



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

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C09B 67/02, 67/42, C09K 19/00, 19/52, B29C 35/00, B01J 2/12, 2/26, B29B 9/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/27251</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Juli 1997 (31.07.97)</p>
<p>(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 AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHUHMACHER, Peter [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). OSTERTAG, 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).</p>	<p>(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).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING PIGMENT PARTICLES</p>		
<p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PIGMENTPARTIKELN</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>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).</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p>		
<p>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.</p>		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

## 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.

40

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

45

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

## 2

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

## 3

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 Kettenreaktionen, Additionspolymerisationen als Stufenreaktionen sowie  
25 Kondensationspolymerisationen.

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

- 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-,  $\alpha$ -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder  
45 Isothiocyanatgruppen enthalten. Auch monomere Mittel eignen sich als Bindemittel, besonders die in der Lackherstellung bekannten

## 4

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 Lösungs- 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.

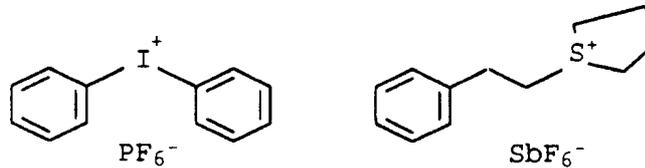
- 15 Weiterhin können die polymerisierbaren Mischungen Polymerisationsinitiatoren enthalten, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen und so die Härtung des Lacks bewirken. Dabei sind unter den thermischen Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180°C, besonders bevorzugt 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 Orthohydroxyphenylbenzotriazols, 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 Interferenzfarbstoffe 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 Interferenzfarbstoffe 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.

## 6

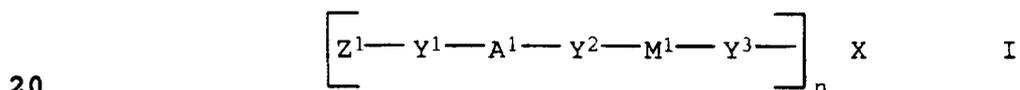
Die im erfindungsgemäßen Herstellverfahren eingesetzten cholesterisch-flüssigkristallinen Zusammensetzungen enthalten bevorzugt folgende Komponenten:

- 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.

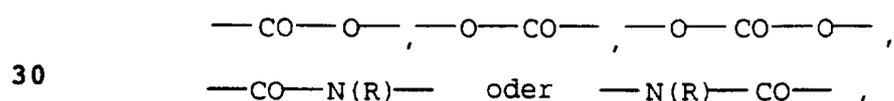
- 15 Als unter a) genannte chirale flüssigkristalline polymerisierbare Monomere eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel I



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

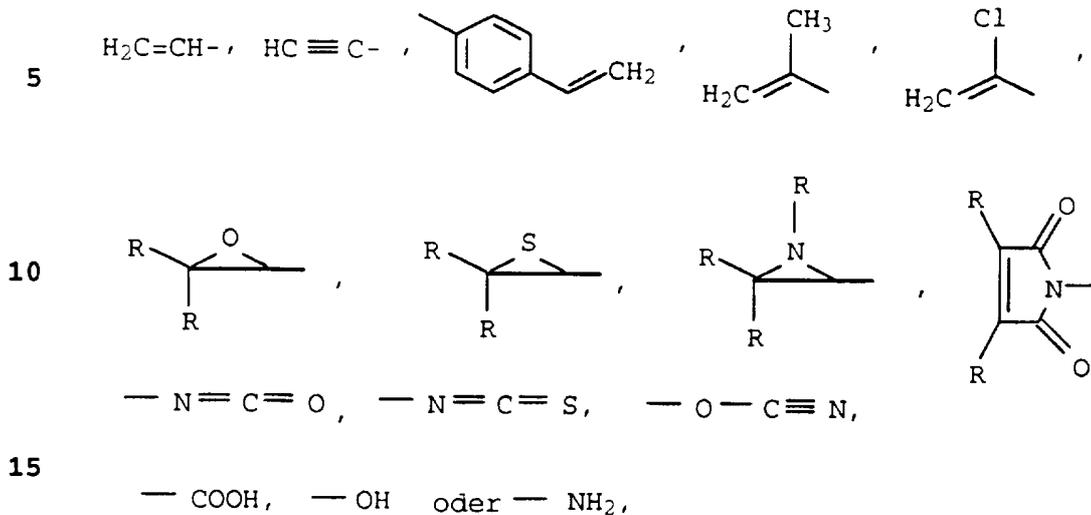
$n$  1 bis 6

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

45

7

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.

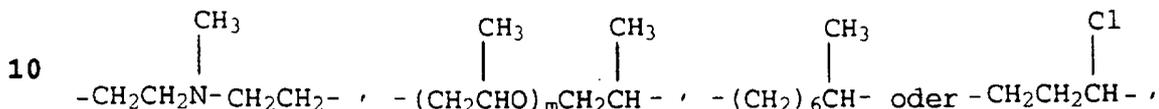
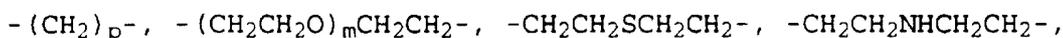
$Y^1$ - $Y^3$  haben die eingangs genannte Bedeutung, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung zu verstehen ist.

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

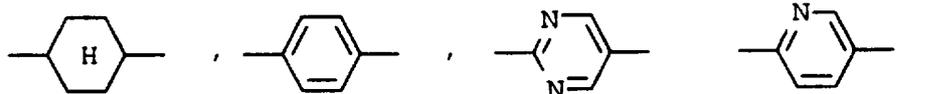


wobei  $\text{Y}^8$  ein Brückenglied ausgewählt aus den Definitionen von  $\text{Y}^1$ , s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste bedeuten.

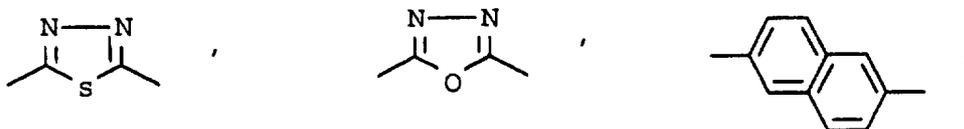
25

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

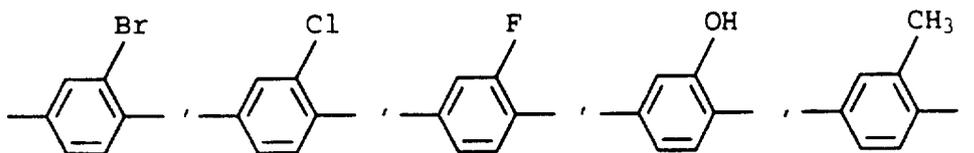
30



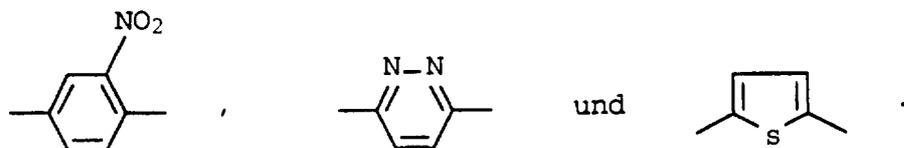
35



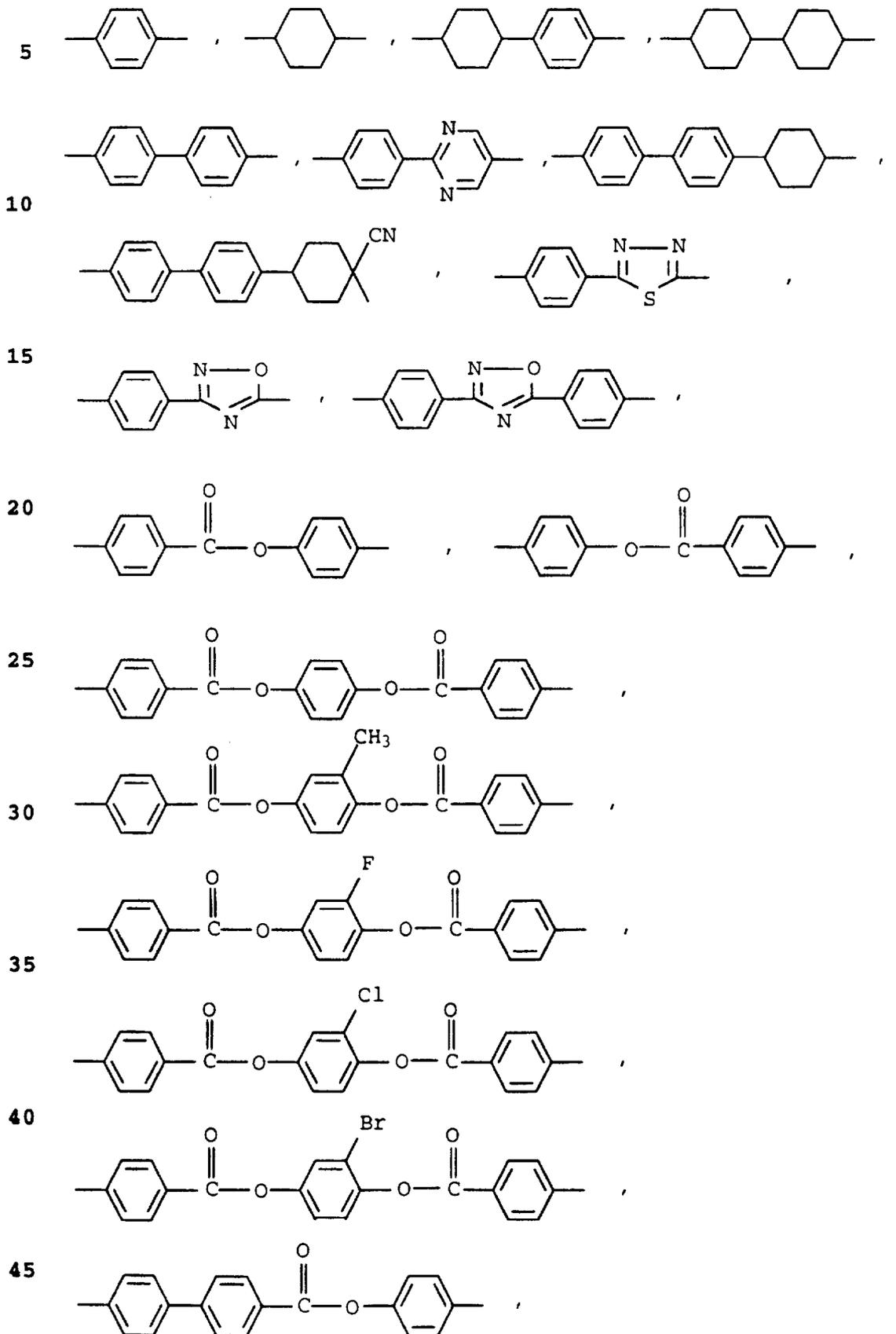
40

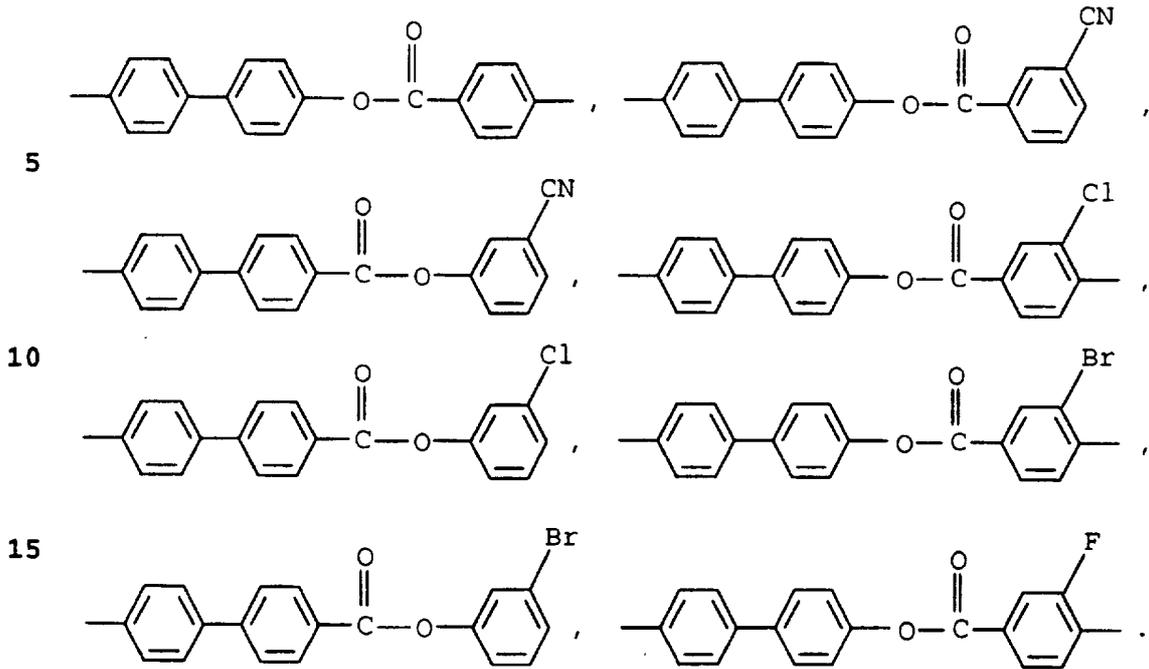


45



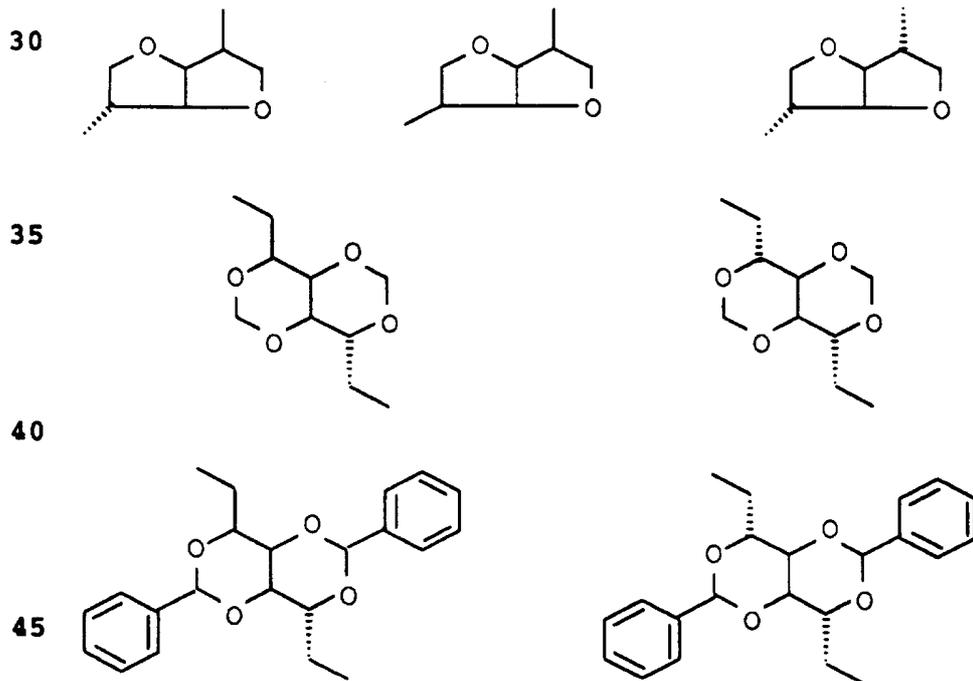
Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M<sup>1</sup>:

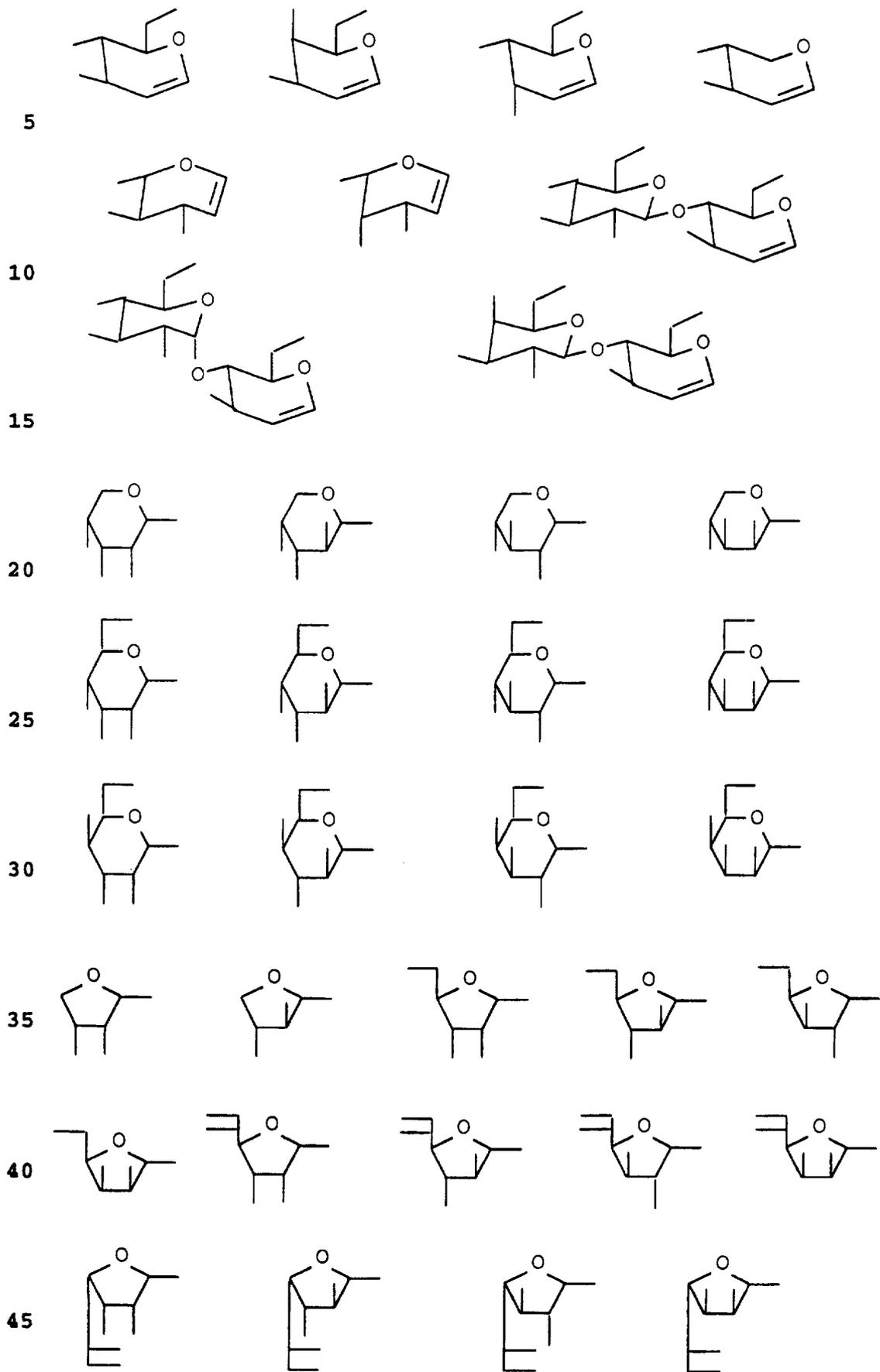


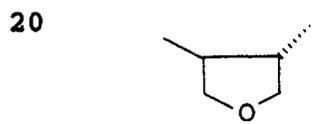
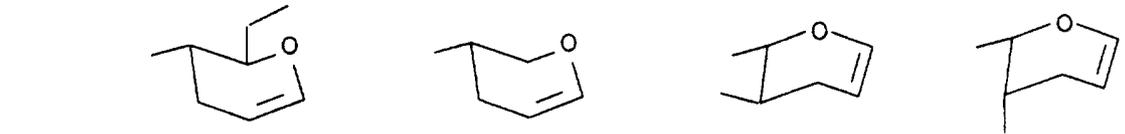
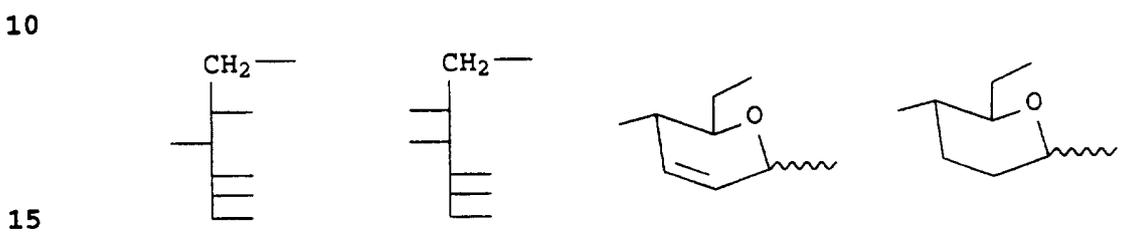
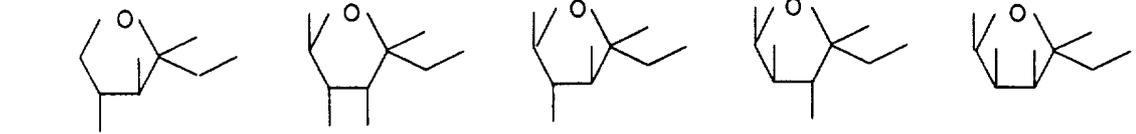
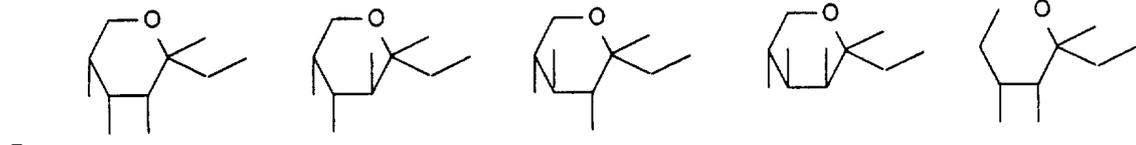


Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen Formel I sind u.a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenyl-derivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen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

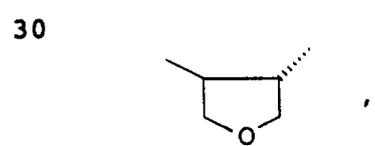
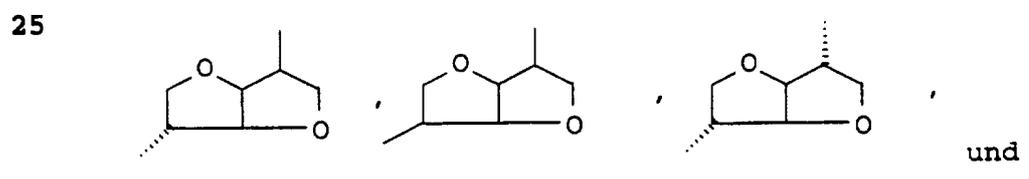
Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.



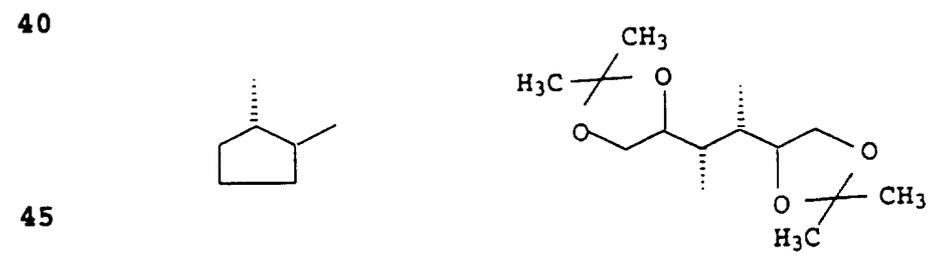
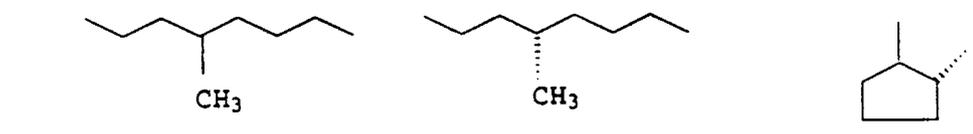




Besonders bevorzugt sind



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



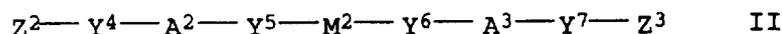
Weitere Beispiele sind in der Schrift EP-A 0 739 403 aufgeführt.

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-  
10 flüssigkristalline Zusammensetzung besonders solche der allgemeinen Formel II



15

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

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

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



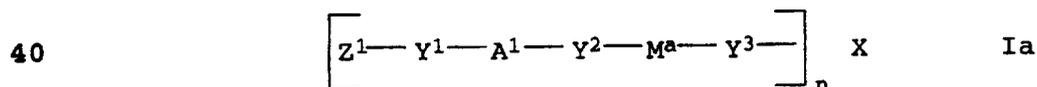
25



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

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

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia



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-  
45 oder isocyclisches Ringsystem enthält.

## 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 Verdrillung 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,  
20 druck, Hochdruck, Tiefdruck und Flexodruck. Wichtig ist dabei, 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

## 15

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

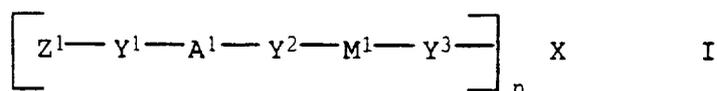
35

40

45

## Patentansprüche

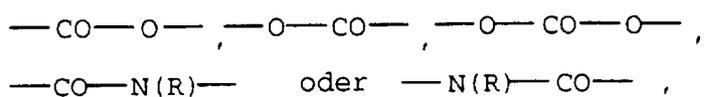
1. Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln, dadurch gekennzeichnet, daß man eine polymerisierbare Mischung, welche einen Farbstoff und/oder ein Interferenzfarbmittel enthält, entweder auf eine mit Vertiefungen in der Form der gewünschten Pigmentpartikel versehene Oberfläche aufträgt, die Mischung 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



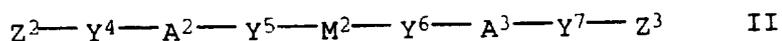
aufweisen, wobei die Variablen die folgende Bedeutung haben:

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

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



- 5  
 A<sup>1</sup> ein Spacer,  
 M<sup>1</sup> eine mesogene Gruppe,
- 10  
 X ein n-wertiger chiraler Rest,  
 R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
 n 1 bis 6
- 15  
 wobei die Reste Z<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, A<sup>1</sup> und M<sup>1</sup>, gleich oder verschieden sein können.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die  
 20 unter b) genannten achiralen flüssigkristallinen polymerisierbaren Monomeren die Struktur der allgemeinen Formel II

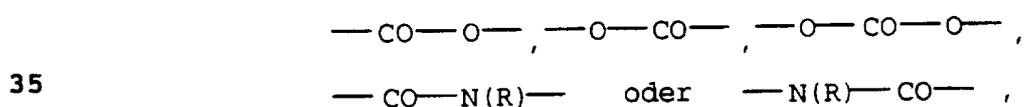


25

aufweisen, in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 30  
 Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup> polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup> chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

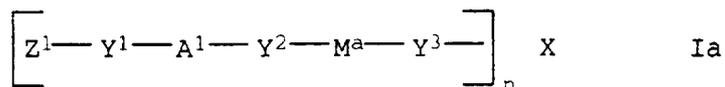


A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> Spacer und

- 40  
 M<sup>2</sup> eine mesogene Gruppe.

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

45



- 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  
35 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

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PC1/EP 97/00280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C09B67/02 C09B67/42 C09K19/00 C09K19/52 B29C35/00  
 B01J2/12 B01J2/26 B29B9/10

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)  
 IPC 6 C09B C09K B29C B01J B29B

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 364 557 A (FARIS SADES M) 15 November 1994 see column 5, line 56 - column 6, line 4; figure 3C ---	1-14
Y	GB 2 239 872 A (CIBA GEIGY AG) 17 July 1991 see abstract ---	1-14
P,A	WO 96 02597 A (BASF AG ;BECK ERICH (DE); MEYER FRANK (DE); POTH ULRICH (DE); SIEM) 1 February 1996 see abstract see page 25, last paragraph - page 26, line 22 & DE 195 32 419 A cited in the application --- -/--	1-14

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in 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.  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 1997

Date of mailing of the international search report

06.06.97

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,  
 Fac (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PC1/EP 97/00280

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 048 464 A (C.E FISHER) 7 August 1962 see column 1, line 48 - line 52 ---	1,14
A	DE 44 18 076 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 30 November 1995 see abstract ---	1
A	FR 2 126 733 A (THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY) 6 October 1972 see example 1 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 1/EP 97/00280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5364557 A	15-11-94	US 5599412 A	04-02-97
GB 2239872 A	17-07-91	NONE	
WO 9602597 A	01-02-96	DE 4441651 A DE 19532419 A	25-04-96 06-03-97
US 3048464 A	07-08-62	NONE	
DE 4418076 A	30-11-95	CA 2190879 A WO 9532248 A EP 0760837 A	30-11-95 30-11-95 12-03-97
FR 2126733 A	06-10-72	AU 453077 B AU 3791572 A BE 779027 A CA 975152 A CH 566017 A DE 2205055 A GB 1319212 A US 3720623 A US 3795529 A ZA 7200235 A	19-09-74 19-07-73 30-05-72 30-09-75 29-08-75 24-08-72 06-06-73 13-03-73 05-03-74 27-09-72

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 97/00280

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C09B67/02 C09B67/42 C09K19/00 C09K19/52 B29C35/00  
 B01J2/12 B01J2/26 B29B9/10

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09B C09K B29C B01J B29B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 364 557 A (FARIS SADES M) 15.November 1994 siehe Spalte 5, Zeile 56 - Spalte 6, Zeile 4; Abbildung 3C ---	1-14
Y	GB 2 239 872 A (CIBA GEIGY AG) 17.Juli 1991 siehe Zusammenfassung ---	1-14
P,A	WO 96 02597 A (BASF AG ;BECK ERICH (DE); MEYER FRANK (DE); POTH ULRICH (DE); SIEM) 1.Februar 1996 siehe Zusammenfassung siehe Seite 25, letzter Absatz - Seite 26, Zeile 22 & DE 195 32 419 A in der Anmeldung erwähnt --- -/--	1-14

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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
29.Mai 1997	0 6. 06. 97
Name und Postanschrift der Internationale 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  Dauksch, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/00280

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 048 464 A (C.E FISHER) 7.August 1962 siehe Spalte 1, Zeile 48 - Zeile 52 ---	1,14
A	DE 44 18 076 A (DAIMLER BENZ AG ;WACKER CHEMIE GMBH (DE)) 30.November 1995 siehe Zusammenfassung ---	1
A	FR 2 126 733 A (THE NATIONAL CASH REGISTER COMPANY) 6.Oktober 1972 siehe Beispiel 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/00280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5364557 A	15-11-94	US 5599412 A	04-02-97
GB 2239872 A	17-07-91	KEINE	
WO 9602597 A	01-02-96	DE 4441651 A	25-04-96
		DE 19532419 A	06-03-97
US 3048464 A	07-08-62	KEINE	
DE 4418076 A	30-11-95	CA 2190879 A	30-11-95
		WO 9532248 A	30-11-95
		EP 0760837 A	12-03-97
FR 2126733 A	06-10-72	AU 453077 B	19-09-74
		AU 3791572 A	19-07-73
		BE 779027 A	30-05-72
		CA 975152 A	30-09-75
		CH 566017 A	29-08-75
		DE 2205055 A	24-08-72
		GB 1319212 A	06-06-73
		US 3720623 A	13-03-73
		US 3795529 A	05-03-74
		ZA 7200235 A	27-09-72