

(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
27. April 2006 (27.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/042829 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08K 3/32 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)
C01B 25/26 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/055281

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2005 (14.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 050 480.6
15. Oktober 2004 (15.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG
[DE/DE]; Rheinstrasse 27, 55257 Budenheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARKMANN,
Joachim [DE/DE]; Lindenstr. 5, 55452 Dor-
sheim (DE). WISEMBORSKI, Rüdiger [DE/DE];
Erich-Klausener-Strasse 6 y, 55435 Gau-Algesheim (DE).

(74) Anwälte: WEBER, Dieter usw.; Patentanwälte Weber,
Seiffert, Lieke, Postfach 61 45, 65051 Wiesbaden (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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, 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

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

(54) Title: PIGMENT FOR LASER-WRITABLE PLASTIC MATERIALS AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: PIGMENT FÜR LASERBESCHRIFTBARE KUNSTSTOFFE UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a pigment for laser-writeable plastic materials in the form of particle-shaped light-sensitive compounds whereby the colour thereof changes under the influence of laser light and/or leads to a change in the colour in the plastic material. The invention is characterised in that the pigments are made of at least one salt-like compound comprising at least two different cations or a compound mixture which can be converted into at least one salt-like compound of said type comprising at least two different cations. According to the invention, at least one of the cations is selected from the group (A) containing the elements Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W and Ce and at least one other cation is selected from the group (B) containing the elements of the 3rd to 6th periods of the II and III main groups, of the 5th to 6th periods of the IV main group in addition to the 4th to 5th periods of the III. to VIII. auxiliary group and the lanthanides of the periodic table.

(57) Zusammenfassung: Ein Pigment für laserbeschriftbare Kunststoffe in der Form teilchenförmiger lichtsensitiver Verbindungen, die unter dem Einfluß von Laserlicht ihre Farbe verändern und/oder zu einer Farbänderung im Kunststoff führen, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente aus wenigstens einer salzartigen, wenigstens zwei verschiedene Kationen umfassenden Verbindung oder einem zu wenigstens einer solchen salzartigen Verbindung mit wenigstens zwei verschiedenen Kationen umsetzbaren Verbindungsgemisch bestehen, wobei wenigstens eines der Kationen aus einer Gruppe (A) der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W und Ce ausgewählt ist und wenigstens ein weiteres Kation aus einer Gruppe (B) der Elemente der 3. bis 6. Periode der II. und III. Hauptgruppe, der 5. bis 6. Periode der IV. Hauptgruppe sowie der 4. bis 5. Periode der III. bis VIII. Nebengruppe und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.



WO 2006/042829 A1

5 Pigment für laserbeschriftbare Kunststoffe und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft Pigmente für laserbeschriftbare Kunststoffe in der Form teilchenförmiger,
10 lichtsensitiver Verbindungen, die unter dem Einfluß von Laserlicht ihre Farbe verändern bzw. zu
einer Farbänderung im Kunststoff führen.

Seit längerer Zeit befaßt sich die Forschung mit der Entwicklung laserbeschriftbarer Kunststoffe,
da Laserlicht zu sehr feinen Strahlen gebündelt werden kann, was man zur Erzeugung von
15 Schrift und Bild auf Kunststoffgegenständen ausnutzen möchte. Die meisten Kunststoffe sind
aber als solche nicht beschriftbar, da sie Laserlicht nicht absorbieren. Daher setzt man dem
Kunststoff teilchenförmige, lichtensitive Pigmente zu, die unter dem Einfluß von Laserlicht ihre
Farbe verändern. Diese Veränderung kann darin bestehen, daß das Pigment selbst unter Ab-
20 sorption von Laserlicht seine Farbe durch chemische Reaktion oder physikalischen Übergang in
eine andere Modifikation verändert oder aber durch Übertragung von absorbierter Lichtenergie
auf den benachbarten Kunststoff diesen zersetzt oder anderweitig zu einem Farbumschlag ver-
anlaßt.

Die in der Vergangenheit zu diesem Zweck untersuchten Pigmente waren in den meisten Fällen
25 Metalloxide, wie Titandioxid gemäß der EP-A-330 869 oder Gemische solcher Metalloxide, wie
sie in der EP 105 451 beschrieben sind. Auch bestimmte Metallverbindungen wurden bereits
als Pigmente für laserbeschriftbare Kunststoffgegenstände genannt, wie Kupfersalze (EP-A-706
897) alleine oder in Gegenwart anderer Metallverbindungen (US-A-5 489 639), die nur in solch
geringen Konzentrationen zugesetzt werden dürfen, daß sie das als Pigment zugesetzte Kup-
30 fersalz nicht stören, und unter dem Einfluß von Laserlicht ihre Farbe nicht verändern.

Die zur Laserbeschriftbarkeit führenden Pigmente ergeben häufig nur einen ungenügenden
Farbunterschied gegenüber der Kunststoffmatrix und damit einen schlechten Farbkontrast und
schlechte Lesbarkeit der Beschriftung. In anderen Fällen verändert sich der anfangs akzeptable
35 Farbkontrast mit der Zeit, so daß die Beschriftung mehr oder weniger verschwindet. Bei Zusatz
zunehmender Pigmentmengen besteht außerdem die Gefahr einer unerwünschten Verände-
rung der Kunststoffeigenschaften.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, Pigmente zu finden, die die Laserbeschriftbarkeit, insbesondere den Farbkontrast, verbessern und/oder dauerhafter machen, ohne die Kunststoffeigenschaften in unannehmbare Weise zu beeinträchtigen.

5 Diese Aufgabe wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß die Pigmente für laserbeschriftbare bzw. -markierbare Kunststoffe mit den eingangs genannten Merkmalen aus wenigstens einer salzartigen, wenigstens zwei verschiedene Kationen umfassenden Verbindung oder einem zu wenigstens einer solchen salzartigen Verbindung mit wenigstens zwei verschiedenen Kationen, vorzugsweise, aber nicht ausschließlich, umsetzbaren Verbindungsgemisch bestehen,
10 wobei wenigstens eines der Kationen aus einer Gruppe (A) der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W und Ce ausgewählt ist und wenigstens ein weiteres Kation aus einer Gruppe (B) der Elemente der 3. bis 6. Periode der II. und III. Hauptgruppe, der 5. bis 6. Periode der IV. Hauptgruppe sowie der 4. bis 5. Periode der III. bis VIII. Nebengruppe oder den Lanthaniden des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.

15

Nach der technischen Lehre der vorliegenden Erfindung müssen also salzartige Verbindungen so ausgewählt und miteinander kombiniert werden, daß aus jeder der beiden oben definierten Gruppen A und B jeweils mindestens eine salzartige Verbindung mit mindestens einem für diese Gruppe aufgeführten Kation ausgewählt wird, wobei wenigstens ein ausgewähltes Kation
20 aus der einen Gruppe verschieden von wenigstens einem ausgewählten Kation aus der anderen Gruppe sein muß.

Unter einer salzartigen Verbindung versteht man hier im Sinne der Erfindung Verbindungen, die in Wasser wenigstens teilweise in Kationen und Anionen dissoziieren bzw. aus einem Säurerest
25 und einem Basenrest bestehen.

Wenn andererseits hier von einer Farbveränderung die Rede ist, kann diese ein Umschlagen von einem Farbton in einen anderen, wie beispielsweise von Gelb nach Rot oder von Transparent nach Schwarz sein. Im Sinne der Erfindung soll unter diesem Begriff aber auch eine Helligkeitsveränderung, beispielsweise von Hellbraun nach Dunkelbraun und/oder eine Farbänderung
30 im Kunststoff verstanden werden.

Der Begriff „teilchenförmig“ soll bedeuten, daß das Pigment in Form feiner fester Teilchen vorliegt, wobei sich quantitative Angaben auf die mittlere Teilchengröße (d_{50}) und auf die Teilchengröße der Primärteilchen bezieht. Die Größe der Primärteilchen liegt im Nanometer- bis Mikro-
35

meterbereich. Geeignete Primärteilchen haben mittlere Teilchengröße (d_{50}) kleiner als 10 μm , vorzugsweise kleiner als 5 μm .

5 Der Teilchendurchmesser wird für die Zwecke dieser Erfindung bestimmt durch übliche Methoden wie Lichtstreuung, Mikroskopie bzw. Elektronenmikroskopie, zählende Flussmessungen an dünnen Spalten, Sedimentationsverfahren oder weiteren kommerziell erhältlichen Verfahren.

10 Wenn die Pigmente nach der Erfindung den obigen Voraussetzungen bezüglich der Auswahl und Kombination der Kationen der salzartigen Verbindungen entsprechen, können diese Pigmente, ohne den Erfindungsgedanken zu verlassen, zusätzlich weitere Kationen, insbesondere solche von Elementen der 2. bis 5. Periode der I. Hauptgruppe enthalten. Auch ist es möglich, den Pigmenten zusätzlich anorganische Oxide und/oder weitere farbgebende Additive und/oder übliche, bestimmte Eigenschaften modifizierende Additive zuzusetzen, wie UV-Stabilisatoren, Stabilisatoren gegen Verwitterung, thermische und thermooxidative Angriffe, zur Verbesserung
15 der hydrolytischen und azidolytischen Beständigkeit, Gleitmittel, Entformungshilfen, kristallisationsregulierende Substanzen und Nukleierungsmittel, Füllstoffe, Weichmacher und andere Zusatzstoffe.

20 Die obige Definition des Erfindungsgedankens schließt zwei Ausführungsformen ein, die alternativ oder in Kombination miteinander verwendet werden können. Die eine Ausführungsform besagt, daß die für die erfindungsgemäßen Pigmente verwendeten salzartigen Verbindungen als solche wenigstens zwei verschiedene Kationen besitzen, beispielsweise durch Umsetzung wenigstens zweier einfacher Salze (mit jeweils einem Kation) entstanden sind und als Mischsalze in den Handel kommen. Die andere Ausführungsform bedient sich der gleichen Auswahl von
25 Kationen wie die erste Ausführungsform, besteht aber aus einem noch nicht miteinander umgesetzten, handelsfähigen Gemisch einfacher Salze. Diese Ausführungsform ist besonders zweckmäßig, wenn bei den nachfolgenden Verarbeitungstemperaturen, etwa beim Aufschmelzen des Kunststoffes oder bei anderer Verschärfung einer Verfahrensbedingung, die in der Mischung vorliegenden einfachen Salze zu Mischsalzen, also neuen Umsetzungsprodukten reagieren.
30

Bei der letzteren Ausführungsform gibt es wiederum zwei Möglichkeiten. Die in dem Gemisch enthaltenen einfachen salzartigen Verbindungen können vor der Zugabe zu dem laserbeschriftbar zu machenden Kunststoff miteinander umgesetzt werden, um eine salzartige Verbindung
35 mit Kationen nach den erfindungsgemäßen Auswahlregeln zu bilden, worauf das Umsetzungsprodukt als Pigment für die Zumischung zu Kunststoffen benutzt werden kann. Nach einer an-

deren Ausführungsform wird das Gemisch der einfachen Salze in den laserbeschriftbar zu machenden Kunststoff gemischt, bevor eine Umsetzung erfolgt. Anschließend reagieren beim Erhitzen der Grundmasse die einfachen salzartigen Verbindungen miteinander und ergeben gleiche oder ähnliche Mehrfachsalze, die denen im ersten Teil dieses Beispiels gleichen oder wenigstens ähneln.

Der mit Pigmenten nach der Erfindung erhaltene Farbunterschied kann als lokal unterschiedliche Leuchtdichte, als lokal unterschiedliche Farbwerte z. B. im CIELab-System oder als lokal unterschiedliche Farbwerte im RGB System erfaßt werden. Diese Effekte können bei unterschiedlichen Lichtquellen auftreten.

Die Auswahl der Komponenten aus den Gruppen A und B der Elemente erfolgt in der Regel so, daß diese im Wellenlängenbereich des zur Verfügung stehenden Laserlichts eine möglichst starke Absorption aufweisen.

Die Wellenlängenbereiche des eingesetzten Laserlichts sind grundsätzlich keinen Beschränkungen unterworfen. Geeignete Laser haben im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 µm, vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 µm. Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10,6 µm) und Nd:YAG-Laser (1064 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt.

Typische Excimerlaser weisen folgende Wellenlänge auf: F₂-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 532 nm (frequenzverdoppelt) von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervierfacht). Besonders bevorzugt werden Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO₂-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der erfindungsgemäß eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm², vorzugsweise 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm². Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz.

Lichtsensitive Verbindungen im Sinne dieser Beschreibung sind organische oder anorganische salzartige Verbindungen mit den oben definierten Kombinationen unterschiedlicher Kationen oder Mischungen aus salzartigen Verbindungen mit den oben definierten Kombinationen unterschiedlicher Kationen, die unter dem Einfluß einer Laserlichtquelle an der belichteten Stelle ihre Farbe ändern und/oder zu einer Farbänderung im Kunststoff führen.

35

Diese Verbindungen können klassische Salze mit definierter Stöchiometrie aus einem oder mehreren Anionen mit mehreren, mindestens jedoch zwei von unterschiedlichen Elementen abgeleiteten Kationen sein, es kann sich aber auch um nicht stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindungen handeln, die mindestens zwei von unterschiedlichen Elementen abgeleitete Kationen aufweisen.

Die Anionen unterliegen grundsätzlich keinen Beschränkungen, solange damit der Aufbau von Verbindungen mit Kationen von mindestens zwei unterschiedlichen Elementen möglich ist. Bevorzugt werden Anionen eingesetzt, die mindestens zwei unterschiedliche Elemente enthalten.

10

Besonders bevorzugte Komponenten weisen als Anionen Oxoanionen des Periodensystems auf sowie die Anionen der organischen Carbonsäuren sowie der Kohlensäure, sofern sich mit ihnen Mischverbindungen mit mehreren Kationen realisieren lassen. Besonders bevorzugte Komponenten weisen als Anionen phosphorhaltige Oxoanionen auf.

15

Bevorzugt sind solche Kombinationen, bei denen die unbelichtete Verbindung im Bereich der verwendeten Lichtwellenlänge absorbiert.

20

Bevorzugt sind weiterhin solche Kombinationen, bei denen durch Variation der Molverhältnisse der Kationen die Eigenfarbe der unbelichteten Verbindung eingestellt werden kann.

In einer Ausprägung der Erfindung weist die unbelichtete Komponente eine beliebige Eigenfarbe und die belichtete Komponente einen möglichst deutlichen farblichen Unterschied dazu auf. Im CIELab-System bedeutet dieses das Auftreten eines hohen Wertes für dE^* , wobei

25

$$dE^* = 2\sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

bedeutet; dabei steht Index 1 für die unbelichtete, Index 2 für die belichtete Formmasse.

30

Bei dem CIELab-System handelt es sich um ein von der Internationalen Beleuchtungskommission (Commission Internationale d'Eclairage) 1976 festgelegten Farbraum, wobei L^* = Helligkeit, a^* = Rot-Grün-Farbinformation und b^* = Gelb-Blau-Information bedeuten.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die unbelichtete Verbindung eine möglichst hohe Helligkeit (also einen möglichst hohen Helligkeitswert L^* im CIELab-Farbraum) und eine möglichst geringe Eigenfarbe (also eine möglichst geringe Abweichung von der

schwarz-weiß-Achse: betragsmäßig möglichst geringes a^* , betragsmäßig möglichst geringes b^*) auf. In diesem Fall soll die belichtete Verbindung eine möglichst geringe Helligkeit (möglichst niedriger Helligkeitswert L^*) und dennoch eine möglichst geringe Eigenfarbe (betragsmäßig möglichst geringes a^* , betragsmäßig möglichst geringes b^*) aufweisen.

5

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die unbelichtete Komponente eine möglichst hohe Helligkeit (möglichst hoher Helligkeitswert L^* im CIELab-Farbraum) und eine möglichst geringe Eigenfarbe (möglichst geringe Abweichung von der schwarz-weiß-Achse: betragsmäßig möglichst geringes a^* , betragsmäßig möglichst geringes b^*) auf. In diesem Fall soll die belichtete Komponente eine möglichst deutliche Eigenfarbe (betragsmäßig möglichst hohes a^* und/oder b^*) aufweisen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weisen die Anionen der obigen Komponente die allgemeine Formel $A_aO_o(OH)_y^{z-}$ auf, worin

15

A = drei- oder fünfwertiger Phosphor, vierwertiges Molybdän oder sechswertiges Wolfram bedeuten,

a, o und z unabhängig voneinander ganze Zahlen mit Werten von 1 - 20 bedeuten, und y eine ganze Zahl mit Werten zwischen 0 - 10 ist.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weist das Pigment mindestens eine Kombination aus zwei unterschiedlichen Elementen der Gruppe bestehend aus Kupfer, Zinn, Antimon und Eisen auf.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung weist das Pigment Anionen der Phosphor(V)- und/oder Phosphor(III)-säure, deren Kondensationsprodukte oder gegebenenfalls mit weiteren Hydroxidionen und als Kationen Cu und Fe oder Cu und Sn oder Cu und Sb oder Sn und Fe auf.

30

Die erfindungsgemäßen Pigmente werden zweckmäßig für die Erzeugung von Laserbeschriftbarkeit in Polymeren, wie beispielsweise in teilkristallinen Thermoplasten, besonders von Polyacetalen, Polyestern, Polyamiden, Polyarylenethern, Polyarylsulfiden, Polyethersulfonen, Polyaryletherketonen, Polyolefinen und Kombinationen hiervon benutzt.

35

Die erfindungsgemäßen Pigmente können zum Beschriftbarmachen von Kunststoffen auf den verschiedensten technischen Gebieten eingesetzt werden. Die Verarbeitung der die Pigmente enthaltenden Formmassen kann in bekannter Weise durch Extrudieren, Spritzguß, Vakuumfor-

men, Blasformen oder Schäumen erfolgen. Die so erhaltenen Formteile werden häufig in der Computer-, Elektro-, Elektronik-, Haushaltswaren- und Kraftfahrzeugindustrie eingesetzt. Beispiele der erhaltenen laserbeschriftbaren Kunststoffgegenstände sind beispielsweise Tastaturen, Kabel, Leitungen, Zierleisten, Funktionsteile im Heizungs-, Lüftungs- und Kühlbereich, 5 Schalter, Stecker, Hebel und Griffe und viele andere Teile im Baubereich oder Elektronikbereich. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind die Kunststoffmarken zur individuellen Kennzeichnung von Tieren, insbesondere von Nutztieren, wie Geflügelringe, Cattle Tags oder Ohrmarken. Die Beschriftung unter Verwendung erfindungsgemäßer Pigmente ist sehr dauerhaft.

10 Beispiel 1

20% Kupferhydroxidphosphat und 80% Zinnphosphat werden in einem Mischer der Firma Turbula 20 Minuten intensiv gemischt. Dann wird das Produkt in einem Extruder als 3%ige Mischung eingesetzt. Nach dem Extrudieren wird eine RBA-Analyse des Salzes durchgeführt. Die RBA-Analyse zeigt ein Beugungsspektrum, das sich deutlich von dem der Ausgangssalze unterscheidet. 15

Beispiel 2

20% Kuperhydroxidphosphat und 80% Zinnphosphat werden vermischt und als 20%ige Suspension in Ortswasser aufgeköcht. Anschließend wird die Suspension abfiltriert und getrocknet. 20 Nach dem Trocknen bis zu einem GV unter 5% wird das Endprodukt vermahlen. Der D50 des so hergestellten Endproduktes liegt unter 3 µm. Das Endprodukt zeigt bei der Analyse mittels Röntgenbeugung eine deutliche Abweichung von der RB-Analyse der Ausgangsprodukte. Die L,a,b-Werte des Endproduktes zeigen eine deutliche Abweichung zu den Ausgangsprodukten. Das Endprodukt zeigt einen a-Wert von -2,1 auf und ist damit deutlich heller als das Kupferhydroxidphosphat, welches a-Werte von -4 bis -7 aufweist (gemessen wurde mit einem Gerät der 25 Firma Macbeth Color Eye 3000). Die Beschriftbarkeit mit Laserlicht zeigt K-Werte von über 4 und ist damit im Bereich von KHP, ohne die Nachteile der Grünfärbung aufzuzeigen.

Beispiel 3

30 50% Kuperhydroxidphosphat und 50% Zinnphosphat werden vermischt und als 20%ige Suspension in Ortswasser aufgeköcht. Anschließend wird die Suspension abfiltriert und getrocknet. Nach dem Trocknen bis zu einem GV unter 3% wird das Endprodukt vermahlen. Der D50 des so hergestellten Endproduktes liegt unter 5 µm. Das Endprodukt zeigt bei der Analyse mittels Röntgenstrahlenbeugung eine deutliche Abweichung von der RB-Analyse der Ausgangsproduk- 35 te. Die L,a,b-Werte des Endproduktes zeigen eine deutliche Abweichung zu den Ausgangsprodukten.

dukten. Das Endprodukt zeigt einen a-Wert von 2,5 auf und ist damit deutlich heller als das Kupferhydroxidphosphat, welches L-Werte von 5 bis 7 aufweist.

Beispiel 4

- 5 50% Eisenphosphit werden mit 50% Zinnphosphat gemischt und dann als 10%ige Suspension in Ortswasser aufgekocht und 30 Minuten am Sieden gehalten. Diese Suspension wird dann abgekühlt und separiert. Der Filterkuchen wird getrocknet und anschließend fein vermahlen. Das Endprodukt wird einer RBA-Analyse unterzogen. Es zeigt völlig eigenständige Kennlinien, die nicht mit den Kennlinien der Ausgangsprodukte vergleichbar sind. Das Material zeigt gute
- 10 Eigenschaften als Pigment zur Laserbeschriftung. Der hohe Rotanteil, gemessen im a-Wert, der für das Eisenphosphit typisch ist, wird deutlich herabgesetzt. Die beim Beschriften mit Laserlicht (Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm) erzeugte Schrift weist einen hohen Anteil an schwarzem Pigment auf.
- 15 Zur Ermittlung des technischen Effektes der vorliegenden Erfindung wurden unter Verwendung der Produkte der Beispiele 4 bis 9 und der Vergleichsbeispiele 2 und 3 als Pigment zur Erzielung der Laserbeschriftbarkeit herangezogen. In der nachfolgenden Tabelle finden sich die Rezepturen der obigen Beispiele nach der Erfindung sowie von Vergleichsbeispielen.

Tabelle

	Komp.(A) (Gew.-%)	Komp.(B) (Gew.-%)	Komp.(C) (Gew.-%)	Komp.(D) (Gew.-%)		Lichtemp- findlich- keit	Matrix- helligkeit	Matrix- farbe	Markierungs- dunkelheit	Markierungs- farbe	Kontrast	Topologie
V2	98,35	POM	0,2	CuFeP	0	-	D _{POM}	dunkelgrau	+	schwarz- braun	+	0
4	98,35	POM	0,2	CuSnP	0	-	D _{POM}	hell	+	schwarz- grau	+	0
5	97,35	POM	0,2	CuFeP	0	-	D _{POM}	weiß	0	schwarz- braun	+	0
6	97,35	POM	0,2	CuSnP	0	-	D _{POM}	weiß	0	schwarz- grau	+	0
7	98,95	PBT	0,2	CuFeP	0	-	D _{PBT}	hellgrau	+	schwarz- braun	+	+
8	98,95	PBT	0,2	CuSnP	0	-	D _{PBT}	hell	+	schwarz- grau	+	+
9	98,75	PBT	0,2	CuFeP	0,2	n- TiO ₂	D _{PBT}	hellgrau	+	schwarz- braun	+	+
V3	98,15	PBT	0	-	0	-	D _{PBT}	weiß	0	grau	-	-

POM = Hostaform C 9021 von Ticona GmbH, Kelsterbach, Deutschland

PBT = Celanex 2003 von Ticona GmbH, Kelsterbach, Deutschland

PATENTANSPRÜCHE

- 5 1. Pigment für laserbeschriftbare Kunststoffe in der Form teilchenförmiger lichtsensitiver Verbindungen, die unter dem Einfluß von Laserlicht ihre Farbe verändern und/oder zu einer Farbänderung im Kunststoff führen, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente aus wenigstens einer salzartigen, wenigstens zwei verschiedene Kationen umfassenden Verbindung oder einem zu wenigstens einer solchen salzartigen Verbindung mit wenigstens zwei verschiedenen Kationen umsetzbaren Verbindungsgemisch bestehen, wobei wenigstens eines der Kationen aus einer Gruppe (A) der Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, La, Pr, Ta, W und Ce ausgewählt ist und wenigstens ein weiteres Kation aus einer Gruppe (B) der Elemente der 3. bis 6. Periode der II. und III. Hauptgruppe, der 5. bis 6. Periode der IV. Hauptgruppe sowie der 4. bis 5. Periode der III. bis VIII. Nebengruppe und der Lanthaniden des Periodensystems der Elemente ausgewählt ist.
- 10
- 15
- 20 2. Pigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbindungsgemisch durch Erwärmen zu der salzartigen Verbindung mit wenigstens zwei verschiedenen Kationen umsetzbar ist.
- 25 3. Pigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß seine mittlere Teilchengröße (d_{50}) kleiner als 10 μm , vorzugsweise kleiner als 5 μm ist.
- 30 4. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es neben zwei unterschiedlichen Kationen aus den Gruppen A und B weitere Kationen von Elementen der 2. bis 5. Periode der I. Hauptgruppe enthält.
- 35 5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß seine salzartigen Verbindungen als Anionen Oxoanionen des Periodensystems, Anionen von organischen Carbonsäuren oder Anionen der Kohlensäure besitzen.
6. Pigment nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß seine Anionen phosphorhaltige Oxoanionen enthalten.
7. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß seine Anionen die allgemeine Formel $A_aO_b(OH)_y^{z-}$ besitzen, worin A drei- bis fünfwertiger Phosphor,

vierwertiges Molybdän oder sechswertiges Wolfram bedeuten, a, o und z unabhängig voneinander ganze Zahlen im Bereich von 1-20 bedeuten und y eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 ist.

- 5 8. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß seine Kationen aus Kupfer, Zinn, Antimon und/oder Eisen bestehen.
9. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen seiner salzartigen Verbindungen aus Phosphor(V)-Säure und/oder Phosphor(III)-Säure oder deren Kondensationsprodukten, gegebenenfalls mit weiteren Hydroxylionen, und seine Kationen aus Cu und Fe oder Cu und Sn oder Cu und Sb oder Sn und Fe bestehen.
- 10 10. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Gruppen A und B so miteinander kombiniert werden, daß die unbelichtete Kombination dieser Verbindungen im Bereich der zu verwendenden Lichtwellenlänge absorbiert.
- 15 11. Verwendung eines Pigments nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Erzeugung von Laserbeschriftbarkeit von Kunststoffen, insbesondere Thermoplasten.
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/055281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08K3/32 C01B25/26 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) C08K C01B 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, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 717 018 A (MAGERSTEDT ET AL) 10 February 1998 (1998-02-10)	1,5-11
Y	claims 1,2,9 column 1, line 5 - line 11	1-10
Y	DE 197 07 297 A1 (HINZMANN & KRAUSE GMBH, 12489 BERLIN, DE) 13 August 1998 (1998-08-13) claims 1,5,7,9,10	1-10
Y	FR 2 568 238 A (CENTRE NAL RECHERC SCIENTIFIQUE) 31 January 1986 (1986-01-31) abstract	1-10
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 16 December 2005		Date of mailing of the international search report 22/12/2005
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 Mill, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/055281

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 199 05 358 A1 (CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM RUDOLF A. OETKER) 17 August 2000 (2000-08-17) claims 1,2 column 1, line 57 - line 64 -----	1-11
A	DE 102 55 155 A1 (BAERLOCHER GMBH) 9 June 2004 (2004-06-09) abstract -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2005/055281

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5717018	A	10-02-1998	CA 2185877 A1	22-03-1997
			EP 0764683 A1	26-03-1997
			JP 9124951 A	13-05-1997
DE 19707297	A1	13-08-1998	NONE	
FR 2568238	A	31-01-1986	NONE	
DE 19905358	A1	17-08-2000	NONE	
DE 10255155	A1	09-06-2004	AU 2003288166 A1	18-06-2004
			WO 2004048453 A1	10-06-2004
			EP 1565517 A1	24-08-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055281

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 C08K3/32 C01B25/26 C09C1/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08K C01B 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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 717 018 A (MAGERSTEDT ET AL) 10. Februar 1998 (1998-02-10)	1,5-11
Y	Ansprüche 1,2,9 Spalte 1, Zeile 5 - Zeile 11 -----	1-10
Y	DE 197 07 297 A1 (HINZMANN & KRAUSE GMBH, 12489 BERLIN, DE) 13. August 1998 (1998-08-13) Ansprüche 1,5,7,9,10 -----	1-10
Y	FR 2 568 238 A (CENTRE NAL RECHERC SCIENTIFIQUE) 31. Januar 1986 (1986-01-31) Zusammenfassung -----	1-10
	-/--	

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 nahelegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

22/12/2005

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

Mill, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 199 05 358 A1 (CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM RUDOLF A. OETKER) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche 1,2 Spalte 1, Zeile 57 - Zeile 64 -----	1-11
A	DE 102 55 155 A1 (BAERLOCHER GMBH) 9. Juni 2004 (2004-06-09) Zusammenfassung -----	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/055281

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5717018 A	10-02-1998	CA 2185877 A1 EP 0764683 A1 JP 9124951 A	22-03-1997 26-03-1997 13-05-1997
DE 19707297 A1	13-08-1998	KEINE	
FR 2568238 A	31-01-1986	KEINE	
DE 19905358 A1	17-08-2000	KEINE	
DE 10255155 A1	09-06-2004	AU 2003288166 A1 WO 2004048453 A1 EP 1565517 A1	18-06-2004 10-06-2004 24-08-2005