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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

PCT

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

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/000232 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09C 1/00 (2006.01) *C09D 11/02* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *A61K 8/19* (2006.01)
C09D 5/36 (2006.01) *C09D 17/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/005565

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 030 243.2 29. Juni 2005 (29.06.2005) DE

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

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KNIESS, Helge, Bettina** [DE/DE]; Rudolf-Diesel-Strasse 15, 64331 Weiterstadt (DE). **BERNHARDT, Klaus** [DE/DE]; Sachsenstrasse 4, 64823 Gross-Umstadt (DE). **WEBER, Wolf-Dietrich** [DE/DE]; Ruegnerstrasse 67, 64319 Pfungstadt (DE). **PFAFF, Gerhard** [DE/DE]; Tannenstrasse 2d, 64839 Münster (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(54) **Title:** SEMI-TRANSPARENT INTERFERENCE PIGMENTS CONTAINING TIN

(54) **Bezeichnung:** SEMITRANSPARENTE ZINN-HALTIGE INTERFERENZPIGMENTE

(57) **Abstract:** The invention relates to semi-transparent interference pigments having a neutral body colour. Said pigments comprise a substrate and a coating containing metallic tin and at least one metal oxide. The invention also relates to a method for producing said pigments and to the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft semitransparente Interferenzpigmente mit neutraler Körperfarbe umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid, ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente sowie deren Verwendung.

WO 2007/000232 A1

Semitransparente Zinn-haltige Interferenzpigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft semitransparente Interferenzpigmente mit neutraler Körperfarbe umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid, ein Verfahren zur Herstellung dieser Pigmente sowie deren Verwendung.

Der Einsatz von Effektpigmenten in den unterschiedlichsten Anwendungen gewinnt zunehmende Bedeutung. Im Automobilbereich, bei der Einfärbung von Kunststoffen, in der Kosmetik aber auch im Druckbereich werden zunehmend Effektpigmente eingesetzt, die den damit pigmentierten Produkten einen besonderen Glanz oder besondere Farbeffekte verleihen sollen. In der Regel handelt es sich bei den Effektpigmenten um Substrate, z.B. aus Metallen, Glimmer oder synthetischen Plättchen aus SiO_2, Glas oder Al_2O_3, die mit einer oder mehreren Schichten, z.B. aus Metallen oder Metalloxiden beschichtet sind. Insbesondere Metalloxide sind häufig verwendete Schichtmaterialien, da sie durch Auffällung auf die Substrate aufgebracht werden können und chemisch weitestgehend inert sind. Ein gängiges eingesetztes Metalloxid ist Titandioxid. Die Rutilmodifikation des Titandioxids ist dabei die bevorzugte Modifikation. Um einen möglichst hohen Rutilisierungsgrad zu erreichen, wird die Titandioxidschicht auf eine zuvor aufgebrachte Zinndioxidschicht aufgefällt. Das Zinndioxid steuert die Kristallisation der aufgefällten Titandioxidschicht in die Modifikation des Rutils.

Im Zuge der Entwicklung neuer Pigmente mit neuartigen Farbeffekten wurde auch die Reduktion von Metalloxidschichten bei Glanzpigmenten beschrieben, z.B. in DE 199 53 655, DE 198 43 014, DE 198 22 046, DE 196 18 562, DE 195 11 697 oder DE 195 11 696. Bei den in den genannten Schriften eingesetzten Reduktionsmitteln handelt es sich um z.B. Ammoniak, Kohlenstoff, Kohlenwasserstoffe oder Metalle. Wesentlicher Nachteil des Einsatzes der genannten Reduktionsmittel ist die

Verunreinigung der damit reduzierten Schicht, insbesondere mit Kohlenstoff, die zu unerwünschten Veränderungen der eigentlich gewünschten Farbeffekte führt. Auch die Reduktion mit Metallen ist nachteilig, weil auf diese Weise eine zusätzliche Komponente in die Beschichtung mit eingebracht wird, die ebenfalls zu unerwünschten Veränderungen der Eigenschaften der Pigmente führen kann. Darüber hinaus findet bei allen Pigmenten aus dem Stand der Technik eine Reduktion des als oberste Schicht vorliegenden Titandioxids statt, die zur Bildung bläulich gefärbter Titansuboxide führt. Diese gefärbten Suboxide sind das maßgebliche Ziel der Reduktion.

Ein besonderes Beispiel an Reduktionspigmenten sind die in DE 195 22 267 beschriebenen Zinn-haltigen Graupigmente, die erhältlich sind durch Pyrolyse von Substraten, die mit Zinndioxid und mindestens einem weiteren Metalloxid und kolloidalen organischen Partikeln beschichtet sind. Die Pyrolyse erfolgt dabei bei Temperaturen von 900-1100°C und unter Sauerstoffausschluß. Die dort beschriebenen Pigmente zeigen zwar eine graue Körperfarbe und eine silberne Interferenz, beim Abkippen auf flache Winkel zeigen sie aber ebenfalls einen Blaustich oder eine gelbliche bis bräunliche Färbung. Der erhaltene Blaustich ist auf die Bildung von Titansuboxiden zurückzuführen, die, wie bereits vorab beschrieben, bei der Reduktion Titandioxid-haltiger Schichten entstehen können. Dieser Blaustich ist aber vielfach unerwünscht, da er den silbernen Farbeindruck der damit pigmentierten Gegenstände verfälscht. Darüber hinaus erfolgt der Einschluss der Kolloide auch nicht immer vollständig oder es kommt zu Ausbluteffekten, d.h. das Kolloid kann in ein entsprechendes Medium, in das das Pigment eingearbeitet wurde, hinaus diffundieren. Zudem zeigen die beschriebenen Pigmente keinen starken Glanzeffekt.

Es besteht daher ein Bedarf an neuen Effektpigmenten mit grauer Körperfarbe und silberner Interferenz, die einen hohen Glanz aufweisen

und aus keinem Betrachtungswinkel eine Blaufärbung zeigen, und damit insgesamt farbneutral sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäss semitransparente Interferenzpigmente mit neutraler Körperfarbe umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid.

Die erfindungsgemäßen Pigmente zeigen einen hohen Glanz, sind dabei grau und zeigen keinerlei Blaustich, egal aus welchem Betrachtungswinkel. Darüber hinaus zeigen sie eine edel anmutende, z.B. silberne Interferenz. Darüber hinaus ist die metallisches Zinn enthaltende Beschichtung frei von Kohlenstoff oder anderen Verunreinigungen, die aus einer Reduktion mit Kohlenwasserstoffen oder Metallen, wie z.B. Lithium, Natrium, Calcium oder anderen Metallen, stammen. Ausbluteffekte, bzw. Effekte bei denen bestimmte Bestandteile der Pigmente an die Oberfläche des Pigmentes oder ganz aus dem Pigment heraus diffundieren, treten zudem nicht auf.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente, wobei ein mit einer Zinndioxid-haltigen und optional zusätzlich mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltenden Beschichtung beschichtetes Substrat in einem reduzierenden Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von metallischem Zinn umgesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind vielseitig einsetzbar. Daher ist die Verwendung von Interferenzpigmenten gemäß der vorliegenden Erfindung in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und Ausweisen, zur Lasermarkierung, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung oder in Arzneimittelüberzügen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Pigmente basieren auf Substraten, wobei das Substrat synthetischen oder natürlichen Glimmer, Schichtsilikate, Glas, Borosilikate, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, Graphit, und/oder BiOCl umfassen kann.

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

Besonders geeignete Materialien mit hoher Brechzahl sind beispielsweise TiO_2, ZrO_2, ZnO, SnO_2 und/oder Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist TiO_2. Die Dicke dieser Schichten beträgt dabei jeweils etwa 3 bis 300 nm und bevorzugt 20 bis 200 nm.

Besonders geeignete Materialien mit niedriger Brechzahl sind beispielsweise SiO_2, $SiO(OH)_2$, Al_2O_3, AlO(OH), B_2O_3, MgF_2 und/oder Mischungen hieraus. Besonders bevorzugt ist SiO_2. Die Dicke der einzelnen Schichten aus diesen Materialien beträgt zwischen 3 und 300 nm, bevorzugt sind sie dicker als 20 nm und bis zu 200 nm dick.

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

Die Form und Größe der eingesetzten Substrate ist an sich nicht kritisch. Die Substrate können unregelmäßig geformt, sphärisch oder plättchenförmig sein. Sphärische Substrate bestehen beispielsweise aus SiO_2 oder Glas und weisen einen Durchmesser von 0.2 bis 10 µm, vorzugsweise von 0.5 bis 5 µm auf. Vorzugsweise sind die Substrate plättchenförmig. Plättchenförmige Substrate weisen in der Regel eine Dicke zwischen 0.05 und 5 µm, insbesondere zwischen 0.1 und 4.5 µm auf. Die Ausdehnung der Interferenzpigmente in der Länge bzw. Breite kann zwischen 1 und 250 µm betragen, vorzugsweise liegt sie im Bereich von 2 bis 200 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 100 µm. Die Größe der Substrate kann an die Anforderungen der jeweiligen Applikationen angepasst werden.

Die genannten Substrate sind mit einer Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid versehen, die als äußere optisch aktive Schicht wirkt. Die Schichtdicke der Beschichtung

enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid beträgt 1 bis 300 nm, vorzugsweise 1 bis 100 nm. Der Anteil an metallischem Zinn in der Beschichtung beträgt 0.01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0.05 bis 20 Gew.-% und insbesondere 0.1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtung. Als mindestens ein Metalloxid eignen sich Zinnoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid und Zinkoxid. Liegt das metallische Zinn in der Beschichtung in Kombination mit Zinnoxid vor, so stammt dieses in der einfachsten Ausführungsform aus der nicht vollständig erfolgten Reduktion bei den Herstellverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung. Vorzugsweise ist das zusätzliche Metalloxid ein anderes Oxid als Zinnoxid. Ganz besonders bevorzugt liegt das metallische Zinn in der Beschichtung in Kombination mit Titanoxid als zusätzliches Metalloxid vor. Darüber hinaus können in der Zinn-haltigen Beschichtung auch weitere einfache oder komplexe Metalloxide vorliegen, beispielsweise Ilmenit oder Pseudobrookit.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Pigmente mit einer zusätzlichen organischen Beschichtung versehen sein. Beispiele für derartige Beschichtungen finden sich z.B. in EP 0 632 109, US 5,759,255, DE 43 17 019, DE 39 29 423, DE 32 35 017, EP 0 492 223, EP 0 342 533, EP 0 268 918, EP 0 141 174, EP 0 764 191, WO 98/13426 oder EP 0 465 805, deren Offenbarung hiermit unter Bezugnahme mit eingeschlossen ist. Pigmente enthaltend eine organische Beschichtung, z.B. aus Organosilanen oder Organotitanaten bzw. Organozirkonaten zeigen neben den bereits genannten optischen Eigenschaften zusätzlich eine erhöhte Stabilität gegenüber Witterungseinflüssen, wie z.B. Feuchtigkeit und Licht, was vor allem für Industrielacke und im Automobilbereich von besonderem Interesse ist. Die Stabilisierung kann durch anorganische Komponenten der zusätzlichen Beschichtung verbessert werden. Insgesamt sind die jeweiligen Anteile für die zusätzliche stabilisierende Beschichtung so auszuwählen, dass die optischen

Eigenschaften der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente nicht wesentlich beeinflusst werden.

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

In der einfachsten Ausführungsform liegt nur eine Zinndioxid-haltige Beschichtung vor, die nach Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren zur Bildung einer Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und Zinnoxid führt. Vorzugsweise liegt zusätzlich mindestens ein weiteres Mellalloxid in der Zinndioxid-haltigen Beschichtung vor.

Die im Stand der Technik beschriebenen Reduktionsverfahren unterscheiden sich aber deutlich in der Vorgehensweise von derjenigen gemäß der vorliegenden Erfindung. Durch den Einsatz des reduzierenden Gasgemisches aus Stickstoff und Wasserstoff wird eine Verunreinigung der erhaltenen Schichten mit Kohlenstoff oder Metallen grundsätzlich vermieden. Gleichzeitig wird bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahren keine Blaufärbung durch Bildung von Titansuboxiden beobachtet, ein Umstand der auf Basis der Erkenntnisse des Standes der Technik überraschend ist.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der beschriebenen Pigmente wird ein mit einer Zinndioxid-haltigen und optional zusätzlich mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltenden Beschichtung beschichtetes Substrat in einem reduzierenden Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von metallischem Zinn umgesetzt. Auf diese

Weise wird sichergestellt, dass die metallisches Zinn enthaltende Beschichtung frei von Kohlenstoff ist. Zinndioxid-haltige Beschichtungen mit optional zusätzlich mindestens einem weiteren Metalloxid lassen sich in für den Fachmann bekannter Weise herstellen, z.B. durch Ausfällung aus entsprechenden wässrigen Lösungen, die ein Zinnsalz beziehungsweise ein Salz entsprechend dem zusätzlich abzuscheidenden Metalloxid enthalten. Die Fällungen können auch in einem Wasser/Lösemittel-Gemisch erfolgen.

Vorzugsweise liegt die Zinndioxid-haltige und optional zusätzlich mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltende Beschichtung in Form separater Schichten aus Zinndioxid und mindestens einem weiteren Metalloxid vor, wobei besonders bevorzugt die Schicht aus mindestens einem weiteren Metalloxid auf der Schicht aus Zinndioxid aufgebracht ist. Dies gilt insbesondere dann, wenn als weiteres Metalloxid vorzugsweise Titandioxid eingesetzt wird. Pigmente dieses Aufbaus als Vorstufe für die erfindungsgemäßen Pigmente sind bekannt. Es handelt sich um Effektpigmente, bei denen die Zinndioxidschicht üblicherweise der Rutilisierung der nachfolgenden Titandioxidschicht dient. Bei Einsatz dieser Pigmente in den erfindungsgemäßen Verfahren erfüllt die Zinndioxidschicht damit zwei Funktionen. Zum einen sorgt sie für die Rutilisierung der nachfolgend aufgebrachten Titandioxidschicht, zum anderen wird bei Anwendung der erfindungsgemäßen Verfahren aus dem aufgebrachten Zinndioxid durch Reduktion metallisches Zinn gebildet.

Zum Aufbringen von Titandioxid wird bevorzugt das in US 3,553,001 beschriebene Verfahren eingesetzt. Dabei wird zu einer auf etwa 50-100°C, insbesondere 70–80°C erhitzten Suspension der, gegebenenfalls bereits vorbeschichteten, Substrate langsam eine wässrige Lösung eines anorganischen Titansalzes zugegeben und der pH-Wert durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base bei 0.5 bis 5, insbesondere etwa 1.5 bis 2.5, weitgehend konstant gehalten. Sobald die gewünschte

Schichtdicke des TiO_2-Oxidhydrates erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Dieses Verfahren wird auch als Titrationsverfahren bezeichnet und weist die Besonderheit auf, dass kein Überschuss an Titansalz vorliegt, sondern pro Zeiteinheit immer nur eine solche Menge bereitgestellt wird, wie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO_2 erforderlich ist und auch von der Oberfläche des zu beschichtenden Substrates aufgenommen werden kann. In der Lösung sind daher keine hydratisierten Titandioxidteilchen vorhanden, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche abgeschieden werden.

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

Die Reduktion der Zinndioxid-haltigen und mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltenden Beschichtung erfolgt bei Temperaturen von 500 bis 1200°C, vorzugsweise von 600 bis 1000°C und insbesondere bevorzugt von 700 bis 900°C. Die Glühdauer beträgt 15-240 Minuten, vorzugsweise 30-120 Minuten und insbesondere 30-90 Minuten.

Darüber hinaus kann in einem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich als äußere Schicht eine organische Beschichtung aufgebracht werden. Beispiele für derartige Beschichtungsverfahren finden sich unter anderem in EP 0 632 109, US 5,759,255, DE 43 17 019, DE 39 29 423, DE 32 35 017, EP 0 492 223, EP 0 342 533, EP 0 268 918, EP 0 141 174, EP 0 764 191, WO 98/13426 oder EP 0 465 805. Beispiele für organische Beschichtungen sowie die damit verbundenen Vorteile sind bereits vorab beim Aufbau der erfindungsgemäßen Pigmente beschrieben worden. Der Verfahrensschritt der Aufbringung der organischen Beschichtung kann direkt an die anderen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens angeschlossen werden. Die hierbei aufgebrachten Stoffe umfassen

lediglich einen Gewichtsanteil von 0.1 bis 5 Gew. %, vorzugsweise 0.5 bis 3 Gew. %, des gesamten Pigmentes.

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente sind vielseitig einsetzbar und können in vielen Bereichen eingesetzt werden. Demgemäss ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und Ausweisen, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung oder in Arzneimittelüberzügen, zur Lasermarkierung sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Im Falle von Kosmetika eignen sich die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente besonders für Produkte und Formulierungen der dekorativen Kosmetik, wie z. B. Nagellacke, farbgebende Puder, Lippenstifte oder Lidschatten, Seifen, Zahnpasten etc. Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente in den Formulierungen auch mit jeder Art von kosmetischen Roh- und Hilfsstoffen kombiniert werden. Dazu gehören u. a. Öle, Fette, Wachse, Filmbildner, Konservierungsmittel und allgemein anwendungstechnische Eigenschaften bestimmende Hilfsstoffe, wie z. B. Verdicker und rheologische Zusatzstoffe wie etwa Bentonite, Hektorite, Siliziumdioxid, Ca-Silikate, Gelatine, hochmolekulare Kohlenhydrate und/oder oberflächenaktive Hilfsmittel, etc. Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente enthaltenden Formulierungen können dem lipophilen, hydrophilen oder hydrophoben Typ angehören. Bei heterogenen Formulierungen mit diskreten wässrigen und nicht-wässrigen Phasen können die erfindungsgemäßen Partikel in jeweils nur einer der beiden Phasen enthalten oder auch über beide Phasen verteilt sein.

Die pH-Werte der wässrigen Formulierungen können zwischen 1 und 14, bevorzugt zwischen 2 und 11 und besonders bevorzugt zwischen 5 und 8 liegen. Den Konzentrationen der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente

in der Formulierung sind keine Grenzen gesetzt. Sie können - je nach Anwendungsfall - zwischen 0.001 (rinse-off-Produkte, z. B. Duschgele) und 99 % (z. B. Glanzeffekt-Artikel für besondere Anwendungen) liegen. Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente können weiterhin auch mit kosmetischen Wirkstoffen kombiniert werden. Geeignete Wirkstoffe sind z. B. Insect Repellents, UV A/BC-Schutzfilter (z. B. OMC, B3, MBC), Anti-Ageing-Wirkstoffe, Vitamine und deren Derivate (z. B. Vitamin A, C, E etc.), Selbstbräuner (z. B. DHA, Erythrolose u.a.) sowie weitere kosmetische Wirkstoffe wie z. B. Bisabolol, LPO, Ectoin, Emblica, Allantoin, Bioflavanoide und deren Derivate.

Bei Einsatz der Interferenzpigmente in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z. B. Pulverlacke, Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Außenanwendungen. Die Lacke und Farben können hierbei beispielsweise strahlungshärtend, physikalisch trocknend oder chemisch härtend sein. Für die Herstellung der Druckfarben oder Flüssiglacke ist eine Vielzahl von Bindern, z.B. auf der Basis von Acrylaten, Methacrylaten, Polyestern, Polyurethanen, Nitrocellulose, Ethylcellulose, Polyamid, Polyvinylbutyrat, Phenolharzen, Maleinharzen, Stärke oder Polyvinylalkohol, Aminharzen, Alkydharzen, Epoxidharzen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluoriden, Polyvinylchlorid oder Mischungen hieraus geeignet, insbesondere wasserlösliche Typen. Bei den Lacken kann es sich um Pulverlacke oder wasser- oder lösemittelbasierte Lacke handeln, wobei die Auswahl der Lackbestandteile dem Allgemeinwissen des Fachmanns unterliegt. Gängige polymere Bindemittel für Pulverlacke sind beispielsweise Polyester, Epoxide, Polyurethane, Acrylate oder Mischungen hieraus.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente in Folien und Kunststoffen verwendet werden, so z. B. in Agrarfolien, infrarotreflektierenden Folien und Scheiben, Geschenkfolien,

Kunststoffbehältnissen und Formkörpern für alle dem Fachmann bekannten Anwendungen. Als Kunststoffe eignen sich alle gängigen Kunststoffe für die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Interferenzpigmente, z. B. Duromere oder thermoplastische Kunststoffe. Die Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten und der einsetzbaren Kunststoffe, Verarbeitungsverfahren und Additive finden sich z. B. in der RD 472005 oder in R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Perlglanzpigmente, Curt R. Vincentz Verlag, 1996, 83 ff., deren Offenbarungsgehalt hier mit umfasst ist.

Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente auch für den Einsatz im Sicherheitsdruck und in sicherheitsrelevanten Merkmalen für z. B. fälschungssichere Karten und Ausweise, wie z. B. Eintrittskarten, Personalausweise, Geldscheine, Schecks und Scheckkarten sowie für andere fälschungssichere Dokumente. Im Bereich der Landwirtschaft können die Interferenzpigmente zur Einfärbung von Saatgut und anderen Ausgangsgütern verwendet werden, darüber hinaus im Lebensmittelbereich zur Pigmentierung von Lebensmitteln. Zur Pigmentierung von Überzügen in Arzneimitteln wie z. B. Tabletten oder Dragees sind die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente ebenfalls einsetzbar.

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

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

Vorzugsweise wird bei der Markierung energiereiche Strahlung eingesetzt, im allgemeinen im Wellenlängenbereich von 157 bis 10600 nm, insbesondere im Bereich von 300 bis 10600 nm. Beispielsweise seien hier CO_2-Laser (10600 nm), Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser (Excimer-Laser) erwähnt. Die Excimerlaser weisen folgende Wellenlängen auf: F_2-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimerlaser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd : YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervierfacht). Besonders bevorzugt werden Nd : YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO_2-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm^2 bis 50 J/cm^2, vorzugsweise 0,3 mJ/cm^2 bis 10 J/cm^2.

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, dass der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO_2- oder Nd : YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z. B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch

mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption der verwendeten laserlichtabsorbierenden Substanz aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei Pulslasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bzw. Lacksystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

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

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

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente eignen sich in den oben genannten Anwendungsgebieten ebenso zur Verwendung in Abmischungen mit allen bekannten organischen oder anorganischen Farbstoffen und/oder Pigmenten. Organische Pigmente und Farbstoffe sind beispielsweise Monoazopigmente, Disazopigmente, polycyclische Pigmente, kationische, anionische oder nichtionische Farbstoffe. Anorganische Farbstoffe und Pigmente sind beispielsweise Weisspigmente, Buntpigmente, Schwarzpigmente oder Effektpigmente. Beispiele für geeignete Effektpigmente sind Metalleffektpigmente, Perlglanzpigmente oder Interferenzpigmente, die in der Regel auf ein- oder mehrfach beschichteten Plättchen auf Basis von Glimmer, Glas, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, etc. beruhen. Beispiele für Aufbauten und besondere Eigenschaften der genannten Pigmente finden sich beispielsweise in RD 471001 oder RD 472005, deren Offenbarung hiermit unter Bezugnahme in der vorliegenden Erfindung mit eingeschlossen ist. Darüber hinaus eignen sich als weitere Farbmittel zur Abmischung mit den erfindungsgemäßen Pigmenten lumineszierende Farbstoffe und/oder Pigmente sowie holographische Pigmente oder LCPs (Liquid Crystal Polymers). Die erfindungsgemäßen Pigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

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

Die erfindungsgemäßen Interferenzpigmente sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten

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

Die vollständige Offenbarung aller vorstehend genannten Patentanmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in dieser Anmeldung enthalten.

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

Beispiele

Beispiel 1:

100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm werden in 1.9 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75°C erhitzt. Mit einer 5 %-igen Salzsäure wird der pH-Wert der Suspension auf 1.8 eingestellt. Es folgt das Zudosieren einer Zinntetrachloridlösung (aus 3 g $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ und 10 ml konzentrierter Salzsäure in 90 ml entmineralisiertem Wasser), wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Danach wird eine 30 %-ige Titantetrachloridlösung (180 g $TiCl_4$-Lösung w = 60%, gelöst in 180 g entmineralisiertem Wasser) zugegeben, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 850°C in einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (Anteil an Wasserstoff: 8 Vol.-%) reduziert. Man erhält ein metallisches Zinn enthaltendes Pigment

mit silberner Interferenz, farbneutraler grauer Körperfarbe und hohem Glanz.

Beispiel 2:

100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm werden in 1.9 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75°C erhitzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit 10 %-iger Salzsäure auf 3.0 eingestellt. Nun werden 35 g einer 30 %-igen $FeCl_3$-Lösung zudosiert, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Mit einer 5 %-igen Salzsäure wird der pH-Wert der Suspension dann auf 1.8 eingestellt. Es folgt das Zudosieren einer Zinntetrachloridlösung (aus 3 g $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ und 10 ml konzentrierter Salzsäure in 90 ml entmineralisiertem Wasser), wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Danach wird eine 30 %-ige Titantetrachloridlösung (160 g $TiCl_4$-Lösung w = 60%, gelöst in 160 g entmineralisiertem Wasser) zugegeben, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 850°C in einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (Anteil an Wasserstoff: 8 Vol.-%) reduziert. Man erhält ein glänzendes, metallisches Zinn enthaltendes Pigment mit silberner Interferenz, farbneutraler grauer Körperfarbe und hohem Deckvermögen.

Vergleichsbeispiel (gemäß DE 198 43 014):

100 g Glimmer der Teilchengröße 10-60 µm werden in 2 l entmineralisiertem Wasser unter Rühren auf 75°C erhitzt. Mit einer 5 %-igen Salzsäure wird der pH-Wert der Suspension auf 1.8 eingestellt. Es folgt das Zudosieren einer Zinntetrachloridlösung (aus 3 g $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$ und 10 ml konzentrierter Salzsäure in 90 ml entmineralisiertem Wasser), wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen

Natronlauge konstant gehalten wird. Danach wird eine 30 %-ige Titantetrachloridlösung (180 g $TiCl_4$-Lösung w = 60%, gelöst in 180 g entmineralisiertem Wasser) zugegeben, wobei der pH-Wert durch gleichzeitiges Zutropfen einer 32 %-igen Natronlauge konstant gehalten wird. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet, bei 850°C in einer Luftatmosphäre geglüht. 100 g des erhaltenen TiO_2-Pigmentes werden mit 3 g Siliciumpulver und 1 g $CaCl_2$ gemischt, anschließend bei 800°C für 30 Minuten unter Stickstoffatmosphäre geglüht. Man erhält ein Pigment mit silberner Interferenz und blauer Körperfarbe.

Lasermarkierung:

Ein PP-Granulat (PP-HD, Stamylan PPH 10 der Fa. DSM) wird durch Zusatz von 0.1 Gew.-% des Pigmentes aus Beispiel 1 im Spritzguss verarbeitet. Das erhaltene Formteil (Plättchen) wird anschließend mit einem SHT-Nd:YAG-Laser beschriftet. Bei einer Pulsfrequenz von 2.5 kHz und einer Schreibgeschwindigkeit von 300 mm/s zeigen die Plättchen eine schwarze, kontrastreiche und abriebfeste Beschriftung. Mit steigender Energiedichte wird die Beschriftung zunehmend dunkler.

Patentansprüche

1. Semitransparente Interferenzpigmente mit neutraler Körperfarbe umfassend ein Substrat und eine Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid.

2. Interferenzpigmente gemäß Anspruch 1, erhältlich durch Umsetzung eines mit einer Zinndioxid-haltigen und optional mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltenden Beschichtung beschichteten Substrates in einem reduzierenden Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von metallischem Zinn.

3. Interferenzpigmente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an metallischem Zinn in der Beschichtung 0.01 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtung enthaltend metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid, beträgt.

4. Interferenzpigmente gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzlich vorliegende Metalloxid Titanoxid ist.

5. Interferenzpigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Titanoxide, synthetischen oder natürlichen Glimmer, Schichtsilikate, Glas, SiO_2, Al_2O_3, Graphit, und/oder BiOCl umfasst.

6. Interferenzpigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der metallisches Zinn und zusätzlich mindestens ein Metalloxid enthaltenden Beschichtung und dem Substrat zudem eine oder mehrere Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride und/oder Mischungen hieraus vorliegen.

7. Interferenzpigmente gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie weiterhin mit einer zusätzlichen organischen Beschichtung als äußere Schicht versehen sind.

8. Verfahren zur Herstellung von Interferenzpigmenten gemäß Anspruch 1, wobei ein mit einer Zinndioxid-haltigen und optional zusätzlich mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltenden Beschichtung beschichtetes Substrat in einem reduzierenden Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff unter Bildung von metallischem Zinn umgesetzt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinndioxid-haltige und optional zusätzlich mindestens ein weiteres Metalloxid enthaltende Beschichtung in Form separater Schichten aus Zinndioxid und mindestens einem weiteren Metalloxid vorliegt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus mindestens einem weiteren Metalloxid auf der Schicht aus Zinndioxid aufgebracht ist.

11. Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Metalloxid Titandioxid ist.

12. Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Wasserstoff in dem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff 2.5 bis 25 Vol.-% beträgt.

13. Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Reduktion bei Temperaturen von 500-1200°C erfolgt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich als äußere Schicht eine organische Beschichtung aufgebracht wird.

15. Verwendung von Interferenzpigmenten gemäß Anspruch 1 in Kosmetika, Lacken, Farben, Kunststoffen, Folien, im Sicherheitsdruck, in Sicherheitsmerkmalen in Dokumenten und Ausweisen, zur Saatguteinfärbung, zur Lebensmitteleinfärbung oder in Arzneimittelüberzügen, zur Lasermarkierung sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

16. Verwendung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Interferenzpigmente gemäß Anspruch 1 in Abmischung mit organischen oder anorganischen Farbstoffen und/oder Pigmenten vorliegen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/005565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09C1/00 C09D7/12 C09D5/36 C09D11/02 A61K8/19
C09D17/00

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

B. FIELDS SEARCHED

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 103 31 903 A1 (MERCK PATENT GMBH) 26 February 2004 (2004-02-26) paragraph [0008] paragraph [0012] paragraph [0019] paragraph [0025] paragraph [0028] - paragraph [0029] examples 5-8,10,11 claims 1-3,6,8,9	1-16
X	EP 0 327 739 A (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 16 August 1989 (1989-08-16) example 6 claims 1,2,4,6,7	1,3-6, 15,16
X	EP 0 450 945 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 9 October 1991 (1991-10-09) column 1, line 50 - line 56 claim 1	1,3-5, 15,16

☐ 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 August 2006	24/08/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
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	Matthijssen, J-J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2006/005565

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10331903 A1	26-02-2004	NONE	
EP 0327739 A	16-08-1989	DE 3886193 D1	20-01-1994
		DE 3886193 T2	30-06-1994
EP 0450945 A	09-10-1991	DE 69111659 D1	07-09-1995
		DE 69111659 T2	18-01-1996
		JP 2727732 B2	18-03-1998
		JP 3287670 A	18-12-1991
		KR 9408386 B1	14-09-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/005565

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09C1/00 C09D7/12 C09D5/36 C09D11/02 A61K8/19
C09D17/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09C C09D A61K C09B

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 103 31 903 A1 (MERCK PATENT GMBH) 26. Februar 2004 (2004-02-26) Absatz [0008] Absatz [0012] Absatz [0019] Absatz [0025] Absatz [0028] - Absatz [0029] Beispiele 5-8,10,11 Ansprüche 1-3,6,8,9	1-16
X	EP 0 327 739 A (SHISEIDO COMPANY LIMITED) 16. August 1989 (1989-08-16) Beispiel 6 Ansprüche 1,2,4,6,7	1,3-6, 15,16
X	EP 0 450 945 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) Spalte 1, Zeile 50 - Zeile 56 Anspruch 1	1,3-5, 15,16

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

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

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

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
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	Matthijssen, J-J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2006/005565

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10331903	A1	26-02-2004	KEINE		
EP 0327739	A	16-08-1989	DE	3886193 D1	20-01-1994
			DE	3886193 T2	30-06-1994
EP 0450945	A	09-10-1991	DE	69111659 D1	07-09-1995
			DE	69111659 T2	18-01-1996
			JP	2727732 B2	18-03-1998
			JP	3287670 A	18-12-1991
			KR	9408386 B1	14-09-1994