(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
22. Februar 2024 (22.02.2024)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2024/037999 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
*C09B 69/10* (2006.01) *B32B 27/36* (2006.01)
*B29C 48/00* (2019.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/072356

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. August 2023 (14.08.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
22190685.2 17. August 2022 (17.08.2022) EP

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder: **PLUEG, Carsten**; c/o Merck Electronics KGaA, Frankfurter Strasse 250, 64293 DARMSTADT (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** MULTILAYER EFFECT PIGMENTS FROM BIODEGRADABLE POLYMERS

(54) **Bezeichnung:** MEHRSCHICHTIGE EFFEKTPIGMENTE AUS BIOLOGISCH ABBAUBAREN POLYMEREN

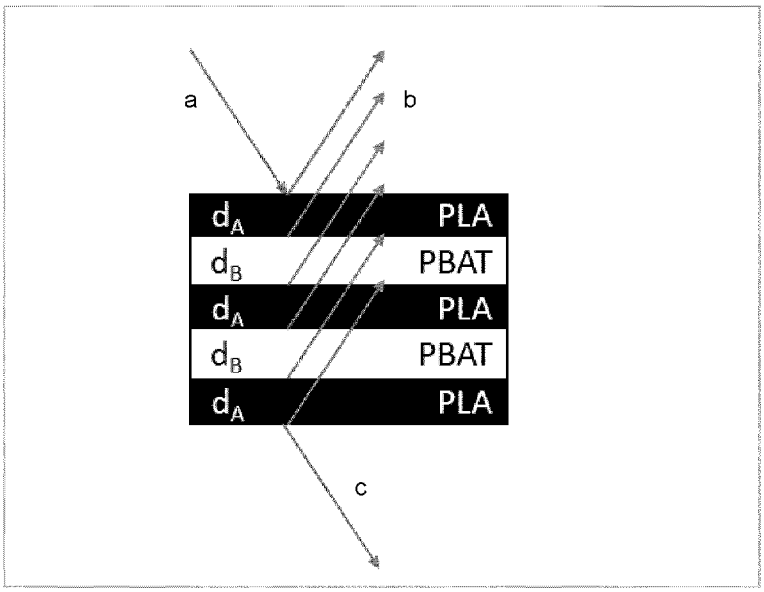



Abb. 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to effect pigments and multilayer films from two or more biodegradable polymer layers having different refraction indices and in alternating order, a method for producing them, and to their use, inter alia, in cosmetic products, rinse-off products, packaging materials, decorative films, paints, printing inks and plastics.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente und Mehrschichtfolien aus zwei oder mehr biologisch abbaubaren Polymerschichten mit unterschiedlichem Brechungsindex und in alternierender Abfolge, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung unter anderem in Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

WO 2024/037999 A1

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

# Mehrschichtige Effektpigmente aus biologisch abbaubaren Polymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft Effektpigmente und Mehrschichtfolien aus zwei oder mehr biologisch abbaubaren Polymerschichten mit unterschiedlichem Brechungsindex und in alternierender Abfolge, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung unter anderem in Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

Herkömmliche Dekor- oder Effektfolien bestehen oft aus uni- oder biaxial gestreckten Polyesterfolien, die z.B. aus alternierenden Polymerschichten wie PET (Polyethylenterephthalat) und PBT (Polybutylenterephthalat) bestehen. Durch Verstreckung der Multilayerfolien kommt es zu einem unterschiedlichen Orientierungsgrad und daher zu einem unterschiedlichen Brechungsgrad in den alternierenden Schichten und hieraus resultierend zu einem winkelabhängigen Farbeffekt. Durch zusätzliche Einfärbung der Folien, z.B. mit Solvent Dyes, kann ein individueller Farbton angepasst werden. Optional kann durch das Aufbringen einer Metallschicht, meist Aluminium, zusätzlich eine Barrierewirkung in Kombination mit einem reflektiven Effekt eingestellt werden. Folien dieses Typs finden Verwendung als Verpackungsmaterialien z.B. für Geschenke, Blumen und Lebensmittel. Abgeleitet von solchen Folien können z.B. durch Mahlung, Schneiden oder Stanzen Glitterpartikel hergestellt werden, die in der Kosmetik, Rinse-off-Produkten wie Duschgel oder in Spielzeugen Verwendung finden.

Die in einem Verstreckungsprozess geordnete Ausrichtung von Polymerketten bedingt die Verwendung von Polyestern mit einer aromatischen Dicarbonsäure, insbesondere Terephthalsäure, als Monomerkomponente. Diese Materialien sind jedoch nicht biologisch abbaubar und derzeit nicht ökonomisch sinnvoll aus nachwachsenden Rohstoffquellen zugänglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, biologisch abbaubare Effektpigmente und Mehrschichtfolien aus nachhaltigen Rohstoffen (d.h. bestehend aus einem Anteil von mehr als >50% biobasierten Rohstoffen) herzustellen, die aus biologisch abbaubaren Polymeren bestehen, ohne jedoch

zur weiteren Erhöhung von Mikroplastik in der Umwelt beizutragen, die vorzugsweise weder metallische noch anorganische Schichten benötigen, und die in einem einfachen und kostengünstigen Prozess aus kommerziell erhältlichen Ausgangsmaterialien in einer großen Farbenvielfalt hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Effektpigmente und Mehrschichtfolien wie in der vorliegenden Anmeldung beschrieben und beansprucht. Insbesondere wurde überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, indem man Pigmente aus einer Mehrschichtfolie gewinnt, welche aus einer Vielzahl, z.B. 64 bis 256, alternierend aufgebauten, optisch aktiven Einzelschichten aus nur zwei Polymeren mit unterschiedlichem Brechungsindex besteht, die kommerziell verfügbar sind und vorzugsweise aus natürlichen Quellen zugänglich und biologisch abbaubar sind. Die Polymerschichten können gleichzeitig extrudiert, geschnitten und gestapelt werden, müssen anschließend nicht verstreckt werden, und zeigen ohne weitere Hilfsstoffe eine sehr gute Adhäsion sowie, in Abhängigkeit von der Schichtdicke und dem Brechungsindex, einen durch Interferenz erzeugten metallisch anmutenden Farbeffekt. Diese Mehrschichtfolien können in Partikel geeigneter Größe zerkleinert werden, beispielsweise durch Mahlung, Schneiden oder Stanzen, welche dann als Effektpigmente verwendet werden können.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, dass eine Materialkombination aus den beiden kommerziell erhältlichen und biologisch abbaubaren Polymeren Polylactid (insbesondere als D/L-Copolymer) und PBAT (Polybutylenadipat-terephthalat), insbesondere als statistisches Copolymer, zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Effektpigmenten und Mehrschichtfolien besonders gut geeignet ist.

Die US6299979 beschreibt ein polymeres Farbeffektpigment enthaltend eine Vielzahl von Schichten von thermoplastischen organischen Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex. Biologisch abbaubare Materialien werden darin jedoch nicht erwähnt.

Die US 2007/014977 A1 beschreibt mehrschichtige, iridisierende Folien, welche aus alternierenden, biologisch abbaubaren Polymilchsäureschichten und biologisch nicht abbaubaren Polyterephthalatschichten bestehen. Die Folien werden durch Co-Extrusion der beiden Polymere hergestellt und anschließend vorzugsweise verstreckt, um die Brechungsindexdifferenz zu erhöhen und einen intensiveren Farbton zu erhalten. Weiterhin wird beschrieben, dass die Folien auch zur Herstellung von Glitterteilchen zerkleinert werden können. Die verwendeten Polyterephthalatfolien sind jedoch nicht biologisch abbaubar und auch nicht ökonomisch sinnvoll aus nachwachsenden Rohstoffquellen zugänglich. Weiterhin bedeutet der zusätzliche Verfahrensschritt der Verstreckung der Folien einen höheren Zeit- und Kostenaufwand für den Herstellungsprozess.

Die US 2013/0295355 A1 beschreibt eine biologisch abbaubare, mehrschichtige, transparente und flexible Verpackungsfolie, bestehend aus mindestens einer ersten, auf PLA basierenden Polymerschicht und einer zweiten, aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Co-Polyesterschicht, welche alternierend angeordnet sind, wobei die erste Polymerschicht die äußere Schicht bildet. Optional kann die Folie auch eine dritte Polymerschicht bestehend aus einem aliphatischen oder aliphatisch-aromatischen Polymer auf Polyesterbasis enthalten, welche sich von der zweiten Polymerschicht unterscheidet und zwischen der ersten und der zweiten Polymerschicht angeordnet ist. Diese mehrschichtige Folie wird hergestellt durch Schmelzextrusion jedes Polymers und abwechselndes Laminieren der Extrudate mit anschließender Verstreckung. Weiterhin wird beschrieben, dass die Einzelschichtdicken der Polymerschichten zwischen 133 und 5000 nm liegen sollten, da bei einer Einzelschichtdicke von weniger als 133 nm (bei einem Brechungsindex von n=1.465) für die beschriebenen transparenten Folien unerwünschte Interferenzerscheinungen im sichtbaren Wellenlängenbereich auftreten, insbesondere rötliche Interferenzen bei 780 nm. Durch diese Untergrenze der Einzelschichtdicke wird jedoch der verfügbare Parameterraum zur Erzielung von weiteren, unterschiedlichen Farbtönen stark eingeschränkt. Zudem bedeutet der zusätzliche Verfahrensschritt der Verstreckung der Folien einen höheren Zeit- und Kostenaufwand für den Herstellungsprozess.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien sowie die dadurch erzielten Vorteile waren im Stand der Technik jedoch weder beschrieben noch durch diesen nahegelegt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Effektpigment, enthaltend, vorzugsweise bestehend aus, zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines ersten Polymers und zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines zweiten Polymers, wobei die beiden Polymere einen unterschiedlichen Brechungsindex aufweisen und die Schichten des ersten Polymers und die Schichten des zweiten Polymers in alternierender Abfolge angeordnet sind, und wobei die beiden Polymere ausgewählt sind aus biologisch abbaubaren Polymeren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Effektpigmentes wie vor- und nachstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und zweite Polymer jeweils, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, coextrudiert, übereinander gebracht, optional geschnitten, gestapelt und durch eine Filmdüse, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, in einen Mehrschichtfolienaufbau gebracht werden, wobei die vorstehend beschriebenen Schritte auch mehrfach wiederholt werden können, und wobei die Polymerfolien vorzugsweise nach der Extrusion nicht verstreckt oder gereckt werden, die so erhaltene Mehrschichtfolie in Partikel gestanzt, gemahlen, geschnitten oder in anderer Weise zerkleinert wird, und die Partikel optional nach Größe klassiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Mehrschichtfolie enthaltend, vorzugsweise bestehend aus, zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines ersten Polymers und zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines zweiten Polymers wie vor- und nachstehend beschrieben, wobei die beiden Polymere einen unterschiedlichen Brechungsindex aufweisen und die Schichten des ersten Polymers und die Schichten des zweiten Polymers in alternierender Abfolge angeordnet sind, die beiden Polymere ausgewählt sind aus biologisch abbaubaren Polymeren, und die durchschnittliche Einzelschichtdicke aller Polymerschichten $\leq$130 nm beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtfolie wie vor- und nachstehend beschrieben, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und zweite Polymer jeweils, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, coextrudiert, übereinander gebracht, optional geschnitten, gestapelt und durch eine Filmdüse, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, in einen Mehrschichtfolienaufbau gebracht werden, wobei die vorstehend beschriebenen Schritte auch mehrfach wiederholt werden können, und wobei die Polymerfolien vorzugsweise nach der Extrusion nicht verstreckt oder gereckt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Formulierung enthaltend eines oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente, insbesondere zur Verwendung in den vor- und nachstehenden Produkten und Verwendungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Effektpigmente, Mehrschichtfolien und Formulierungen wie vor- und nachstehend beschrieben, vorzugsweise in Produkten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Produkte enthaltend eines oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente, eine erfindungsgemäße Formulierung oder eine erfindungsgemäße Mehrschichtfolien wie vor- und nachstehend beschrieben, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

Der Begriff "biologisch abbaubare Polymere/Kunststoffe" wie vor- und nachstehend verwendet bezieht sich gemäß dem EPA-Netzwerk ( Europäisches Netzwerk der Leitungen der Umweltschutzbehörden-Interessengruppe Kunststoffe, Arbeitspapier Nov. 2018*) auf Materialien, die sich durch biologische Aktivität (enzymatische Spaltung und Stoffwechsel mit Bakterien/ Pilzen) potenziell in natürlich auftretende Stoffwechselendprodukte umwandeln lassen. Idealerweise führt dieser chemische Stoffwechselprozess zu einer Mineralisierung der Kunststoffe in z.B. Sauerstoff, Kohlendioxid und dessen Salze, Kohlenstoff und Methan.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien zeichnen sich unter anderem durch einen winkelabhängigen Farbeffekt, eine gute Adhäsion der Einzelschichten sowie durch gute Verarbeitungseigenschaften aus. Darüber hinaus enthalten sie biologisch abbaubare Materialien aus nachhaltigen Rohstoffen, vorzugsweise bestehend aus einem Anteil von mehr als >50% biobasierten Rohstoffen, und keine anorganischen oder metallischen Schichten, wie die bisher bekannten und handelsüblichen Effektfolien und Glitterpigmente.

Die in den erfindungsgemäßen Effektpigmenten und Mehrschichtfolien verwendeten Polymere können gleichzeitig extrudiert, geschnitten und gestapelt werden, müssen anschließend nicht verstreckt werden, und zeigen ohne weitere Hilfsstoffe eine sehr gute Adhäsion. Geeignete Polymere sind kommerziell verfügbar.

Vorzugsweise bestehen die erfindungsgemäßen Pigmente und Mehrschichtfolien ausschließlich aus organischen Materialien, besonders bevorzugt aus biologisch abbaubaren organischen Materialien, und sind vorzugsweise frei von anorganischen Materialien.

Die beiden Polymere sind vorzugsweise ausgewählt aus organischen Polymeren, welche auch vernetzt sein können, und welche biologisch abbaubar sind.

Eine besonders bevorzugte Materialkombination besteht aus PLA (Polymilchsäure, z.B. hergestellt aus nachhaltiger Maisstärke), vorzugsweise ein Copolymer aus D- und L-Milchsäuremonomeren, oder einem PLA-Blend, als erstem Polymer und PBAT (Polybutylenadipat/terephthalat), vorzugsweise als statistisches Copolymer, als zweitem Polymer. Diese Kombination ist besonders vorteilhaft, da die beiden Copolymere im selben Temperaturbereich coextrudiert werden können und ihre rheologischen Eigenschaften wie z.B. die Viskosität gut übereinstimmen.

Weitere bevorzugte, biologisch abbaubare Polymere sind Blends von Thermoplastischer Stärke (TPS) mit den vorgenannten oder anderen biologisch abbaubaren Polymeren, Blends vom PBAT mit PLA (z.B. Ecovio-Serie von BASF),

Bio-PA6 und Bio-PA11 oder Polyhydroxyalkanoate wie Polyhydroxybutyrat-cohydroxyvaleriat (PHB/PHV).

Abhängig von der gewählten Polymerkombination und dem Brechungsindexunterschied $\Delta n$ zwischen dem ersten und zweiten Polymer, nachfolgend auch als Polymer A und Polymer B bezeichnet, ergeben sich prinzipiell für optisch sichtbare Interferenzeffekte mit einem Reflexionspeak $\lambda_{peak}$ im Wellenlängenbereich von $\lambda$ = 380 bis 740 nm nanoskalige Polymerschichtdicken $d_{Polymer\ A/B}$ nach folgender Gleichung (1), worin $n_{Polymer\ A/B}$ den Brechungsindex des Polymers A bzw. B bezeichnet, und wobei die Polymerfilme nicht gereckt oder verstreckt sind. Hierbei wird nur die Interferenz 1. Ordnung betrachtet, da die Farbeffekte durch die Interferenz 2. Ordnung nur noch sehr schwach sind:

$$(1) \quad \lambda_{peak} = 2\left(n_{PolymerA} * d_{PolymerA} + n_{PolymerB} * d_{PolymerB}\right)$$

**Abb. 1** zeigt beispielhaft eine schematische Darstellung der Entstehung des Interferenzeffekts in erfindungsgemäßen Effektpigmenten und Mehrschichtfolien mit einer alternierenden, optisch aktiven Stapelfolge ABABA von Einzelschichten des Polymers A (PLA) mit einem Brechungsindex n von 1.436 und einer Schichtdicke $d_A$, und Einzelschichten des Polymers B (PBAT) mit einem Brechungsindex n von 1.598 und einer Schichtdicke $d_A$, wobei das eingestrahlte Licht (Pfeil „a“) an jeder Grenzfläche, an der sich die Brechungsindex ändert, reflektiert wird und die reflektierten Lichtwellen (Pfeile „b“) interferieren. Das transmittierte Licht ist durch den Pfeil „c“ gekennzeichnet. Die Mehrschichtfolie wird wahlweise mit ein und derselben Polymerschicht A oder B (hier: A) auf der Vorder- und Rückseite abgeschlossen, um die notwendige Folienstabilität zu erzielen. Die Dicke dieser stabilisierenden Deckschichten beträgt ca. 8% der Gesamtfoliendicke und beeinflusst den Interferenzeffekt nur marginal.

**Abb. 2** zeigt beispielhaft die Entstehung des visuell sichtbaren Interferenzeffekts, erzeugt durch die Überlagerung der reflektierten Strahlung mit entsprechend geeigneter Reflexionswellenlänge in Abhängigkeit von der Einzelschichtdicke d der Polymere in erfindungsgemäßen Effektpigmenten und Mehrschichtfolien mit einer Stapelfolge ABABAB…A (hier A als stabilisierende Deckschicht) und der Materialkombination PLA/PBAT.

Durch gezielte Variation der Einzelschichtdicken können so bei vorgegebenem Brechungsindex die gewünschten Reflexionswellenlängen und Farbtöne erzielt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Effektpigmente und Mehrschichtfolien eine alternierende Stapelfolge (ABAB...) auf, wobei A eine Einzelschicht des ersten Polymers (Polymer A) und B eine Einzelschicht des zweiten Polymers (Polymer B) bezeichnet, und wobei eines der Polymere (Polymer A oder B) die beiden äußeren Deckschichten bildet. z.B. ABABABAB....A oder BABABA....B. Die Gesamtzahl aller optisch aktiven Einzelschichten des ersten und des zweiten Polymers in den erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien dieser bevorzugten Ausführungsform beträgt vorzugsweise 7 bis 2049, insbesondere 15 bis 1025, besonders bevorzugt 31 bis 513, ganz besonders bevorzugt 63 bis 257.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Effektpigmente und Mehrschichtfolien eine alternierende Stapelfolge (ABAB...) auf, wobei A eine Einzelschicht des ersten Polymers (Polymer A) und B eine Einzelschicht des zweiten Polymers (Polymer B) bezeichnet, z.B. ABABAB...AB. Die Gesamtzahl aller optisch aktiven Einzelschichten des ersten und des zweiten Polymers in den erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien dieser bevorzugten Ausführungsform beträgt vorzugsweise 8 bis 2048, insbesondere 16 bis 1024, besonders bevorzugt 32 bis 512, ganz besonders bevorzugt 64 bis 256.

Die durchschnittliche Einzelschichtdicke aller (d.h. in jeder der) Polymerschichten in den erfindungsgemäßen Effektpigmenten und Mehrschichtfolien beträgt vorzugsweise ≤130 nm, besonders bevorzugt 40 bis 130 nm, ganz besonders bevorzugt 60 bis 130 nm. Die jeweiligen Farbeffekte lassen sich durch Kombinationen unterschiedlicher Schichtdicken $d_{Polymer\ A}$ und $d_{Polymer\ B}$ einstellen. In der Praxis wird dazu das Verhältnis der Schichtvolumina der Einzelschichten A und B, z.B. zu 25 Vol%:75 Vol%, 50 Vol%:50 Vol% oder 75 Vol%:25 Vol% variiert. Abweichungen der Einzelschichtdicken in der Mehrschichtfolien führen zu mehrfarbigen Effekten, die durchaus auch Anwendungen finden und gewünscht sein können.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzen die erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien eine Reflexionswellenlänge im sichtbaren Bereich des Spektrums, insbesondere im Bereich von 450 bis 750 nm .

Die Gesamtdicke aller Polymerschichten in den erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien beträgt vorzugsweise 0,5 bis 30 μm, besonders bevorzugt 1 bis 25 μm, ganz besonders bevorzugt 4 bis 18 μm.

Der Brechungsindex des ersten Polymers (Polymer A), gemessen bei einer Wellenlänge $\lambda$ = 633 nm beträgt vorzugsweise 1,200 bis 1,700, besonders bevorzugt 1,300 bis 1,600, ganz besonders bevorzugt 1,400 bis 1,500. Der Brechungsindex des zweiten Polymers (Polymer B), gemessen bei einer Wellenlänge $\lambda$ = 633 nm beträgt vorzugsweise 1,300 bis 1,800, besonders bevorzugt 1,400 bis 1,700, ganz besonders bevorzugt 1,550 bis 1,650. Der Brechungsindex des ersten Polymers (Polymer A) ist vorzugsweise kleiner als der Brechungsindex des zweiten Polymers (Polymer B).

Die Brechungsindexdifferenz $\Delta$n zwischen dem ersten und dem zweiten Polymer bei einer Wellenlänge $\lambda$ = 633 nm beträgt vorzugsweise 0,001 bis 0,800, insbesondere 0,050 bis 0,300, besonders bevorzugt 0,100 bis 0,200, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,140.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien können auch optional mit biologisch abbaubaren Farbstoffen wie Flüssigfarben (z.B. ausgewählt aus der DLC-Serie von Fa. FARRL) oder bereits eingefärbten Masterbatches (z.B. ausgewählt aus der Fibaplast Masterbatch-Reihe von Fa. Finke) eingefärbt bzw. verarbeitet werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bestehen die erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien jedoch ausschließlich aus den Einzelschichten des ersten und des zweiten Polymers.

Vorzugsweise haben das erste und das zweite Polymer jeweils einen Schmelzpunkt im Bereich von 140 bis 300°C. Vorzugsweise beträgt die Differenz zwischen den Schmelzpunkten des ersten und des zweiten Polymers nicht mehr als 60K, besonders bevorzugt nicht mehr als 40K.

Ganz besonders bevorzugt sind Polymere bzw. Einzelschichten, die eine Brechungsindexdifferenz $\Delta n$ von $\geq 0.14$ (bei $\lambda$=633 nm) aufweisen, wobei sich beide Polymere vorzugsweise bei derselben Temperatur verarbeiten lassen und eine Einzelschichtdicke von 130 nm oder weniger, insbesondere von 60 bis 130 nm aufweisen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Einzelschichtdicken für beide Polymere nahezu identisch, d.h. das Verhältnis der Schichtvolumina beträgt ca. 50:50.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente haben vorzugsweise einen maximalen Durchmesser von 1 bis 200 μm, besonders bevorzugt 5 bis 160 μm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 120 μm.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente sind vorzugsweise plättchenförmig. Die erfindungsgemäßen Effektpigmente haben vorzugsweise ein Aspektverhältnis (Formfaktor oder Durchmesser / Dicke-Verhältnis) von 1 bis 200, besonders bevorzugt 5 bis 100, ganz besonders bevorzugt 6 bis 20.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente haben vorzugsweise eine regelmäßige n-Eck-Form mit n = 3 bis 16, bevorzugt 4 bis 8. Diese oder andere bevorzugte Formen können durch Verwendung von jeweils geeigneten Werkzeugen oder Vorrichtungen zur Zerkleinerung der Mehrschichtfolien, wie z.B. Mahlwerkzeugen, in dem Fachmann bekannter Weise hergestellt werden.

Die Partikelgrößen werden mit dem Fachmann bekannten und handelsüblichen Geräten (z. B. von der Fa. Malvern, Fa. Horiba) mittels Laserbeugung am Pulver oder an Pigmentsuspensionen bestimmt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Gemisch bestehend aus zwei oder mehr erfindungsgemäßen Effektpigmenten mit verschiedenem Farbton.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft ein Gemisch bestehend aus zwei oder mehr erfindungsgemäßen Effektpigmenten mit unterschiedlichen Partikelgrößen und/oder verschiedenem Farbton.

Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Effektpigmente einen metallisch anmutenden Farbeffekt, besonders bevorzugt gold-, kupfer- oder silberfarben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Effektpigmenten und Mehrschichtfolien folgende Schritte:

Das erste und das zweite Polymer werden jeweils, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, extrudiert, übereinander gebracht, optional geschnitten, gestapelt und durch eine Filmdüse, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, in einen Mehrschichtfolienaufbau gebracht. Die vorstehend beschriebenen Schritte können auch mehrfach wiederholt werden.

Vorzugsweise werden die Polymerfolien nach der Extrusion nicht verstreckt oder gereckt.

Die Extrusion erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei eine Temperatur von oberhalb 180°C ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von oberhalb 200°C.

Der Mehrschichtfolienaufbau durch die Filmdüse erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei einer Temperatur > 160°C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur > 180°C.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Effektpigmente werden die so erhaltenen Mehrschichtfolie anschließend in Partikel gestanzt, gemahlen, geschnitten oder in anderer Weise zerkleinert, und die Partikel optional nach Größe klassiert.

Weitere geeignete, hier nicht näher beschriebene, Verfahrensbedingungen, Hilfsmittel und Vorrichtungen, wie z.B. Extruder, Filmdüsen oder Mahlwerkzeuge, sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Effektpigmente, Mehrschichtfolien und Formulierungen wie vor- und nachstehend beschrieben, vorzugsweise in Produkten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Formulierungen enthaltend eines oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente, insbesondere zur Verwendung in den vor- und nachstehenden Produkten und Anwendungen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Produkte enthaltend eines oder mehrere erfindungsgemäße Effektpigmente oder Mehrschichtfolien wie vor- und nachstehend beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können vielfältig verwendet werden, z. B. in Produkten ausgewählt aus Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Farben und Lacken, insbesondere ausgewählt aus kosmetischen oder Rinse-Off Formulierungen, Automobillacken, Pulverlacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, Gläsern, Papier, Papierstrich, Tonern für elektrophotographische Druckverfahren, Saatgut, Gewächshausfolien, Zeltplanen, zur Herstellung von Pigmentanteigungen mit Wasser, organischen und/oder wässrigen Lösemitteln, zur Herstellung von Pigmentpräparationen oder Trockenpräparaten, zur Masseeinfärbung von Lebensmitteln, zur Einfärbung von Überzügen von Lebensmittelprodukten oder Pharmaerzeugnissen und in Wertdokumenten. Die

Herstellung derartiger Produkte erfolgt auf eine Weise, wie sie dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in kosmetischen Anwendungen, bevorzugt beispielsweise in Lippenstiften, Lipgloss, Rouge, Eyeliner, Lidschatten, (Volumen)Mascara, Nagellacken, Tagescremes, Nachtcremes, Körperlotionen, Reinigungsmilch, Körperpuder, Sticks, Haargels, Haarmasken, Haarfärbemitteln, Haarspülungen, Haarshampoos, Duschgelen, Duschbäder, Duschölen, Badezusätzen, Sonnenschutz, Make-ups, Pflegecremes, Lotions, Seifen, Badesalze, Zahnpasta, Gesichtsmasken, Presspudern, losen Pudern und Gelen, etc., verwendet werden. Die Herstellung derartiger Produkte erfolgt auf eine Weise, wie sie dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt ist.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtfolien eignen sich insbesondere zur Verwendung in Kosmetikprodukten sowie in und/oder als Verpackungsmaterialien und Dekorfolien (auch als Effektfolien bezeichnet).

Für verschiedene Anwendungszwecke können die erfindungsgemäßen Effektpigmente auch in Abmischung mit anderen Absorptionspigmenten und/oder Effektpigmenten verwendet werden, wie z.B. Perlglanzpigmenten, Effektpigmenten, goniochromatischen Pigmenten, BiOCl-Plättchen, Mehrschichtpigmenten, Metallpigmenten, organischen Farbstoffen, organischen Farbpigmenten und anderen Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers) und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und $SiO_2$-Plättchen, etc. Die erfindungsgemäßen Effektpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen (Effekt-)Pigmenten gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen Effektpigmente und Mehrschichtfolien können auch optional mit natürlichen Farbstoffen eingefärbt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formulierungen und Produkte neben den erfindungsgemäßen Effektpigmenten auch weitere Bestandteile oder Zusatzstoffe enthalten, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Absorptionsmitteln, Adstringenzien, antimikrobiellen Stoffen, Antioxidantien, Antiperspirantien, Antischaummitteln, Antischuppenwirkstoffen, Antistatika, Bindemitteln, biologischen Zusatzstoffen, Bleichmitteln, Chelatbildnern, Desodorierungsmitteln, Emollentien, Emulgatoren, Emulsionsstabilisatoren, Farbstoffen, Feuchthaltemitteln, Filmbildnern, Füllstoffen, Geruchsstoffen, Geschmacksstoffen, Insect Repellents, Konservierungsmitteln, Korrosionsschutzmitteln, kosmetischen Ölen, Lösungsmitteln, Oxidationsmitteln, pflanzlichen Bestandteilen, Puffersubstanzen, Reduktionsmitteln, Tensiden, Treibgasen, Trübungsmitteln, UV-Filtern und UV-Absorbern, Vergällungsmitteln, Viskositätsreglern, Parfüm und Vitaminen.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen. Alle Ausgangskomponenten sind entweder käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden.

Beispiel 1

Zur Herstellung von blauen Effektpigmenten werden PLA als Polymer A und PBAT als Polymer B im Voluminaverhältnis von 50:50 verwendet. PLA bezeichnet Polymilchsäure, als Handelsprodukt wird Ingeo® 4043, Fa. NatureWorks mit einem Brechungsindex von n=1.454 (bei 633 nm) verwendet. PBAT bezeichnet Polybutylenadipat-terephthalat, d.h. ein statistisches Copolymer aus den Monomeren 1,4-Butandiol, Adipinsäure und Terephthalsäure; als Handelsprodukt wird Ecoflex® F-Blend C1200, Fa. BASF mit einem Brechungsindex von n=1.598 (bei 633 nm) verwendet.

Die beiden Polymere A und B werden in einem Coextrusionsprozess bei 215°C extrudiert, abwechselnd übereinander gebracht, d.h. bei 215°C geschnitten und

gestapelt, und durch eine Filmdüse bei 210°C in die finale Folienform gebracht. Diese gleichzeitige Verarbeitung bei derselben Temperatur wird durch die ähnliche dynamische Viskosität beider Polymere im Bereich von 0.2-0.4 MPa*s möglich. Es wird mit fünf Schneid-/ Stapelvorgängen eine Mehrschichtfolie aus insgesamt 64 Einzelschichten mit einer jeweiligen Einzelschichtdicke von 60 nm erzeugt.

Danach wird die Mehrschichtfolie in Partikel der Größenordnung von 5-200 µm geschnitten/ gestanzt. Man erhält Pigmentpartikel, die einen blauen, metallisch anmutenden Farbton zeigen.

Beispiel 2

Zur Herstellung von grünlich-metallischen Effektpigmenten werden PLA als Polymer A und PBAT als Polymer B wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet.

Die beiden Polymere A und B werden in einem Co-extrusionsprozess bei 215°C extrudiert, abwechselnd übereinander gebracht, d.h. bei 215°C geschnitten und gestapelt, und durch eine Filmdüse bei 210°C in die finale Folienform gebracht. Diese gleichzeitige Verarbeitung bei derselben Temperatur wird durch die ähnliche dynamische Viskosität beider Polymere im Bereich von 0.2-0.4 MPa*s möglich. Es wird mit sechs Schneid-/ Stapelvorgängen eine Mehrschichtfolie aus insgesamt 128 Einzelschichten mit einer PLA-Einzelschichtdicke von 125 nm und einer PBAT-Einzelschichtdicke von 115 nm erzeugt.

Danach wird die Mehrschichtfolie in Partikel der Größenordnung von 5-200 µm geschnitten/ gestanzt. Man erhält Pigmentpartikel die einen grünlichen, metallisch anmutenden Farbton zeigen.

Beispiel 3

Zur Herstellung von rötlich-gold bzw. kupfer-metallischen Effektpigmenten werden PLA als Polymer A und PBAT als Polymer B wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet.

Die beiden Polymere A und B werden in einem Co-extrusionsprozess bei 215°C extrudiert, abwechselnd übereinander gebracht, d.h. bei 215°C geschnitten und gestapelt, und durch eine Filmdüse bei 210°C in die finale Folienform gebracht. Diese gleichzeitige Verarbeitung bei derselben Temperatur wird durch die ähnliche dynamische Viskosität beider Polymere im Bereich von 0.2-0.4 MPa*s möglich. Es wird mit sechs Schneid-/ Stapelvorgängen eine Mehrschichtfolie aus insgesamt 128 Einzelschichten mit einer PLA-Einzelschichtdicke von 125 nm und einer PBAT-Einzelschichtdicke von 160 nm erzeugt.

Danach wird die Mehrschichtfolie in Partikel der Größenordnung von 5-200 µm geschnitten/ gestanzt. Man erhält Pigmentpartikel die einen rötlich-gold bzw. kupfer-metallisch anmutenden Farbton zeigen.

Beispiel 4

Durch das Mischen von grün-, rot- und blau-metallisch anmutenden Pigmentpartikeln hergestellt gemäß den Beispielen 1 bis 3 erhält man eine silberglänzende Mischung von Effektpigmenten.

Die vorstehenden Beispiele belegen, dass erfindungsgemäße Effektpigmente und Mehrschichtfolien aus kommerziell erhältlichen, biologisch abbaubaren Polymeren in einem einfachen und kostengünstigen Verfahren, direkt und ohne weitere Zusätze oder Verfahrenssschritte wie Verstrecken etc., und in einer großen Farbenvielfalt hergestellt werden können.

Im Gegensatz dazu bestehen z.B. kommerziell verfügbare silberglänzende Glitterpigmente wie 1S Silver oder 2S Bright Silver der Fa. Moplatec/ RJA Plastics GmbH nicht aus biologisch abbaubaren Materialien, sondern werden aus einer Polymerfolie geschnitten, die aus einem PET-Kern aufgebaut ist, der auf einer Seite mit Aluminium im Vakuum bedampft und anschließend auf beiden Seiten mit einem Epoxidschutzfilm versehen wird.

## Patentansprüche

1. Effektpigment enthaltend, vorzugsweise bestehend aus, zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines ersten Polymers und zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines zweiten Polymers, wobei die beiden Polymere einen unterschiedlichen Brechungsindex aufweisen und die Schichten des ersten Polymers und die Schichten des zweiten Polymers in alternierender Abfolge angeordnet sind, und wobei die beiden Polymere ausgewählt sind aus biologisch abbaubaren Polymeren.

2. Effektpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Einzelschichtdicke aller Polymerschichten ≤ 130 nm beträgt.

3. Effektpigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Polymer PLA (Polymilchsäure) oder ein PLA-Blend und das zweite Polymer PBAT (Polybutylenadipat-terephthalat), insbesondere als statistisches Copolymer, ist.

4. Effektpigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die durchschnittliche Einzelschichtdicke aller Polymerschichten 40 bis 130 nm, besonders bevorzugt 60 bis 130 nm beträgt.

5. Effektpigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtzahl aller Einzelschichten des ersten und des zweiten Polymers 7 bis 2049, insbesondere 15 bis 1025, besonders bevorzugt 31 bis 513, ganz besonders bevorzugt 63 bis 257 beträgt.

6. Effektpigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Brechungsindex des ersten Polymers bei einer Wellenlänge $\lambda$ = 633 nm 1,200 bis 1,700, besonders bevorzugt 1,300 bis 1,600, ganz besonders bevorzugt 1,400 bis 1,500 beträgt und der Brechungsindex des zweiten Polymers (Polymer B) bei einer Wellenlänge

$\lambda$ = 633 nm vorzugsweise 1,300 bis 1,800, besonders bevorzugt 1,400 bis 1,700, ganz besonders bevorzugt 1,550 bis 1,650 beträgt.

7. Effektpigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Brechungsindexdifferenz $\Delta$n zwischen dem ersten und dem zweiten Polymer bei einer Wellenlänge $\lambda$ = 633 nm 0,001 bis 0,800, insbesondere 0,050 bis 0,300, besonders bevorzugt 0,100 bis 0,200, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,140 beträgt.

8. Effektpigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke aller Polymerschichten 0,5 bis 30 $\mu$m, besonders bevorzugt 1 bis 25 $\mu$m, ganz besonders bevorzugt 4 bis 18 $\mu$m beträgt.

9. Effektpigment nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen Formfaktor (Durchmesser / Dicke-Verhältnis) von 1 bis 200, vorzugsweise von 5 bis 100, besonders bevorzugt von 6 bis 20, aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung eines Effektpigmentes nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und das zweite Polymer jeweils, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, extrudiert, übereinander gebracht, optional geschnitten, gestapelt und durch eine Filmdüse, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, in einen Mehrschichtfolienaufbau gebracht werden, wobei die vorstehend beschriebenen Schritte auch mehrfach wiederholt werden können, und wobei die Polymerfolien vorzugsweise nach der Extrusion nicht verstreckt oder gereckt werden, die so erhaltene Mehrschichtfolie in Partikel gestanzt, gemahlen, geschnitten oder in anderer Weise zerkleinert wird, und die Partikel optional nach Größe klassiert werden.

11. Formulierung enthaltend eines oder mehrere Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

12. Verwendung des Effektpigments nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder der Formulierung nach Anspruch 11 in Produkten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen.

13. Produkt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kosmetikprodukten, Rinse-off Produkten, Verpackungsmaterialen, Dekorfolien, Lacken, Druckfarben und Kunststoffen, enthaltend eines oder mehrere Effektpigmente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 oder eine Formulierung nach Anspruch 11.

14. Formulierung nach Anspruch 11 oder Produkt nach Anspruch 13, enthaltend einen oder mehrere Zusatzstoffe ausgewählt aus Bindemitteln, Effektpigmenten und Absorptionspigmenten.

15. Mehrschichtfolie enthaltend, vorzugsweise bestehend aus, zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines ersten Polymers und zwei oder mehr transparente(n) Schichten eines zweiten Polymers, wobei die Schichten des ersten Polymers und die Schichten des zweiten Polymers in alternierender Abfolge angeordnet sind, die beiden Polymere wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 definiert sind, und die durchschnittliche Einzelschichtdicke aller Polymerschichten $\leq$130 nm beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtfolie nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das erste und das zweite Polymer jeweils, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, extrudiert, übereinander gebracht, optional geschnitten, gestapelt und durch eine Filmdüse, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, in einen Mehrschichtfolienaufbau gebracht werden, wobei die vorstehend beschriebenen Schritte auch mehrfach wiederholt werden können, und wobei die Polymerfolien vorzugsweise nach der Extrusion nicht verstreckt oder gereckt werden.

17. Verwendung einer Mehrschichtfolie nach Anspruch 15 in und/oder als Verpackungsmaterialien oder Dekorfolien.

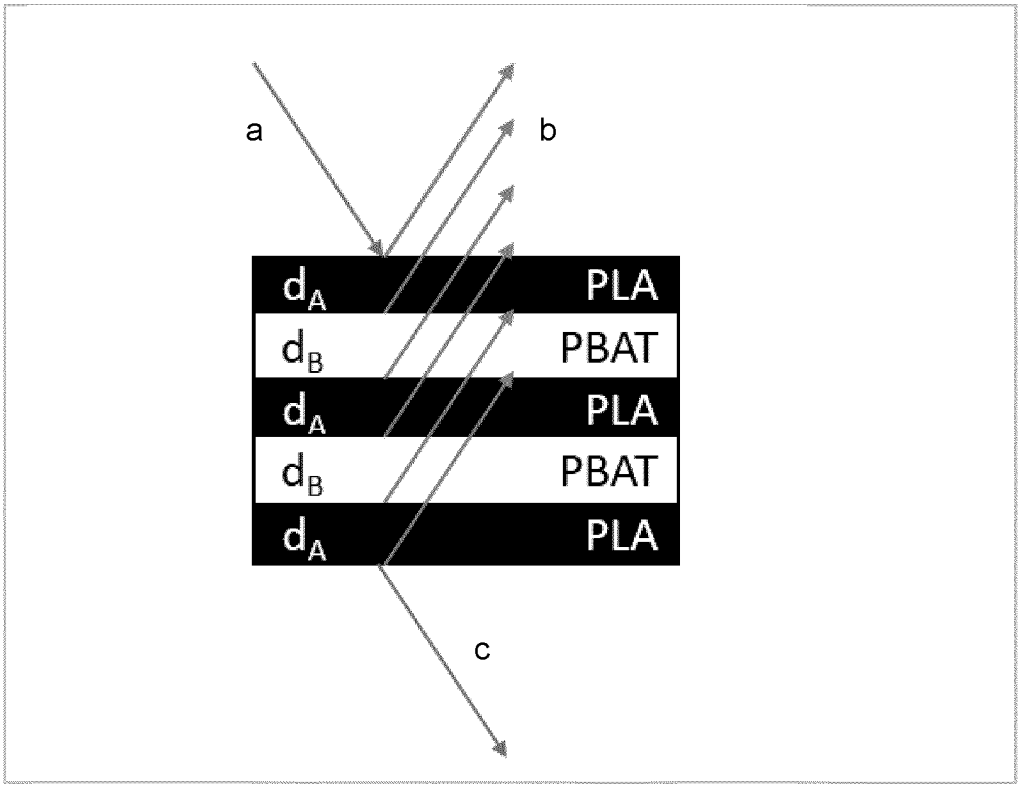

a
b
c
$d_A$ PLA
$d_B$ PBAT
$d_A$ PLA
$d_B$ PBAT
$d_A$ PLA

Abb. 1

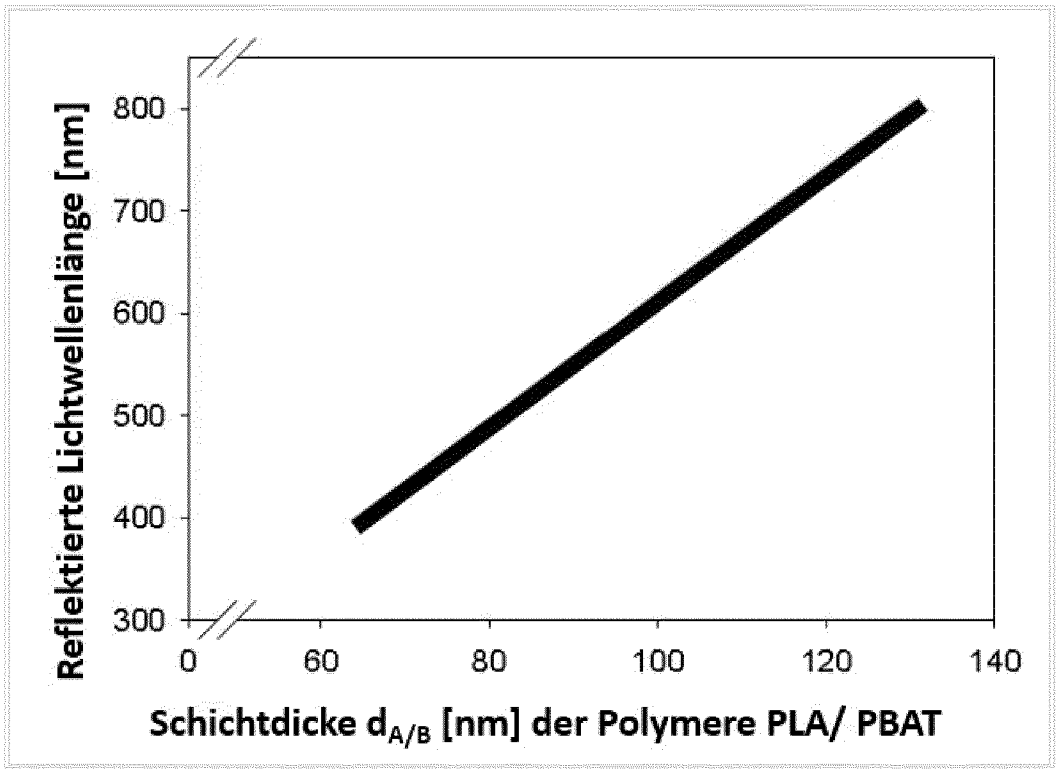

Reflektierte Lichtwellenlänge [nm]
800
700
600
500
400
300
0
60
80
100
120
140
Schichtdicke $d_{A/B}$ [nm] der Polymere PLA/ PBAT

Abb. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/EP2023/072356**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C09B 69/10***(2006.01)i; ***B29C 48/00***(2019.01)i; ***B32B 27/36***(2006.01)i

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)

C09B; B32B; B29C

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | MAILE F J ET AL. "Effect pigments-past, present and future"<br>*PROCESS IN ORGANIC COATINGS, ELSEVIER BV, NL,*<br>Vol. 54, No. 3, 01 November 2005 (2005-11-01), pages 150-163,<br>[retrieved on 2005-11-01]<br>ISSN: 0300-9440, XP027868909<br>page 155, paragraph 4.7 | 1-16 |
| X | US 2013295355 A1 (LEE DEUK-YOUNG [KR] ET AL) 07 November 2013 (2013-11-07)<br>cited in the application | 1,3,6 |
| A | paragraph [0007] - paragraph [0026]; claims 1-10; examples 1,4 | 2,4,5,7-17 |
| A | US 2007014977 A1 (GRANEY DANIEL [US] ET AL) 18 January 2007 (2007-01-18)<br>cited in the application<br>paragraph [0035] - paragraph [0037] | 1-17 |

☐ 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 application or patent 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 |
|---|---|
| **15 November 2023** | **27 November 2023** |

| Name and mailing address of the ISA/EP | Authorized officer |
|---|---|
| **European Patent Office**<br>**p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk**<br>**Netherlands**<br>Telephone No. **(+31-70)340-2040**<br>Facsimile No. **(+31-70)340-3016** | **Siebel, Eric**<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/EP2023/072356**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| US 2013295355 A1 | 07 November 2013 | EP 2629971 A2 | 28 August 2013 |
| | | JP 5819432 B2 | 24 November 2015 |
| | | JP 2013541447 A | 14 November 2013 |
| | | KR 20120041974 A | 03 May 2012 |
| | | US 2013295355 A1 | 07 November 2013 |
| | | WO 2012053820 A2 | 26 April 2012 |
| US 2007014977 A1 | 18 January 2007 | AT E444848 T1 | 15 October 2009 |
| | | EP 1912784 A1 | 23 April 2008 |
| | | JP 2009501096 A | 15 January 2009 |
| | | KR 20080027933 A | 28 March 2008 |
| | | TW 200711848 A | 01 April 2007 |
| | | US 2007014977 A1 | 18 January 2007 |
| | | WO 2007008339 A1 | 18 January 2007 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/072356

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**
INV. C09B69/10 B29C48/00 B32B27/36
ADD.

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )
C09B B32B B29C

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, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| A | MAILE F J ET AL: "Effect pigments-past, present and future", PROCESS IN ORGANIC COATINGS, ELSEVIER BV, NL, Bd. 54, Nr. 3, 1. November 2005 (2005-11-01), Seiten 150-163, XP027868909, ISSN: 0300-9440 [gefunden am 2005-11-01] Seite 155, Absatz 4.7 ----- | 1-16 |
| X | US 2013/295355 A1 (LEE DEUK-YOUNG [KR] ET AL) 7. November 2013 (2013-11-07) in der Anmeldung erwähnt | 1,3,6 |
| A | Absatz [0007] - Absatz [0026]; Ansprüche 1-10; Beispiele 1,4 ----- | 2,4,5, 7-17 |
| | -/-- | |

[x] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [x] 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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 |
|---|---|
| 15. November 2023 | 27/11/2023 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Siebel, Eric |

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)