

(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  
23. August 2007 (23.08.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/093334 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

A61K 8/26 (2006.01) A61Q 1/10 (2006.01)  
A61Q 1/04 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/001150

(22) Internationales Anmeldedatum:

10. Februar 2007 (10.02.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2006 006 716.9

13. Februar 2006 (13.02.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): ECKART GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiser-  
strasse 30, 90763 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRUENER, Michael  
[DE/DE]; Welluck 10, 91275 Auerbach (DE). KAUPP,  
Günter [DE/DE]; Am Schönbühl 24, 91284 Neuhaus  
(DE).

(74) Anwälte: WALCHER, Armin usw.; Louis, Pöhlau,  
Lohrentz, Postfach 30 55, 90014 Nürnberg (DE).

(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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

(54) Title: COSMETIC COMPRISING COLOURED EFFECT PIGMENTS AND METHOD OF PRODUCING IT

(54) Bezeichnung: KOSMETIKUM ENTHALTEND FARBIGE EFFEKTPIGMENTE UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic comprising one or more coloured effect pigments, the cosmetic comprising (a) an effect pigment A having an aluminium-containing core, with a colouring, enveloping layer of aluminium oxide, aluminium hydroxide and/or aluminium oxide hydrate, produced on the surface by wet-chemical oxidation of the aluminium-containing core, and/or (b) an effect pigment B having a core enveloped by at least one metal oxide layer, the at least one metal oxide layer comprising at least one colour pigment. The invention further relates to the production of a cosmetic of this kind.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Kosmetikum enthaltend ein oder mehrere farbige Effektpigmente, wobei das Kosmetikum (a) ein Effektpigment A mit einem Aluminium-haltigen Kern mit einer durch nasschemische Oxidation des Aluminium-haltigen Kerns oberflächlich erzeugten farbgebenden umhüllenden Schicht aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat und/oder (b) ein Effektpigment B mit einem mit mindestens einer Metalloxidschicht umhüllten Kern, wobei in der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens ein Farbpigment enthalten ist, umfasst. Des weiteren betrifft die Erfindung die Herstellung eines solchen Kosmetikums.



WO 2007/093334 A1

## **Kosmetikum enthaltend farbige Effektpigmente und Verfahren zu dessen Herstellung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kosmetikum, das farbige Effektpigmente enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Kosmetika dienen dem Schutz von Haut, Haaren, Finger- und Fußnägeln, Augen und Lippen vor mechanischer Beschädigung, Austrocknung und Infektionen. Häufig soll jedoch neben dem pflegenden und schützenden Aspekt auch noch eine bestimmte optische Wirkung erzielt werden, beispielsweise durch Zusatz von farb- und/oder effektgebenden Mitteln. Diese farb- und effektgebenden Mittel können Farbstoffe, verlackte organische Farbstoffe, anorganische oder organische Pigmente und/oder Effektpigmente sein.

Unter Effektpigmenten versteht man Pigmente, die eine gerichtete Reflexion an überwiegend flächig ausgebildeten, orientierten metallischen oder stark lichtbrechenden Partikeln aufweisen (DIN 55944). Sie sind stets plättchenförmig und haben verglichen mit Farbpigmenten sehr große Partikeldurchmesser. Ihre optischen Eigenschaften werden durch Reflexion und Interferenz bestimmt.

Die am häufigsten verwendeten Effektpigmente sind plättchenartige Aluminiumpigmente, die auch als Aluminiumflakes bezeichnet werden, und beschichtete Glimmerplättchen, wobei die plättchenartigen Aluminiumpigmente typischen Metallglanz und beschichtete Glimmerplättchen typischen Perlglanz zeigen.

In den vergangenen Jahren hat der Bedarf an farbigen Effektpigmenten in den verschiedensten Bereichen stark zugenommen. Beispielsweise werden oxidbelegte Kupfer- und Messingplättchen, mit Übergangsmetalloxiden beschichtete Substrate wie Muskovit, Phlogopit oder Glas, Guanin-Einkristalle (Fischsilber), BiOCl-Einkristalle, plättchenförmige Hämatit-Einkristalle, plättchenförmige Phthalocyanine oder zerkleinerte dünne Mehrschichtfilme mit Fabry-Perrot-Struktur als Effektpigmente verwendet.

US-4,328,042 und EP-A-0033457 beschreiben die Herstellung goldfarbener

Pigmente durch Abscheidung von Eisenoxid auf Aluminium, wobei Eisenpentacarbonyl in einer durch Fluidisierung mit Inertgas erzeugten Wirbelschicht von Aluminiumflakes mit Sauerstoff oxidiert wird.

US-5,037,475 beschreibt die Herstellung von Aluminiumpigmenten, die durch Fixierung von Farbpigmenten auf der Metalloberfläche eingefärbt sind. Die Fixierung der Farbpigmente erfolgt über carboxylgruppenhaltige Polymere. Zur Haftungsverbesserung kann durch Polymerisation eine Schutzschicht aufgebracht werden. Die so erzeugten Pigmente weisen jedoch nur eine geringe Farbintensität auf.

WO 91/04293 (PCT/US90/05236) beschreibt die Einfärbung von Aluminiumpigmenten durch Fixierung von polymerbeschichteten Farbpigmenten aus wässrigen Lösungsmitteln über elektrostatische Kräfte auf den Metalloberflächen. Das Beschichtungsergebnis hängt dabei in komplexer Weise von der Art des Aluminiumpigmentes, der Art der Polymerbeschichtung der Farbpigmente, der Lösungsmittelzusammensetzung und dem pH-Wert ab.

EP-A-0 328 906 offenbart Titandioxid-beschichtete Metallpigmente, u. a. auch Aluminiumpigmente, deren Herstellung durch Hydrolyse einer organischen Titanatester-Verbindung, z. B. Tetraisopropoxytitan, in Gegenwart der in einem organischen Medium suspendierten Metallplättchen bei pH 4 bis 8 erfolgt. Verschiedene Farbtöne lassen sich mit diesem Verfahren durch Variation der Dicke der Titandioxidschicht erzielen. Für die Herstellung der beschichteten Pigmente ist die Einhaltung spezifischer Bedingungen entscheidend. Der pH-Wert muss im Bereich von 4 bis 8 liegen, und die Zutropfgeschwindigkeit bei der Zugabe des Titanatesters muss im Bereich von  $1,0 \times 10^{-7}$  bis  $1,0 \times 10^{-4}$  Mol pro Minute und  $\text{m}^2$  Metalloberfläche liegen. Daher ist dieses Verfahren großtechnisch nicht einsetzbar. Zudem müssen die beschichteten Pigmente nach dem Trocknen kalzinieren werden, um Farbeffekte zu erzielen, da erst durch die Entfernung des Wassers aus der Metalloxidschicht eine geeignete Schichtstruktur entsteht. Wegen des niedrigen Schmelzpunkts von Aluminium ist das Kalzinieren beschichteter Aluminiumpigmente jedoch nur sehr schlecht möglich.

US-4,978,394 beschreibt die Herstellung mit Titandioxid beschichteter Aluminiumpigmente durch chemische Gasphasenbeschichtung (chemical vapor deposition, CVD), wobei Titan-tetrachlorid in geringer Konzentration mit Wasserdampf in einem fluidisierten Wirbelbett in Gegenwart heißer Aluminiumpartikel umgesetzt wird.

In US-4,158,074 wird die Herstellung farbiger Aluminiumpigmente durch Beschichten mit einem Film aus hydratisiertem Aluminiumoxid und hydratisiertem Metalloxid offenbart. Der Film wird durch Behandeln feiner Aluminiumplättchen in alkalischer Lösung eines Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Zink- oder Kupfersalzes bei erhöhter Temperatur bei pH 8 bis 12 erzeugt, d. h. durch eine elektrochemische Reaktion der Metallsalze. So lassen sich goldfarbige Pigmente und durch Zusatz von Chelatbildnern auch schwarzbraune und grauweiße Pigmente herstellen.

DE-PS 25 57 796 offenbart farbige Metallpigmente, die mit einer Ruß als Farbpigment enthaltenden Metalloxidschicht beschichtet sind. Die offenbarten Pigmente sind entweder tiefschwarze Pigmente oder farbige Pigmente mit besonderen Farbeffekten.

Die DE-OS 36 17 430 beschreibt plättchenförmige farbige Pigmente, bei denen ein plättchenförmige Substrat mit einer eisenoxidhaltigen glänzenden Schicht bedeckt ist.

DE-OS 42 23 383 betrifft Glanzpigmente mit metallsulfidhaltiger Beschichtung auf Basis von beschichteten plättchenförmigen silikatischen oder metallischen Substraten. Als metallische Substrate sind alle für Metalleffektpigmente bekannten Metalle in Plättchenform offenbart, insbesondere Kupfer und seine Legierungen, wie Messing oder Bronzen, und vor allem Aluminium und seine Legierungen wie Aluminiumbronzen. Zur Herstellung von bunten, Interferenzfarben zeigenden Pigmenten können die Substratteilchen bereits mit einer Schicht aus hochbrechenden Metalloxid belegt sein, auf der die metallsulfidhaltige Schicht bevorzugt über die Gasphase auf das Substrat aufgebracht wird.

DE-OS 42 23 384 offenbart Glanzpigmente auf Basis metalloxidbeschichteter

Aluminiumplättchen mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt von <0,1 Gew.-%. Als bevorzugte Oxide der Metalloxidschicht sind Titan-, Zirkon-, Zinn- und Chromoxid erwähnt und ebenso Eisenoxid.

JP-1-110568 offenbart ein gefärbtes Aluminiumpulverpigment, das durch Hydrolysieren eines metallischen Alkoholats, beispielsweise Tetraethyltitanat, Beschichten der Oberfläche eines Aluminiumpulvers mit dem resultierenden Hydrolyseprodukt und weiteres Erwärmen des erhaltenen Pulvers auf eine Temperatur von > 200°C und unterhalb des Zündpunktes des Aluminiumpulvers erhalten wird.

In US-5,261,955 wird ein Sol-Gel-Prozess zur Herstellung farbiger Metallpigmente beschrieben, wobei die Metallplättchen in einem Sol eines anorganischen Salzes dispergiert werden, z. B. einem wässrigen alkalischen Zirkoniumoxid-Sol, die mit dem Sol beschichteten Plättchen nach Filtration in einer Lösung einer anorganischen Verbindung, z. B. Kobaltnitrat, in einem organischen Lösungsmittel dispergiert werden, und durch Erhitzen eine Sol-Gel-Schicht auf den Plättchen gebildet wird. Durch die Vielzahl von einzelnen Schritten ist auch bei diesem Verfahren ein hoher apparativer Aufwand erforderlich.

JP-A-61-1 30375 offenbart ein goldfarbendes Aluminiumpigment, hergestellt durch Behandeln von Aluminiumpulver mit Dichromat, Natriumfluorid und oberflächenaktiven Mitteln in saurer Lösung, Trocknen und anschließendes Behandeln mit einem Fettsäurederivat. Andere Farbtöne als Gold lassen sich mit dieser Methode nicht erzielen.

US-3,067,052 offenbart farbige Aluminiumpigmente, die durch Oxidation von Aluminiumpulver mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung gegebenenfalls unter Zusatz eines Reduktionsmittels hergestellt werden. Der Farbton dieser Pigmente ist golden, gegebenenfalls je nach verwendetem Reduktionsmittel auch mit grünlichem oder rötlichem Ton.

Die DE 103 61 436 beschreibt farbige plättchenförmige Metallpigmente, die auf einem Basispigment aus Metall eine Schicht aus Siliciumdioxid und nachfolgend eine

oder mehrere Schichten mit farbgebenden Materialien enthalten. Ein Nachteil der gemäß dieser Anmeldung erhältlichen Pigmente ist deren geringe Abriebfestigkeit, die sie für bestimmte Anwendungen unbrauchbar macht. Nach dem vorliegenden Verfahren ist ein Verfahrensschritt weniger durchzuführen, und durch den Einbau der Farbpigmente in die Metalloxidschicht wird eine bessere Haftung der Schicht und eine erhöhte Scherstabilität der Pigmente erzielt.

Die DE 41 40 295 schließlich beschreibt Pigmente bestehend aus einem plättchenförmigen Trägermaterial, das von einer anorganischen Matrix überzogen ist, in der Metalloxid- oder Farbstoffpartikel im Submikrometerbereich enthalten sind.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, weitere Verwendungen für farbige Effektpigmente aufzufinden, insbesondere ein Kosmetikum mit neuen koloristischen Eigenschaften bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Kosmetikum bereitzustellen, bei dem es zu keinem Ausbluten und auch nach längerer Lagerung zu keinen Verfärbungseffekten kommt.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch Bereitstellung eines Kosmetikums enthaltend ein oder mehrere farbige Effektpigmente gelöst, wobei das Kosmetikum

(a) ein Effektpigment A mit einem Aluminium-haltigen Kern mit einer durch nasschemische Oxidation des Aluminium-haltigen Kerns oberflächlich erzeugten farbgebenden umhüllenden Schicht aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat  
und/oder

(b) ein Effektpigment B mit einem mit mindestens einer Metalloxidschicht umhüllten Kern, wobei in der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens ein Farbpigment enthalten ist,  
umfasst.

Die Erfinder haben überraschend festgestellt, daß sich die Effektpigmente A und die Effektpigmente B besonders gut zur Verwendung in Kosmetika eignen. Insbesondere

lassen sich bei einer Kombination der Effektpigmente A und der Effektpigmente B außerordentlich interessante und reizvolle Farbeffekte hervorrufen. Dies gilt insbesondere dann, wenn neben dem Effektpigment A, das ein Aluminiumeffektpigment ist, als Effektpigment B Perlglanzpigmente verwendet werden. Der helle farbige Spiegelglanz der gefärbten Aluminiumeffektpigmente und der durch Perlglanzpigmente hervorgerufene Perlglanzeffekt erzeugen in Kosmetika ungewöhnliche Farbeffekte.

Es hat sich überraschend gezeigt, dass es insbesondere bei den Mischungen aus Effektpigment A und Effektpigment B zu keinen Aggregations- und/oder Segregationsphänomenen kommt. Vielmehr wird eine für den optischen Eindruck sehr wesentliche homogene Verteilung von Effektpigment A und Effektpigment B erhalten.

Des weiteren weisen die erfindungsgemäßen Kosmetika eine sehr große Stabilität auf. Die Farbpigmente sind zuverlässig in die Metalloxidschichten eingebettet, so dass es auch bei längerer Lagerung bei erhöhten Temperaturen zu keiner Trennung von Farbpigment und Effektpigment kommt, was beispielsweise zu einer unerwünschten Schlierenbildung oder farblichen Veränderung des Kosmetikums führen kann.

Bei der vorliegenden Erfindung verwendbare Pigmente sind beispielsweise aus dem Patent DE 195 20 312 bekannt, welches hiermit unter Bezugnahme aufgenommen wird.

Aus der DE 195 01 307 sind grundsätzlich eingefärbte Aluminiumpigmente bekannt, wobei hier industrielle Farbpigmente ohne ausdrückliche Kosmetikzulassung zur Einfärbung verwendet werden.

Bevorzugte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Kosmetikums sind in den Unteransprüchen 2 bis 14 angegeben.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird ferner durch ein Verfahren zur Herstellung eines Kosmetikums gemäß Anspruch 15 gelöst, wobei das Effektpigment

A und/oder Effektpigment B in geeigneter Weise in ein Trägersystem eines Kosmetikums eingearbeitet wird.

Bevorzugte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen 16 bis 28 angegeben.

Die Formulierung der Kosmetika geschieht mit dem Fachmann geläufigen Verfahren und Maßnahmen.

Die erfindungsgemäßen Kosmetika liegen insbesondere in Form einer Creme, Lotion, eines Lidschatten, Nagellacks, Lippenstifts, Lipgloss, einer Mascara, eines Gels, einer Make-up-Formulierung, einer selbstbräunenden Creme oder selbstbräunenden Lotion vor.

Unter „Effektpigment“ wird erfindungsgemäß sowohl ein Effektpigment als auch mehrere Effektpigmente verstanden.

Der Kern des Effektpigments B besteht bevorzugt aus plättchenförmigen Metallpigmenten, die aus der Gruppe, die aus Aluminium, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Eisen, Titan, Messing, Bronze und Legierungen aus diesen Stoffen besteht, ausgewählt werden. Weiterhin kann der Kern aus Perlglanzpigmenten oder aus glasbasierenden Perlglanzpigmenten oder Mischungen davon bestehen.

Unter Perlglanzpigmenten sind solche Pigmente zu verstehen, die auf einem Trägermaterial, das beispielsweise Glimmer,  $\text{SiO}_2$ , Aluminiumoxid oder Glas sein kann, eine hochbrechende Beschichtung, beispielsweise aus Titandioxid oder Eisenoxid, aufweisen. Des weiteren kann diese Beschichtung Zinnoxid oder Chromoxid enthalten. Selbstverständlich können auch mehrere Schichten mit verschiedenen Metalloxiden und/oder Metallhydroxiden und/oder Metalloxidhydraten aufgebracht sein.

Bevorzugt wird als Trägermaterial Glimmer, welches mit Titandioxid beschichtet ist, verwendet.

Auch die Verwendung von glasbasierenden Metalleffektpigmenten als Kern ist möglich. Diese Pigmente bestehen aus plättchenförmigem Glas, das mit einer Metallschicht, bevorzugt einer semitransparenten Metallschicht, beispielsweise aus Silber, Gold, Aluminium oder Eisen, versehen ist.

Bevorzugt werden für den Kern Metalleffektpigmente eingesetzt, da diese im Vergleich zu Perlglanzpigmenten eine bessere Deckung aufweisen.

Diese Metalleffektpigmente weisen vorzugsweise einen metallischen Kern aus Aluminium mit einer Korngröße von 100 % < 75 µm und von 95 % < 45 µm auf. Der Gehalt an Quecksilber liegt üblicherweise bei 1 ppm oder weniger, an Arsen bei 3 ppm oder weniger, an Blei bei 20 ppm oder weniger, und der Aluminiumgehalt beträgt üblicherweise 99 Gew.-% oder mehr.

Der metallische Kern eines Bronzepigments weist bevorzugt einen Kupfergehalt von 70 bis 95 Gew.-% auf, einen Zinkgehalt von 30 Gew.-% oder weniger und einen Gehalt an Aluminium und Zinn von jeweils 0,5 Gew.-% oder weniger.

Bei einem Kupferpigment weist der metallische Kern üblicherweise einen Kupfergehalt von 95 Gew.-% oder mehr auf.

Generell ist es vorteilhaft, dass der Reinheitsgrad der jeweils verwendeten Metalle mindestens 99,0 Gew.-%, bevorzugt mindestens 99,5 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 99,7 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an Metall, beträgt.

Der Kern des erfindungsgemäß zu verwendenden farbigen Effektpigments A oder B ist vorzugsweise ein Metalleffektpigment, das bevorzugt eine Dicke von 10 nm bis 2 µm, weiter bevorzugt von 40 nm bis 500 nm, aufweist. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Dicke in einem Bereich von 60 bis 250 nm liegt.

Besonders bevorzugt weist der Aluminiumkern des bei dem erfindungsgemäßen Kosmetikum verwendeten Effektpigmentes A oder B eine mittlere Dicke von 10 bis 225 nm, vorzugsweise von 15 bis 200 nm, bevorzugt von 20 bis 150 nm und

weiterhin bevorzugt von 25 bis 100 nm auf. Hierbei kann es sich um PVD-Pigmente handeln oder um durch Vermahlung hergestellte extrem dünne Pigmente, wie sie beispielsweise in der DE 103 15 775 A1 beschrieben sind. Diese Schrift wird hiermit unter Bezugnahme aufgenommen.

Der Aluminium-haltige Kern des Effektpigmentes A weist vor der Oxidation vorzugsweise ebenfalls eine Dicke von 10 nm bis 2  $\mu\text{m}$ , weiter bevorzugt von 40 nm bis 500 nm, auf. Weiterhin ist bevorzugt, dass die Dicke in einem Bereich von 60 bis 250 nm liegt.

Beim Effektpigment A wird der Aluminium-haltige Kern oder Aluminiumkern nasschemisch oxidiert, so dass eine den Kern umhüllende farbgebende Schicht aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat ausgebildet wird. Diese Aluminiumoxid- und/oder Aluminiumhydroxid- und/oder Aluminiumoxidhydratschicht wächst in den Aluminium-haltigen oder Aluminiumkern hinein und haftet daher sehr fest auf dem Kern. In Abhängigkeit von dem Ausmaß der Oxidation können unterschiedliche Farben erzeugt werden. Die durch nasschemische Oxidation erhältlichen Aluminium- oder Aluminiumlegierungspigmente sind in der DE 195 20 312 A1 beschrieben, die hiermit unter Bezugnahme aufgenommen ist.

Bevorzugt weist das bei dem erfindungsgemäßen Kosmetikum verwendete Effektpigment A einen Kern aus Aluminium mit einer durchschnittlichen Dicke von 10 bis 225 nm nach der Oxidation und eine optisch nicht homogene, fest haftende, mit dem Aluminiumkern innigst verbundene Aluminiumoxid-/ -hydroxid-/ -oxidhydratschicht auf, die durch nasschemische Oxidation des Aluminiumkerns durch Wasser in überwiegend alkoholischem Medium hergestellt wird. Diese Oxid-/ Hydroxid-/Oxidhydratschicht weist eine Porosität auf, die sich beispielsweise in einem Anstieg der spezifischen Oberfläche um mindestens das 2,5-fache gegenüber dem nichtoxidierten Aluminiumpigment bemerkbar macht.

Die Schichtdicke der Schicht aus Aluminiumoxid, -hydroxid und/oder -oxidhydrat hängt vom Oxidationsgrad des Aluminiums sowie von der Schichtdicke des verwendeten Aluminiumpigmentes ab. Sie beträgt vorzugsweise 20 bis 500 nm, bevorzugt 35 bis 300 nm, besonders bevorzugt 50 bis 200 nm und ganz besonders

bevorzugt 60 bis 150 nm. Die Farbe dieses Pigments liegt im gelblichen bis braunen Farbbereich.

Das Effektpigment B besteht gemäß Anspruch 1 aus einem mit mindestens einer Metalloxidschicht umhüllten Kern, wobei in der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens ein Farbpigment enthalten ist.

Das Metalloxid, mit dem der Kern beschichtet ist, besteht vorzugsweise im wesentlichen aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliciumdioxid oder Gemischen daraus.

Die Metalloxidschicht des Effektpigmentes umfasst ein oder mehrere Farbpigmente. Gegebenenfalls ist eine weitere Schicht auf der Farbpigment-enthaltenden Schicht angeordnet. Diese weitere Schicht kann als Schutzschicht ausgebildet sein, um die Farbpigment-haltige Schicht zu schützen und/oder zu stabilisieren.

Diese weitere Schicht kann aus einem oder mehreren Metalloxid(en) bestehen. Vorzugsweise enthält die weitere Schicht Siliciumoxid oder besteht aus Siliciumoxid.

Bevorzugt sind die eingesetzten Farbpigmente kosmetikkonform, d. h. sie entsprechen wichtigen Vorschriften über die Zulassung von Kosmetikbestandteilen.

Bei den kosmetikkonformen Farbpigmenten kann es sich um FD&C Red No. 3, D&C Red No. 6, D&C Red No. 6 Ba Lake, D&C Red No. 7 Ca-Lake, D&C Red No. 9 Ba Lake, D&C Red 17, D&C Red No. 19 Al Lake, D&C Red No. 21, D&C Red No. 22, D&C Red No. 27, D&C Red No. 27 Al Lake, D&C Red No. 28 Al Lake, D&C Red No. 30 Lake, D&C Red No. 33 Zr Lake, D&C Red No. 33 Al Lake, D&C Red 34 Ca Lake, D&C Red No. 36, FD&C Red No. 40 Al Lake, D&C Red No. 40, D&C Orange No. 11, D&C Green 6, D&C Green 5, D&C Green 3, 5 Al Lake, FD&C Yellow No. 5 Al Lake, FD&C Yellow No. 6 Al Lake, D&C Yellow No. 10 Al Lake, FD&C Blue No. 1 Al Lake, Pigment Blue 28, D&C Brown 1, D&C Orange 5, D&C Red 4, D&C Red 6, D&C Yellow 7, D&C Yellow 11, Acid Blue 9; Food Blue 2 (Sodium salt), Pigment Blue 29, Pigment Blue 27, Natural White 1, Pigment White 14, Pigment White 31, Pigment White 6, Pigment White 4, D&C Brown 1, Iron Oxide Yellow, Brown, Orange, Red, Black, Manganese Violet, D&C Violet 2, CI 77007, Chromoxidgrün, CI 77289, CI 77891, D&C Blue No. 4, Ultramarin Blau, Carmin, 7 Vat Red 1, Red 101 handeln.

Die Menge an Farbpigment beträgt bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, die Menge an Metalloxid 3 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Aluminiumsubstrates.

Bei einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung werden als Effektpigmente A farbige Aluminiumpigmente hergestellt, indem ein geeignetes kosmetikkonformes Aluminiumpigment in einem organischen Lösemittel suspendiert und auf Reaktionstemperatur gebracht und durch Zugabe von Wasser und vorzugsweise einem Katalysator oxidiert wird. Die erreichbaren Farben liegen im gelblichen bis braunen Farbbereich.

Die Herstellung der bei dem erfindungsgemäßen Kosmetikum verwendeten farbigen Effektpigmente B erfolgt beispielsweise, indem geeignete Basispigmente, beispielsweise Metalleffektpigmente oder Perlglanzpigmente, durch kontrollierte Hydrolyse von Metallsäureestern in Gegenwart von Farbpigmenten in einem, vorzugsweise organischen, Lösemittel mittels eines in einem Schritt durchgeführten Sol-Gel-Prozesses beschichtet werden. Das Lösungsmittel kann beispielsweise zu 80 bis 99 Vol.-% organisches Lösungsmittel und 20 bis 1 Vol.-% Wasser enthalten.

Bei diesem Herstellungsverfahren werden die Farbpigmente während des Sol-Gel-Prozesses in die sich bildende Metalloxidschicht eingebunden und zuverlässig fixiert. Bei Verwendung dieser farbigen Effektpigmente in Kosmetika kann es mithin äußerst vorteilhaft zu keiner Trennung von Farbpigment und Effektpigment kommen.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Effektpigmente zeigen in Abhängigkeit von dem oder den aufgebracht und in der Metalloxidschicht enthaltenen Farbpigment(en) verschiedenste Farbtöne wie blau, rot, violett oder gold. Darüber hinaus wird der optische Eindruck durch den metallischen Glanz oder Perlglanz des verwendeten Basispigmentes geprägt.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden als Effektpigmente B farbige Aluminiumpigmente verwendet, die dadurch erhältlich sind, dass man

a) eine oder mehrere Farbpigmenttypen in organischen Lösemitteln anreibt,

- b) die Anreibung mit Aluminiumpigmenten und einem oder mehreren organischen Lösemitteln mischt,
- c) einen oder mehrere Metallsäureester zugibt,
- d) das 1- bis 5-fache der zur vollständigen Hydrolyse der Metallsäureester stöchiometrisch notwendigen Menge Wasser zugibt,
- e) nach Reaktionsende die flüchtigen Bestandteile auf übliche Art aus der Mischung entfernt und
- f) vorzugsweise die erhaltenen Pigmente trocknet.

Bei einer weiteren Ausführungsform wird in Schritt a) ein übliches Additiv zugesetzt, welches die Farbpigmentdispergierung verbessert.

Bei einer weiteren Ausführungsform wird die in Schritt d) erhaltene Reaktionsmischung auf eine Temperatur zwischen 40°C und dem Siedepunkt des/der in Schritt b) zugesetzten Lösemittel/s erwärmt und vorzugsweise ein basischer Katalysator zugesetzt.

Das Trocknen in Schritt f) erfolgt bevorzugt bei weniger als 200°C, noch bevorzugter bei weniger als 150°C und am günstigsten bei weniger als 100°C im Vakuum oder unter Unterdruck, z. B. bei 90°C in einem Vakuum-Trockenschrank.

Die Farbpigmente werden vorzugsweise der Gruppe bestehend aus Azofarbstoffen, Xanthenfarbstoffen, Triphenylmethanfarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metalloxiden, insbesondere TiO<sub>2</sub>, Eisenoxiden, Chrom-III-oxid(en), Metallsulfiden, Metallsalzen, Metallkomplexen, Carminrot, Berlinerblau und Mischungen davon entnommen.

Das Anreiben der Farbpigmente erfolgt in üblicher Art und Weise durch Aufrauung der Farbpigmente, z. B. in einer Perlmühle oder in einer Mahlkörpermühle, z. B. mit Zirkonoxidkugeln. Die Anreibung kann in einem üblichen Lösemittel, z. B. Testbenzin, oder mehreren Lösemitteln erfolgen. Es ist günstig, ein Additiv zur Verbesserung der Pigmentdispergierbarkeit mit zuzugeben, z. B. Antiterra U80 der Firma Byk-Chemie.

Geeignete Aluminiumpigmente in Stufe c) sind alle üblichen für kosmetische Anwendungen einsetzbaren Aluminiumpigmente. Bevorzugt werden runde Aluminiumplättchen verwendet, so genannte Silberdollars. Diese Silberdollars ermöglichen wegen ihres geringen Streuanteils besonders brillante Einfärbungen.

Als Lösemittel in Stufe b) kommen insbesondere organische Lösemittel in Frage, bevorzugt wassermischbare Lösemittel. Besonders bevorzugt sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und t-Butanol, insbesondere bevorzugt ist i-Propanol.

Es ist auch möglich, je nach Bedarf nach Stufe d) des Verfahrens vor Reaktionsende erneut eine zusätzliche Menge des in Stufe b) eingesetzten Lösemittels zuzugeben. Die Gesamtmenge des zugesetzten Lösemittels beträgt bevorzugt 150 bis 300 ml bezogen auf 100 g Aluminiumsubstrat.

Geeignete Metallsäureester werden vorzugsweise aus der aus Alkyl- und Arylalkoholaten, Carboxylaten, mit Carboxylresten und/oder Alkyl- und/oder Arylresten substituierten Alkylalkoholaten und/oder Carboxylaten von Titan, Zirkonium, Silicium, Aluminium und Bor bestehenden Gruppe ausgewählt. Besonders bevorzugt sind Alkyl- und Arylalkoholate, insbesondere C1-C6-Alkylalkoholate wie Methanolate, Ethanolate, n-Propanolate, i-Propanolate, n-Butanolate, i-Butanolate und t-Butanolate der genannten Metalle. Diese Verbindungen weisen die allgemeine Formel  $M(OR)_y$  auf, wobei M Titan, Zirkonium, Vanadium, Silicium, Aluminium oder Bor ist, R eine C1-C6-Alkyl-, Phenyl-, Xylyl-, Toly- oder Kresylgruppe bedeutet und y für 3 oder 4 steht. Dieser Verbindungstyp kann auch als Ester der Metallsäuren, z. B. ortho-Kieselsäure, Borsäure, Aluminiumhydroxid, Titansäure oder Zirkonsäure aufgefasst werden. Bevorzugt werden Aluminiumtriisopropylat (Triisopropylaluminat), Titantetraisopropylat (Tetraisopropyltitanat), o-Kieselsäuretetraethylester (Tetraethylorthosilicat) und Triethylborat (Borsäuretriethylester) verwendet. Auch gemischte Alkoholate sind möglich, bei denen nicht alle Reste OR gleich sind, sondern voneinander verschieden sind.

Das erfindungsgemäße Kosmetikum enthält bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, weiter bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, farbige/s Effektpigment/e, bezogen auf das Gewicht des Kosmetikums.

Das erfindungsgemäße Kosmetikum liegt vorzugsweise in Form einer Creme, einer Lotion, eines Lidschattens, eines Nagellacks, eines Lippenstifts, eines lip gloss, einer Mascara, eines Gels, einer Make-up-Formulierung oder einer selbstbräunenden Creme oder selbstbräunenden Lotion vor.

Die Herstellung des Kosmetikums erfolgt, indem das farbige Effektpigment A und/oder Effektpigment B in geeigneter Weise in das Trägersystem des Kosmetikums eingearbeitet wird/werden. Vorzugsweise werden die Effektpigmente unter schonender Dispergierung in das Trägersystem eingearbeitet.

## **Beispiele**

### **Beispiel 1 (Herstellung der Farbanreibung):**

60,0 g D&C Red 34 Ca-Lake  
0,9 g Disperbyk  
240,0 g Isopropanol  
200,0 g ZrO<sub>2</sub>-Kugeln, Kugeldurchmesser 0,8 – 1,0 mm

Die Bestandteile werden in eine 500-ml-Weithals-PE-Flasche gegeben und die Flasche verschlossen. Die Flasche wird dann in ein Schüttelaggregat des Typs: WX4 der Fa. Winter (Finnland) eingespannt und 1 h geschüttelt. Anschließend wird die Anreibung durch Siebung von den Kugeln getrennt.

### **Beispiel 2 (Herstellung der Farbanreibung):**

60,0 g Pigment Blue 27 C-Index: 77510  
0,9 g Disperbyk

240,0 g Isopropanol

200,0 g ZrO<sub>2</sub>-Kugeln, Kugeldurchmesser 0,8 – 1,0 mm

Die Bestandteile werden in eine 500-ml-Weithals-PE-Flasche gegeben und die Flasche verschlossen. Diese wird dann in ein Schüttelaggregat des Typs: WX4 der Fa. Winter (Finnland) eingespannt und 1 h geschüttelt. Anschließend wird die Anreicherung durch Siebung von den Kugeln getrennt.

### **Beispiel 3:**

100 g Perlglanzpigment der Type Prestige Silver Star der Fa. Eckart GmbH & Co. KG, Fürth, Deutschland werden mit 400 ml Isopropanol in ein 1000 ml Planschliffreaktionsgefäß gegeben und dispergiert. Nach 5 Minuten gibt man 10 g Tetraethoxysilan zu und erwärmt anschließend auf 80°C. Nach dem Erreichen dieser Temperatur gibt man ein Gemisch aus 1 g Triethanolamin und 30 g VE-Wasser hinzu. 50 min. später gibt man dann ein Gemisch aus 0,8 g Triethanolamin und 20 g Isopropanol (nachfolgend als "Basengemisch" bezeichnet) zu. 40 min. später dosiert man dann ein Gemisch aus 20 g Farbpigmentanreicherung (Beispiel 1) und 47 g Tetraethoxysilan zu. 20 min. später gibt man ein weiteres Mal das Basengemisch zu und lässt dann 1 h nachrühren, ehe man 9 g Tetraethoxysilan sowie 0,1 g Triethanolamin und 4 g VE-Wasser zugibt. 60 Minuten später gibt man ein Gemisch aus 0,3 g Triethanolamin und 8 g Isopropanol zu. Man lässt das Gemisch 3 h lang unter Rühren weiter reagieren und schaltet dann die Heizung ab. Die Suspension wird noch 18 h nachgerührt, filtriert, dann mit Isopropanol-Wasser-Gemisch gewaschen und getrocknet.

### **Beispiel 4:**

100 g Perlglanzpigment der Type Prestige Silver Star der Fa. Eckart GmbH & Co. KG werden mit 400 ml Isopropanol in ein 1000-ml-Planschliffreaktionsgefäß gegeben und dispergiert. Nach 5 Minuten gibt man 10 g Tetraethoxysilan zu und erwärmt anschließend auf 80°C. Nach dem Erreichen dieser Temperatur gibt man ein

Gemisch aus 1 g Triethanolamin und 30 g VE-Wasser hinzu. 50 min. später gibt man dann ein Gemisch aus 0,8 g Triethanolamin und 20 g Isopropanol (nachfolgend als "Basengemisch" bezeichnet) zu. Wiederum 10 min. später dosiert man dann die ein Gemisch aus 20 g Farbpigmentanreibung (Beispiel 2) und 47 g Tetraethoxysilan zu. 20 min. später gibt man ein weiteres Mal das Basengemisch zu und lässt dann 1 h nachrühren, ehe man 9 g Tetramethoxysilan sowie 0,1 g Triethanolamin und 4 g VE-Wasser zugibt. 60 Minuten später gibt man ein Gemisch aus 0,3 g Triethanolamin und 8 g Isopropanol zu. Man lässt das Gemisch 3 h lang unter Rühren weiter reagieren und schaltet dann die Heizung ab. Die Suspension wird noch 18 h nachgerührt, filtriert, dann mit Isopropanol-Wasser-Gemisch gewaschen und getrocknet.

**Beispiel 5a:**

141 g kosmetikkonformes Aluminiumpigment (d<sub>50</sub>: 35 µm) (Lsm.-Gehalt 29 Gew.-%) werden mit 250 ml Isopropanol in ein 1000-ml-Planschliffreaktionsgefäß gegeben und dispergiert. Nach 5 Minuten gibt man 17 g Tetraethoxysilan zu und erwärmt anschließend auf 65°C. Nach dem Erreichen dieser Temperatur gibt man ein Gemisch aus 2 g Triethanolamin (TEA) und 50 g VE-Wasser hinzu. 50 min. später gibt man ein Gemisch aus 0,8 g Triethanolamin und 20 g Isopropanol (nachfolgend als "Basengemisch" bezeichnet) zu. Wiederum 10 min später dosiert man dann ein Gemisch aus 20 g Farbpigmentanreibung (Beispiel 1) und 47 g Tetraethoxysilan zu. 20 min. später gibt man ein weiteres Mal das Basengemisch zu und lässt dann 3 h nachrühren, ehe man die Heizung abschaltet. Die Suspension wird noch 18 h nachgerührt, filtriert, dann gewaschen und getrocknet.

**Beispiel 5b (Vergleichsbeispiel):**

200 g Visionaire Bright Silver Sea (Eckart GmbH & Co. KG) werden mit 1100 g VE-Wasser in ein 3000-ml-Planschliffreaktionsgefäß gegeben und dispergiert. Nach 5 Minuten stellt man mit HCl den pH-Wert auf 5,5 und erwärmt anschließend auf 75°C. Nach dem Erreichen der Temperatur dosiert man eine 7,2 Gew.-%ige AlCl<sub>3</sub>-

Hexahydrat-Lsg. innerhalb von 20 min zu. Dabei wird der pH-Wert mittels einer 5 Gew.-%igen Natronlauge konstant gehalten. Anschließend gibt man 800 g einer 1,7 Gew.-%igen Carminlacklösung (Zugaberate: 8 ml/min.) zu. Dabei wird der pH-Wert mittels einer verdünnten HCl-Lösung auf 5,5 konstant gehalten. Das so erhaltene Pigment wird gefiltert, gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Die nach dem Beispiel 5a und dem Vergleichsbeispiel 5b erhaltenen Pigmente sind mit jeweils 4 Gew.-% Farbpigment beschichtet.

Die Abriebfestigkeit wurde in einem Schnelltest durch Auftragen des feuchten Filterkuchens auf Filterpapier und Reiben mit einem Spatel beurteilt. Das Auftreten von silbrigem Metallglanz ist hierbei ein Indikator für schlechte Haftung der Farbpigmente auf dem Basispigment. Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Pigmente (Beispiel 5a) eine bessere Haftung der Farbpigmente aufweisen als die gemäß Vergleichsbeispiel (Beispiel 5b) erhaltenen Pigmente.

Zur Abprüfung werden die Pigmente nach folgender Rezeptur in einen Nagellack eingearbeitet:

4,0 Teile	Effektpigment
96,0 Teile	Nailpolish TFF der Fa. International Lacquers

Das Pigment wird vorgelegt, ca. 10 Teile Lack zugegeben und mit einem Borstenpinsel gut dispergiert. Anschließend wird der restliche Lack zugegeben und homogenisiert.

Die optische Abprüfung erfolgt durch einen Rakelabzug auf eine Deckungskarte der Fa. Byk Gardner des Typs Byko-Chart 2853 mit 50 µm Nassfilmdicke.

Die Farbmessung wurde mit einem Goniospektralphotometer der Firma Optronic, Multiflash, Berlin, Deutschland, gemäß Herstellerangaben durchgeführt und ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Werte. Diese machen deutlich, dass in dem erfindungsgemäßen Nagellack das Pigment nach Beispiel 5a eine deutlich höhere

Farbstärke aufweist als das Pigment nach Beispiel 5b in einem ansonsten identischen Nagellack (Vergleichsbeispiel).

Tabelle 1:

	Beispiel 5a	Vergleichs beispiel 5b
L 25°	72,1	82,6
	45°	33,0
	75°	18,7
a* 25°	29,9	20,5
	45°	15,6
	75°	11,1
b* 25°	-18,2	-10,6
	45°	-7,1
	75°	-1,2
Chroma	35,0	23,1
	45°	17,1
	75°	11,2

### Beispiel 6:

157 g kosmetikkonformes Aluminiumpigment (Lsm-Gehalt 36,0 Gew.-%) werden mit 300 ml Isopropanol in ein 1000-ml-Planschliffreaktionsgefäß gegeben und dispergiert. Nach 5 Minuten gibt man 10 g Tetraethoxysilan zu und erwärmt anschließend auf 80°C. Nach dem Erreichen dieser Temperatur gibt man ein Gemisch aus 1 g Ethylendiamin (EDA) und 30 g VE-Wasser hinzu. 50 min. später gibt man dann ein Gemisch aus 1 g EDA und 20 g Isopropanol (nachfolgend als Basengemisch bezeichnet) zu. Wiederum 10 min. später dosiert man dann ein Gemisch aus 50 g Farbpigmentanreibung (Beispiel 2) und 47 g Tetraethoxysilan zu. 30 min. später gibt man ein weiteres Mal das Basengemisch zu. Nach weiteren 30 min. gibt man wiederum ein Basengemisch aus 1,6 g EDA und 20 g Isopropanol zu. Man lässt 1 h nachrühren, ehe man 9 g Tetraethoxysilan sowie 0,1 g EDA und 4 g VE-Wasser zugibt. 60 Minuten später gibt man ein Gemisch aus 0,2 g EDA und 4 g Isopropanol zu. Man lässt das Gemisch 3 h lang unter Rühren weiter reagieren und

schaltet dann die Heizung ab. Die Suspension wird noch 18 h nachgerührt, filtriert, dann gewaschen und getrocknet.

### **Beispiel 7:**

#### *Oxidation:*

In ein 1-l-Planschliffreaktionsgefäß werden 40 g Farbpigmentanreicherung (Beispiel 1) sowie 240 g Isopropanol vorgelegt und 10 min. dispergiert. Anschließend gibt man 141,2 g kosmetikkonforme Aluminiumpigmentpaste (Lsm-Gehalt 29,2 Gew.-%) zu und wiederum 20 min. später ein Gemisch aus 50 g VE-Wasser und 2,3 g Ethylendiamin in den Reaktor und beginnt die Suspension auf 80°C zu heizen. Nach 7 h Heizzeit gibt man 15 g Tetraethoxysilan zu, erwärmt weitere 2 h, ehe man die Suspension abkühlen lässt. 16 h später wird das Gemenge abgesaugt und der Filterkuchen getrocknet.

### **Beispiel 8 (Feuchtigkeitscreme):**

Die Komponenten der Phasen 1 und 2 werden jeweils in einen Glaskolben gegeben und nachfolgend auf jeweils 78°C unter Rühren oder Schütteln erwärmt. Nach vollständiger Homogenisierung wird Phase 2 zu Phase 1 unter Rühren oder Schütteln gegeben, um ein homogenes Gemisch zu erhalten. Das homogene Gemisch wird dann in einem Schaufelmischer unter Rühren auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die erhaltene Creme zeigt einen bisher nie gekannten blau-schimmernden Effekt.

### **Phase 1**

Cyclomethicon	72 Gewichtsteile
Dimethicon	20 Gewichtsteile
C12-C15 Alkyl Benzoat	40 Gewichtsteile
(und) Stearalkonium Bentonit	

(und) Propylen Carbonat	
Cetyl Dimethicon Copolyol	4.8 Gewichtsteile
Blaues Perlglanzpigment (Beispiel 4)	2 Gewichtsteile

**Phase 2**

Destilliertes Wasser	252.5 Gewichtsteile
Natriumchlorid	1.5 Gewichtsteile
Konservierungsstoff (Phenoxyethanol (und) Methylparaben (und) Butylparaben (und) Propylparaben)	1.2 Gewichtsteile

**Beispiel 9 (Lippenstift):**

<b>Bezeichnung</b>	<b>Produktbezeichnung</b>	<b>% W/W</b>	<b>Hersteller</b>
--------------------	---------------------------	--------------	-------------------

**Phase 1**

Carnaubawachs	Carnauba #1 Flake	3.0	Strahl & Pitsch
Bienenwachs	Yellow Beeswax	2.5	Strahl & Pitsch
Candelillawachs	SP-75	5	Strahl & Pitsch
Ozokerit	Ozokerite 170	2	Koster Keunen
PTFE	Microslip 519	2	Micro Powders
Castoröl	Castor Oil USP	17.82	Süd-Chemie Rheologicals
Polyisobuten	Permethyl 104A	7	Presperse
Isostearyl Isostearat	Isostearated'Isostearyle	5	Gattefosse
Isononyl Isononanoat	Dermol 99	18	Alzo
Capryl Triglyceride	Liponate GC	10	Lipo

Phase 2

D&C Rot 27 Aluminum Lack, 33% dispersion in Castor Oil	10	Sun Chemical
FD&C Blau #1 A1 Lack, 50% Dispersion in Castor Oil	0.03	Sun Chemical

Phase 3

Propylparaben	0.10	
BHT	0.05	Eastman
Rotes Aluminiumpigment (Beispiel 5)	15	Eckart
Bornitrid	Soft Touch CC5102	2.5
		Advanced Ceramics

## Herstellungsverfahren:

1. Mischen von Phase 1 mit einem Mischer mit geringer Scherwirkung.
2. Erwärmen auf 80° C bis 84° C.
3. Zugabe von Phase 2 und Mischen bis zur Homogenisierung.
4. Zugabe von Phase 3.
5. Eingießen in eine Lippenstiftform bei 70° C.

Der Lippenstift zeigt nach dem Auftragen einen vom Betrachtungswinkel abhängigen mehrfarbig schillernden Effekt.

**Beispiel 10 (Lidschatten):**

Bezeichnung	Produktbezeichnung	% W/W	Hersteller
<u>Phase 1</u>			
Glimmer	Azco Mica BC 1020wg	34.9	Presperse
Titandioxid	Tronox CR-837	5.5	Kerr McGee
Chromoxidgrün	Chromium Oxide Green	2.8	LCW
Eisenoxidgelb	Iron Oxide Yellow	1.8	Sun Chemical
Zinkstearat	Zinc Stearate SAK 25p	5.5	USP Blachford
Bornitrid	Soft touch CCS 102	1.8	Advanced Ceramic

Phase 2

Rotes Perlglanzpigment (Beispiel 3)		36.7	Eckart
--	--	------	--------

Phase 3

Dimethicon	Dow 200	5.5	Dow Corning
Capryl Triglyceride	Liponate GC	5.5	Lipo

Herstellungsverfahren (–sämtliche Komponenten werden bei Zimmertemperatur miteinander vermengt):

1. Mischen von Phase 1 in einem Mischer bis zur Homogenität.
2. Überprüfung der Pigmentdispersion.
3. Zugabe von Phase 2 und Mischen bis zur Homogenität.
4. Einsprühen von Phase 3 und Mischen bis zur Homogenität.

Der Lidschatten zeigt nach dem Auftragen einen fantastischen Glanzeffekt

Die Beispiele zeigen, dass Kosmetika mit gefärbten Effektpigmenten überraschend brillante und optisch äußerst interessante Farbeffekte hervorrufen.

Darüber hinaus hat sich überraschend gezeigt, dass die in dem erfindungsgemäßen Kosmetikum verwendeten Effektpigmente äußerst stabil sind. Insbesondere kommt es zu keine Herauslösung oder Ablösung der Farbpigmente von den Effektpigmenten, da die Farbpigmente in der Metalloxidschicht enthalten sind. Die Farbpigmente sind mithin von Metalloxiden umschlossen und zuverlässig auf den Effektpigmenten aufgebracht, so daß es auch nach längerer Lagerung der Kosmetika bei sommerlichen Temperaturen von bis zu 30 bis 40°C zu keinem „Ausbluten“ oder Austreten der Farbpigmente in das jeweilige Trägersystem des Kosmetikums kommen kann.

## Patentansprüche

1. Kosmetikum enthaltend ein oder mehrere farbige Effektpigmente,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Kosmetikum  
(a) ein Effektpigment A mit einem Aluminium-haltigen Kern mit einer durch nasschemische Oxidation des Aluminium-haltigen Kerns oberflächlich erzeugten farbgebenden umhüllenden Schicht aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat und/oder  
(b) ein Effektpigment B mit einem mit mindestens einer Metalloxidschicht umhüllten Kern, wobei in der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens ein Farbpigment enthalten ist,  
umfasst.
2. Kosmetikum nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern des Effektpigments B aus plättchenförmigen Metallpigmenten besteht, die aus der Gruppe, die aus Aluminium, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Eisen, Titan, Messing, Bronze und Legierungen aus diesen Stoffen besteht, ausgewählt werden.
3. Kosmetikum nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern des Effektpigments B aus Perlglanzpigmenten oder aus glasbasierenden Perlglanzpigmenten oder Mischungen davon besteht.
4. Kosmetikum nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern ein Perlglanzpigment auf der Basis von mit mindestens einem hochbrechenden Metalloxid, bevorzugt  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , beschichtetem Glimmer und/oder beschichtetem Glasplättchen ist.

5. Kosmetikum nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern des Effektpigments A oder B ein Metallpigment ist und eine Dicke von 10 nm bis 2  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 40 nm bis 500 nm, aufweist.
6. Kosmetikum nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Metalloxid des Effektpigments B aus der Gruppe, die aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliciumdioxid und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.
7. Kosmetikum nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Metalloxidschicht des Effektpigments B mehrere Farbpigmente enthält.
8. Kosmetikum nach einem der Ansprüche 1 bis 7  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass wenigstens eine weitere Schicht auf der Farbpigment enthaltenden Schicht des Effektpigmentes B angeordnet ist.
9. Kosmetikum nach Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die wenigstens eine weitere Schicht Metalloxid umfasst oder daraus besteht.
10. Kosmetikum nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Metalloxid Siliciumoxid ist oder enthält.
11. Kosmetikum nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Farbpigment bzw. die Farbpigmente kosmetikkonform ist bzw. sind.

- 12. Kosmetikum nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,**  
dass das wenigstens eine Farbpigment aus der Gruppe, die aus Azofarbstoffen, Xanthenfarbstoffen, Triphenylmethanfarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metalloxiden, insbesondere  $\text{TiO}_2$ , Eisenoxiden, Chrom-III-oxid(en), Metallsulfiden, Metallsalzen, Metallkomplexen, Carminrot, Berliner Blau und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.
- 13. Kosmetikum nach einem der vorstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Kosmetikum 1 bis 40 Gew.-% Effektpigment A und/oder Effektpigment B enthält.
- 14. Kosmetikum nach einem der vorstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Kosmetikum in Form einer Creme, einer Lotion, eines Lidschattens, eines Nagellacks, eines Lippenstifts, eines lip gloss, einer Mascara, eines Gels, einer Make-up-Formulierung oder einer selbstbräunenden Creme oder Lotion vorliegt.
- 15. Verfahren zur Herstellung eines Kosmetikums,  
dadurch gekennzeichnet,**  
dass (a) ein Effektpigment A mit einem Aluminium-haltigen Kern mit einer durch nasschemische Oxidation des Aluminium-haltigen Kerns oberflächlich erzeugten farbgebenden umhüllenden Schicht aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxidhydrat und/oder  
(b) ein Effektpigment B mit einem mit mindestens einer Metalloxidschicht umhüllten Kern, wobei in der mindestens einen Metalloxidschicht mindestens ein Farbpigment enthalten ist,  
in geeigneter Weise in ein Trägersystem eines Kosmetikums eingearbeitet wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern des Effektpigments B aus plättchenförmigen Metallpigmenten besteht, die aus der Gruppe, die aus Aluminium, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Eisen, Titan, Messing, Bronze und Legierungen aus diesen Stoffen besteht, ausgewählt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 15,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern des Effektpigments B aus Perlglanzpigmenten oder aus glasbasierenden Perlglanzpigmenten oder Mischungen davon besteht.
18. Verfahren nach Anspruch 17,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern ein Perlglanzpigment auf der Basis von mit mindestens einem hochbrechenden Metalloxid, bevorzugt  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , beschichtetem Glimmer und/oder beschichtetem Glasplättchen ist.
19. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass der Kern des Effektpigments B ein Metallpigment ist und eine Dicke von 10 nm bis 2  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 40 nm bis 500 nm, aufweist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 19,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Metalloxid des Effektpigments B aus der Gruppe, die aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliciumdioxid und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 20,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die Metalloxidschicht des Effektpigments B mehrere Farbpigmente enthält.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 21,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass wenigstens eine weitere Schicht auf der Farbpigment enthaltenden Schicht des Effektpigmentes B angeordnet ist.
23. Verfahren nach Anspruch 22,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass die wenigstens eine weitere Schicht Metalloxid umfasst oder daraus besteht.
24. Verfahren nach Anspruch 23,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Metalloxid Siliciumoxid ist oder enthält.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 24,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Farbpigment bzw. die Farbpigmente kosmetikkonform ist bzw. sind.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 25,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das wenigstens eine Farbpigment aus der Gruppe, die aus Azofarbstoffen, Xanthenfarbstoffen, Triphenylmethanfarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen, Küpenfarbstoffen, Metalloxiden, insbesondere  $\text{TiO}_2$ , Eisenoxiden, Chrom-III-oxid(en), Metallsulfiden, Metallsalzen, Metallkomplexen, Carminrot, Berliner Blau und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 26,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
dass das Kosmetikum 1 bis 40 Gew.-% Effektpigment A und/oder Effektpigment B enthält.

**28.** Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 27,

**dadurch gekennzeichnet,**

dass das Kosmetikum in Form einer Creme, einer Lotion, eines Lidschattens, eines Nagellacks, eines Lippenstifts, eines lip gloss, einer Mascara, eines Gels, einer Make-up-Formulierung oder einer selbstbräunenden Creme oder Lotion vorliegt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/001150

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. A61K8/26 A61Q1/04 A61Q1/10 C09C1/00

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)

A61K A61Q C09C

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/066938 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; SCHACHT HANS-THOMAS [DE]; MOEGLE GILBERT [FR]) 14 August 2003 (2003-08-14) Anwendungsbeispiel 3 auf Seite 31	1-28
X	WO 2005/049739 A (ECKART GMBH & CO KG [DE]; HENGLEIN FRANK [DE]; BIRNER HERMANN [DE]; GR) 2 June 2005 (2005-06-02) claims 38,41; examples 1-5,12-14	1,5,11, 13-15, 25,27,28
X	DE 199 41 253 A1 (BASF AG [DE]) 8 March 2001 (2001-03-08) paragraphs [0012], [0013]; claims 2,3; figures 1,2	1-28
X	EP 1 028 146 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 16 August 2000 (2000-08-16) example 1	1-28
	-/--	

 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

17 July 2007

Date of mailing of the international search report

30/07/2007

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

Werner, Stefan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2007/001150

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 481 658 A (KUBO YASUSHI [JP]; DAITO KASEI KOGYO CO LTD [JP]) 1 December 2004 (2004-12-01) example 2	1-28
X	EP 0 525 526 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 3 February 1993 (1993-02-03) examples 1-13	1-28

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/001150

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03066938	A	14-08-2003	AU 2003205687 A1 JP 2005517090 T US 2005155162 A1	02-09-2003 09-06-2005 21-07-2005
WO 2005049739	A	02-06-2005	AT 361346 T CN 1882662 A DE 10354763 A1 EP 1685198 A2 JP 2007511655 T US 2007104663 A1	15-05-2007 20-12-2006 23-06-2005 02-08-2006 10-05-2007 10-05-2007
DE 19941253	A1	08-03-2001	AT 310053 T DE 50011649 D1 WO 0116236 A1 EP 1216277 A1 ES 2253245 T3 JP 2003508576 T US 6533857 B1	15-12-2005 22-12-2005 08-03-2001 26-06-2002 01-06-2006 04-03-2003 18-03-2003
EP 1028146	A1	16-08-2000	CN 1267686 A DE 19905427 A1 JP 2000230135 A KR 20000057972 A US 6508876 B1	27-09-2000 17-08-2000 22-08-2000 25-09-2000 21-01-2003
EP 1481658	A	01-12-2004	US 2004237843 A1	02-12-2004
EP 0525526	A1	03-02-1993	CZ 9202325 A3 DE 4125134 A1 FI 923427 A JP 5194875 A MX 9204405 A1 US 5271771 A	17-02-1993 04-02-1993 31-01-1993 03-08-1993 01-01-1993 21-12-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/001150

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

INV. A61K8/26 A61Q1/04 A61Q1/10 C09C1/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

A61K A61Q C09C

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/066938 A (CIBA SC HOLDING AG [CH]; SCHACHT HANS-THOMAS [DE]; MOEGLE GILBERT [FR]) 14. August 2003 (2003-08-14) Anwendungsbeispiel 3 auf Seite 31	1-28
X	WO 2005/049739 A (ECKART GMBH & CO KG [DE]; HENGLEIN FRANK [DE]; BIRNER HERMANN [DE]; GR) 2. Juni 2005 (2005-06-02) Ansprüche 38,41; Beispiele 1-5,12-14	1,5,11, 13-15, 25,27,28
X	DE 199 41 253 A1 (BASF AG [DE]) 8. März 2001 (2001-03-08) Absätze [0012], [0013]; Ansprüche 2,3; Abbildungen 1,2	1-28
X	EP 1 028 146 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 16. August 2000 (2000-08-16) Beispiel 1	1-28

 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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2007

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/07/2007

 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

Werner, Stefan

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 481 658 A (KUBO YASUSHI [JP]; DAITO KASEI KOGYO CO LTD [JP]) 1. Dezember 2004 (2004-12-01) Beispiel 2 -----	1-28
X	EP 0 525 526 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]) 3. Februar 1993 (1993-02-03) Beispiele 1-13 -----	1-28

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2007/001150**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
WO 03066938	A	14-08-2003	AU	2003205687	A1	02-09-2003
			JP	2005517090	T	09-06-2005
			US	2005155162	A1	21-07-2005
WO 2005049739	A	02-06-2005	AT	361346	T	15-05-2007
			CN	1882662	A	20-12-2006
			DE	10354763	A1	23-06-2005
			EP	1685198	A2	02-08-2006
			JP	2007511655	T	10-05-2007
			US	2007104663	A1	10-05-2007
			DE 19941253	A1	08-03-2001	AT
			DE	50011649	D1	22-12-2005
			WO	0116236	A1	08-03-2001
			EP	1216277	A1	26-06-2002
			ES	2253245	T3	01-06-2006
			JP	2003508576	T	04-03-2003
			US	6533857	B1	18-03-2003
EP 1028146	A1	16-08-2000	CN	1267686	A	27-09-2000
			DE	19905427	A1	17-08-2000
			JP	2000230135	A	22-08-2000
			KR	20000057972	A	25-09-2000
			US	6508876	B1	21-01-2003
EP 1481658	A	01-12-2004	US	2004237843	A1	02-12-2004
EP 0525526	A1	03-02-1993	CZ	9202325	A3	17-02-1993
			DE	4125134	A1	04-02-1993
			FI	923427	A	31-01-1993
			JP	5194875	A	03-08-1993
			MX	9204405	A1	01-01-1993
			US	5271771	A	21-12-1993