Effekte sichten und beziffern

cis- und trans-Geometrien bei farbmetrischer Beurteilung von Effektpigmenten

Werner Rudolf Cramer, Münster

Die Anwendung von effektpigmentierten Lacken nimmt immer stärker zu; dieses gilt sowohl für den automobilen als auch für den industriellen Einsatz. Für die verwendeten Pigmente verlangt die Qualitätskontrolle eine exakte Beschreibung ihrer farbmetrischen Daten. Gerade dieses gestaltet sich bei Effektpigmenten als schwierig. Die optischen Besonderheiten könnten mit cis- und trans-Messgeometrien genau erfasst werden.

Moderne Effektpigmente zeichnen sich durch die optische Eigenschaft der Interferenz aus, die sie deutlich von den absorbierenden Buntpigmenten unterscheidet. Bezüglich ihres Aufbaues lassen sie sich in verschiedene Typen einteilen.

Drei verschiedene Effektpigmenttypen

Zu den klassischen Vertretern gehören die Perlglanzpigmente, die aus einem Glimmerplättchen als innerem Kern und einer starkbrechenden Ummantelungsschicht bestehen. Als starkbrechende Materialien werden insbesondere Titandioxid und/oder Eisenoxid eingesetzt, mit denen im nasschemischen Prozess die Glimmerplättchen belegt werden. Verwendet man Titandioxid, so erhält man bei geringer Schichtdicke der Belegung silberweiße Farben. Höhere Schichtdicken führen zu gelben, roten, blauen und dann grünen Interferenzpigmenten [1]. Diese Pigmente sind transparent und zeigen auf der Seite, die der Lichtquelle gegenüberliegt, die entsprechende Komplementärfarbe zur jeweiligen Reflexionsfarbe.

Mit Eisenoxid lassen sich rote und kupferfarbene Pigmente herstellen. Die Kombination beider Metalloxide erzeugt goldfarbene Pigmente, die wie die roten auch geringe absorbierende Eigenschaften besitzen.

Glimmer hat nicht immer eine tragende Rolle

Neue Entwicklungen auf der Basis von Aluminium- und Siliciumdioxid werden unter den Markenbezeichnungen „Xirallic“ beziehungsweise „Colorstream“ von Merck angeboten. Anstelle des natürlichen Glimmers dienen die beiden genannten Oxide als Trägerplättchen für die Belegung mit Metalloxiden [2].

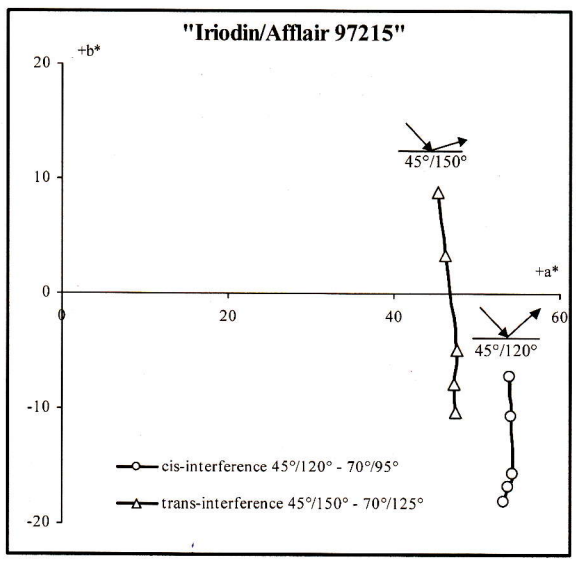


Abb. 1: Interferenzlinien des „Iriodin Perlrot 97215“ von 45° bis 70° Beleuchtung und konstantem Differenzwinkel von 15° in cis- und trans-Stellung

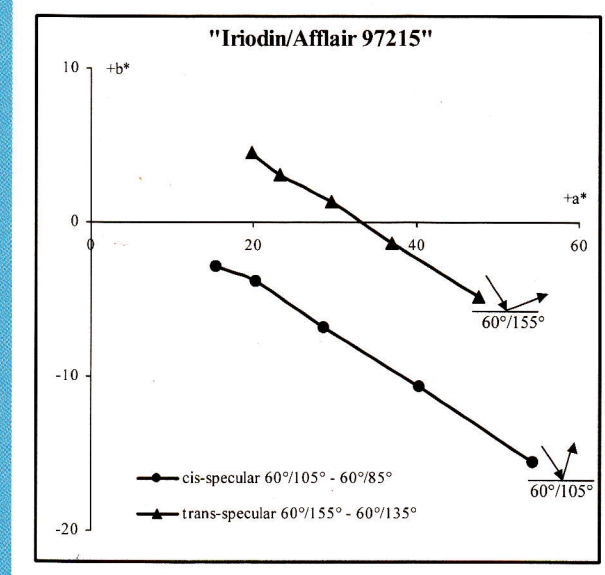


Abb. 2: Glanzlinien des „Iriodin Perlrot 97215“ bei konstanter Beleuchtung von 60° und variierten cis- und trans-Differenzwinkeln

Der zweite Typ von Interferenzpigmenten besitzt einen inneren Reflektor, den die einfallenden Lichtstrahlen nach Durchdringen verschiedener Schichten erreichen und der sie wieder reflektiert. In der Regel wird hier Aluminium verwendet, wie beispielsweise bei den „ChromaFlair"- und „SpectraFlair"-Pigmenten (Flex Products) als dritter Schicht, die auf eine Folie aufgedampft wird [3]. Ebenfalls im Vakuum hergestellt werden „Variocrom"-Pigmente (BASF), die auch zu diesem Pigmenttyp gezählt werden [4].

Zum dritten Pigmenttyp zählen „Helicone" (Wacker Chemie), die auf flüssig-kristallinen Eigenschaften beruhen. Es handelt sich hierbei um polymere Einbettungen, die eingefroren sind und damit keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigen. Ihr Farbwechsel beruht ebenfalls auf Interferenzen und steht im direkten Zusammenhang mit dem sichtbaren Farbspektrum.

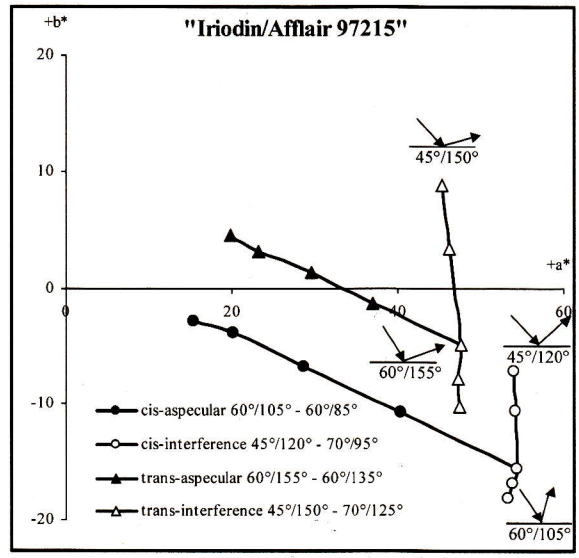


Abb. 3: Komplette Darstellung des „Iriodin Perlrot 97215" mit Interferenz- und Glanzlinien in cis- und trans-Stellung

Bei visueller Abmusterung ändert sich Beleuchtungs- und Differenzwinkel

Die visuelle Prüfung eines lackierten Musterbleches geschieht meist unkontrolliert durch hin und her kippen, um die noch unbekannte Farbe zu beobachten. Bei der vergleichenden Abmusterung, bei der ein lackiertes Standardblech mit dem Musterblech zusammen betrachtet werden, geschieht dieses unter dem Aspekt, farbliche Abweichungen zu erfassen. Hierbei werden beide Bleche nebeneinander gehalten und so lange hin und her gekippt, bis sich Unterschiede zeigen.

In der Regel gibt es zwei Hauptpositionen zur Beurteilung der Bleche. Zum einen wird das Blech oder die Bleche zur Lichtquelle gehalten, die entweder durch Nordlicht eines Fensters oder durch ein wählbares Licht in einem Beobachtungskasten dargestellt wird. In beiden Fällen wird das Blech schräg von oben beobachtet.

Zum anderen wird das Blech oder die Bleche mit dem Rücken zur Lichtquelle, z. B. dem Laborfenster betrachtet, wobei diese in Kopfhöhe oder höher gehalten werden.

In diesen Hauptpositionen werden die Bleche hin und her gekippt, um den Farbwechsel möglichst ausreichend zu erfassen. Entwickelt haben sich diese Beobachtungsweisen aus dem Umgang mit Bunt- und Aluminiumfarben, für Interferenzfarben sind sie aber unzureichend: Interferenzpigmente erzeugen ihre Farben in Abhängigkeit des Beleuchtungs- und Beobachtungswinkels. So kann sich ihre Farbe durchaus von Gelb über Rot, Violett und Blau bis Grün ändern, wenn sich der Winkel des einfallenden Lichtes von steil bis flach ändert und die Differenz des Beobachtungswinkels zum Glanzwinkel konstant bleibt. Stellt man diesen Farbwechsel in einem a*b*-Diagramm dar, so ergibt sich die für dieses Pigment typische Interferenzlinie (interference line). Beim manuellen Kippen werden aber Beleuchtungs- und Differenzwinkel geändert. Richtigerweise sollte aber ein Musterblech in horizontaler Ausrichtung von oben nach unten bewegt werden, wobei die Lichtquelle dem Beobachter gegenüberliegt [5, 6].

Gesicherte Aussage über Farbwechsel nur bei genauen Messgeometrien

Wie Metallicfarben (Aluminiumpigmente) werden auch Interferenzfarben bei konstantem Beleuchtungs- und variiertem

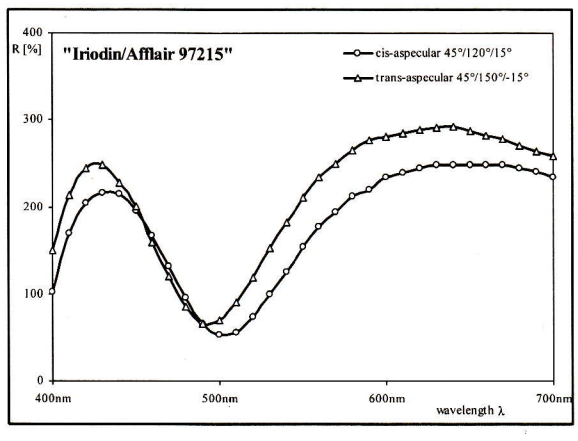


Abb. 4: Reflexionskurven bei 45° Beleuchtung und cis- beziehungsweise trans-Differenz von 15° zum Glanzwinkel

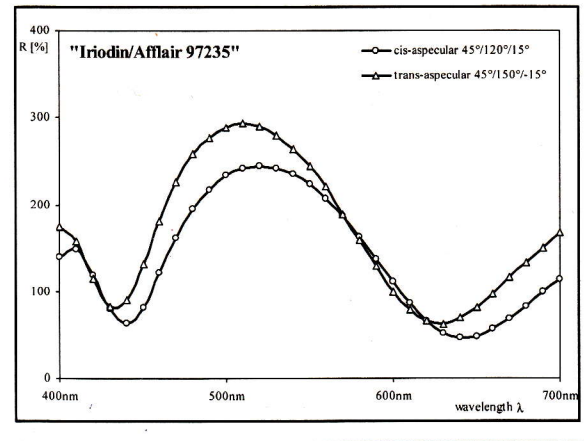


Abb. 5: Reflexionskurven des „Iriodin Perlgrün 97235" bei 45° Beleuchtung und Differenzwinkeln von 15° (cis) und -15° (trans) vom Glanz

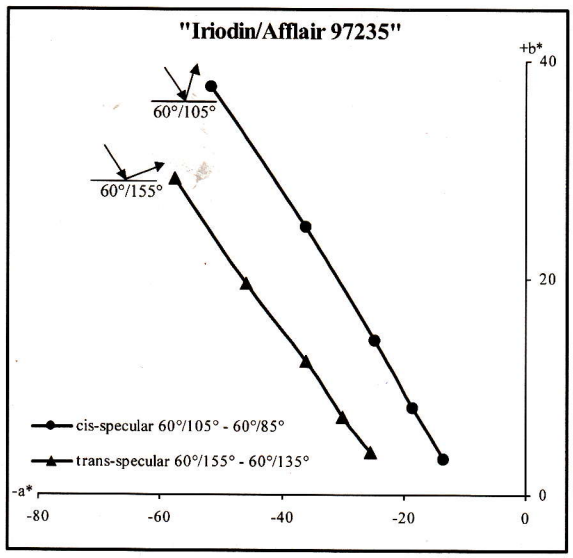


Abb. 6: cis- und trans-Glanzlinien vom „Iriodin Perlgrün 97235" bei 60° Beleuchtung und Differenzwinkeln von 15° bis 35° vom Glanz

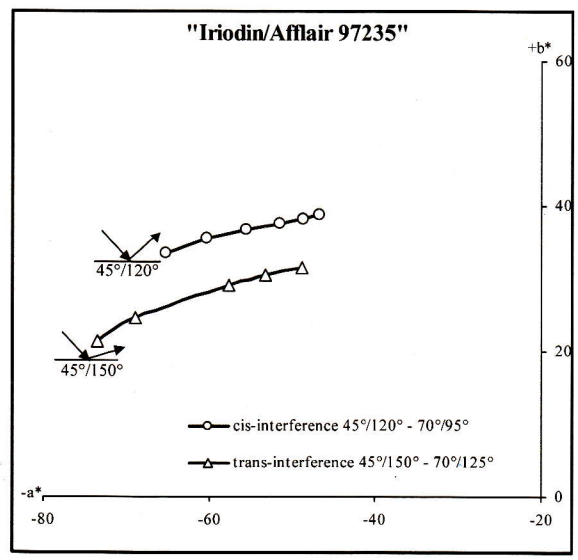


Abb. 7: Interferenzlinien bei variierter Beleuchtung von 45° bis 70° und konstantem Differenzwinkel von 15° cis beziehungsweise trans

Beobachtungswinkel betrachtet. Im a*b*-Diagramm ergibt sich hierbei die Glanzlinie (aspecular line), die für einen bestimmten Beleuchtungswinkel charakteristisch ist. Beim Kippen eines lackierten Musterbleches wird zwar der Beobachtungswinkel verändert, gleichzeitig aber auch der Beleuchtungswinkel. Für die Beurteilung von Interferenzfarben sind hier genaue Kenntnisse der Messgeometrien notwendig, um sichere Aussagen über die Farbwechsel zu machen. Hinzu kommt noch der Aspekt, dass Kipppositionen eingenommen werden, bei denen der Beobachtungswinkel auf der Seite der Beleuchtung (cis-Seite) oder auf der gegenüberliegenden Seite (trans-Seite) liegt.

Genaue farbmetrische Beurteilung heute nur für Glanzlinie möglich

Wie beschrieben ergeben sich aus den optischen Eigenschaften zwei grundlegende Betrachtungs- und Messmethoden für Interferenzpigmente: Zum einen betrachtet man sie bei konstantem Differenzwinkel zwischen Glanz- und Beobachtungswinkel, wobei der Winkel der Beleuchtung geändert wird (interference line). Sinnvoll sind hierbei Differenzwinkel von 10° oder 15° vom Glanzwinkel. Kleinere Differenzwinkel führen zu falschen Messergebnissen durch störendes Glanzlicht.

Zum anderen lässt man den Beleuchtungswinkel konstant bei beispielsweise 45° und ändert dann den Differenzwinkel zum Glanzwinkel (aspecular line) [7, 8].

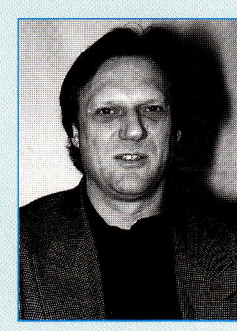
Von den Messgeräten, die zur Zeit angeboten werden, lässt sich keines für die Messung der interference line einsetzen. Für die Messung der aspecular line eignen sich beispielsweise Messgeräte wie das „X-Rite MA68II" oder das „MacBeth 640, 641, 642", die jeweils bei 45° beleuchten. Bei dem „MultiFlash MF45" von Optronic wird bei 45° konstant beobachtet, während achtfach unter verschiedenen Winkeln beleuchtet wird. Bei diesem Gerät stellt sich aber eine Besonderheit dar, die bei den weiteren Ausführung vorgestellt werden soll: Bei dessen Anordnung der Messgeometrien wechselt der Beobachtungswinkel von der cis- zur trans-Position [9, 10, 11].

Eigenschaften der Interferenzpigmente mit cis- und trans-Messungen bewerten

Sowohl bei der Messung der interference line als auch der aspecular line besteht die Möglichkeit, diese in der cis- oder

Winkeldefinitionen der Beleuchtung und Beobachtung

Sie beziehen sich im folgenden auf die Probenhorizontale, wobei der Bereich zwischen 0° und 180° liegt. Obwohl diese Definition nicht der üblichen in der Optik entspricht - hier wird die Normale, das senkrechte Lot mit 0° angenommen und von dort die Winkel berechnet - erweist sie sich bei mehrwinkligen Messungen als vorteilhaft. So können Reihenmessungen besser und systematisch erfasst werden. Eine Beleuchtung mit einem Winkel von 25° von der Probenhorizontalen führt zu einem Glanzwinkel von 155°. Ist die Beobachtung 15° vom Glanzwinkel (aspecular) entfernt, so entspricht der Beobachtungswinkel 140° zur Probenhorizontalen. Und hieraus ergibt sich die Angabe 25°/140° (Beobachtung/Beleuchtung). Die cis- und trans-Geometrien sind in *Tab. 1* und 2 aufgeführt.



Werner Rudolf Cramer, 1949 geboren, studierte Chemie an der Westfälischen Wilhelms-Universität in Münster. Er ist als freier Berater und Fachjournalist tätig. Seine Schwerpunkte liegen im Bereich der Effektpigmente, ihrem Mischverhalten und ihrer Farbmessung.

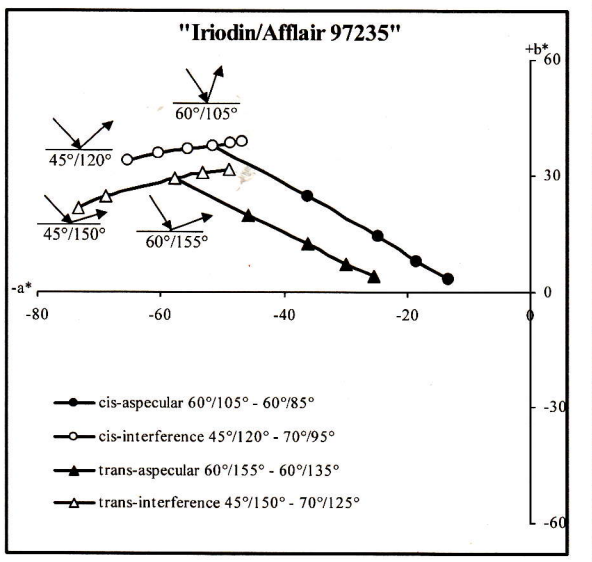


Abb. 8: Gegenüber den cis-Werten sind die entsprechenden trans-Werte zum kürzerwelligen verschoben: Die cis-Kurven weisen stärker ins Gelbgrüne

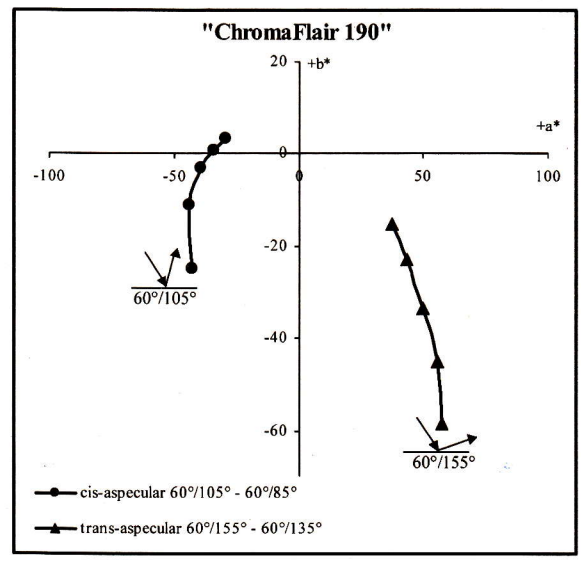


Abb. 9: Glanzlinien in cis- und trans-Stellungen des „ChromaFlair 190" stehen sich in den Quadranten des a*b*-Diagramms gegenüber

trans-Position vom Glanzwinkel auszuführen. Zwischen den Ergebnissen beider Position gibt es Unterschiede, die deutlich auf die optischen Eigenschaften der Interferenzpigmente hinweisen [12, 13].

Bei den üblichen Messverfahren werden diese Einstellungen nicht berücksichtigt und beachtet. Und da keine Vergleichsmessungen mit den zur Zeit angebotenen Geräten möglich sind, lassen sich hierüber auch keine Aussagen machen. Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden mit dem Laborgerät „GK 311/M" von Zeiss erzielt. Bei diesem Gerät, das seit einigen Jahren nicht mehr gebaut wird, lassen sich Beleuchtung und Beobachtung unabhängig von einander einstellen. Aufgrund der Mechanik können beide Einheiten bis auf 25° gesenkt werden, wobei ein Abstand von mindestens 20° zwischen beiden einzuhalten ist.

cis-Messungen bewerten stärker den bläulichen Anteil eines roten Interferenzpigmentes

Das „Iriodin Ultra Perlrot 97215" (Merck) zeigt die typischen Eigenschaften eines transparenten Perlglanzpigmentes: Von steiler zu flacher Beleuchtung (Bezug: Probenhorizontale) verschiebt sich seine Farbe vom bläulichen zum gelblichen Rot, wenn man den Differenzwinkel konstant hält. Trägt man es auf einen weißen Untergrund auf, so erkennt man ab 30° vom Glanzwinkel (aspecular) die grüne Transmissionsfarbe, die vom weißen Untergrund reflektiert wird [14].

Bei den Messungen wurde der Beleuchtungswinkel von 70° auf 45° schrittweise geändert. Der Differenzwinkel zum Glanz wurde konstant bei 15° gehalten. Bei den cis-Messungen wurden die Geometrien 45°/120° bis 70°/95° und bei der trans-Messungen die Geometrien 45°/150° bis 70°/125° angefahren. Die Ergebnisse im a*b*-Diagramm zeigen eine stärkere Ausrichtung der cis-Beobachtung im bläulichen Rotbereich (*Abb. 1*). Beide Kurven verlaufen nahezu parallel, was auch bei den Ergebnissen der aspecular-Messungen der Fall ist. Hier wurde ausgehend von einem Beleuchtungswinkel von 60° (= 30° zum Lot) der Differenzwinkel von 15° schrittweise vergrößert. Die aspecular-Kurve der trans-Messungen ist stärker zu gelblichen Rottönen verschoben (*Abb. 2*).

Fasst man die verschiedenen Kurven in einem Diagramm zusammen (*Abb. 3*), so sind die Unterschiede zwischen den cis- und trans-Messungen deutlich erkennbar (*Abb. 3*). Die Verschiebung der Farbwerte lässt sich auch anhand der Reflexionswerte beschreiben (*Abb. 4*). Gegenüber der cis-Messung verschieben sich die Reflexionswerte der trans-Messung zum kurzwelligen Bereich.

Tab. 1: Zusammenfassung der Messgeometrien bei konstanter Beleuchtung von 60° (illumination). Durch Änderung des Beobachtungswinkels (viewing) ändert sich ebenfalls der Differenzwinkel (aspecular) zum Glanz (specular)

	Aspecular shift 60°-illumination			
illumination	specular	viewing	aspecular	side
60°	120°	105°	15°	cis
60°	120°	100°	20°	cis
60°	120°	95°	25°	cis
60°	120°	90°	30°	cis
60°	120°	85°	35°	cis
60°	120°	135°	-15°	trans
60°	120°	140°	-20°	trans
60°	120°	145°	-25°	trans
60°	120°	150°	-30°	trans
60°	120°	155°	-35°	trans

Interferenz- und Glanzlinien verlaufen beim grünen Interferenzpigment parallel

Dieses „Ultra Perlgrün 97235“ (Merck) ist mit dem „Iriodin Perlrot 97235“ vergleichbar. Es ist ebenfalls transparent und besteht aus einem Glimmerkern, der mit Titandioxid ummantelt ist. Allerdings ist die Schichtdicke größer, weshalb dieses Perlglanzpigment grün reflektiert. Aufgetragen über einem weißen Untergrund wird hier ab 30° vom Glanzwinkel (aspecular) die rote Transmissionsfarbe von diesem reflektiert.

Die Messungen erfolgten in der gleichen Weise wie beim Perlrot, jeweils die Interferenzreihe bei einem Differenzwinkel von 15° und die Glanzreihe bei einer Beleuchtung von 60°.

Auch bei diesem Pigment verschieben sich die Reflexionswerte zum kürzerwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums, wenn in trans-Stellung gemessen wird (*Abb. 5*). Sowohl die Interferenz (interference line)- als auch die Glanzlinien (aspecular line) verlaufen bei diesem Perlglanzpigment jeweils parallel zueinander (*Abb. 6* und *7*). Allerdings verlaufen die jeweiligen cis-Kurven stärker im gelblichen Grünbereich: Die Verschiebung zum Kurzwelligen bedingt beim Perlrot einen stärkeren Gelbanteil und beim Perlgrün einen stärkeren Blauanteil. Umgekehrt verschiebt sich das Perlrot mehr zum Bläulichen und das Perlgrün mehr zum Gelblichen, wenn die Geometrien von der trans- zur cis-Stellung wechseln (*Abb. 8*).

Tab. 2: Messgeometrien bei variierter Beleuchtung (illumination) und konstantem Differenzwinkel (aspecular) vom Glanz (specular)

Interference shift 15°/-15° aspecular				
illumination	specular	viewing	aspecular	side
45°	135°	120°	15°	cis
50°	130°	115°	15°	cis
60°	120°	105°	15°	cis
65°	115°	100°	15°	cis
70°	110°	95°	15°	cis
45°	135°	150°	-15°	trans
50°	130°	145°	-15°	trans
60°	120°	135°	-15°	trans
65°	115°	130°	-15°	trans
70°	110°	125°	-15°	trans

Derartige Spektralverschiebungen treten auch bei den Interferenzmessungen auf, bei denen bei konstantem Differenz- und verändertem Beleuchtungswinkel gemessen wird: Je flacher das Pigment beleuchtet wird, desto stärker verschiebt sich sein Maximum und seine Farbe zum kürzerwelligen Bereich (*Abb. 7*) [15].

Multischichteffektpigmente auch visuell eindeutig zu interpretieren

Dieses Pigment zeigt einen Farbdurchlauf durch drei Quadranten des a*b*-Koordinatensystems. Aufgrund dieser bunten Eigenschaft eignet es sich sowohl für die Nachstellung visueller als auch instrumenteller Messgeometrien.

Lässt man den Differenzwinkel zum Glanzwinkel konstant und ändert die Beleuchtung zu flacheren Winkeln, so verschiebt sich die Farbe dieses Pigmentes von Grün über Blau, Violett und Rot zum Gelben (interference line).

Bei konstantem Beleuchtungswinkel und variablen Differenzwinkel tendieren die Farben zum Unbunten (aspecular line). Bei flacher Beleuchtung wird hierbei der rote Bereich, bei steiler der violette durchfahren (*Abb. 9*).

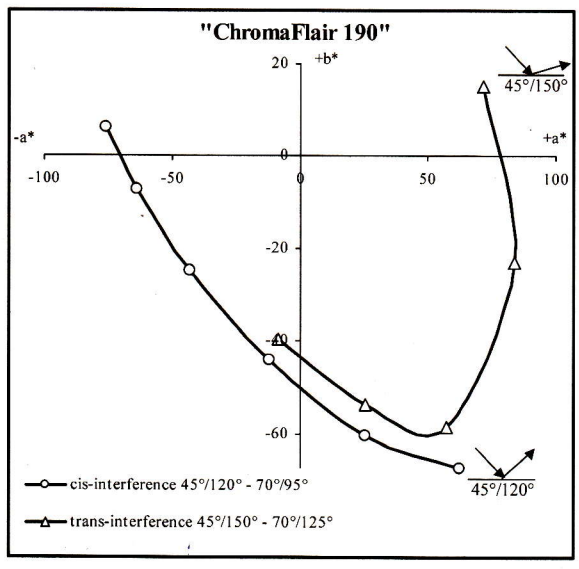


Abb. 10: „ChromaFlair 190“ besitzt einen deutlichen Farbwechsel, wenn der Beleuchtungswinkel geändert und der Differenzwinkel konstant gehalten wird

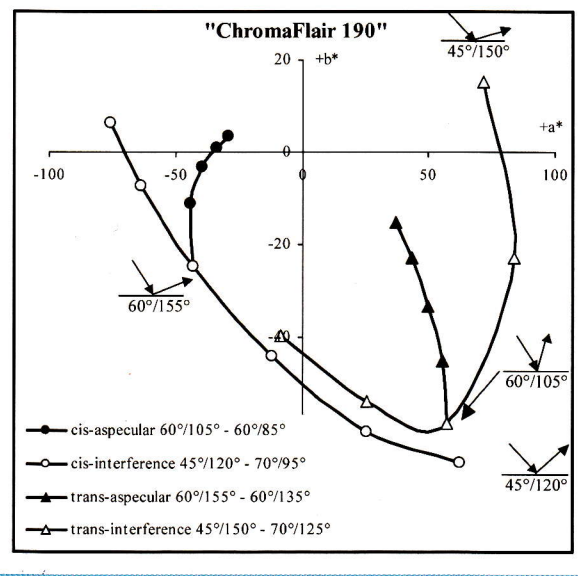


Abb. 11: Die starke Verschiebung der Maxima – gemessen jeweils bei 45° Beleuchtung und cis- bzw. trans-Differenzwinkeln von 15° – zeigt sich bei den entsprechenden Reflexionskurven

Große Unterschiede bei Multischichteffektpigmenten in cis- oder trans-Messung

Unterscheidet man nun die Messungen in cis- und trans-Stellung, so fällt bei den Glanzlinien (aspecular line) der deutliche Abstand zwischen ihnen: In trans-Stellung liegen die Messwerte im violetten Bereich, während sie in cis-Stellung im blaugrünen Bereich liegen. Eine ähnliche Verschiebung erkennt man auch bei den Interferenzlinien (interference line), bei den die cis-Ergebnisse stärker im grünen Bereich liegen (*Abb. 10*). Das zusammenfassende Diagramm hebt den Unterschied deutlich hervor, wobei der Eindruck entsteht, beide Messreihen seien gespiegelt (*Abb. 11*). Dieser starke Unterschied zeigt sich auch im Reflexionsdiagramm. Hier sind die Messungen bei einem Beleuchtungswinkel von 45° und jeweils einem cis-/trans-Differenzwinkel von 15° dargestellt. Die trans-Reflexionskurve ist gegenüber der cis-Kuve um etwa 60 nm zum kürzerwelligen Spektralbereich verschoben (*Abb. 12*).

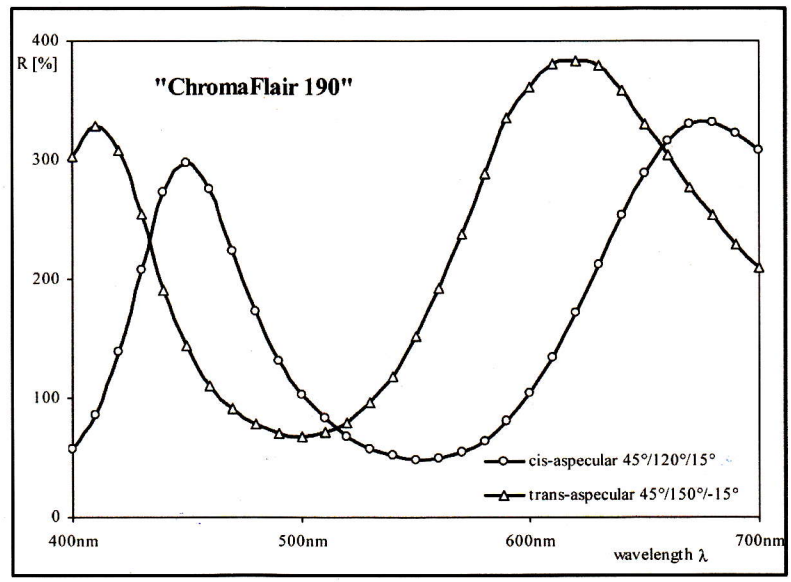


Abb. 12: Reflexionskurven bei 45° Beleuchtung und cis- bzw. trans-Differenz von 15° zum Glanzwinkel

Messergebnisse unterschiedlicher Gerätetypen nur bei gleicher Messgeometrie diskutierbar

In der Zusammenfassung der verschiedenen Kurven zeigt sich auch hier der grundsätzliche Unterschied zwischen der cis- und trans-Stellung bei den Messungen. Ein Wechsel der Stellung würde zu einem anderen Kurvenverlauf führen, der schwieriger zu diskutieren ist. Aus diesem Grund empfiehlt sich auf jeden Fall eine genaue Abstimmung der Messungen, damit die Ergebnisse unterschiedlicher Farbmessgeräte vergleichbar sind.

Ergebnisse auf einen Blick

Diese Messwertreihen zeigen einen kleinen Teil der Geometrien, die für Interferenzpigmente oder entsprechend pigmentierte Lacke eingesetzt werden können. Sie zeigen aber auch, dass die optischen Eigenschaften dieser Pigmentart einige Besonderheiten bieten. Sie müssen in zukünftige Festlegungen der Messgeometrien für Interferenzpigmente einbezogen werden, damit auch unterschiedliche Pigmente ausreichend erfasst werden können. Neben den instrumentellen Anforderungen gelten auch die an visuellen Beurteilungen. Auch hier müssen Verfahren entwickelt werden, die einen Abgleich mit den instrumentellen Verfahren erlauben.

Literatur

[1] *A. Huber,* Effektpigmente in Lacken, Phänomen Farbe (2000) 7+8, S. 20

[2] *S. R. Sharrock, N. Schuel,* New Effect Pigments based on SiO_2 and Al_2O_3 Flakes, ECJ (2000) 1-2, S. 105

[3] *M. Nofi,* ASTM-Präsentation Ft. Lauderdale, 1/2001

[4] *R. Schmidt et al.,* Optisch variable Glanzpigmente, FARBE&LACK 104 (1998) 5, S. 44

[5] *C. Schmidt, M. Friz,* Optical Physics of Synthetic Interference Pigments, Kontakte (1992) 2, S. 15

[6] *F. Hofmeister, R. Maisch, P. W. Gabel,* Farbmetrische Charakterisierung und Identifizierung von Mica -Lackierungen, FARBE&LACK 98 (1992) 8, S. 593

[7] *P. W. Gabel, F. Hofmeister, H. Pieper,* Interference Pigments as Focal Point of Color Measurement, Kontakte (1992) 2, S. 25

[8] *W. R. Cramer,* Extra measures, Polymers Paint Colour Journal, (2001) 11, S.18

[9] *W. R. Cramer, P. W. Gabel,* Effektvolles Messen, FARBE&LACK, 107 (2001) 1, S.42

[10] *W. R. Cramer, P. W. Gabel,* Measuring Special Effects, European Coatings Journal, (2001) 7-8, S.34

[11] *W. R. Cramer, P. W. Gabel,* Measuring Special Effects, Paint & Coatings Industry, (2001) 9, S.36

[12] *P. W. Gabel,* ASTM-Präsentation Ft.Lauderdale, 1/2001

[13] *W. R. Cramer,* ASTM-Präsentation Ft.Lauderdale, 1/2001

[14] *W. R. Cramer,* Effekte verändern die Farben, Fahrzeug + Karosserie, (2002) 2, S.18

[15] *W. R. Cramer,* Magical Mixtures, Paint & Coatings Industry, (1999) 9, S. 72

Noch mehr PERLGLANZPIGMENTE

Perlglanzpigmente
Roman Maisch, Ralf Glausch, Manfred Kieser, Gerhard Pfaff, Joachim Weitzel
Vincentz Verlag, ISBN 3-87870-429-1

Ein effektvolles Farbenspiel
Klaus Böhm, Gerhard Pfaff, Joachim Weitzel
FARBE&LACK 10/1999, S. 30

Zu bestellen bei: Ina Baatz, Tel. (05 11) 99 10-0 20; Fax (05 11) 99 10-0 29;
eMail: baatz@vincentz.de