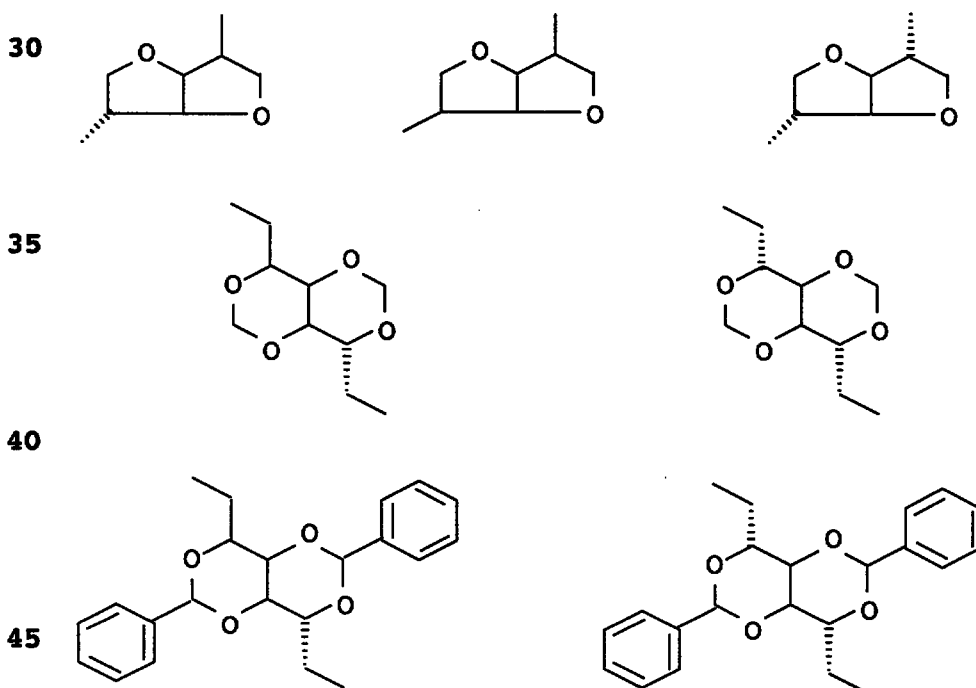
10



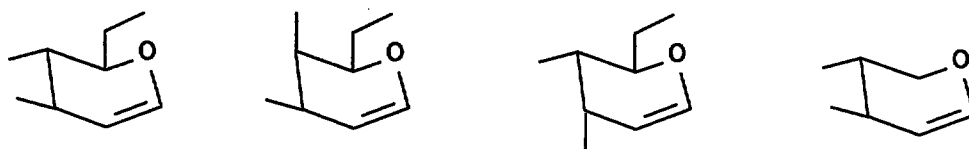
For reasons inter alia of availability, particularly preferred
 20 chiral radicals X of the compounds of the general formula I are
 those derived from sugars, binaphthyl or biphenyl derivatives,
 and optically active glycols, dialcohols or amino acids. Sugars
 deserving particular mention are pentoses, hexoses and derivati-
 ves thereof.

25

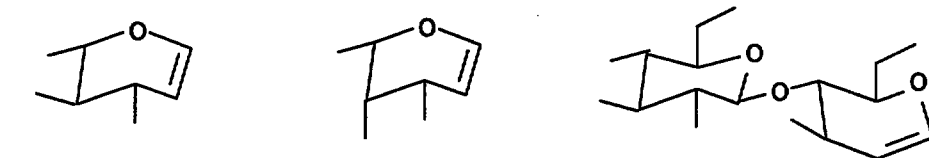
Examples of radicals X are the following structures, the terminal
 lines in each case denoting the free valencies.



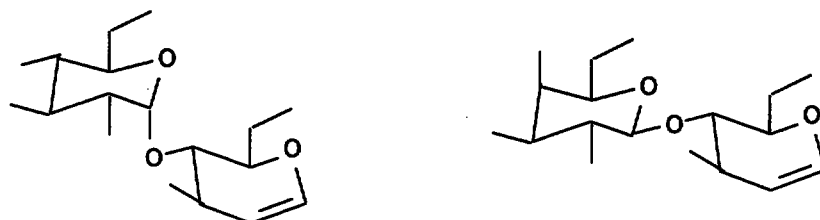
5



10



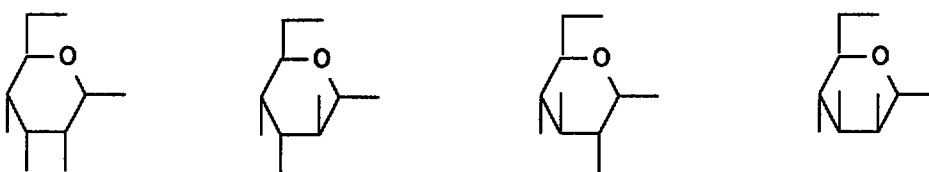
15



20



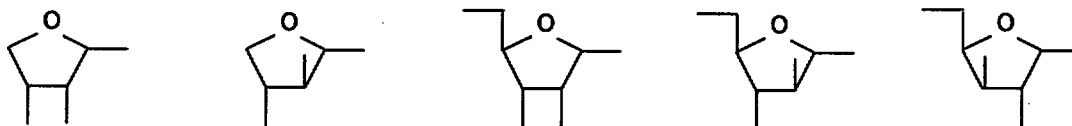
25



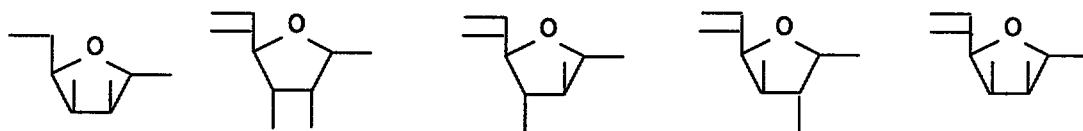
30



35



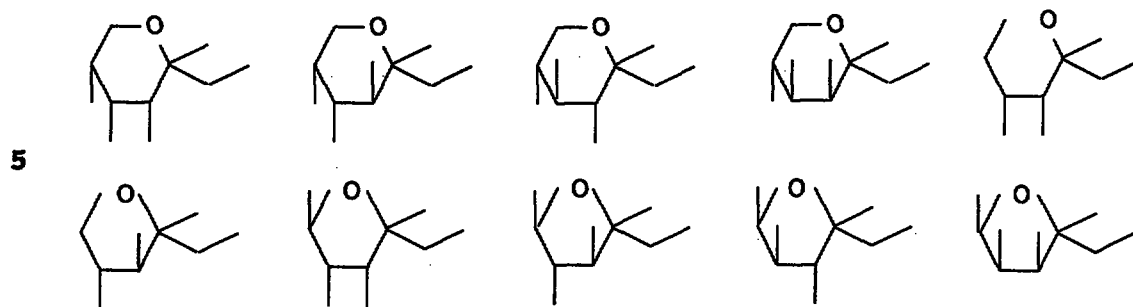
40



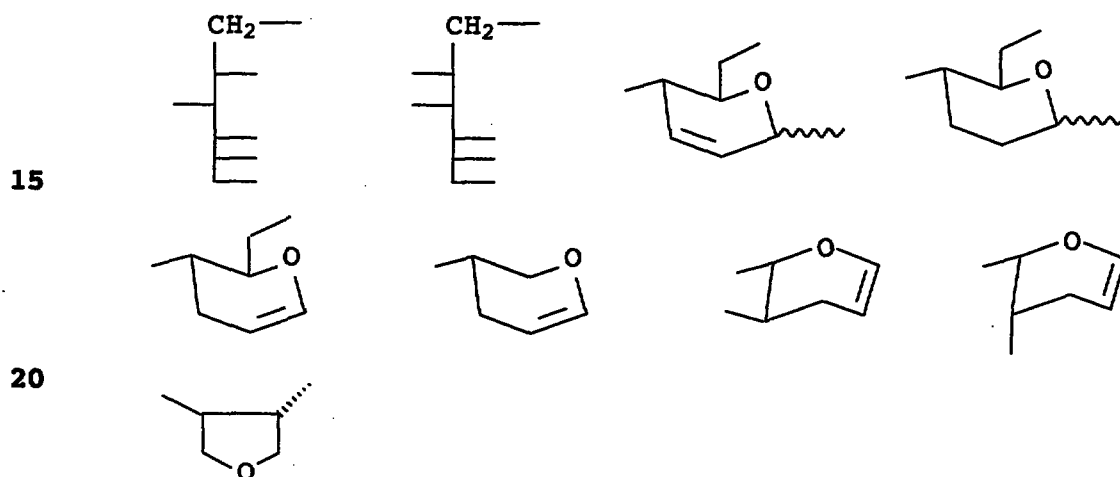
45



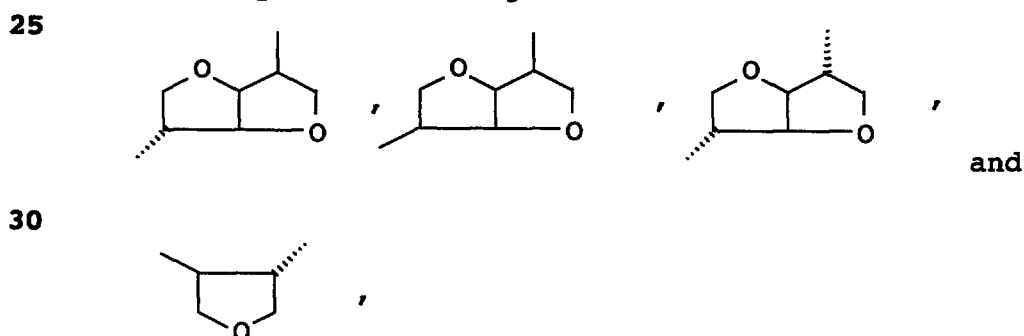
12



10

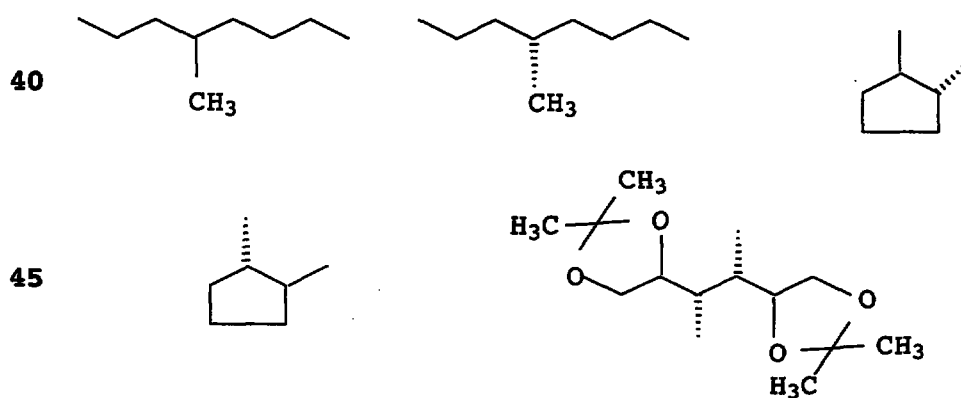


Particular preference is given to



35

Also suitable are chiral groups containing the following structures:



Further examples are given in EP-A 0 739 403.

R can be hydrogen and also methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl,
5 n-butyl, isobutyl, sec-butyl and tert-butyl;

n is preferably 2.

Among the achiral liquid-crystalline polymerizable monomers b),
10 particularly suitable examples for the cholesteric liquid-crystalline composition are those of the general formula II

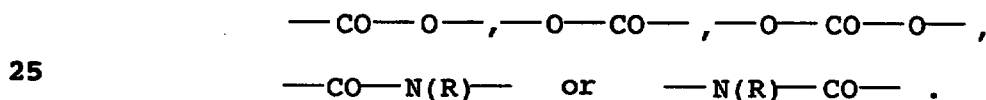


15

where

20 Z^2 and Z^3 are polymerizable groups or contain a polymerizable group, and

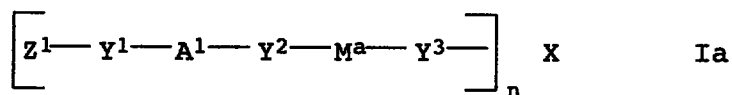
Y^4, Y^5, Y^6 and Y^7 are chemical bonds, oxygen, sulfur,



The polymerizable groups, bridging links Y^4-Y^7 , spacers and meso-
genic groups are subject to the same preferences as for the cor-
30 responding variables in the general formula I.

In addition to an achiral liquid-crystalline monomer, the chole-
steric liquid-crystalline composition b) contains a chiral com-
pound, preferably of the formula Ia

35



where $Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1, X$ and n are as defined above and M^a is a
40 divalent radical containing at least one heterocyclic or isocy-
clic ring system.

In this context, the molecule section M^a resembles the mesogenic
groups described, since in this way particularly good compatibi-
45 lity with the liquid-crystalline compound is achieved. However, M^a
need not actually be mesogenic, since the compound Ia is intended
to bring about an appropriate twisting of the liquid-crystalline

phase merely by means of its chiral structure. Preferred ring systems in M^a are the abovementioned structures T.

The polymerizable mixture can be processed to give pigment particles of defined structure in two ways. Either the mixture is applied to a surface provided with indentations and is then polymerized, or the forming operation takes place by a printing technique, in which the mixture is printed onto a smooth surface and then polymerized.

10

For the latter case, a variety of printing techniques are suitable which enable application of ink in the size and form which is desired for the pigment. Suitable examples are offset, screen, relief, gravure and flexographic printing. The important factor is that suitable auxiliaries are used to adjust the viscosity to a level where the mixture can be printed without running. In the case of cholesteric liquid-crystalline pigments, additional care should be taken that the auxiliaries do not adversely affect the liquid-crystalline structure and that spontaneous orientation of the liquid crystals on the surface is possible. Suitable auxiliaries are specified in the prior German Patent Application 19532419.6.

The term smooth surface implies a surface which has no indentations in the order of size of the pigment particles which are to be produced, and which is not absorbent. Examples of suitable surfaces are those of plastic films or metal sheets.

For the production of pigment particles by application of a polymerizable mixture to a surface provided with indentations, a particularly suitable surface is that of films, especially plastic films, since these can easily be structured in the desired manner. Suitable methods of structuring, ie. the production of the indentations, are the methods known for the production of printing plates, for example.

The indentations may be on a planar surface but can also, preferably, be on the surface of a rotatable roller. In this way the pigment particles can be produced in a continuous process. A preferred process for producing pigment particles comprises introducing the polymerizable mixture continuously into indentations on the surface of a rotating roller or of a roller belt, polymerizing it by exposure to light and then removing it from the surface of the roller or roller belt by means of a suction or brushing device. In this context, the dimension of the roller and its rotational speed should be chosen such that the liquid polymerizable mixture applied has through-cured sufficiently before it

reaches the concluding suction or brushing station. Other factors affecting this, of course, are the intensity of exposure, the length of the exposure section and the temperature, for example. In order to obtain good throughput and a rapid polymerization rate, it is often advantageous to carry out polymerization at relatively high temperatures, for example at 30-150°C, especially 50-100°C. However, the process can also be carried out at other temperatures, with the ambient temperature normally being sufficient.

10

The exposure light source depends on the nature of the polymerizable groups and the photoinitiator possibly used. Suitable exposure light sources are all those which can be used in plastics technology.

15

The polymerizable mixture can be polymerized not only by exposure to light but also by electron beams, or, given appropriate polymerizable groups, can be induced thermally.

20 The pigment particles produced by the novel process can have various forms and sizes. A plateletlike structure is particularly advantageous for pigments whose perceived color is based on interference effects. In the case of these pigments, the perceived color depends on the viewing angle. The plateletlike structure enables a uniform arrangement of the pigment particles in the colored layer, giving rise to the same kind of reflection from numerous pigment particles and thus to a homogeneous perceived color.

30 A particular advantage of the novel process is the possibility of producing pigment platelets of identical form and size. The identical form of the novel pigments, especially the interference pigments, gives the perceived color a particular brilliance.

35 The novel pigments are suitable for use as color-imparting constituents of coating compositions such as printing inks, emulsion paints and lacquers. Such coating compositions may include further customary additives. Examples of suitable additives are given in the prior German Patent Application 19532419.6, to which
40 express reference is made. Paints containing the novel pigments are particularly suitable for painting commodity articles, especially vehicles such as cars, motorbikes, etc.

A preferred device for producing pigment particles comprises
45

16

- a rotating roller or a roller belt with a surface containing indentations in the form of the desired pigment particles,
- 5 - a device for applying a polymerizable mixture containing a dye or an interference colorant to the roller or the roller belt,
- a device for exposing the polymerizable mixture to light, and
- 10 - a device for removing the polymerized pigment particles from the indentations in the roller or roller belt and for collecting the pigment particles.

15

20

25

30

35

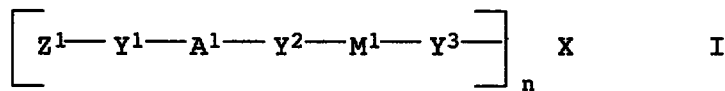
40

45

We claim:-

1. A process for producing pigment particles, which comprises applying a polymerizable mixture containing a dye or an interference colorant either to a surface provided with indentations in the form of the desired pigment particles, polymerizing the mixture and then removing the polymerized pigment particles from the indentations, or to a smooth surface in the form of the desired pigment particles, this form being predetermined in a known manner by means of a printing technique, polymerizing the mixture and then removing the polymerized pigment particles from the surface, with the exception of the production of pigment particles having a cholesteric liquid-crystalline order structure by offset printing.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the polymerizable mixture comprises a cholesteric liquid-crystalline composition as interference colorant.
3. A process as claimed in claim 2, wherein the cholesteric liquid-crystalline composition comprises the following components:
 - a) at least one chiral liquid-crystalline polymerizable monomer, or
 - b) at least one achiral liquid-crystalline polymerizable monomer and a chiral compound.
4. A process as claimed in claim 3, wherein the chiral liquid-crystalline polymerizable monomers a) have the structure of the general formula I

35



where:

40

848/95 Me/sm 26.01.1996

45

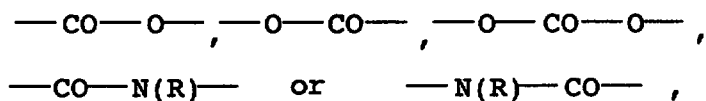


2

Z^1 is a polymerizable group or a radical which carries a polymerizable group,

Y^1, Y^2 and Y^3 are chemical bonds, oxygen, sulfur,

5



10

A^1 is a spacer,

M^1 is a mesogenic group,

X is an n-valent chiral radical,

15

R is hydrogen or C_1 - C_4 -alkyl,

n is 1 to 6,

20

and Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1 and M^1 can be identical or different.

5. A process as claimed in claim 3, wherein the achiral liquid-crystalline polymerizable monomers b) have the structure of the general formula II

25



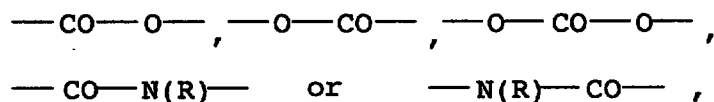
30

where

Z^2 and Z^3 are polymerizable groups or contain a polymerizable group,

35

Y^4, Y^5, Y^6 and Y^7 are chemical bonds, oxygen, sulfur,



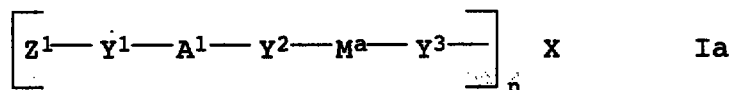
40

A^2 and A^3 are spacers, and

M^2 is a mesogenic group.

- 45 6. A process as claimed in claim 3, wherein the chiral compounds b) are of the general formula Ia





- 5 where Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , A^1 , X and n are as defined above and M^a is a divalent radical containing at least one heterocyclic or isocyclic ring system.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the
10 surface provided with indentations is a film.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein the indentations are on the surface of a rotatable roller.
- 15 9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the polymerizable mixture is polymerized by means of light.
10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein the polymerizable mixture is introduced continuously into indentations on the surface of a rotating roller or of a roller
20 belt, polymerized by exposure to light and then removed from the surface of the roller or the roller belt by means of a suction or brushing device.
- 25 11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, wherein the pigment particles have a plateletlike structure.
12. Pigment particles obtainable by a process as claimed in any of claims 1 to 11.
- 30 13. A coating composition comprising pigment particles as claimed in claim 12.
14. A device for producing pigment particles, comprising
35
- a rotating roller or a roller belt with a surface containing indentations in the form of the desired pigment particles,
 - a device for applying a polymerizable mixture containing a dye or an interference colorant to the roller or the roller
40 belt,
 - a device for exposing the polymerizable mixture to light, and
 - 45 - a device for removing the polymerized pigment particles from the indentations in the roller or roller belt and for collecting the pigment particles.



Production of pigment particles

Abstract

5

Process for producing pigment particles, which comprises applying a polymerizable mixture containing a dye or an interference colorant either to a surface provided with indentations in the form of the desired pigment particles, polymerizing the mixture and then removing the polymerized pigment particles from the indentations, or to a smooth surface in the form of the desired pigment particles, this form being predetermined in a known manner by means of a printing technique, polymerizing the mixture and then removing the polymerized pigment particles from the surface, with the exception of the production of pigment particles having a cholesteric liquid-crystalline order structure by offset printing.

20

25

30

35

40

45



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09B 67/02, 67/42, C09K 19/00, 19/52, B29C 35/00, B01J 2/12, 2/26, B29B 9/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/27251
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Juli 1997 (31.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00280 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1997 (22.01.97) (30) Prioritätsdaten: 196 02 795.0 26. Januar 1996 (26.01.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUHMACHER, Pe- ter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). FAUST, Tillmann [DE/DE]; Parkweg 4, D-67256 Weisenheim (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). OS- TERTAG, Werner [DE/DE]; Oberer Bergelweg 2, D-67269 Grünstadt (DE). SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Lisztstrasse 26, D-95444 Bayreuth (DE). GIESA, Reiner [DE/DE]; Lotzbeckstrasse 87, D-95445 Bayreuth (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PIGMENT PARTICLES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PIGMENTPARTIKELN			
(57) Abstract			
A process is disclosed for producing pigment particles and is characterised in that: either a polymerisable mixture containing a dye or interference colouring agent is applied to a surface with recesses in the shape of the desired pigment particles, and is then polymerised, the polymerised pigment particles being afterwards removed from the recesses; or said polymerisable mixture is applied to a smooth surface in the shape of the desired pigment particles, the shape being set in the known way by a printing process, and then polymerised, the polymerised pigment particles being subsequently removed from the surface (not including the production by offset printing of pigment particles of cholesteric-liquid crystalline structure).			
(57) Zusammenfassung			
Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare Mischung, welche einen Farbstoff oder ein Interferenzfarbmittel enthält, entweder auf eine mit Vertiefungen in der Form der gewünschten Pigmentpartikel versehene Oberfläche aufträgt, die Mischung zur Polymerisation bringt und anschließend die polymerisierten Pigmentpartikel aus den Vertiefungen entfernt, oder auf eine glatte Oberfläche in der Form der gewünschten Pigmentpartikel, wobei diese Form in bekannter Weise durch ein Druckverfahren vorgegeben wird, aufträgt, die Mischung zur Polymerisation bringt und anschließend die polymerisierten Pigmentpartikel von der Oberfläche entfernt, ausgenommen die Herstellung von Pigmentpartikeln mit cholesterisch-flüssigkristalliner Ordnungsstruktur durch Offsetdruck.			