

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. Januar 2007 (04.01.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/000233 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09C 1/00 (2006.01) C09D 11/02 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01) A61K 8/19 (2006.01)  
C09D 5/36 (2006.01) C09B 67/00 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/005566

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Juni 2006 (09.06.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2005 030 244.0 29. Juni 2005 (29.06.2005) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNIESS, Helge, Bettina [DE/DE]; Rudolf-Diesel-Strasse 15, 64331 Weiterstadt (DE). PFAFF, Gerhard [DE/DE]; Tannenstrasse 2d, 64839 Münster (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(54) Title: MIXTURE OF INTERFERENCE PIGMENTS

(54) Bezeichnung: MISCHUNG AUS INTERFERENZPIGMENTEN

(57) Abstract: The invention relates to a mixture of interference pigments. Said mixture comprises at least one interference pigment (A) comprising a substrate and a covering containing metallic iron, and interference pigment (B) comprising a substrate and a covering containing metallic tin and at least one metal oxide. The invention also relates to the use thereof in cosmetics, lacquers, paints, plastic materials, films, printed security documents, security characteristics in documents and identity cards, for dyeing seeds, for colouring food, for laser marking or in coatings for medicaments, and to the production of pigment preparations and dry preparations and cosmetics, lacquers, paints, plastic materials, films, documents and identity cards, seeds or food or coatings for medicaments, pigment preparations and dry preparations containing the inventive mixture.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung aus Interferenzpigmenten, wobei die Mischung mindestens ein Interferenzpigment A umfassend ein Substrat und eine metallisches Eisen enthaltende Beschichtung und ein Interferenzpigment B umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid enthält, deren Verwendung in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und Ausweisen, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung, zur Lasermarkierung oder in Arzneimittelüberzügen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten sowie Kosmetika, Lacke, Farben, Kunststoffe, Folien, Dokumente und Ausweise, Saatgut, Lebensmittel oder Arzneimittelüberzüge, Pigmentpräparationen und Trockenpräparate enthaltend die erfindungsgemäße Mischung.

WO 2007/000233 A1

### Mischung aus Interferenzpigmenten

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung aus Interferenzpigmenten, wobei die Mischung mindestens ein Interferenzpigment A umfassend ein  
5 Substrat und eine metallisches Eisen enthaltende Beschichtung und ein Interferenzpigment B umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid enthält, deren Verwendung in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und  
10 Ausweisen, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung, zur Lasermarkierung oder in Arzneimittelüberzügen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten sowie Kosmetika, Lacke, Farben, Kunststoffe, Folien, Dokumente und Ausweise, Saatgut, Lebensmittel oder Arzneimittelüberzüge, Pigmentpräparationen und  
15 Trockenpräparate enthaltend die erfindungsgemäße Mischung.

Mischungen von Interferenzpigmenten sind dem Fachmann bekannt und finden sich beispielsweise in unterschiedlichen Lackformulierungen im Bereich der Automobillackierungen.

20 Interferenzpigmente, und damit auch Mischungen dieser Pigmente, zeigen in Lackanwendungen oft nicht das gewünschte Deckvermögen, insbesondere dann, wenn sie auf semitransparenten oder transparenten Substraten, wie z.B. Glimmer,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beruhen. Um ein  
25 ausreichendes Deckvermögen zu gewährleisten, wird den Pigmentmischungen üblicherweise Ruß zugesetzt. Die Zumischung von Ruß hat aber den Nachteil, dass der Ruß aufgrund seines sehr starken Deckvermögens nur schlecht dosierbar ist. Nur eine geringe Überdosierung führt zu einer sehr starken Erhöhung des Deckvermögens, die wiederum  
30 dazu führt, dass zur Erzielung eines gewünschten Farbeindrucks eine gewollte gestalterische Einbeziehung des Untergrunds, auf den der Lack appliziert wird, stark erschwert, wenn nicht gänzlich unmöglich gemacht

wird. Die Einstellung eines vorgegebenen Deckvermögens für den aufzubringenden Lack ist damit nur schwer steuerbar.

5 Es bestand daher die Aufgabe Mischungen, insbesondere für Lackanwendungen, bereitzustellen, die die Einstellung eines vorgegebenen Deckvermögens erlauben und dabei attraktive optische Effekte zeigen.

10 Diese Aufgabe wird durch Mischungen gemäß der vorliegenden Erfindung erfüllt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach eine Mischung aus Interferenzpigmenten, wobei die Mischung mindestens ein Interferenzpigment A umfassend ein Substrat und eine metallisches Eisen enthaltende Beschichtung und ein Interferenzpigment B umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid enthält.

15 Mischungen gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich dadurch aus, dass das Deckvermögen, z.B. eines Lacks, gut gesteuert werden kann, das heißt ein gewünschter optischer Effekt kann unter Einbeziehung des Untergrunds, z.B. unter Einbeziehung des Farbeindrucks des Gegenstands  
20 oder vorherig aufgebrachtter farbgebender Schichten, einfacher und genauer eingestellt werden oder sogar überhaupt erst realisiert werden. Darüber hinaus wurde überraschenderweise gefunden, dass die Mischung gemäß der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu Mischungen enthaltend Ruß eine besonders gute Winkelabhängigkeit des Deckvermögens  
25 aufweist. So wird bei Betrachtung aus flachen Winkeln von mit der erfindungsgemäßen Mischung beschichteter Oberflächen eine höhere Transparenz beobachtet als bei Betrachtung aus steileren Winkeln. Dies führt insbesondere bei Dreischichtlackierungen, wie sie beispielsweise im Automobilbereich verwendet werden, zu besonders attraktiven Effekten.  
30 Mischungen gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich desweiteren dadurch aus, dass sie zur Ergänzung der gewünschten Effekte im Anwendungssystem ganz ohne Ruß bzw. mit, im Vergleich zu üblichen

Anwendungen, sehr geringen Rußzusätzen auskommen. Da der Zusatz von Ruß stets mit einem Glanzverlust des Interferenzpigmentes einhergeht, können mit den erfindungsgemäßen Mischungen hochglänzende Farbefekte, die gleichzeitig ein hohes Deckvermögen aufweisen, erreicht werden.

Wegen der oben genannten Vorteile sind die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen vielseitig einsetzbar. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäss auch die Verwendung der Pigmentmischungen in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und Ausweisen, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung, zur Lasermarkierung oder in Arzneimittelüberzügen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten sowie Kosmetika, Lacke, Farben, Kunststoffe, Folien, Dokumente und Ausweise, Saatgut, Lebensmittel oder Arzneimittelüberzüge Pigmentpräparationen und Trockenpräparate enthaltend Pigmentmischungen gemäß der vorliegenden Erfindung.

In der erfindungsgemäßen Pigmentmischung werden Interferenzpigmente umfassend ein Substrat und eine metallisches Eisen enthaltende Beschichtung und ein Interferenzpigmente umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid miteinander kombiniert, um die oben genannten Effekte zu erzielen. Das Verhältnis von Interferenzpigment A zu Interferenzpigment B kann an die jeweiligen Erfordernisse angepasst werden und beträgt üblicherweise 99:1 bis 1:99 Bevorzugt ist das Verhältnis von Interferenzpigment A zu Interferenzpigment B 10:1 bis 0.5:1 Diese bevorzugten Mischungen sind besonders vorteilhaft, weil sie je nach zu erzielenden Anwendungseigenschaften ein Optimum an Glanz, Deckvermögen und Winkelabhängigkeit des Deckvermögens darstellen.

Prinzipiell können die Interferenzpigmente A und B jede denkbare Form aufweisen, vorzugsweise sind sie aber plättchenförmig. Die Größe der Interferenzpigmente ist an sich nicht kritisch. Plättchenförmige Interferenzpigmente A und B weisen in der Regel eine Dicke zwischen 0.05 und 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 0.1 und 4.5  $\mu\text{m}$  auf. Die Ausdehnung der Interferenzpigmente in der Länge bzw. Breite kann zwischen 1 und 250  $\mu\text{m}$  betragen, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 2 bis 200  $\mu\text{m}$  und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 100  $\mu\text{m}$ . Die Größe der Substrate kann an die Anforderungen der jeweiligen Applikationen angepasst werden.

Bei den Interferenzpigmenten A handelt es sich um Interferenzpigmente umfassend ein Substrat und eine metallisches Eisen enthaltende Beschichtung. Die in der Mischung eingesetzten Interferenzpigmente B umfassen ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid.

Das Substrat der Interferenzpigmente A und B ist voneinander unabhängig und kann synthetischen oder natürlichen Glimmer, Schichtsilikate, Glas, Borosilikate,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Graphit, und/oder  $\text{BiOCl}$  umfassen. Das bedeutet, dass die Interferenzpigmente A und B auf unterschiedlichen Substraten basieren können.

Bei den in der erfindungsgemäßen Mischung eingesetzten Interferenzpigmenten A und B können zwischen der metallisches Eisen enthaltenden Beschichtung und/oder zwischen der metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid enthaltenden Beschichtung und dem Substrat in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine oder mehrere Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride und/oder Mischungen hieraus vorliegen.

Die Metalloxid-, Metalloxidhydrat, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder die Mischungen hieraus können niedrig- (Brechzahl  $< 1.8$ ) oder hochbrechend (Brechzahl  $\geq 1.8$ ) sein. Als Metalloxide und Metalloxidhydrate eignen sich alle als Schichten aufzubringende Metalloxide oder Metalloxidhydrate, wie z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Eisenoxid, Zinnoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid, Chromoxid, Titanoxid, insbesondere Titandioxid, Titanoxidhydrat sowie Mischungen hieraus, wie z.B. Ilmenit oder Pseudobrookit. Als Metallsuboxide können beispielsweise die Titansuboxide eingesetzt werden. Als Metalle eignen sich z.B. Eisen, Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan, Kupfer oder Legierungen, als Metallfluorid eignet sich beispielsweise Magnesiumfluorid. Als Metallnitride oder Metalloxynitride können beispielsweise die Nitride oder Oxynitride der Metalle Titan, Zirkonium und/oder Tantal eingesetzt werden. Bevorzugt sind Metalloxid-, Metall-, Metallfluorid und/oder Metalloxidhydratschichten und ganz besonders bevorzugt Metalloxid- und/oder Metalloxidhydratschichten auf den Substraten aufgebracht. Weiterhin können auch Mehrschichtaufbauten aus hoch- und niedrigbrechenden Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metall- oder Metallfluoridschichten vorliegen, wobei sich vorzugsweise hoch- und niedrigbrechende Schichten abwechseln.

Besonders geeignete Materialien mit hoher Brechzahl sind beispielsweise  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  und/oder Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist  $\text{TiO}_2$ . Die Dicke dieser Schichten beträgt dabei jeweils etwa 3 bis 300 nm und bevorzugt 20 bis 200 nm.

Besonders geeignete Materialien mit niedriger Brechzahl sind beispielsweise  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  und/oder Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist  $\text{SiO}_2$ . Die Dicke der einzelnen Schichten aus diesen Materialien beträgt zwischen 3 und 300 nm, bevorzugt sind sie dicker als 20 nm und bis zu 200 nm dick.

Insgesamt sind die Materialien der zusätzlichen Schichten so auszuwählen und deren Schichtdicken in Abhängigkeit des Schichtmaterials in der Weise einzustellen, dass die Semitransparenz der Interferenzpigmente A und B erhalten bleibt.

5

Bei den Interferenzpigmenten A sind die genannten Substrate mit einer Eisen-haltigen Beschichtung umfassend metallisches Eisen versehen, die als äußere optisch aktive Schicht wirkt. Die Schichtdicke der Eisen-haltigen Beschichtung beträgt 1 bis 300 nm, vorzugsweise 1 bis 100 nm. Der Anteil an metallischen Eisen in der Eisen-haltigen Beschichtung beträgt 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 99 Gew.-% und insbesondere 60 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Eisen-haltige Beschichtung. Ganz besonders bevorzugt liegt das metallische Eisen in der Eisen-haltigen Beschichtung in Kombination mit FeO und/oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vor. Darüber hinaus können in der Eisen-haltigen Beschichtung auch weitere einfache oder komplexe Metalloxide vorliegen, beispielsweise TiO<sub>2</sub>, Ilmenit oder Pseudobrookit. Pigmente dieses Typs sind erhältlich durch Umsetzung eines mit einer Eisenoxid-haltigen Beschichtung beschichteten Substrates in einem reduzierenden Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von metallischem Eisen. Dies ermöglicht die Bereitstellung der Eisen-haltigen Beschichtung enthaltend metallisches Eisen.

10

15

20

Bei den Interferenzpigmenten B sind die genannten Substrate mit einer Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid versehen, die als äußere optisch aktive Schicht wirkt. Die Schichtdicke der Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid beträgt 1 bis 300 nm, vorzugsweise 1 bis 100 nm. Der Anteil an metallischem Zinn in der Beschichtung beträgt 0.01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0.05 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtung. Als zusätzlich mindestens ein Metalloxid eignen sich Zinnoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid und Zinkoxid.

25

30

Ganz besonders bevorzugt liegt das metallische Zinn in der Beschichtung in Kombination mit Titanoxid als zusätzliches Metalloxid vor. Darüber hinaus können in der Zinn-haltigen Beschichtung auch weitere einfache oder komplexe Metalloxide vorliegen, beispielsweise Ilmenit oder Pseudobrookit.

Pigmente dieses Typs sind erhältlich durch Umsetzung eines mit einer Zinndioxid-haltigen und optional zusätzlich mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltenden Beschichtung beschichteten Substrates in einem reduzierenden Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von metallischem Zinn. Dies ermöglicht die Bereitstellung der Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid.

Das für die Herstellung der Interferenzpigmente A und B einzusetzende reduzierende Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff hat einen Anteil von Wasserstoff im Bereich von 2.5 bis 25 Vol.-%, insbesondere von 4 bis 10 Vol.-%, und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 8 Vol.-%.

Die Reduktion der Eisenoxid-haltigen Beschichtung beziehungsweise der Zinndioxid-haltigen und optional zusätzlich mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltenden Beschichtung erfolgt bei Temperaturen von 400 bis 1200°C, vorzugsweise von 500 bis 1000°C und insbesondere bevorzugt von 550 bis 900°C. Die Glühdauer beträgt 15-240 Minuten, vorzugsweise 30-120 Minuten und insbesondere 30-90 Minuten

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die Interferenzpigmente A und B weiterhin mit einer zusätzlichen organischen Beschichtung als äußere Schicht versehen sein. Beispiele für derartige Beschichtungen finden sich z.B. in EP 0 632 109, US 5,759,255, DE 43 17 019, DE 39 29 423, DE 32 35 017, EP 0 492 223, EP 0 342 533, EP 0 268 918, EP 0 141 174, EP 0 764 191, WO 98/13426 oder EP 0 465 805, deren Offenbarung hiermit unter Bezugnahme mit eingeschlossen ist.

Interferenzpigmente enthaltend diese organische Beschichtung, z.B. aus Organosilanen oder Organotitanaten bzw. Organozirkonaten zeigen neben den bereits genannten verbesserten optischen Eigenschaften zusätzlich eine erhöhte Stabilität gegenüber Witterungseinflüssen, wie z.B. Feuchtigkeit und Licht, was vor allem für Industrielacke und im Automobilbereich von besonderem Interesse ist. Der Verfahrensschritt der Aufbringung der organischen Beschichtung kann direkt an die Schritte zur Herstellung der Pigmente angeschlossen werden, oder unabhängig davon durchgeführt werden. Die hierbei aufgebrauchten Stoffe umfassen lediglich einen Gewichtsanteil von 0.1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 0.5 bis 3 Gew. %, des gesamten Pigmentes.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentmischung erfolgt durch Mischen der Interferenzpigmente A und B, wobei das Mischen auf allen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen kann, z.B. durch einfaches Einrühren in das Anwendungssystem. Ein aufwendiges Mahlen und Dispergieren der Pigmente ist nicht erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen eignen sich aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften für eine große Bandbreite an Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentmischungen in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und Ausweisen, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung, zur Lasermarkierung oder in Arzneimittelüberzügen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

Im Falle von Kosmetika eignen sich die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen besonders für Produkte der dekorativen Kosmetik, wie z.B. Nagellacke, farbgebende Puder, Lippenstifte oder Lidschatten. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen in

den Formulierungen auch mit jeder Art von kosmetischen Roh- und Hilfsstoffen kombiniert werden. Dazu gehören u.a. Öle, Fette, Wachse, Filmbildner, Konservierungsmittel und allgemein anwendungstechnische Eigenschaften bestimmende Hilfsstoffe, wie z.B. Verdicker und  
5 rheologische Zusatzstoffe wie etwa Bentonite, Hektorite, Siliziumdioxid, Ca-Silikate, Gelatine, hochmolekulare Kohlenhydrate und/oder oberflächenaktive Hilfsmittel, etc. Die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen enthaltenden Formulierungen können dem lipophilen, hydrophilen oder hydrophoben Typ angehören. Bei heterogenen  
10 Formulierungen mit diskreten wässrigen und nicht-wässrigen Phasen können die erfindungsgemäßen Partikel in jeweils nur einer der beiden Phasen enthalten oder auch über beide Phasen verteilt sein.

Die pH-Werte der wässrigen Formulierungen können zwischen 1 und 14, bevorzugt zwischen 2 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 5 und 8  
15 liegen. Den Konzentrationen der erfindungsgemäßen Pigmentmischungen in der Formulierung sind keine Grenzen gesetzt. Sie können – je nach Anwendungsfall – zwischen 0,001 (rinse-off-Produkte, z.B. Duschgele) – 99% (z.B. Glanzeffekt-Artikel für besondere Anwendungen) liegen. Die  
20 erfindungsgemäßen Pigmentmischungen können weiterhin auch mit kosmetischen Wirkstoffen kombiniert werden. Geeignete Wirkstoffe sind z.B. Insect Repellents, UV A/BC-Schutzfilter (z.B. OMC, B3, MBC), Anti-Ageing-Wirkstoffe, Vitamine und deren Derivate (z.B. Vitamin A, C, E etc.), Selbstbräuner (z.B. DHA, Erythrollose u.a.) sowie weitere kosmetische  
25 Wirkstoffe wie z.B. Bisabolol, LPO, Ectoin, Emblica, Allantoin, Bioflavanoide und deren Derivate.

Bei Einsatz der Pigmentmischungen in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke,  
30 Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Außenanwendungen. Die Lacke und Farben können hierbei beispielsweise strahlungshärtend, physikalisch trocknend oder

chemisch härtend sein. Für die Herstellung der Druckfarben oder Flüssiglacke ist eine Vielzahl von Bindern, z.B. auf der Basis von Acrylaten, Methacrylaten, Polyestern, Polyurethanen, Nitrocellulose, Ethylcellulose, Polyamid, Polyvinylbutyrat, Phenolharzen, Maleinharzen, Stärke oder

5 Polyvinylalkohol, Aminharzen, Alkydharzen, Epoxidharzen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluoriden, Polyvinylchlorid oder Mischungen hieraus geeignet, insbesondere wasserlösliche Typen. Bei den Lacken kann es sich um Pulverlacke oder wasser- oder lösemittelbasierte Lacke handeln, wobei die Auswahl der Lackbestandteile dem

10 Allgemeinwissen des Fachmanns unterliegt. Gängige polymere Bindemittel für Pulverlacke sind beispielsweise Polyester, Epoxide, Polyurethane, Acrylate oder Mischungen hieraus.

Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen in den Formulierungen auch mit jeder Art von anderen Farbmitteln oder Füllstoffen

15 kombiniert eingesetzt werden.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen zur Pigmentierung von Folien und Kunststoffen verwendet werden, so z.B. für Agrarfolien, Geschenkfolien, Kunststoffbehältnisse und Formkörper für alle

20 dem Fachmann bekannten Anwendungen. Als Kunststoffe eignen sich alle gängigen Kunststoffe für die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Pigmentmischungen, z.B. Duromere oder thermoplastische Kunststoffe. Die Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten und der einsetzbaren Kunststoffe, Verarbeitungsverfahren und Additive finden sich z.B. in der RD

25 472005 oder in R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Perlglanzpigmente, Curt R. Vincentz Verlag, 1996, 83 ff., deren Offenbarungsgehalt hier mit umfasst ist.

Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen

30 auch für den Einsatz im Sicherheitsdruck und in sicherheitsrelevanten Merkmalen für z.B. fälschungssichere Karten und Ausweise, wie z.B. Eintrittskarten, Personalausweise, Geldscheine, Schecks und Scheckkarten

sowie für andere fälschungssichere Dokumente. Im Bereich der Landwirtschaft können die Pigmentmischungen zur Einfärbung von Saatgut und anderen Ausgangsgütern verwendet werden, darüber hinaus im Lebensmittelbereich zur Pigmentierung von Lebensmitteln. Zur  
5 Pigmentierung von Überzügen in Arzneimitteln wie z.B. Tabletten oder Dragees sind die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen ebenfalls einsetzbar.

Für die Lasermarkierung unter Verwendung der erfindungsgemäßen  
10 Mischung können alle bekannten thermoplastischen Kunststoffe, wie sie z.B. im Ullmann, Bd. 15, S. 457 ff., Verlag VCH beschrieben werden, verwendet werden. Geeignete Kunststoffe sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyamide, Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylacrylat,  
15 Polyvinylacetat, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol, Acrylnitril-Styrol-Acrylester, Polycarbonat, Polyethersulfone, Polyetherketone sowie deren Copolymere und/oder Mischungen.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Mischung in den  
20 thermoplastischen Kunststoff erfolgt, indem das Kunststoffgranulat mit der Mischung gemischt und dann unter Wärmeeinwirkung verformt wird. Dem Kunststoffgranulat können bei der Einarbeitung der Mischung dem Fachmann bekannte Haftmittel, organische polymerverträgliche Lösemittel, Stabilisatoren und/oder unter den Arbeitsbedingungen temperaturstabile  
25 Tenside zugesetzt werden. Die Herstellung der pigmentierten Kunststoffgranulate erfolgt in der Regel so, dass in einem geeigneten Mischer das Kunststoffgranulat vorgelegt, mit eventuellen Zusätzen benetzt und danach die erfindungsgemäße Mischung zugesetzt und untergemischt wird. Die so erhaltene Mischung kann dann direkt in einem Extruder oder  
30 einer Spritzgussmaschine verarbeitet werden. Anschließend findet die Markierung mit geeigneter Strahlung statt.

Vorzugsweise wird bei der Markierung energiereiche Strahlung eingesetzt, im allgemeinen im Wellenlängenbereich von 157 bis 10600 nm, insbesondere im Bereich von 300 bis 10600 nm. Beispielsweise seien hier CO<sub>2</sub>-Laser (10600 nm), Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser (Excimer-Laser) erwähnt. Die Excimerlaser weisen folgende Wellenlängen auf: F<sub>2</sub>-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd : YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervieracht). Besonders bevorzugt werden Nd : YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO<sub>2</sub>-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> bis 50 J/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,3 mJ/cm<sup>2</sup> bis 10 J/cm<sup>2</sup>.

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, dass der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO<sub>2</sub>- oder Nd : YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z. B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption der verwendeten laserlichtabsorbierenden Substanz aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei PulsLasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bzw. Lacksystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz. Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung zur Lasermarkierung kann in allen oben genannten Kunststoffen erfolgen. Die auf diese Weise pigmentierten Kunststoffe können als Formkörper in der Elektro-, Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet für die Laserbeschriftung sind Ausweiskarten und Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren. Der Anteil an Interferenzpigmenten im Kunststoff beträgt im Falle der Lasermarkierung bei den Anwendungen 0.01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0.05 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0.1 bis 3 Gew.-%. Die Kennzeichnung und Beschriftung von Gehäusen, Leitungen, Tastenkappen, Zierleisten bzw. Funktionsteilen im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich oder Schalter, Stecker, Hebel und Griffe, die aus den mit den erfindungsgemäßen Pigmenten pigmentierten Kunststoffen bestehen, kann selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht erfolgen. Die Markierungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie wisch- und kratzfest, stabil bei nachträglichen Sterilisationsprozessen und hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind.

Die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen eignen sich in den oben genannten Anwendungsgebieten ebenso zur Verwendung in Abmischungen mit allen bekannten organischen oder anorganischen Farbstoffen und/oder Pigmenten. Organische Pigmente und Farbstoffe sind beispielsweise Monoazopigmente, Disazopigmente, polycyclische Pigmente, kationische, anionische oder nichtionische Farbstoffe. Anorganische Farbstoffe und Pigmente sind beispielsweise Weisspigmente, Buntpigmente, Schwarzpigmente oder Effektpigmente. Beispiele für geeignete Effektpigmente sind Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente oder Interferenzpigmente, die in der Regel auf ein- oder mehrfach beschichteten Plättchen auf Basis von Glimmer, Glas,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc. beruhen. Beispiele für Aufbauten und besondere Eigenschaften der genannten Pigmente finden sich beispielsweise in RD 471001 oder RD 472005, deren Offenbarung hiermit unter Bezugnahme in

der vorliegenden Erfindung mit eingeschlossen ist. Darüber hinaus eignen sich als weitere Farbmittel zur Abmischung mit den erfindungsgemäßen Mischungen lumineszierende Farbstoffe und/oder Pigmente sowie holographische Pigmente oder LCPs (Liquid Crystal Polymers). Die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

Als Füllstoffe sind z.B. natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaminharze, Talcum, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Aluminium, Magnesium, Calcium, Zink, BiOCl, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe zu nennen. Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen; sie kann den Anforderungen gemäß z.B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

Die erfindungsgemäßen Pigmentmischungen sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße Partikel, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive. Unter Trockenpräparate sind auch Präparate zu verstehen, die 0 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere 3 bis 6 Gew.-%, an Wasser und/oder eines Lösemittels oder Lösemittelgemisches enthalten. Die Trockenpräparate liegen vorzugsweise als Pellets, Granulate, Chips, Würstchen oder Briketts vor und weisen Teilchengrößen von 0.2-80 mm auf. Die Trockenpräparate finden insbesondere Anwendung bei der Herstellung von Druckfarben und in kosmetischen Formulierungen.

Kosmetika, Lacke, Farben, Kunststoffe, Folien, Dokumente und Ausweise, Saatgut, Lebensmittel oder Arzneimittelüberzüge, Pigmentpräparationen und Trockenpräparate enthaltend die erfindungsgemäßen

Pigmentmischungen sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

5 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

**Beispiele:**

a) Herstellung von Interferenzpigment A

10 100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm werden in 1.9 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit 10 %-iger Salzsäure auf 3.0 eingestellt. Nun werden 200 g einer 30 %-igen FeCl<sub>3</sub>-Lösung zudosiert, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen  
15 Natronlauge konstant gehalten wird. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 700°C in einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (Anteil an Wasserstoff: 8 Vol.-%) reduziert. Man erhält ein glänzendes Pigment mit silberner Interferenz, grauschwarzer Körperfarbe und hohem Glanz, dessen Beschichtung aus 74 Gew.-% metallischen  
20 Eisens besteht.

b) Herstellung von Interferenzpigment B

25 100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm werden in 1.9 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75°C erhitzt. Mit einer 5 %-igen Salzsäure wird der pH-Wert der Suspension auf 1.8 eingestellt. Es folgt das Zudosieren einer Zinntetrachloridlösung (aus 3 g SnCl<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O und 10 ml konzentrierter Salzsäure in 90 ml entmineralisiertem Wasser), wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges  
30 Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Danach wird eine 30 %-ige Titantetrachloridlösung (180 g TiCl<sub>4</sub>-Lösung w = 60%, gelöst in 180 g entmineralisiertem Wasser), wobei der pH-Wert durch

gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 850°C in einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (Anteil an Wasserstoff: 8 Vol.-%) reduziert. Man erhält ein metallisches Zinn enthaltendes Pigment mit silberner Interferenz, farbneutraler grauer Körperfärbung und hohem Glanz.

c) Herstellung einer Pigmentmischung

Die Pigmente aus Beispiel a) und b) werden im massebezogenen Verhältnis von 1:0.75 (Interferenzpigment A:Interferenzpigment B) gemischt. Die so erhaltene Mischung wird in einen Acrylat-Melamin-Lack in einer Konzentration von 3.5 Gew.-% eingearbeitet und auf rote Lackbleche appliziert. Man erhält eine glänzende silberfarbene Beschichtung, welche im Abkippen einen leicht rötlichen Farbeindruck zeigt.

Vergleichsbeispiel:

Das Pigment aus Beispiel b) wird mit Ruß im massebezogenen Verhältnis von 1:0.06 (Interferenzpigment B:Ruß) gemischt. Die so erhaltene Mischung wird in einen Acrylat-Melamin-Lack in einer Konzentration von 2.5 Gew.-% eingearbeitet und auf rote Lackbleche appliziert. Man erhält eine glänzende silberfarbene Beschichtung, bei der auch bei Betrachtung im flachen Winkel der rote Untergrund nicht mehr zu erkennen ist.

25

Anwendungsbeispiel Lasermarkierung:

Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamyran PPH 10 der Fa. DSM) wird durch Zusatz von 0.1 Gew.-% der Mischung aus Beispiel c) im Spritzguss verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem SHT-Nd:YAG-Laser beschriftet. Bei einer Pulsfrequenz von 2.5 kHz und einer Schreibgeschwindigkeit von 300 mm/s zeigen die Plättchen eine

30

schwarze, kontrastreiche und abriebfeste Beschriftung. Mit steigender Energiedichte wird die Beschriftung zunehmend dunkler.

5

10

15

20

25

30

### Patentansprüche

1. Mischung aus Interferenzpigmenten, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mindestens ein Interferenzpigment A umfassend ein Substrat und eine metallisches Eisen enthaltende Beschichtung und ein Interferenzpigment B umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid enthält.  
5
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an metallischem Eisen in der Eisen-haltigen Beschichtung 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Eisen-haltige Beschichtung, beträgt  
10
3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Eisen in der Eisen-haltigen Beschichtung in Kombination mit FeO und/oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegt.  
15
4. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an metallischem Zinn in der Beschichtung enthaltend metallisches Zinn 0.01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid, beträgt.  
20
5. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Metalloxid Titanoxid ist.  
25
6. Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat von Interferenzpigment A und B unabhängig voneinander ist und synthetischen oder natürlichen Glimmer, Schichtsilikate, Glas, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Graphit, und/oder BiOCl umfasst.  
30

7. Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der metallisches Eisen enthaltenden Beschichtung und dem Substrat in Interferenzpigment A und/oder zwischen der metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid enthaltenden Beschichtung und dem Substrat in Interferenzpigment B zusätzlich eine oder mehrere Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride und/oder Mischungen hieraus vorliegen.
8. Pigmentmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Interferenzpigment A zu Interferenzpigment B 99:1 bis 1:99 beträgt.
9. Pigmentmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Interferenzpigmente A und B weiterhin mit einer zusätzlichen organischen Beschichtung als äußere Schicht versehen sind.
10. Verwendung von Mischungen gemäß Anspruch 1 in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und Ausweisen, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung, zur Lasermarkierung oder in Arzneimittelüberzügen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.
11. Verwendung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischungen gemäß Anspruch 1 in Abmischung mit organischen oder anorganischen Farbstoffen und/oder Pigmenten vorliegen.
12. Kosmetika, Lacke, Farben, Kunststoffe, Folien, Dokumente und Ausweise, Saatgut, Lebensmittel oder Arzneimittelüberzüge,

Pigmentpräparationen und Trockenpräparate enthaltend Mischungen  
gemäß Anspruch 1.

5

10

15

20

25

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/005566

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C09C1/00 C09D7/12 C09D5/36 C09D11/02 A61K8/19  
 C09B67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C09C C09D A61K C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 103 31 903 A1 (MERCK PATENT GMBH) 26 February 2004 (2004-02-26) paragraph [0008] paragraph [0025] paragraph [0029] examples 5-8 claims 1-3,6,8,9	1-12
A	EP 0 327 739 A (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 16 August 1989 (1989-08-16) example 6 claims 1,2,4,6,7	1,4,5, 10-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 August 2006

Date of mailing of the international search report

24/08/2006

Name and mailing address of the ISA/  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  

Matthijssen, J-J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/005566

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 41 069 A1 (BASF AG, 6700 LUDWIGSHAFEN, DE) 17 June 1993 (1993-06-17) page 3, line 46 - line 48 examples 14,15 claims 1,10	1-3,6,7, 10-12
A	----- EP 0 450 945 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 9 October 1991 (1991-10-09) claim 1	1,4-6, 10-12
P,A	----- EP 1 624 030 A (MERCK PATENT GMBH) 8 February 2006 (2006-02-08) paragraph [0003] claims 1,4,5,9-11 -----	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/005566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10331903	A1	26-02-2004	NONE
EP 0327739	A	16-08-1989	DE 3886193 D1 20-01-1994 DE 3886193 T2 30-06-1994
DE 4141069	A1	17-06-1993	CA 2123783 A1 24-06-1993 WO 9312182 A1 24-06-1993 EP 0616626 A1 28-09-1994 ES 2078068 T3 01-12-1995 JP 7502060 T 02-03-1995 US 5626661 A 06-05-1997
EP 0450945	A	09-10-1991	DE 69111659 D1 07-09-1995 DE 69111659 T2 18-01-1996 JP 2727732 B2 18-03-1998 JP 3287670 A 18-12-1991 KR 9408386 B1 14-09-1994
EP 1624030	A	08-02-2006	DE 102004036297 A1 23-03-2006 US 2006032404 A1 16-02-2006

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/005566

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09C1/00 C09D7/12 C09D5/36 C09D11/02 A61K8/19  
C09B67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
C09C C09D A61K C09B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 103 31 903 A1 (MERCK PATENT GMBH) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Absatz [0008] Absatz [0025] Absatz [0029] Beispiele 5-8 Ansprüche 1-3,6,8,9	1-12
A	EP 0 327 739 A (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 16. August 1989 (1989-08-16) Beispiel 6 Ansprüche 1,2,4,6,7	1,4,5, 10-12
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. August 2006	24/08/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Matthijssen, J-J
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2006/005566

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 41 069 A1 (BASF AG, 6700 LUDWIGSHAFEN, DE) 17. Juni 1993 (1993-06-17) Seite 3, Zeile 46 - Zeile 48 Beispiele 14,15 Ansprüche 1,10	1-3,6,7, 10-12
A	----- EP 0 450 945 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) Anspruch 1	1,4-6, 10-12
P,A	----- EP 1 624 030 A (MERCK PATENT GMBH) 8. Februar 2006 (2006-02-08) Absatz [0003] Ansprüche 1,4,5,9-11 -----	1-12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/005566

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10331903	A1	26-02-2004	KEINE
EP 0327739	A	16-08-1989	DE 3886193 D1 DE 3886193 T2
DE 4141069	A1	17-06-1993	CA 2123783 A1 WO 9312182 A1 EP 0616626 A1 ES 2078068 T3 JP 7502060 T US 5626661 A
EP 0450945	A	09-10-1991	DE 69111659 D1 DE 69111659 T2 JP 2727732 B2 JP 3287670 A KR 9408386 B1
EP 1624030	A	08-02-2006	DE 102004036297 A1 US 2006032404 A1